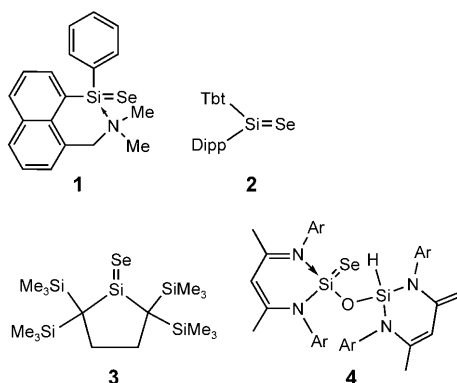


Ein Bis(silaselenon) mit zwei donorstabilisierten Si=Se-Bindungen, erhalten durch eine unerwartet stereokonvergente Hydrolyse eines Diselenadisiletans**

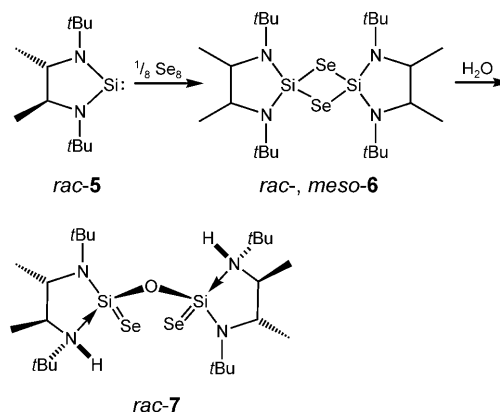
Amitabha Mitra, Joseph P. Wojcik, Daniel Lecoanet, Thomas Müller* und Robert West*

Professor Josef Michl zum 70. Geburtstag gewidmet

Nur wenige Berichte über molekulare Verbindungen mit Si=Se-Bindungen sind in der Literatur zu finden. Das erste Beispiel für diese Verbindungsklasse, **1**, wurde 1989 durch Reaktion eines Silans mit elementarem Selen synthetisiert.^[1] In jüngerer Zeit wurden weitere solche Verbindungen, **2** (Tbt = 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl),^[2] **3**^[3] und **4** (Ar = Dipp),^[4] durch die Reaktion von Selen mit Silylenen oder mit Siloxysilylenen hergestellt. Kristallstrukturanalysen von Verbindungen mit Si=Se-Bindungen wurden unseres Wissens lediglich für **3** und **4** durchgeführt.



Kürzlich stellten wir die Synthese des racemischen Silylens **5** vor.^[5] Hier berichten wir nun über dessen Reaktion mit elementarem Selen, in der sowohl die racemische als auch die *meso*-Form des Diselenadisiletans **6** gebildet werden, sowie über den unerwartet stereokonvergenten Verlauf der Hydrolyse von **6**. Die Reaktion von **6** mit einem Äquivalent Wasser führt ausschließlich zur Bildung der racemischen Form des dimeren Bis(silaselenons) **7** (Schema 1). Ein mög-



Schema 1. Bildung von Diselenadisiletan **6** und Bis(silaselenon) **7**.

licher Reaktionsweg, der diesen stereokonvergenten Verlauf der Hydrolyse und die ausschließliche Bildung von *rac-7* erklärt, wird vorgestellt. Er beginnt mit einer durch die Hydrolyse induzierten Dissoziation beider Diastereomere (*rac/meso*) von **6** unter Bildung eines gemeinsamen, OH/SeH-substituierten, monomeren Silaheterocyclus. Dem schließt sich eine 1,3-H-Wanderung vom Selen- zu einem Stickstoffatom an. Die Wiederverknüpfung der beiden Monomere unter Bildung der sauerstoffatomverbrückten Verbindung **7** erfolgt durch eine Kondensation über ihre zwei OH-Liganden. Dies ist das erste Beispiel für die Herstellung eines Bis(silaselenons) und zudem ein seltenes Beispiel für einen Reaktionsverlauf mit induzierter Stereokonvergenz.

Das Diselenadisiletan **6** wurde durch Reaktion äquimolarer Mengen von elementarem Selen und Silylen **5** in Hexan in guten Ausbeuten (73 %) als blassgelber Feststoff erhalten. Die Kernresonanzspektren (¹H, ²⁹Si, ⁷⁷Se) zeigen bei Raumtemperatur jeweils zwei Signalsätze für **6**, in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass **6** als Mischung beider diastereomeren Formen (der *meso*- und der racemischen Form)

[*] Prof. Dr. T. Müller
Institut für Reine und Angewandte Chemie der
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Carl von Ossietzky-Straße 9–11, 26129 Oldenburg (Deutschland)
E-Mail: thomas.mueller@uni-oldenburg.de

Dr. A. Mitra, J. P. Wojcik,^[†] D. Lecoanet,^[‡] Prof. Dr. R. West
Organosilicon Research Center, Department of Chemistry
University of Wisconsin
1101 University Avenue, Madison, WI 53706 (USA)
Fax: (+1) 608-262-5859
E-Mail: west@chem.wisc.edu

[†] Undergraduate research scholars.

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt von der National Science Foundation (Grant NSF CHE-9629688) und dem „Center for Scientific Computing“ an der Universität Oldenburg. Wir danken Dr. I. A. Guzei (UW-Madison) für die Beugungsaufnahmen und für Hilfestellung bei Fragen zur Kristallographie sowie den Profs. L. F. Dahl (UW-Madison) und J. Christoffers (Universität Oldenburg) für wertvolle Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200806389> zu finden.

erhalten wurde. Wie für ein Gemisch aus zwei Diastereomeren erwartet, besteht das ^1H -NMR-Spektrum aus zwei Signalsätzen für die *t*Bu-, Rückgratmethyl- und Rückgratmethinprotonen. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls zwei Signale, bei $\delta = -73.8$ und -73.9 ppm. Diese Verschiebungen sind gut vergleichbar mit dem ^{29}Si -NMR-Signal bei $\delta = -68.2$ ppm des verwandten viergliedrigen Si_2Se_2 -Heterocyclus, der durch die Reaktion von elementarem Selen mit einem ungesättigten Silylen erhalten wurde.^[6] Das ^{77}Se -NMR-Spektrum von **6** zeigt zwei Signale bei $\delta = 311$ und 314 ppm.

Das Diselenadisiletan **6** ist stabil gegen Sauerstoff, selbst bei einem Überschuss an O_2 in siedendem Hexan. Allerdings führt die Zugabe einer stöchiometrischen Menge Wasser zu einer Lösung von **6** in Toluol bei -78°C mit anschließender langsamer Erwärmung (20 h) der Lösung auf Raumtemperatur zu einem Farbwechsel der Lösung von blassgelb zu tieforange. Überraschenderweise zeigte das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ein vollständiges Verschwinden der beiden zu **6** gehörenden Signale und das Erscheinen eines einzigen neuen Signals bei $\delta = -30.3$ ppm. Gleichmaßen wurde auch nur ein Singulett bei $\delta = -344$ ppm im ^{77}Se -NMR-Spektrum beobachtet. Nach Aufkonzentrierung der Lösung durch Entfernen des größten Teils des Lösungsmittels bildeten sich im Verlauf mehrerer Tage bei -25°C orangefarbene Kristalle. Durch eine CCD-Kristallstrukturanalyse bei 105 K, die eine Bestimmung aller Wasserstoffatompositionen ermöglichte, wurde die Molekülstruktur von **7** eindeutig aufgeklärt. Die Tatsache, dass **7** mit vier symmetrieäquivalenten Molekülen ($Z=4$) in einer monoklinen Elementarzelle der zentrosymmetrischen Raumgruppensymmetrie $P2_1/c$ kristallisiert, erfordert das Vorhandensein des Racemats eines kristallographisch unabhängigen chiralen Moleküls. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur mit annähernder C_2 -Symmetrie, wobei die Drehachse zweiter Ordnung durch das O1-Atom verläuft. Die Si-Se-Doppelbindungs-länge von 215.3(1) und 215.6(1) pm stimmt gut mit denen in den Silaselenonderivaten **3** (209.6(1) pm) und **4** (211.7(1) pm) überein^[3,4] und ist merklich geringer als die durchschnittliche Si-Se-Einfachbindungs-länge von 227 pm. Hervorstechende Strukturmerkmale sind, dass die beiden pseudo-äquivalenten Siliciumatome durch ein symmetrisch verbrückendes Sauer-

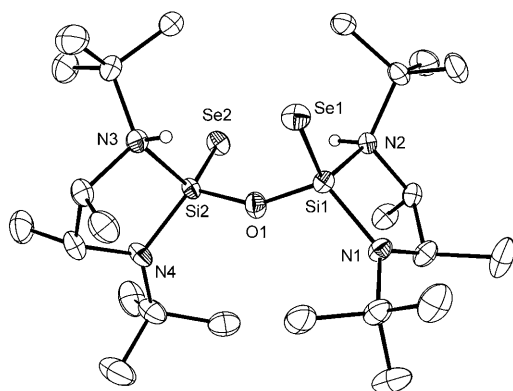


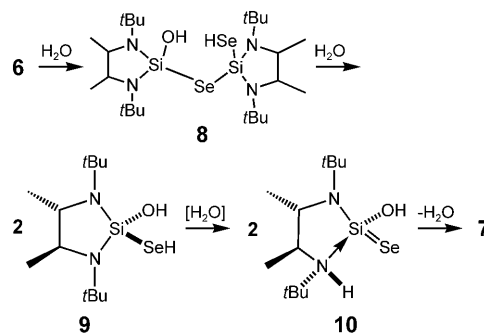
Abbildung 1. Pseudo- C_2 -symmetrische Molekülstruktur von **7**. Die thermischen Ellipsoide der Nichtwasserstoffatome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

stoffatom mit Si-O-Abständen von 162.0(2) und 163.9(2) pm verbunden sind und dass ein Wasserstoffatom des Wassermoleküls nun an eines der beiden an jedem Siliciumatom koordinierten Stickstoffatome gebunden ist. Diese zwei tetrakoordinierten (tetraedrischen) Stickstoffatome (N2, N3) bilden koordinative N-Si-Bindungen (190.7(2), 191.1(3) pm), die 20 pm länger sind als die beiden anderen N-Si-Bindungen (170.6(2), 171.7(2) pm), die von den beiden dreifach koordinierten (trigonal-planaren) Stickstoffatomen (N1, N4) gebildet werden. Jede der Si-Se-Doppelbindungen wird dabei durch die Elektronenpaar-Donor-Wechselwirkung des tetraedrischen Stickstoffatoms mit dem jeweiligen Siliciumatom stabilisiert. Dies führt zu einer $\text{N}^+\text{--Si--Se}^-$ -Ladungspolarisation (d.h. einem Zwitterion).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **7** ist in guter Übereinstimmung mit der röntgenographisch bestimmten Festkörperstruktur. Die zwei nichtäquivalenten *tert*-Butylgruppen in jeder Einheit führen zu Signalen bei $\delta = 1.61$ und 1.63 ppm. Ebenso gibt es zwei Signalsätze für die Methyl- und Methinprotonen des Ligandenrückgrats. Die NH-Protonen ergeben ein breites Signal bei $\delta = 6.11$ ppm. Die ^{29}Si -chemische Verschiebung von $\delta = -30.3$ ppm und die ^{77}Se -chemische Verschiebung von $\delta = -344$ ppm ähneln denen des Selenoesters **4** ($\delta^{29}\text{Si}$: $\delta = -38.4$, -39.1 ppm; $\delta^{77}\text{Se}$: $\delta = -384.8$, -401.3 ppm). Ein UV/Vis-Spektrum von **7** in Heptan zeigt Maxima bei 210 (3817), 261 (1333), 331 (564) und 456 (98) nm (ϵ -Werte in $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in Klammern).

Der auffälligste Befund der Hydrolysereaktion zu **7** ist, dass ausschließlich das Racemat anstelle der erwarteten Mischung aus *meso*- und racemischer Verbindung gebildet wird. Damit ist diese Hydrolyse ein seltenes Beispiel für eine spontan stereokonvergente verlaufende Reaktion. Diese Schlussfolgerung wird durch die Detektion jeweils nur eines einzigen ^{29}Si -NMR- und ^{77}Se -NMR-Signals in der Reaktionsmischung gestützt.

Ein möglicher Reaktionsweg zur Erklärung dieses Befunds wird in Schema 2 vorgeschlagen. Die Hydrolyse der

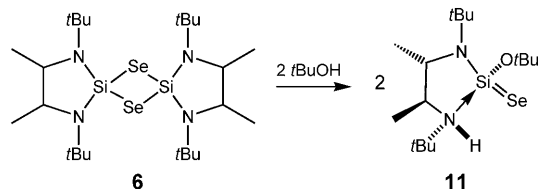


Schema 2. Reaktion des Diselenadisiletans **6** mit Wasser.

racemischen und der *meso*-Form von **6** beginnt mit einer Ringöffnung des zentralen SiSe-Heterocyclus durch Protonierung des Selenatoms und einem nucleophilen Angriff am zweiten Siliciumatom unter Bildung von **8**. Ein zweiter Hydrolyseschritt liefert den monomeren Silaheterocyclus **9** mit einer OH- und einer SeH-Gruppe. Hierauf folgt eine 1,3-H-

Wanderung vom Selen- zu einem Stickstoffatom unter Bildung der Selenasilacarbinsäure **10**.^[7] Zum Schluss wird durch Kondensation zweier Moleküle **10** das sauerstoffverbrückte **7** gebildet.

Zum Nachweis, dass **10** ein Zwischenprodukt der Hydrolyse von **6** zu **7** ist, wurden **6** und *t*BuOH in Hexan im Verhältnis 1:2 umgesetzt (Schema 3). Der resultierende Se-



Schema 3. Reaktion des Diselenadisiletans **6** mit *t*BuOH.

lenasilacarbinsäureester **11** wurde isoliert und durch eine CCD-Kristallstrukturanalyse bei 100 K charakterisiert. Die Molekülstruktur von **11** (Abbildung 2) ist analog zu jener der

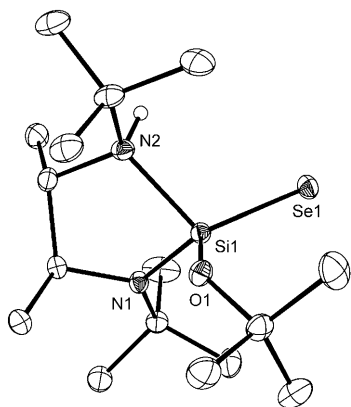
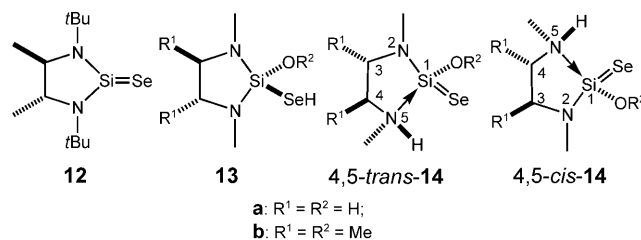


Abbildung 2. Molekülstruktur von **11**. Die thermischen Ellipsoide der Nichtwasserstoffatome entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

beiden pseudo-symmetrischen Hälften von **7** – mit der bemerkenswerten Ausnahme, dass **11** eine *trans*-Beziehung zwischen der *t*Bu-Gruppe an N2 und dem Selenatom Se1 am Siliciumatom Si1 zeigt. Die Gegenwart des Silicium-gebundenen *O**t*Bu-Substituenten in **11** anstelle der OH-Gruppe in **10** verhindert eine nachfolgende Kondensationsreaktion. Wie zu erwarten, sind der Si-Se-Abstand (215.3(1) pm) und die zwei merklich ungleichen Si-N-Abstände (172.1(2) pm und 192.0(2) pm) in **11** von ähnlicher Größe wie jene in **7**. Die Synthese von **11** liefert somit einen klaren Beleg für den vorgeschlagenen Reaktionsweg zur Bildung von **7**, der eine 1,3-H-Wanderung von jedem Selenatom zu einem Stickstoffatom einbezieht (Schema 2).

Quantenmechanische Rechnungen^[8] auf dem B3LYP/6-311 + G(d,p)- und dem MP2/6-311 + G(d,p)-Niveau sind in Einklang mit dem angenommenen Reaktionsweg für die Bildung von **7**. Die Hydrolyse von **6** ist mit $-170.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311 + G(d,p)) stark exotherm. Die Bildung von

Silaselenon **12** als kurzlebigem Zwischenprodukt ist wegen der ungünstigen Thermodynamik der Cycloreversion weniger wahrscheinlich (die Bildung von Silaselenon **12** aus Dile-

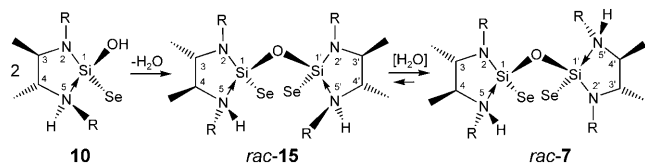


nadisiletan **6** ist mit 64.0 kJ mol^{-1} endotherm). Dagegen wird für jeden Schritt der Hydrolyse von **6** (Schema 2) unter Bildung von zwei Äquivalenten Silaselenol **9** ein exothermer Verlauf vorhergesagt (Bildung von **8**: $-29.5 \text{ kJ mol}^{-1}$; Bildung von **9**: $-39.8 \text{ kJ mol}^{-1}$; B3LYP/6-311 + G(d,p)).^[9] Die 1,3-H-Wanderung ist für den Reaktionsweg in Schema 2 in zweierlei Hinsicht entscheidend: 1) Sie erklärt die Bildung des außergewöhnlichen Zwischenprodukts **10**, und 2) sie ist der erste Reaktionsschritt, bei dem ein Stereoisomer selektiv gebildet wird. Damit beeinflusst sie den stereochemischen Verlauf der gesamten Hydrolyse/Kondensations-Reaktionssequenz entscheidend. Daher untersuchten wir diese Reaktion anhand der Modellverbindungen **13** und **14** rechnerisch im Detail. Alle Ergebnisse sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt, und nur die wichtigsten Aspekte sollen hier skizziert werden. Für die Modellreaktion **13a** \rightarrow **14a** wird ein exothermer Verlauf vorhergesagt ($-22.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; MP2/6-311 + G(d,p)), und in Gegenwart von Wasser verläuft die formale 1,3-H-Wanderung über eine Barriere von lediglich 3.8 kJ mol^{-1} (Abbildung S-2 in den Hintergrundinformationen). Diese geringe berechnete Aktivierungsenergie ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Reaktion **6** \rightarrow **7** bereits bei niedrigen Temperaturen stattfindet.

Um die stereochemischen Konsequenzen der 1,3-H-Wanderung zu prüfen, wurde das Tautomerengleichgewicht der methoxysubstituierten Verbindungen **13b/14b** untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass in Gegenwart von Methanol die Bildung von 4,5-*trans*-**14b** gegenüber der Bildung seines 4,5-*cis*-Isomers durch eine niedrigere Aktivierungsbarriere bevorzugt ist (Differenz der Aktivierungsbarrieren: 7.2 kJ mol^{-1} ; MP2/6-311 + G(d,p), Abbildung S-4); zudem wurde für 4,5-*trans*-**14b** eine um 6.5 kJ mol^{-1} höhere Stabilität prognostiziert. Bemerkenswert ist, dass die Anordnung der Substituenten im fünfgliedrigen Heterocyclen von 4,5-*trans*-**14b** identisch mit der im Selenasilacarbinsäureester **11** ist (Abbildung 2). Es ist zu erwarten, dass diese vorhergesagte Präferenz für die 4,5-*trans*-Konfiguration beim experimentell untersuchten *N*-*tert*-butylsubstituierten Heterocyclen **11** und dem mutmaßlichen Zwischenprodukt **10** noch deutlicher ausgeprägt ist. Somit lässt sich aus den rechnerischen Ergebnissen ein Mechanismus ableiten, der eine Erklärung für die stereokonvergente Bildung der intramolekular stabilisierten Silaselenonderivate **10** und **11** liefert.

Die stereokonvergente Bildung von **10** hat das Potenzial, den stereochemischen Verlauf der nachfolgenden Kondensations-

sationsreaktionen zu bestimmen (Schema 4). Die Berücksichtigung sterischer Auswirkungen der voluminösen *t*Bu-Gruppen lässt vermuten, dass die Bildung des Racemats **rac-15** (3*R*,4*R*/3'*R*,4'*R* und 3*S*,4*S*/3'*S*,4'*S*), in dem die Konfigura-



Schema 4. Kondensationsreaktion der Carbaminsäure **10**. R = *t*Bu.

tion an Si1 invertiert ist, gegenüber der Bildung des *meso*-Isomers (3*R*,4*R*/3'*S*,4'*S*) bevorzugt ist. Das primäre Kondensationsprodukt, **rac-15**, wird dann in das deutlich stabilere Tautomer **rac-7** umgewandelt. Dieses Szenario wird untermauert durch Berechnungen der relativen Energien der Tautomere **rac-7** und **rac-15**, die zeigen, dass **rac-7** um 31.4 kJ mol⁻¹ stabiler ist als **rac-15** (B3LYP/6-311 + G(d,p)).

Wir haben durch eine unerwartet stereokonvergent verlaufende Hydrolysereaktion das neuartige Bis(silaselenon) **7** hergestellt, das zwei donorstabilisierte Silicium-Selen-Doppelbindungen enthält. Dies ist in mehrerlei Hinsicht bedeutsam: Erstens ist **7** eine einzigartige Verbindung mit zwei Silicium-Chalkogen-Doppelbindungen. Zweitens ist dies das erste Beispiel für die Verwendung einer direkten Hydrolysereaktion zur Bildung einer Mehrfachbindung zwischen den schweren Hauptgruppenelementen. Zwar wurde die Addition von Wasser an Mehrfachbindungen solcher Elemente schon zuvor detailliert untersucht, Beispiele für das Gegenteil (Bildung von Mehrfachbindungen durch Addition von Wasser) sind hingegen sehr selten.^[10] Das hier vorgestellte Beispiel spricht dafür, dass analoge Solvolysereaktionen als ein neuer Weg zur Herstellung von donorstabilisierten Mehrfachbindungen schwerer Elemente genutzt werden können. Nicht zuletzt finden wir hier einen außergewöhnlichen Fall eines spontan stereokonvergenten Reaktionsver-

laufs. Erweiterte experimentelle und theoretische Untersuchungen, zu denen auch gleichartige Reaktionen mit Se- und Te-Verbindungen zählen, sind derzeit im Gange.

Eingegangen am 30. Dezember 2008

Online veröffentlicht am 28. April 2009

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Hydrolysen · Silicium · Selen · Stereokonvergente Reaktionen

- [1] P. Arya, J. Boyer, F. Carre, R. Corriu, G. Lanneau, J. Lapasset, M. Perrot, C. Priou, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1016.
- [2] N. Tokitoh, T. Sadahiro, K. Hatano, T. Sasaki, N. Takeda, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **2002**, 34.
- [3] T. Iwamoto, K. Sato, S. Ishida, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16914.
- [4] S. Yao, Y. Xiong, M. Brym, M. Driess, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 113.
- [5] W. Li, N. J. Hill, A. C. Tomasik, G. Bikzhanova, R. West, *Organometallics* **2006**, *25*, 3802.
- [6] M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714.
- [7] Verwandte tautomere Isomerisierungen in Silacarbonsäurederivaten: Q.-G. Li, C. Deng, Y. Ren, N.-B. Wong, S.-Y. Chu, X. Wang, *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 142.
- [8] Alle Rechnungen wurden durchgeführt mit Gaussian03 (Revision D.01), M. J. Frisch et al.; siehe Hintergrundinformationen.
- [9] Bei einer Addition von Wasser an die Si-N-Bindung kann nicht die Bildung einer intramolekular stabilisierten Siliciumverbindung erwartet werden. Rechnungen auf dem B3LYP/6-311 + G(d,p)-Niveau sagen voraus, dass das Produkt dieser Wasseraddition eine Verbindung mit einem tetrakoordinierten Siliciumatom ist, das durch eine intramolekulare Si-OH...NH-Wasserstoffbrücke stabilisiert wird. Die Einzelheiten dieser Reaktion sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [10] Vor kurzem wurde von der Synthese eines boranstabilisierten Si=O-Komplexes durch eine Additionsreaktion mit H₂O-B-(C₆F₅)₃ berichtet: S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159.