

Organosiliciumchemie

**Ein Siliciumanalogon des Vinylolithiums:
strukturelle Charakterisierung eines Disilenids****

*David Scheschkewitz**

Professor Manfred Weidenbruch gewidmet

Organosilylanionen sind außerordentlich nützliche Reagenzien in der organischen wie anorganischen Synthese. Obwohl Struktur und Reaktivität insbesondere von Lithiumderivaten umfassend untersucht worden sind,^[1] ist nur wenig über ungesättigte anionische Siliciumverbindungen bekannt. Angesichts der sich rasch entwickelnden Chemie von Disilenen^[2] wäre die Verfügbarkeit anionischer Derivate von großem Nutzen. Speziell das jüngste Interesse an konjugierten homonuclearen π -Systemen des Siliciums begründet den Bedarf nach neuen Synthesemethoden.

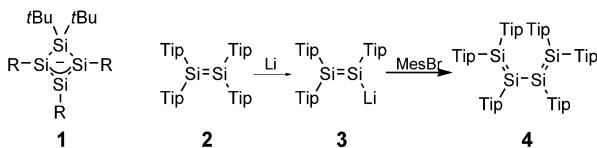
Zuletzt wurde in diesem Zusammenhang mit dem Cyclo-tetrasilienid **1** ein Silicium-Analogon des Allylanions beschrieben.^[3] Des Weiteren schlugen Weidenbruch et al. 1997 vor, dass die Reduktion des Disilens **2** mit metallischem Lithium zum Disilnid **3** führt, wie die Folgereaktion mit Mesitylbromid zum Tetrasilabutadien **4** anzeigt (Schema 1).^[4] Allerdings konnte **3** weder eindeutig charakterisiert noch isoliert werden.^[5] Die vorliegende Arbeit berichtet über die Rein-

[*] Dr. D. Scheschkewitz⁺
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Departement für Chemie und Angewandte Biowissenschaften
8093 Zürich (Schweiz)
E-mail: scheschkewitz@mail.uni-wuerzburg.de

[†] Neue Adresse:
Bayerische Julius-Maximilians-Universität
Institut für Anorganische Chemie
Am Hubland
97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623

[**] Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich finanziell unterstützt. Der Autor dankt Prof. H. Grützmacher und Prof. H. Braunschweig für ihre Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

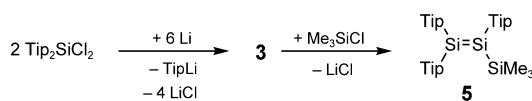


Schema 1. R = Si(Me)Bu₂, Tip = 2,4,6-iPr₃C₆H₂, Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.

darstellung des Diselenids **3** mithilfe einer vereinfachten Synthese und über seine strukturelle Charakterisierung.

Zur Herstellung des Disilens **2** sind eine Reihe von Methoden bekannt,^[6] von denen zwei reduktive Bedingungen heranziehen. Das ursprüngliche Syntheseprotokoll von Watanabe et al. beschreibt die reduktive Dimerisierung von Tip₂SiCl₂ (Tip = 2,4,6-iPr₃C₆H₂) mit stöchiometrischen Anteilen Lithiumnaphthalenid.^[6a] Unter Berücksichtigung der Befunde von Weidenbruch et al.^[4] erschien die Annahme gerechtfertigt, dass das Diselenid **3** durch Reaktion von Tip₂SiCl₂ mit den erforderlichen Anteilen an Reduktionsäquivalenten auf direktem Wege zugänglich sein müsste.

Tatsächlich führt die Reduktion von Tip₂SiCl₂^[7] mit einem 1.2fachen Überschuss an fein verteiltem Lithiumpulver in 1,2-Dimethoxyethan (DME) bei Raumtemperatur und anschließende Kristallisation aus Hexan zu einer einheitlichen, orangefarbenen Verbindung in akzeptabler Ausbeute (51%). Die spektroskopischen Daten des thermisch bemerkenswert stabilen Produktes (Schmp. 121 °C) stimmen mit der Konstitution des Diselenids **3** überein (Schema 2).



Schema 2.

Die Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum von **3** in Hexan bei 417 nm ist gegenüber der von **2** bei 266 nm bathochrom verschoben. Eine solche Verschiebung ist typisch für Disilene mit elektropositiven Substituenten, z. B. finden sich die langwelligsten Absorptionen von Tetra(silyl)disilenen bei ca. 400 nm.^[8]

Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = 100.5$ und 94.5 ppm, beide gegenüber dem Signal von **2** ($\delta = 53.4$ ppm) deutlich zu tieferem Feld verschoben.^[6a] Vinyl-lithium zeigt eine ähnliche Entschirmung ausschließlich für das α -Kohlenstoffatom ($\Delta\delta(\text{C}_\alpha) = +60.8$, $\Delta\delta(\text{C}_\beta) = +9.9$ ppm).^[9] Der ungewöhnlich starke Effekt einer unsymmetrischen Substitution auf die chemische Verschiebung im ²⁹Si-NMR-Spektrum von Disilenen ist kürzlich in einer quantenchemischen Studie diskutiert worden.^[10] Die Verbreiterung des Signals bei 100.5 ppm, das nur einen Kreuzpeak zu einem der Arylprotonen im ²⁹Si-¹H-COSY-Spektrum von **3** zeigt, könnte auf die Kopplung zum ⁷Li-Kern zurückzuführen sein, auch wenn selbst bei -80 °C in Toluol keine Quartett-Aufspaltung des Signals beobachtet wurde.

Die durch Röntgenbeugung am Einkristall ermittelte Struktur des Diselenids **3** im Festkörper (Abbildung 1)^[11] zeigt das Vorliegen eines Kontaktionenpaars, obgleich der Si1-Li-

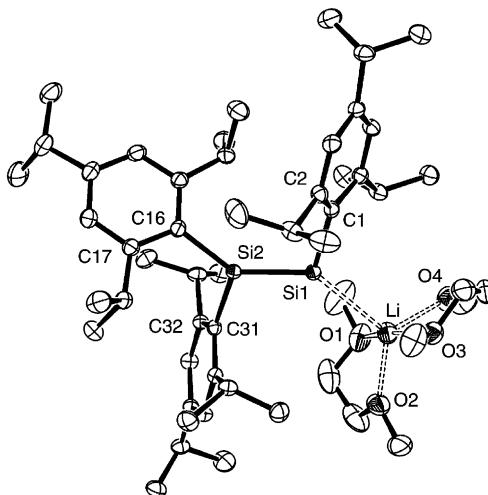


Abbildung 1. Struktur von 3·2 DME im Festkörper bei 100 K. H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen; thermische Ellipsoide mit 70% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Si1-Si2 219.2(1), Si1-Li 285.3(3), Si1-C1 193.1(1), Si2-C16 191.5(1), Si2-C31 190.5(1); Si2-Si1-Li 131.7(1), C1-Si1-Li 119.0(1), C1-Si1-Si2 107.6(1), C16-Si2-Si1 140.3(1), C31-Si2-Si1 111.0(1), C31-Si2-C16 108.2(1), C31-Si2-Si1 111.0(1), C31-Si2-C16 108.2(1), C1-Si1-Si2-C31 174.9(1), Li-Si1-Si2-C31 10.4(1), Si1-Si2-C16-C17 -140.5(1), Si1-Si2-C31-C32 -109.5(1), Si2-Si1-C1-C2 70.1(1).

Abstand von 285.3(3) pm gegenüber typischen Abständen bei Silyllithiumverbindungen (z. B. 267 pm in Ph₃SiLi·3 THF)^[12] groß ist.

Der Diselenid-Grundkörper von **3** ist gegenüber dem ungeladenen Disilien **2** sichtlich verzerrt. Die Si1=Si2-Bindung ist mit 219.2(1) pm signifikant länger (**2**: 214.4 pm),^[6a] trotz der offensichtlich geringeren sterischen Belastung. Ab-initio-Rechnungen von Apeloig und Karni sagten eine leichte Verlängerung der Doppelbindung im unsubstituierten Disilien (**3u**) verglichen mit H₂Si=SiH₂ voraus.^[13a] Während sich beide Siliciumatome nahezu in einer Ebene mit den *ipso*-Kohlenstoffatomen befinden (größte Auslenkung 6.6(1) pm für Si2), ist das Lithium-Kation immerhin 54.7(3) pm von dieser Ebene entfernt. Der C1-Si1-Si2-Winkel in **3** (107.6(1)°) ist deutlich kleiner als die entsprechenden Winkel in **2** (120.8°, 121.6°). Demgegenüber ist der Si1-Si2-C16-Winkel deutlich aufgeweitet (140.3(1)°). DFT-Rechnungen von Schäfer et al. ergaben sogar einen Si-Si-H-Winkel von 90° am negativ geladenen Siliciumatom, das auf diese Weise eine Hybridisierung umgeht.^[13b]

Die Struktur des solvensseparierten Ionenpaars von **3** wäre daher von einem Interesse. In der Tat erhält man durch Zugabe von [2.2.1]-Cryptant zu einer Lösung von **3** in Tetrahydrofuran und anschließendes Überschichten mit Hexan rote Kristalle, die im Unterschied zu den Kristallen von **3** in Hexan auch in der Siedehitze völlig unlöslich sind. Eine Kristallstrukturanalyse ließ zwar keinen Zweifel an der Konstitution eines solvensseparierten Ionenpaars, die Strukturlösung konnte aber wegen einer starken Fehlordnung im Anion nicht zufriedenstellend verfeinert werden. Versuche zur Verbesserung der Kristallqualität sind im Gange.

Die Verfügbarkeit von reinem Disilicium **3** sollte für die Synthese niedervalenter Verbindungen des Siliciums, z.B. unsymmetrisch substituierter Disilene, die bislang nur in begrenzter Zahl zugänglich gewesen sind,^[14] sehr nützlich sein. So führt die Reaktion von **3** mit Me_3SiCl in Toluol wie erwartet zum unsymmetrischen Disilicium **5** (Schema 2), dessen Konstitution sich aus den spektroskopischen Daten ergibt: Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei $\delta = 97.7, 50.9$ und -8.3 ppm, die aufgrund der sehr gut aufgelösten ^{29}Si -Satelliten eindeutig zugeordnet werden konnten.^[15] Das Signal bei $\delta = 50.9$ ppm zeigt zwei Sätze dieser Satelliten und gehört daher zum sp^2 -hybridisierten, mittleren Siliciumatom. Die Kopplungskonstante des Signals bei $\delta = 97.7$ ppm ($J(\text{Si},\text{Si}) = 116.3$ Hz) ist mehr als 1.5-mal so groß wie die des Signals bei -8.3 ppm ($J(\text{Si},\text{Si}) = 75.1$ Hz). $^1J(\text{Si}=\text{Si})$ -Kopplungskonstanten von Tetra(aryl)disilenen wurden zwischen 155 und 158 Hz gefunden und sind im Sinne eines höheren s-Charakters der $\text{Si}=\text{Si}$ -Bindung gegenüber Einfachbindungen interpretiert worden.^[16b] Der s-Charakter der Doppelbindung in **5** wird also durch den elektropositiven Silylsubstituenten merklich herabgesetzt.

Reaktionen des Disiliciums **3** mit einer Reihe weiterer Elektrophile werden zurzeit untersucht.

Experimentelles

3: Ein Gemisch aus 7.50 g (14.8 mmol) $\text{TiP}_2\text{SiCl}_2$ und 0.38 g (55 mmol) Li-Pulver wird bei 25°C mit 40 mL getrocknetem und entgastem DME versetzt. Nach wenigen Sekunden beginnt das Reaktionsgemisch sich zu erwärmen (ca. 40°C) und nimmt rasch eine rote Farbe an. Nach dem Abkühlen auf 25°C wird noch 3 h gerührt. Überschüssiges Li und LiCl werden abfiltriert und mit 2×10 mL DME gewaschen. Die Filtrate werden im Vakuum zur Trockne eingeengt, und der Rückstand wird in 80 mL *n*-Hexan aufgenommen. Durch Erhitzen auf ca. 60°C wird der größte Teil des orangefarbenen Feststoffs in Lösung gebracht. Unlösliche Bestandteile werden heiß abfiltriert. Durch Einengen im Vakuum auf ca. 20 mL fällt wiederum der orangefarbene Feststoff aus, der in der Hitze in Lösung gebracht wird. Bei 25°C erhält man über Nacht 3.25 g (51%) **3** in Form großer rot-orangefarbener Kristalle (Schmp.: 120–121°C). ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C, TMS): $\delta = 7.09, 7.08, 7.04$ (je s, je 2H, *m*-H), 4.76 (sept., 4H, Me_2CH), 4.21 (br., 2H, Me_2CH), 2.99 (s, 12H, DME), 2.95 (s, 8H, DME), 2.86 (m, 3H, Me_2CH), 1.46, 1.39, 1.35, 1.29, 1.23, 1.19, 1.02 ppm (je d, insges. 54H, Me_2CH); ^7Li -NMR (97 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C, Li^{+}aq): $\delta = 0.20$ ppm; ^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C, TMS): $\delta = 155.5$ (s), 154.1 (s), 149.5 (s), 148.6 (s), 147.9 (s), 145.9 (s), 145.2 (s), 142.6 (s), 121.8 (br. d), 121.2 (d), 120.7 (d), 37.2 (d), 36.4 (d), 36.0 (br. d), 35.7 (d), 35.5 (d), 35.3 (d), 27.4 (br. q), 26.1 (br. q), 25.5 (q), 25.4 (q), 25.2 (q), 25.0 ppm (q); ^{29}Si -NMR (50 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C, TMS): $\delta = 100.5$ (s, 1Si, SiLi), 94.5 ppm (s, 1Si, SiC_2); UV/Vis (Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 417.2(760)$ nm; IR (in Substanz, 25°C) = 2953(s), 1456(m), 1379(w), 1358(w), 1306(w), 1244(w), 1192(w), 1162(w), 1123(m), 1082(s), 1029(m), 937(w), 869(s), 839(m), 752(m), 646 cm⁻¹ (m).

5: 0.51 g (0.597 mmol) **3** in 5 mL entgastem Toluol werden bei 25°C unter Röhren mit 0.1 mL Me_3SiCl (85 mg, 0.78 mmol) versetzt. Nach 30 Minuten werden flüchtige Bestandteile im Vakuum ab kondensiert. Der orangefarbene Rückstand wird in 10 mL Hexan aufgenommen. Die erhaltene Lösung wird filtriert und zur Trockne eingeengt. Man erhält 0.42 g (95%) **5** in Form eines zähflüssigen orangefarbenen Öls. ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 7.15, 7.09, 7.01$ (s, je 2H, *m*-H), 4.25, 4.07, 3.83 (sept., je 2H, Me_2CH), 2.76, 2.75, 2.66 (sept., je 1H, Me_2CH), 1.32 (d, 12H,

Me_2CH), 1.28 (br., 12H, Me_2CH), 1.19, 1.18, 1.09 (je d, je 6H, Me_2CH), 0.96 (d, 12H, Me_2CH), 0.27 ppm (s, 9H, SiMe_3); ^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 155.9$ (s), 155.1 (s), 154.8 (s), 151.1 (s), 150.5 (s), 150.2 (s), 135.9 (s), 135.5 (s), 131.7 (s), 122.3 (d), 122.1 (d), 121.7 (d), 37.8 (d), 36.8 (d), 34.8 (d), 34.7 (d); 34.4 (d), 25.2 (br.), 24.6 (q), 24.2 (q), 24.1 (q), 23.9 (q), 3.0 ppm (q); ^{29}Si -NMR (50 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 97.7$ (s, 1Si, SiC_2), 50.9 (s, 1Si, SiSiMe_3), -8.3 ppm (s, 1Si, SiMe_3).

Eingegangen am 18. November 2003,
veränderte Fassung am 16. Februar 2004 [Z53347]

Stichwörter: Lithium · Niedervalente Verbindungen · Silicium

- [1] Aktuelle Übersichten: a) A. Sekiguchi, V. Y. Lee, M. Nanjo, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 11; b) J. Belzner, U. Dehner in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Part 1 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 779; c) P. D. Lickiss, C. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145, 75; d) K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 38, 1.
- [2] Aktuelle Übersichten: a) M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, 22, 4348; b) R. West, *Polyhedron* **2002**, 21, 467; c) M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 39; d) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463.
- [3] T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1575.
- [4] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2503.
- [5] Digermenide wurden spektroskopisch und anhand der Folgeprodukte charakterisiert: a) J. Park, S. A. Batcheller, S. Masmune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367, 39; b) H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3703.
- [6] a) H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1987**, 1341; b) H. Watanabe, K. Takeuchi, K. Nakajima, Y. Nagai, M. Goto, *Chem. Lett.* **1988**, 1343; c) W. Ando, M. Fujita, H. Yoshida, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3310; d) A. J. Millevolte, D. R. Powell, S. G. Johnson, R. West, *Organometallics* **1992**, 11, 1091.
- [7] M. Weidenbruch, H. Piel, K. Peters, H. G. von Schnering, *Organometallics* **1994**, 13, 3990.
- [8] a) M. Kira, T. Murayama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1489; b) R. West, J. D. Cavalieri, J. J. Buffy, C. Fry, K. W. Zilm, J. C. Duchamp, M. Kira, T. Iwamoto, T. Müller, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4972; c) M. Kira, S. Ohya, T. Iwamoto, M. Ichinohe, C. Kabuto, *Organometallics* **2000**, 19, 1817.
- [9] J. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman, M. J. A. De Bie, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1974**, 93, 29.
- [10] D. Auer, C. Strohmann, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, *Organometallics* **2003**, 22, 2442.
- [11] Kristallstrukturbestimmung von **3**: rote quaderförmige Kristalle aus *n*-Hexan; $\text{C}_{52}\text{H}_{89}\text{Si}_2\text{LiO}_4$, triklin, $\overline{P}\overline{1}$; $a = 1060.6(2)$, $b = 1163.0(2)$, $c = 2241.7(3)$ pm, $\alpha = 77.67(1)$ °, $\beta = 86.69(1)$ °, $\gamma = 80.59(1)$ °, $V = 2664.2(7) \times 10^{-30}$ m³; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.064$ g cm⁻³, Kristallabmessungen: $0.40 \times 0.40 \times 0.15$ mm, Diffraktometer: Bruker SMART APEX CCD, Flächendetektor; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 100 K; $2\theta_{\text{max.}} = 61.01$; 30151 Reflexe, 15032 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.0241$), Direkte Methoden; Absorptionskorrektur SADABS ($\mu = 1.06$ cm⁻¹), Verfeinerung (gegen F_{o}^2) mit SHELXTL (Version 5.1) und SHELXL-97, 541 Parameter, 0 Restraints, $R1 = 0.0573$ ($I > 2\sigma$) und wR_2 (alle Daten) = 0.1550, $\text{GooF} = 1.058$, max/min Restelektronendichte: 0.64/−0.50 × 10^{30} e m⁻³. CCDC 223197 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind

- kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] H. V. R. Davis, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 1.
 - [13] a) M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8589; b) C. Pak, J. C. Rienstra-Kiracofe, H. F. Schäfer III, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11232.
 - [14] a) M. Ichinohe, Y. Arai, A. Sekiguchi, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, *20*, 4141; b) M. Ichinohe, R. Kinjo, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2003**, *22*, 4621.
 - [15] Einem der Gutachter sei gedankt, dass er die anfängliche Zuordnung der ^{29}Si -Signale von **5** aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen mit denen von **2** ($\delta = 53.4$ ppm)^[6a] und $[\text{Tip}(\text{SiMe}_3)\text{Si}]_2$ ($\delta = 97.8, -10.6$ ppm)^[16a] in Zweifel zog.
 - [16] a) R. S. Archibald, Y. van der Winkel, A. J. Millevolte, J. M. Desper, R. West, *Organometallics* **1992**, *11*, 3276; b) H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, B. R. Adams, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4116.