

Eine Verbindung mit einer Si-C-Dreifachbindung**

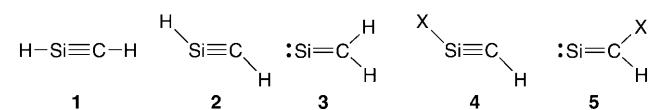
Nicole Lühmann und Thomas Müller*

Carbene · Hauptgruppenelemente · Mehrfachbindungen · Organosilicium-Verbindungen

Verbindungen mit Dreifachbindungen zwischen einem Kohlenstoffatom und seinen schweren Homologen gelten als schlecht zugänglich, trotz des beeindruckenden Fortschritts, der im letzten Jahrzehnt auf dem Gebiet der ungesättigten Hauptgruppenelementverbindungen erzielt wurde.^[1] Versuche zur Synthese stabiler oder zumindest persistenter Verbindungen mit E≡C-Bindung (E=Si, Ge, Sn, Pb) zeigen mehrere prinzipielle Schwierigkeiten auf: Auf der einen Seite sind die schwereren Elemente nicht bestrebt, Mehrfachbindungen einzugehen. Dies bedeutet, dass nur schwache π -Bindungen mit kleinen HOMO/LUMO-Energiedifferenzen gebildet werden. Solche π -gebundenen Systeme weisen daher eine sehr hohe Reaktivität in Additionsreaktionen sowie gegenüber nucleophilen oder elektrophilen Angriffen auf. Dieses Problem wurde für homonukleare E≡E-Bindungen durch den Einsatz von sehr großen Substituenten gelöst. Darüber hinaus sind heteroleptische Dreifachbindungen wegen der unterschiedlichen Elektronegativitäten der beteiligten Atome prinzipiell polarisiert. Die vergleichsweise hohe Elektronegativität des Kohlenstoffs führt zu einer starken Polarisierung der Dreifachbindung in Carbenen (RE≡CR'). Dies steigert die Reaktivität solcher Heteroalkine stark und erschwert ihre Synthese und Isolierung erheblich.

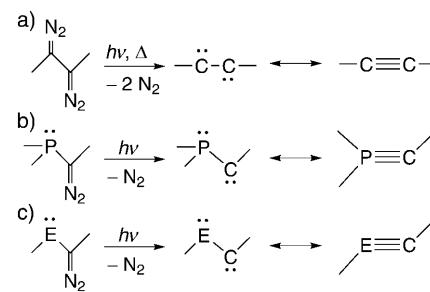
Alle aktuellen Rechnungen auf hohem Theorielevel für die [CSiH₂]-Potentialhyperfläche besagen, dass ein klassisches lineares Silin **1**, das Analogon zum Acetylen, nicht ein energetisches Minimum ist, sondern dass eine Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Ordnung das Molekül in eine *trans*-bent-Struktur **2** zwingt.^[2] Dies entspricht der für Disiline (RSi≡SiR) vorgefundenen Situation. Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen außerdem einen zweiten wichtigen Aspekt: Silin **2** ist thermodynamisch und kinetisch bezüglich der unimolekularen Isomerisierung zu Silavinyleniden **3** instabil. Das abgewinkelte Silin **2** ist um 143 kJ mol⁻¹ instabiler als das monokoordinierte Silylen **3**. Die Barriere für die 1,2-H-Verschiebung, die **2** in **3** überführt, beträgt lediglich 21 kJ mol⁻¹ (CCSD(T)/TZ2P(fd)//CCSD(T)/TZ2P+ZPVE).^[3] Diese Eigenschaften des Silins **2** und vergleichbare Daten für substituierte Siline lassen vermuten, dass Verbindungen mit der

allgemeinen Form XSiCY bei Raumtemperatur nicht isolierbar sind. Das Gleichgewicht zwischen Silin **4** und dem Silavinylenid **5** ist jedoch stark von der Art des Substituenten X abhängig. So ist zum Beispiel HC≡SiF (**4(F)**) wegen der starken Si-F-Bindung um 44 kJ mol⁻¹ stabiler als HFC≡Si:^[4]



(**5(F)**), und die Barriere zwischen diesen Isomeren liegt bei 104 kJ mol⁻¹ (QCISD(T)/6-31G(d,p)).^[4a]

In Kenntnis dieser theoretischen Vorhersagen konnten Apelöig, Schwarz und Mitarbeiter die kleinen Siline HC≡SiX (X=Cl, F) durch Neutralisations-Reionisations-Massenpektrometrie nachweisen und identifizieren; damit belegten sie die Existenz dieser Verbindungen als isolierte Moleküle unter Hochvakuumbedingungen auf einer Mikrosekunden-Zeitskala.^[4b] Alle späteren Versuche, Siline mit größeren Substituenten im präparativen Maßstab zu synthetisieren und zu isolieren sowie ihre Eigenschaften und Chemie zu studieren, scheiterten allerdings. Umso bedeutender sind daher die aktuellen Arbeiten der Gruppe um Kato und Baceiredo zur Isolierung und Charakterisierung des Silins **6**, das bis zu Temperaturen von -30°C stabil ist.^[5] Die Synthese des Silins **6** folgt im Wesentlichen Ideen, die schon bei der Präparation von gespannten Cycloalkinen Anwendung fanden, und geht auf den Befund von Curtius zurück, dass Alkine durch Photolyse von α -Bisdiazoalkanen gebildet werden (Schema 1 a).^[6] Bertrand und Mitarbeiter übertrugen diese Synthesestrategie



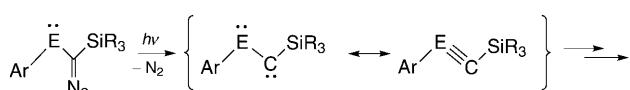
Schema 1. Photolyse von Diazoverbindungen zur Synthese von Alkinen und Heteroalkinen (E=Si, Ge, Sn, Pb).

[*] N. Lühmann, Prof. Dr. T. Müller

Institut für Reine und Angewandte Chemie
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26129 Oldenburg (Deutschland)
Fax: (+49) 441-798-3352
E-Mail: thomas.mueller@uni-oldenburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG unterstützt.

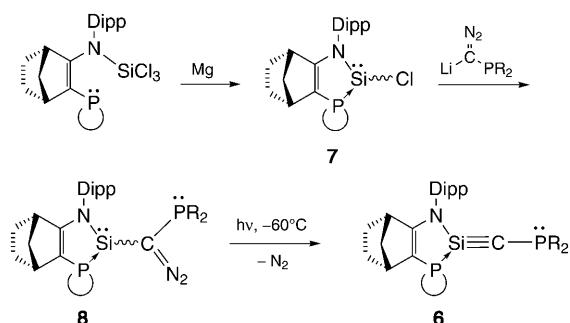
mit ihrer richtungweisenden Synthese von λ^3 -Phosphanylcarbenen aus α -Diazophosphanen auf geniale Weise in die Hauptgruppenchemie.^[7] Die λ^3 -Phosphanylcarbene haben einen deutlichen P-C-Mehrfachbindungsanteil, der durch die λ^5 -Phosphaalkindarstellung (Schema 1 b) beschrieben wird.^[7] Die Übertragung dieser Reaktionsweise auf schwere Elemente der Gruppe 14 (Schema 1 c) bietet sich besonders bei den Elementen Germanium und Zinn an: Hier sind schon seit einigen Jahren stabile dikoordinierte Verbindungen REX (wobei X gute Abgangsgruppen in Substitutionsreaktionen, z.B. bei Salzmetathesen sind) zugänglich. Konsequenterweise konnten 2001 die Gruppe um Couret^[8] und drei Jahre später Sakamoto, Kira et al.^[9] Hinweise auf kurzlebige Germine und Stannine während Photolysereaktionen der entsprechenden Methyldiazoverbindungen vorlegen (Schema 2). In beiden



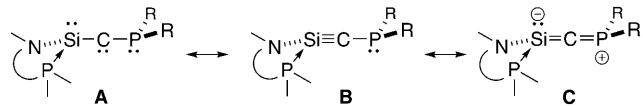
Schema 2. Synthese von kurzlebigen Germinen ($E=Ge$) und Stanninen ($E=Sn$) durch Photolyse von Diazomethylgermylenen und -stannylenen ($Ar=2,6$ -Bis(dialkylamino)phenyl, 2,4,6-Bis(triisopropylphenyl)phenyl; $R=Me, iPr$).

Fällen wurden nur Abfangprodukte durch intermolekulare ($E=Ge$) oder intramolekulare Folgereaktionen ($E=Sn$) isoliert. Photolyseexperimente bei 77 K in einer Methylpentanmatrix zeigten, dass das Stannin unter diesen Bedingungen stabil ist. Laser-Flash-Photolyseexperimente lassen auf eine Lebenszeit von ca. 50 ms bei Raumtemperatur schließen.^[9]

Im Falle des Siliciums bereitete die Synthese des intramolekularen phosphanylstabilisierten Chlorsilylens **7** den Weg für die Synthese des Silins **6** (Schema 3).^[5] Eine weitere Funktionalisierung des Silylens **7** zum Diazomethylsilylen **8** und dessen anschließende Photolyse bei $-60^\circ C$ ergaben das dunkelrote Silin **6** in 68 % Ausbeute. Enthält Verbindung **6** eine Si-C-Dreifachbindung oder sind die mesomeren Grenzstrukturen **A** und **C** (Schema 4) von Bedeutung? Bei Temperaturen höher als $-30^\circ C$ ist **6** instabil, denn eine Diisopropylaminogruppe wandert vom Phosphor- zum Kohlenstoffatom. Mit *tert*-Butylisocyanid reagiert **6** unter Bildung eines Ketenimins. Zwar sind dies typische Reaktionen für



Schema 3. Synthese des Silins **6** (Dipp: Diisopropylphenyl, $P\ominus$: $P(NtBu)_2SiMe_2$, R: $NiPr_2$).



Schema 4. Mögliche mesomere Grenzstrukturen des Silins **6**.

Singulettcarbene, aber es liegt in der Natur der Sache, dass wir keine Erkenntnisse über die charakteristische Reaktivität von Verbindungen mit Si-C-Dreifachbindungen haben. Zudem wurde auch für ein Disilin die Reaktion mit Isocyanid zum Silaketimin beobachtet.^[10] Aufschlussreicher ist sicherlich die Betrachtung der Molekülstruktur von **6**, die durch Röntgenstrukturanalyse erhalten wurde. Der markanteste Parameter ist die mit 166.7 pm sehr kurze Si-C-Bindung, die etwas kürzer ist als die Si=C-Bindung im Silen ($H_2Si=CH_2$; 170.4 pm).^[2b] Zudem entspricht sie den auf Grundlage theoretischer Untersuchungen erwarteten Werten für eine Si=C-Bindung (166.5 pm gemäß Ab-initio-Rechnungen,^[3] 162 pm auf der Grundlage von selbstkonsistenten kovalenten Radien^[11]).

Die stark abgewinkelte NSiC-Gruppe ($\alpha(NSiC)=128.5^\circ$ gegenüber 123.9° berechnet für $\alpha(HSiC)$ in **2**) wird ebenfalls von der Theorie vorhergesagt. Das zentrale Kohlenstoffatom ist nahezu linear koordiniert [$\alpha(SiCP)=178.2^\circ$] und entspricht damit der gängigen Erwartung für ein Alkinanalogon. Diese Linearität am Kohlenstoffatom ist aber angesichts der theoretischen Modellstruktur ($\alpha(SiCH)=149.5^\circ$ berechnet für **2**) eher ungewöhnlich. Der kleine C-P-Abstand (168.2 pm) lässt ebenfalls für diese Bindung auf Mehrfachbindungsanteile schließen. Während die Molekülstruktur von **6** kaum Hinweise auf die Carben-Lewis-Formel **A** gibt, ist sie in Einklang mit Beiträgen der Silinstruktur **B** und der cumulenartigen Struktur **C** (Schema 4). **C** lässt eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares des Phosphoratoms in das π^* -Orbital der Si-C-Bindung vermuten. Eine komplette Beschreibung der Bindungssituation in dieser erstaunlichen Verbindung erfordert sicherlich weitere theoretische Untersuchungen. Besonders der Einfluss der P- und N-Substituenten auf die Struktur des SiC-Bausteins und die Energie des Silins relativ zu den isomeren Silavinylenen sollte eingehender betrachtet werden. Selbst wenn zukünftige Untersuchungen zeigen sollten, dass das Silin **6** wegen seines besonderen Substitutionsmusters einen Sonderfall darstellt, ist seine Synthese, Isolierung und strukturelle Charakterisierung ein Meilenstein in der Organosilicium-Chemie. Mehrere Arbeitsgruppen haben kürzlich über die Synthese von isolier- und lagerfähigen Silicium(II)-Verbindungen mit der Möglichkeit weiterer Funktionalisierungen berichtet.^[12] Für den Fall, dass der Syntheseansatz, den Kato, Baceiredo et al. entwickelt haben, sich als allgemeingültig erweist und auf andere stabile Silicium(II)-Verbindungen erweitert werden kann, wird die Synthese des Silins **6** sicher ein neues Kapitel in der Organosilicium-Chemie aufschlagen.

Eingegangen am 17. August 2010
Online veröffentlicht am 21. Oktober 2010

-
- [1] Kürzlich erschienener Übersichtsartikel: R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [2] a) M. Karni, Y. Apeloig in *The chemistry of organosilicon compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**, S. 1; b) S. Bailleux, M. Bogeay, J. Breidung, H. Bürger, R. Fajgar, Y. Liu, J. Pola, M. Senzlober, W. Thiel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2683–2685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2513–2515.
- [3] R. Stegmann, G. Frenking, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 781–789.
- [4] a) Y. Apeloig, M. Karni, *Organometallics* **1997**, *16*, 310–312; b) M. Karni, Y. Apeloig, D. Schröder, W. Zummack, R. Rabezan, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 343–347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 331–335.
- [5] D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6735–6738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6585–6588.
- [6] a) G. Wittig, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 479–483; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 415–419; b) A. Krebs, H. Kimling, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 409; c) T. Curtius, R. J. Kastner, *J. Prakt. Chem.* **1911**, *83*, 215.
- [7] J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333–3384.
- [8] C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 978–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 952–954.
- [9] W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2696–2697.
- [10] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16848–16849.
- [11] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [12] a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686; b) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797–5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687–5690; c) A. C. Filippou, B. Blom, O. Chernov, K. W. Stumpf, G. Schnakenburg, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2866–2872; d) C. Gerdes, T. Müller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4978–4981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4860–4862.
-