

# Struktur eines Silaethen-Aminaddukts<sup>[1]</sup>

Nils Wiberg\*, Kwang-Suk Joo and Kurt Polborn

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 7. August 1992

**Key Words:** Silaethene / Donor adducts

## Structure of a Silaethene Amine Adduct<sup>[1]</sup>

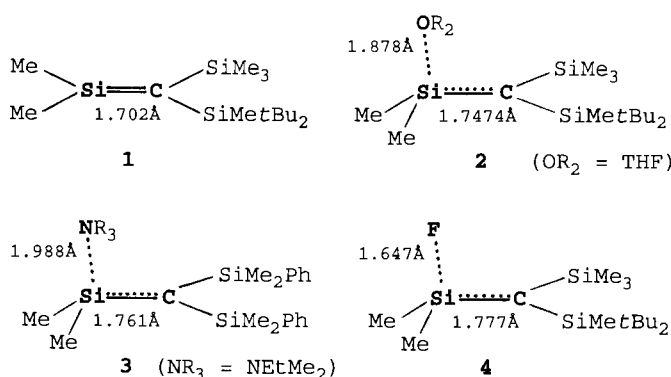
The reaction of  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$  with  $\text{PhLi}$  in the presence of  $\text{NEtMe}_2$  leads to  $\text{EtMe}_2\text{N}\cdots\text{SiMe}_2\equiv\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$  (**3**).  $\text{NEtMe}_2$  is coordinated to the central silicon. The SiN distance is comparably long (1.988 Å). The bond distance between the central (distorted tetrahedral) silicon and the central (planar) carbon (1.761 Å) is longer than the SiC distances in sila-

ethenes (1.70 Å) and shorter than the SiC distances in silaethanes (1.87 Å). From a comparison of structures of  $\text{D}\cdots\text{SiMe}_2\equiv\text{C}(\text{SiR}_3)_2$  it is concluded that increasing Lewis basicity of D ( $\text{THF} < \text{NEtMe}_2 < \text{F}^-$ ) leads to a SiC bond lengthening and to more regularity in the geometry of the distorted tetrahedral silicon.

Vor einigen Jahren isolierten wir mit der Verbindung  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{tBu}) \cdot \text{THF}$ <sup>[2]</sup> erstmals ein Donoraddukt einer ungesättigten Siliciumverbindung, nämlich des unter Normalbedingungen isolierbaren Silens  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{tBu})$  (**1**)<sup>[3]</sup>. In der Folgezeit konnten wir weitere Silen-Etheraddukte mit dem charakteristischen (fettgedruckten) Atomgerüst **2**, aber auch Silen-Aminaddukte<sup>[4]</sup> (Atomgerüst **3**), Silen-Halogenidaddukte (z. B. Atomgerüst **4**)<sup>[5]</sup> sowie Donoraddukte  $\text{>SiY} \cdot \text{D}$  anderer – auch instabiler – ungesättigter Siliciumverbindungen  $\text{>Si=Y}$  ( $\text{Y} \neq \text{Si}$ )<sup>[6,7]</sup> darstellen und zeigen, daß die Adduktbildung eine wesentliche Eigenschaft der betreffenden Systeme ist, sowie daß sie unter kinetischer Systemstabilisierung erfolgt (Donoren wirken als Speicher für  $\text{>Si=Y}$ )<sup>[8]</sup>.

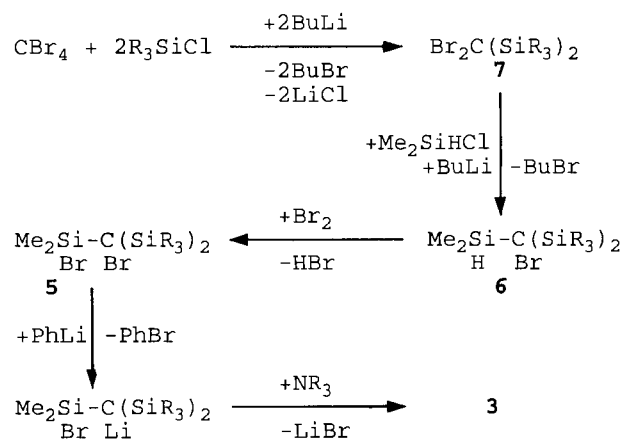
nach der Adduktbildung keine Pyramidalisierung (Summe der drei SiCSi-Winkel 360°). Offensichtlich bleibt also die Addition des Donors an das ungesättigte Siliciumatom von **1** – als Folge der Tendenz von Silicium zur Ausbildung von  $p_\pi p_\pi$ -Bindungen – vor Erreichen des denkbaren Endzustandes ( $\text{DSi}$ -, SiC-Einfachbindungsabstände, regulär tetraedrisches Si) stehen, und zwar im Falle des hinsichtlich Silaethenen weniger Lewis-basischen Tetrahydrofurans früher, im Falle des basischeren Fluorids später<sup>[5]</sup>. In diesem Zusammenhang war die Klärung der Struktur eines Silaethen-Aminaddukts von Interesse, da die Lewis-Basizität von Aminen wie Trimethylamin hinsichtlich Silaethen zwischen der von THF und  $\text{F}^-$  liegt.

Aus der Reihe der von uns synthetisierten Silaethen-Aminaddukte konnten bisher nur von **3** Kristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. Zur Darstellung von **3** erzeugten wir durch „thermische Salz-Eliminierung“<sup>[10]</sup> das Silaethen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$  aus der lithiierten Vorstufe **5** in Anwesenheit desamins  $\text{NEtMe}_2$ . **5** wurde in mehreren Schritten auf dem Wege über **7** und **6** aus  $\text{CBr}_4$  und  $\text{PhMe}_2\text{SiCl}$  synthetisiert.



Röntgenstrukturanalysen des Tetrahydrofuran- und Fluorid-Addukts  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{tBu}) \cdot \text{D}$  [ $\text{D} = \text{THF}$  und  $\text{F}^-$ ; Gegenion im letzteren Fall  $\text{Li}[(12\text{-Krone-4})_2]^+]$ <sup>[9,5]</sup> ergaben, daß der Donor über eine vergleichsweise lange Bindung mit dem ungesättigten Siliciumatom des donorfreien Silaethens verknüpft ist. Die Addition von THF oder  $\text{F}^-$  an **1** ist mit einer Vergrößerung des SiC-Abstandes verbunden (von 1.702 auf 1.747 bzw. 1.777 Å; SiC-Einfachbindungsabstand um 1.87 Å); auch wird im Zuge der Adduktbildung das vordem planare Siliciumatom pyramidalisiert (Summe der drei CSiC-Winkel = 360° in **1**, 348.7° in **2** und 341.7° in **4**; für tetraedrisches Si berechnet sich die entsprechende Winkelsumme zu  $3 \times 109.5^\circ = 328.5^\circ$ ). Das ungesättigte C-Atom erfährt auch

Schema 1. Synthese von **3** ( $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_2\text{Ph}$ ;  $\text{NR}_3 = \text{NEtMe}_2$ )



Erwartungsgemäß hat **3** analogen Bau wie **2** und **4** (Abb. 1). Der SiN-Abstand ist vergleichsweise groß, der SiC-Abstand liegt mit

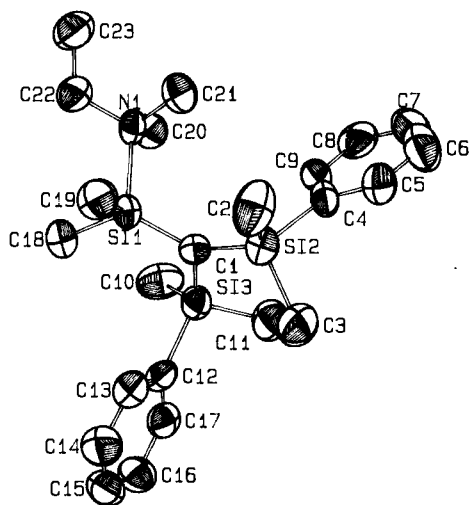


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP, thermische Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°], Si1–C1 1.761(4), Si1–N1 1.988(4), Si1–C18 1.870(4), Si1–C19 1.871(4), Si2–C1 1.821(4), Si2–C2 1.893(5), Si2–C3 1.882(4), Si2–C4 1.909(4), Si3–C1 1.823(4), Si3–C10 1.874(5), Si3–C11 1.877(4), Si3–C12 1.902(4); C1Si1C18 116.7(2), C1Si1C19 120.3(2), C1Si1N1 110.3(1), Si1C1Si2 123.2(2), Si1C1Si3 119.2(2), C18Si1C19 104.8(2), C18Si1N1 101.6(2), C19Si1N1 100.4(1), Si2C1Si3 116.8(2)

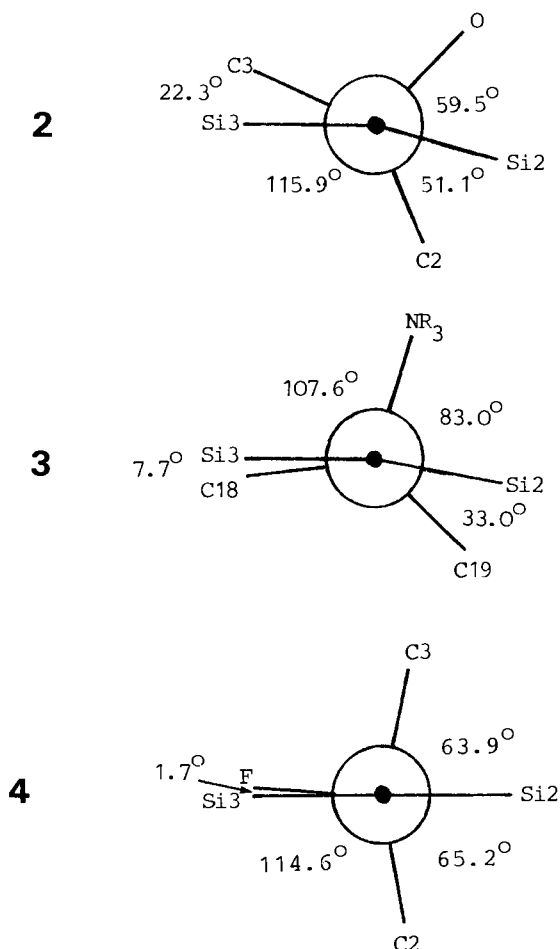


Abb. 2. Newmann-Projektion von **2**–**4** in Richtung C1 = ●, Si1 = ○

1.761 Å zwischen dem in **2** (1.747 Å) und dem in **4** (1.777 Å). Entsprechend weist das „ungesättigte“ Siliciumatom in **2** eine kleinere und in **4** eine geringfügig größere Pyramidalisierung auf als in **3** (Summe der drei CSiC-Winkel = 341.8°). Der MeSiMe-Winkel (104.8°) hat etwa den gleichen Wert wie in **2** (104.9°) oder **4** (105.9°). Der ungesättigte Kohlenstoff bleibt planar. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, welche die gegenseitige Orientierung der (R<sub>3</sub>N)Me<sub>2</sub>Si- und C(SiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>-Gruppen hinsichtlich der SiC-Achse wiedergibt, verläuft die SiN-Bindung nahezu senkrecht zur CSi<sub>3</sub>-Ebene des ungesättigten C-Atoms und hat damit eine andere Richtung als die SiO-Bindung in **2** (zur CSi<sub>3</sub>-Ebene geneigt<sup>[9]</sup>) und die SiF-Bindung in **4** (in der CSi<sub>3</sub>-Ebene<sup>[9]</sup>). Offensichtlich bestimmen ausschließlich sterische Effekte die Konformation von Silaethen-Donoraddukten. Im Falle der Verbindung **3** mit zwei gleichen SiMe<sub>2</sub>Ph-Gruppen am ungesättigten C-Atom bedingen diese eine vergleichsweise symmetrische Konformation.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter strengstem Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Zur Darstellung von LiHC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 1/10 Et<sub>2</sub>O vgl. Lit.<sup>[3]</sup> – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR: Jeol FX-90, GSX-270 und EX-400, δ jeweils gegen internes TMS.

**Dibrombis(dimethylphenylsilyl)methan (7):** Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 16.70 g (50.35 mmol) CBr<sub>4</sub> und 17.00 ml (102.77 mmol) PhMe<sub>2</sub>SiCl in 50 ml THF/100 ml Et<sub>2</sub>O tropft man 64.1 ml einer Lösung von 100.00 mmol BuLi in Hexan. Alles Flüchtige wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen, LiCl abfiltriert und Pentan durch 20 ml Et<sub>2</sub>O ersetzt. Bei –23 °C kristallisiert **7** aus, farblose Kristalle, Schmp. 63 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.361 (2 SiMe<sub>2</sub>); (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.342 (2 SiMe<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –2.962 (2 SiMe<sub>2</sub>), 56.05 (CSi<sub>2</sub>), 127.54/130.01/135.12/135.45 (m/p/o 2 Ph). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.609 (2 SiMe<sub>2</sub>Ph). – MS (70 eV), m/z (%): 440/442/444 (1.0/2.0/1.1) [M<sup>+</sup>], 361 (3.4) [M<sup>+</sup> – Br], 226 (12.4) [M<sup>+</sup> – BrSiMe<sub>2</sub>Ph], 135 (100) [SiMe<sub>2</sub>Ph<sup>+</sup>].

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (442.3) Ber. C 62.92 H 9.05 Gef. C 58.41 H 9.31

**Brombis(dimethylphenylsilyl)(dimethylsilyl)methan (6):** Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 10.70 g (24.19 mmol) **7** und 2.90 ml (26.60 mmol) Me<sub>2</sub>SiHCl in 75 ml Et<sub>2</sub>O tropft man eine Lösung von 4.09 g (24.21 mmol) LiHC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 1/10 Et<sub>2</sub>O in 30 ml Et<sub>2</sub>O. Alles Flüchtige wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 25 ml Pentan aufgenommen, LiCl abfiltriert und Pentan durch MeOH ersetzt. Bei Raumtemp. fällt **6** aus, farbloser Festkörper, Schmp. 84 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.025 [d, <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 3.67 Hz, SiMe<sub>2</sub>H], 0.293/0.587 (2 SiMe<sub>2</sub>Ph), 4.219 [q, <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 3.67 Hz, SiMe<sub>2</sub>H]; (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –0.040 [d, <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 3.67 Hz, SiMe<sub>2</sub>H], 0.269/0.500 (2 SiMe<sub>2</sub>Ph), 4.337 [q, <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 3.67 Hz, SiMe<sub>2</sub>H]. – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –1.553/–0.752/–0.123 (3 SiMe<sub>2</sub>), 30.19 (CSi<sub>3</sub>), 127.45/129.40/135.06/138.15 (m/p/o/i 2 Ph). – <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –10.91 (SiMe<sub>2</sub>H), –2.876 (2 SiMe<sub>2</sub>Ph). – MS (70 eV), m/z (%): 420/422 (0.6/0.7) [M<sup>+</sup>], 342 (11.3) [M<sup>+</sup> – PhH], 327 (11.3) [M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>Br], 284 (31.5) [M<sup>+</sup> – SiMe<sub>2</sub>PhH], 135 (100) [SiMe<sub>2</sub>Ph<sup>+</sup>].

C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>BrSi<sub>3</sub> (421.6) Ber. C 54.13 H 6.93 Gef. C 54.77 H 6.80

**Brom(bromdimethylsilyl)bis(dimethylphenylsilyl)methan (5):** Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 0.46 g (1.09 mmol) **6** in 10 ml CCl<sub>4</sub> tropft man 0.06 ml (1.13 mmol) Br<sub>2</sub>. Überschüssiges Br<sub>2</sub> und entstandenes HBr werden i. Vak. entfernt. Reines **5** bleibt zurück, farbloser Festkörper. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.222 (2 SiMe<sub>2</sub>Br),

0.246/0.666 (2 SiMe<sub>2</sub>); (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.242 (2 SiMe<sub>2</sub>Br), 0.302/0.673 (2 SiMe<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.171/1.128 (2 SiMe<sub>2</sub>), 5.249 (SiMe<sub>2</sub>Br), 32.46 (CSi<sub>3</sub>Br), 127.59/129.68/135.48/138.04 (s, *m/p/o/i* 2 Ph). — <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -1.856 (2 SiMe<sub>2</sub>), 16.104 (SiMe<sub>2</sub>Br). — MS (70 eV), *m/z* (%): 498/500/502 (7.5/11.2/7.5) [M<sup>+</sup>], 483 (7.5) [M<sup>+</sup> - Me], 284 (61.9) [M<sup>+</sup> - SiMe<sub>2</sub>Ph - Br], 135 (100) [SiMe<sub>2</sub>Ph<sup>+</sup>].

*NMe<sub>2</sub>Et-Addukt von 2,2-Bis(dimethylphenylsilyl)-1,1-dimethyl-1-silaethen (3)*: Zu einer Lösung von 0.21 g (0.42 mmol) **5** in 10 ml Et<sub>2</sub>O werden ca. 0.47 ml (4.35 mmol) über *n*BuLi getrocknetes NMe<sub>2</sub>Et kondensiert. Bei -78 °C wird eine Lösung von 0.42 mmol PhLi in 2 ml Et<sub>2</sub>O zugetropft. Nach langsamem Auftauen auf Raumtemp. wird alles Flüchtige i. Vak. entfernt, der Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen und LiBr abfiltriert. Das Addukt **3** kristallisiert aus Pentan bei -23 °C aus, farblose Kristalle, Zers.-P. 102–105 °C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.081 (2 SiMe<sub>2</sub>N), 0.599 (4 SiMe<sub>2</sub>), 1.607 (m) + 2.172 [q, <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 7.33 Hz] (NMe<sub>2</sub>Et). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.562 (SiMe<sub>2</sub>N), 6.759 (2 SiMe<sub>2</sub>), 7.99

Tab. 1. Positionsparameter mit Standardabweichungen

Atom	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Si1	0.79898(6)	0.44184(7)	0.491	3.96(2)
Si2	0.89894(7)	0.37571(8)	0.2790(1)	4.60(2)
Si3	0.82180(7)	0.21844(8)	0.43721(9)	4.39(2)
N1	0.6920(2)	0.5062(2)	0.4356(2)	3.88(6)
C1	0.8342(2)	0.3491(3)	0.3998(3)	4.15(9)
C2	0.9442(3)	0.5062(3)	0.2666(4)	7.3(1)
C3	0.9982(3)	0.2956(3)	0.2658(4)	7.1(1)
C4	0.8344(3)	0.3610(3)	0.1469(3)	4.44(9)
C5	0.8686(3)	0.3874(4)	0.0463(4)	6.5(1)
C6	0.8219(4)	0.3805(4)	-0.0486(4)	7.4(1)
C7	0.7403(3)	0.3485(4)	-0.0485(4)	7.0(1)
C8	0.7014(3)	0.3211(3)	0.0491(4)	5.8(1)
C9	0.7499(3)	0.3279(3)	0.1454(3)	4.78(9)
C10	0.7164(3)	0.1807(3)	0.5003(5)	7.4(1)
C11	0.8312(4)	0.1291(3)	0.3198(4)	7.4(1)
C12	0.9055(2)	0.1752(3)	0.5406(3)	4.37(8)
C13	0.9635(3)	0.2388(3)	0.5909(3)	5.2(1)
C14	1.0203(3)	0.2065(3)	0.6711(4)	6.2(1)
C15	1.0224(3)	0.1073(4)	0.7006(4)	6.1(1)
C16	0.9683(3)	0.0423(3)	0.6496(4)	6.3(1)
C17	0.9102(3)	0.0745(3)	0.5724(3)	5.2(1)
C18	0.7638(3)	0.3992(3)	0.6299(3)	5.7(1)
C19	0.8674(2)	0.5542(3)	0.5178(3)	5.8(1)
C20	0.6273(2)	0.4269(3)	0.4140(3)	4.48(9)
C21	0.7134(3)	0.5562(3)	0.3303(3)	5.2(1)
C22	0.6555(3)	0.5803(3)	0.5150(3)	4.86(9)
C23	0.5751(3)	0.6345(3)	0.4781(4)	6.3(1)

(NEt), 41.16 (2 NMe<sub>2</sub>), 50.30 (NEt), 100.10 (CSi<sub>3</sub>), 127.36/128.78/134.77/149.77 (*m/p/o/i* 2 Ph). — <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -10.52 (2 SiMe<sub>2</sub>), 35.39 (SiMe<sub>2</sub>). — Bei tiefen Temperaturen (unterhalb -40 °C) wird die Rotation der SiMe<sub>2</sub>Ph-Gruppe eingefroren, was eine Aufspaltung der SiMe<sub>2</sub>Ph-Methylgruppen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bedingt:  $\delta$ ([D<sub>8</sub>]Toluol) = 0.640/0.673.

*Zur Röntgenstrukturanalyse von 3*: C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>NSi<sub>3</sub>, *M<sub>r</sub>* = 413.83, orthorhombisch, *Pna*2<sub>1</sub> (Nr. 33), *a* = 1548.0(4), *b* = 1342.7(3), *c* = 1223.1(3) pm. *V* = 2542.1 Å<sup>3</sup>, *D<sub>c</sub>* = 1.082 g cm<sup>-3</sup> für *Z* = 4. *T* = 21 ± 1 °C. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, 0.2 × 0.3 × 0.5 mm großer Kristall, 3004 gemessene Reflexe (+*h*, +*k*, ±*l*), davon 2821 unabhängige und beobachtete, 2056 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*), [ω-Scan = 4–42°, ω = 0.40° + 0.35 tanΘ, μ(Mo-Kα) = 1.893 cm<sup>-1</sup>, *R*(000) = 904]. Lösung durch direkte Methoden (MULTAN), Verfeinerung durch MoLEN, H-Atome „reitend“, verfeinerte Parameter 243: *R* = 0.0308, *R<sub>w</sub>* = 0.0381 [*w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F<sub>o</sub>*)]. Tabelle 1 enthält die Atomkoordinaten.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56547, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[<sup>11</sup>] 40. Mitteilung über ungesättigte Silicium-Verbindungen. Zugleich 94. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. — 39. (93.). Mitteilung: N. Wiberg, S. Wagner, G. Fischer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1981.

[<sup>12</sup>] N. Wiberg, G. Wagner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 1005.

[<sup>13</sup>] N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1455, 1467.

[<sup>14</sup>] N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 9.

[<sup>15</sup>] N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **1987**, *6*, 35.

[<sup>16</sup>] N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 145; *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 581.

[<sup>17</sup>] R. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 786; N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 591.

[<sup>18</sup>] Die Adduktbildung führt auch zu einer wesentlichen Stabilisierung von Silylen-Übergangsmetallkomplexen. Vgl. Ch. Zybiller, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 1.

[<sup>19</sup>] N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 381.

[<sup>10</sup>] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 141.

[312/92]