

- [40] a) R. J. H. Hafkamp, B. P. A. Kokke, I. M. Danke, H. P. M. Geurts, A. E. Rowan, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1997**, 545–546; b) R. J. H. Hafkamp, Dissertation, University of Nijmegen (Niederlande), **1996**.
- [41] a) A. E. Rowan, N. A. J. M. Sommerdijk, J. N. H. Reek, B. Zwanenburg, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Macromol. Symp.* **1997**, 117, 291–304; b) N. A. J. M. Sommerdijk, P. J. J. A. Buynsters, A. M. A. Pistorius, M. Wang, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, B. Zwanenburg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1941–1942; c) N. A. J. M. Sommerdijk, P. J. J. A. Buynsters, H. Akdemir, D. G. Geurts, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, B. Zwanenburg, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 126.
- [42] Z. Reich, L. Zaidman, S. B. Gutman, T. Arad, A. Minski, *Biochem.* **1994**, 33, 14177–14184.
- [43] M. Kauranen, T. Verbiest, C. Bouttoon, M. N. Teerenstra, K. Clays, A. J. Schouten, R. J. M. Nolte, A. Persoons, *Science* **1995**, 270, 966–969.

Konjugierte π -Systeme mit schweren Hauptgruppenelementen – ein neutrales stabiles Silaaren und das erste Tetrasilabutadien**

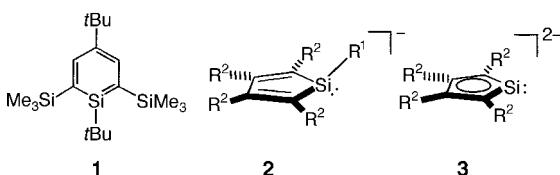
Thomas Müller*

Die Frage nach Konjugation und Aromatizität in siliciumorganischen Verbindungen hat in neuerer Zeit erhebliches Interesse gefunden. Kontrovers wurde beispielsweise der Einfluß cyclischer Konjugation auf die Stabilität von Aminosilylenen diskutiert.^[1] Selbst einfache, stabile neutrale Silaarene wie Derivate des Silabenzols waren bis vor kurzem unbekannt. Dies steht im Gegensatz zu den Erfolgen bei der Synthese von kinetisch stabilisierten Silenen und 1-Silaallen.^[2] Zudem sagen Berechnungen für Silabenzol eine Resonanzstabilisierung voraus, die etwa 75 % der von Benzol beträgt.^[3] Grundlegende Arbeiten zeigen, daß Silaarene in der Matrix bei tiefen Temperaturen oder in der Gasphase als kurzlebige Teilchen erzeugt und durch IR-, UV- oder PE-Spektroskopie charakterisiert werden können.^[4] Keine dieser Verbindungen konnte allerdings in Lösung untersucht oder gar in Substanz isoliert werden. Märkl und Mitarbeiter^[5] zeigten die außerordentliche Reaktivität von Silaarenen auf. Selbst das mit sperrigen Resten substituierte Silabenzol **1** ist bei -100°C nur begrenzt stabil.

Erfolgreicher war dagegen in den letzten Jahren die Suche nach anionischen Silaarenen. So berichteten die Gruppen um Boudjouk, Don Tilley und West^[6] über die Synthese der zum Cyclopentadienylanion analogen Verbindungen **2** und der

Dianionen **3**. Überraschenderweise sind in den Anionen **2** die Siliciumatome pyramidalisiert und die C-C-Doppelbindungen lokalisiert. Eine cyclische Konjugation scheint demnach hier nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die Dianionen **3** zeigen delokalisierte π -Elektronensysteme mit weitgehend ausgeglückten C-C-Bindungslängen. Die Siliciumatome in **3** sind dabei im Vergleich zu tetrakoordinierten Siliciumatomen stark entschirmt ($\delta^{29}\text{Si} = 64$). Ab-initio-Berechnungen für **3** ($\text{R}^2 = \text{H}$) und für seine höheren Homologen ergeben eine erhebliche Resonanzstabilisierung, und die berechneten magnetischen Eigenschaften belegen einen aromatischen Ringstrom.^[6c, d, 7]

Ein weiterer Höhepunkt der experimentellen und theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet ist die Synthese eines bei Raumtemperatur stabilen, neutralen Silaarens durch die Arbeitsgruppe um Tokito und Okazaki. Hier war, wie so oft in der Chemie des niedervalenten Siliciums, der Schutz der Zielverbindung vor bimolekularen Folgereaktionen der Schlüssel zum Erfolg: Das die sterisch anspruchsvolle Schutzgruppe 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl (Tbt) tragende 2-Tbt-2-silanaphthalin **4** konnte durch HBr-Eliminierung in Hexan hergestellt werden [Gl. (a)]. Es wurde in 80 %

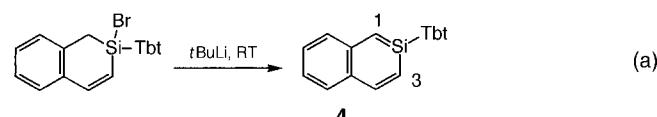


$\text{R}^1 = \text{Alkyl, Aryl}, \text{R}_3\text{Si}; \text{R}^2 = \text{Me, Et, Ph}$

[*] Dr. T. Müller

Fachinstitut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Humboldt Universität
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin
Telefax: Int. +30/20936966
E-mail: h0443afs@joker.rz.hu-berlin.de

[**] Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium.



Ausbeute als farbloses, kristallines Pulver isoliert.^[8] Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung sichert zwar ihre molekulare Struktur und beweist die planare Umgebung des Siliciums, kann aber aufgrund starker Fehlordnungen des 2-Silanaphthalinrings nicht zur Diskussion struktureller Feinheiten herangezogen werden. Die spektroskopischen Daten sind allerdings eindeutig. Die Lage des $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signals bei $\delta = 87.4$ ist charakteristisch für sp^2 -hybridisierte Siliciumatome in Silenen und stimmt gut mit für substituierte 2-Silanaphthaline berechneten Verschiebungen überein (z. B.: $\delta = 94.3$ für 2-Phenyl-2-silanaphthalin, dessen Phenylsubstituent für die Rechnung in Analogie zum Tbt-Rest in **4** senkrecht zur Naphthalinebene fixiert wurde). Eindeutig ist

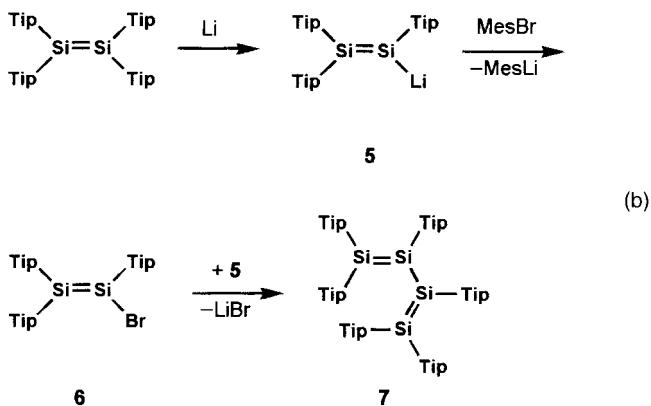
HIGHLIGHTS

damit eine Si-C-Doppelbindung für **4** belegt, was durch die für Silene typische chemische Reaktivität bestätigt wird.

Wie verhält es sich nun mit der Aromatizität dieser Verbindung? Ist die Si-C-Doppelbindung lokalisiert oder ist sie in ein delokalisiertes π -System ähnlich dem von Naphthalin eingebunden? Für eine delokalisierte Struktur spricht, daß beide $^1J_{\text{SiC}}$ -Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{SiC(1)}} = 92 \text{ Hz}$ und $^1J_{\text{SiC(3)}} = 76 \text{ Hz}$) deutlich größer sind, als es für eine Si-C-Einfachbindung (ca. 50 Hz) zu erwarten wäre. Die Werte legen einen Doppelbindungscharakter für beide Si-C-Bindungen nahe, wobei der Vergleich mit Kopplungskonstanten in Silenen allerdings schwierig ist, da nur wenige Vergleichswerte bekannt sind ($^1J_{\text{Si=C}}: 83-85 \text{ Hz}$ in dem Silaethen ($\text{Me}_3\text{Si}_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{R}$)^[2a] und 104 Hz in einem 1-Silaallen^[2b]). Einen deutlichen Hinweis auf eine delokalisierte Struktur liefern auch DFT-Strukturberechnungen. Die berechneten Si-C(1)- und Si-C(3)-Abstände liegen im 2-Silanaphthalin zwischen der Si-C-Doppelbindungslänge im Silen und der Si-C-Einfachbindungslänge im Methylsilan. Sie deuten somit auf einen Bindungsgrad zwischen eins und zwei für beide Si-C-Bindungen von **4** hin. Die Berechnung der kernunabhängigen chemischen Verschiebung (Nucleus Independent Chemical Shift, NICS),^[9] eine von Schleyer und Mitarbeitern propagierte Methode zur Quantifizierung der Aromatizität einer Verbindung, stützt die experimentellen Belege für die Aromatizität von 2-Silanaphthalin. Die NICS gibt die magnetische Abschirmung im Mittelpunkt eines cyclischen Moleküls an. Für aromatische Verbindungen ist sie negativ und beträgt beispielsweise für Benzol -9.7 ppm . Der Wert für 2-Silanaphthalin (-8.9 ppm) ist nur wenig größer als der für Naphthalin (-9.9 ppm). Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse zeigen also übereinstimmend, daß die Aromatizität von Naphthalin nur geringfügig durch den Ersatz eines Ringkohlenstoffatoms durch ein Siliciumatom verringert wird.

Inwieweit ist nun eine Konjugation auch zwischen Si-Si-Doppelbindungen möglich? Neuere Arbeiten von Weidenbruch und Mitarbeitern geben hierauf eine erste Antwort. In einer faszinierend einfachen Reaktionsfolge synthetisierten sie **7**, das erste Tetrasilabutadien.^[10] Der Schlüsselschritt ist dabei die Kupplung des intermediär erzeugten Disilabenzyms **6** mit der Disilyllithiumverbindung **5** [Gl. (b)].

7 ist durch sechs sperrige Tip-Substituenten ($\text{Tip} = 2,4,6\text{-Triisopropylphenyl}$) kinetisch außerordentlich stabilisiert. Die Verbindung läßt sich bei Ausschluß von Luft unzersetzt



schmelzen und wandelt sich erst oberhalb von 267°C irreversibel um! **7** nimmt im Kristall eine verdrillte *s-cis*-Konformation (C_2 -Symmetrie) mit einem Diederwinkel von 51° zwischen den Ebenen der planaren Si-Si-Doppelbindungen ein. Interessant sind die Si-Si-Abstände im Molekül. Die Si-Si-Doppelbindungen (217.5 pm) sind etwas länger (ca. 2–3 pm) als isolierte Si-Si-Doppelbindungen^[11], und die zentrale Si-Si-Einfachbindung (232.1 pm) erscheint vor allem in Anbetracht der sperrigen Tip-Substituenten relativ kurz. Ob diese kurze zentrale Si-Si-Bindung, wie von Weidenbruch et al. vorgeschlagen, ein Hinweis auf Konjugation ist oder ihre Ursache in der sp^2 -Hybridisierung der Siliciumatome hat, ist wegen der begrenzten Anzahl von Vergleichswerten nur schwer zu entscheiden. So streuen bekannte $\text{Si}(\text{sp}^2)\text{-Si}(\text{sp}^3)$ -Bindungslängen in Disilenen zwischen 233.4 und 241.1 pm.^[11] Das UV-Spektrum spricht dagegen eine deutlichere Sprache. Die charakteristische Bande des $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs in Disilenen ist bei **7** um ca. 100 nm bathochrom verschoben. Dies deutet auf Konjugation zwischen den Si-Si-Doppelbindungen in **7** im gelösten Zustand hin. Eine Rotverschiebung ähnlicher Größenordnung wird auch beim Vergleich der UV-Absorptionen von Ethen und 1,3-Dienen mit *s-cis*-Konformation festgestellt.^[12] Weitere Untersuchungen zu den interessanten Bindungsverhältnissen in **7** sind sicherlich wünschenswert, um das Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen den beiden Si-Si-Doppelbindungen genauer zu bestimmen.

Mit der Isolierung und Charakterisierung der zwei Verbindungen **4** und **7** sind zwei weitere Wunschmoleküle der Organosiliciumchemiker Wirklichkeit geworden. Was steht als nächstes auf der Agenda? Sicherlich Synthesen weiterer Silaarene bis hin zum Hexasilabenzol einschließlich ihrer Valenzisomere, die uns weitere wichtige Einblicke in die Natur der chemischen Bindung von Hauptgruppenelementen ermöglichen werden. Heißer scheint im Moment allerdings die Jagd nach stabilen Verbindungen mit dikoordiniertem Silicium zu sein. Während die stabilen Silylene schon Eingang in Lehrbücher gefunden haben, sind Hinweise auf Moleküle mit dreifach gebundenem Silicium eher rar. Möglichkeiten zur Synthese von Silaalkinen, Disilaalkinen und auch 2-Silaallen werden aber derzeit intensiv in mehreren Arbeitsgruppen untersucht.^[13-15] Theoretische Arbeiten, die mögliche Synthesewege zu diesen auch thermodynamisch sehr labilen Verbindungen aufzeigen, sind publiziert worden.^[13] Für die Erzeugung von 2-Silaallen sind kürzlich geeignete Vorläufermoleküle synthetisiert worden,^[14] und das doppelt verbrückte Isomer des Disilaalkins Si_2H_2 ist in der Gasphase und in Matrix spektroskopisch nachgewiesen worden.^[15] Weitere Highlights aus dem Gebiet des niedervalenten Siliciums sind also auch in nächster Zeit zu erwarten.

Stichwörter: Aromatizität • Mehrfachbindungen • Silene • Silicium • π -Wechselwirkungen

[1] a) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023; b) C. Boehme, G. Frenking, *ibid.* **1996**, *118*, 2039, zit. Lit.

[2] a) Für eine neuere Übersicht siehe: G. A. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *39*, 71; b) M. Trommer, G. E. Miracle, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1997**, im Druck; c) Y. Apeloig, M.

- Bendikov, M. Yuzefovich, M. Nakash, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Blaeser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12228.
- [3] „Theoretical Aspects of Organosilicon Compounds“: Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 57.
- [4] „Multiple Bonds to Silicon“: G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1015.
- [5] W. Schlosser, G. Märkl, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 963.
- [6] a) P. Boudjouk, S. Castellino, J.-H. Hong, *Organometallics* **1994**, *13*, 3387; b) T. Don Tilley, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, W. P. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10457; c) H. Sohn, U. Bankwitz, J. Calabrese, Y. Apeloig, T. Müller, R. West, *ibid.* **1995**, *117*, 11608; d) R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Müller, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1002.
- [7] B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1997**, *16*, 1543.
- [8] N. Tokitoh, K. Wakita, R. Okazaki, S. Nagase, P. von R. Schleyer, H. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6951.
- [9] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *118*, 6317.
- [10] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503.
- [11] Für eine neuere Übersicht über die Chemie der Disilene siehe: R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *39*, 232.
- [12] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1984**, S. 18.
- [13] a) Y. Apeloig, M. Karni, *Organometallics* **1997**, *16*, 310; b) K. Kobayashi, S. Nagase, *ibid.* **1997**, *16*, 2489.
- [14] B. Goetze, B. Herrschaft, N. Auner, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 948.
- [15] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Meudt, H. Egenolf, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1043; b) M. Bogey, H. Bolvin, M. Cardonnier, C. Demuynck, J.-L. Destombes, A. G. Csaszar, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8614.