

Struktur eines Silaethen-Aminaddukts^[1]

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

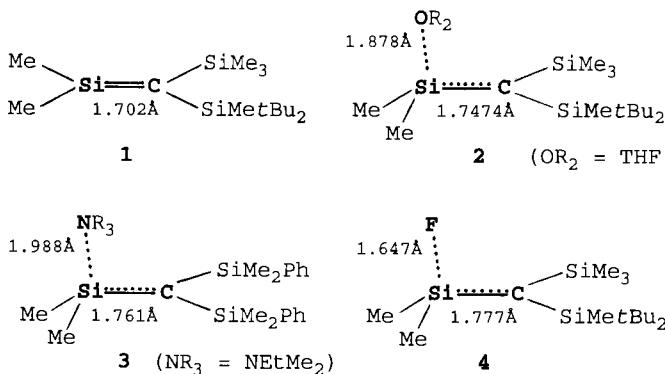
Key Words: Silaethene / Donor adducts

Structure of a Silaethene Amine Adduct^[1]

The reaction of $\text{Me}_2\text{SiBr} - \text{CBr}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ with PhLi in the presence of NEtMe_2 leads to $\text{EtMe}_2\text{N} \cdots \text{SiMe}_2 \cdots \text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ (**3**). 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 $\text{D} \cdots \text{SiMe}_2 \cdots \text{C}(\text{SiR}_3)_2$ it is concluded that increasing Lewis basicity of D (THF < NEtMe_2 < 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 $\text{Me}_2\text{Si} = \text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ ^[2] erstmals ein Donoraddukt einer ungesättigten Siliciumverbindung, nämlich des unter Normalbedingungen isolierbaren Silens $\text{Me}_2\text{Si} = \text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2)$ (**1**)^[3]. In der Folgezeit konnten wir weitere Silen-Etheraddukte mit dem charakteristischen (fettgedruckten) Atomgerüst **2**, aber auch Silen-Aminaddukte^[4] (Atomgerüst **3**), Silen-Halogenidaddukte (z. B. Atomgerüst **4**)^[5] sowie Donoraddukte $\text{>SiY} \cdot \text{D}$ anderer – auch instabiler – ungesättigter Siliciumverbindungen >Si=Y ($\text{Y} \neq \text{Si} \triangleleft$)^[6,7] 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 >Si=Y)^[8].

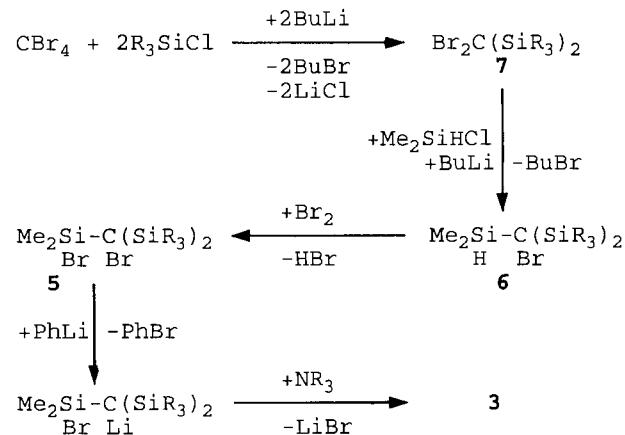


Röntgenstrukturanalysen des Tetrahydrofuran- und Fluorid-Addukts $\text{Me}_2\text{Si} = \text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2) \cdot \text{D}$ [$\text{D} = \text{THF}$ und F^- ; Ge-
genion im letzteren Fall $\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2^+$]^[9,5] ergaben, daß der Donor über eine vergleichsweise lange Bindung mit dem ungesättigten Siliciumatom des donorfreien Silaethens verknüpft ist. Die Addition von THF oder 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 $3 \times 109.5 = 328.5^\circ$). Das ungesättigte C-Atom erfährt auch

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 (DSi-, SiC-Einfachbindungsabstände, regulär tetraedrisches Si) stehen, und zwar im Falle des hinsichtlich Silaethenen weniger Lewis-basischen Tetrahydrofuran früher, im Falle des basischeren Fluorids später^[5]. 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 F^- liegt.

Aus der Reihe der von uns synthetisierten Silaethen-Aminaddukte konnten bisher nur von **3** Kristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Zur Darstellung von **3** erzeugten wir durch „thermische Salz-Eliminierung“^[10] das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si} = \text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ aus der lithiierten Vorstufe **5** in Anwesenheit des Amins NEtMe_2 . **5** wurde in mehreren Schritten auf dem Wege über **7** und **6** aus CBr_4 und PhMe_2SiCl synthetisiert.

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

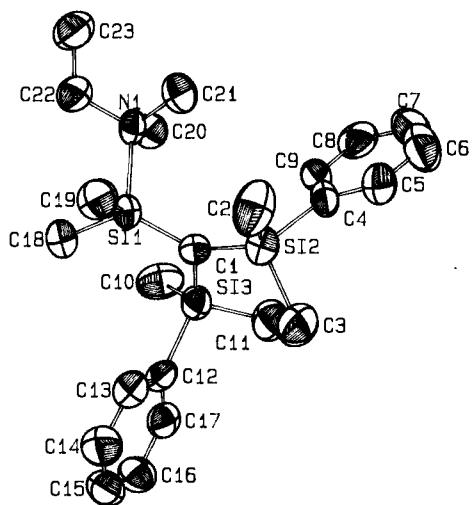


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall (ORTEP, thermische Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°], Si1—C1 1.761(4), Si1—N1 1.988(4), Si1—C18 1.870(4), Si1—C19 1.871(4), Si2—C1 1.821(4), Si2—C2 1.893(5), Si2—C3 1.882(4), Si2—C4 1.909(4), Si3—C1 1.823(4), Si3—C10 1.874(5), 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)

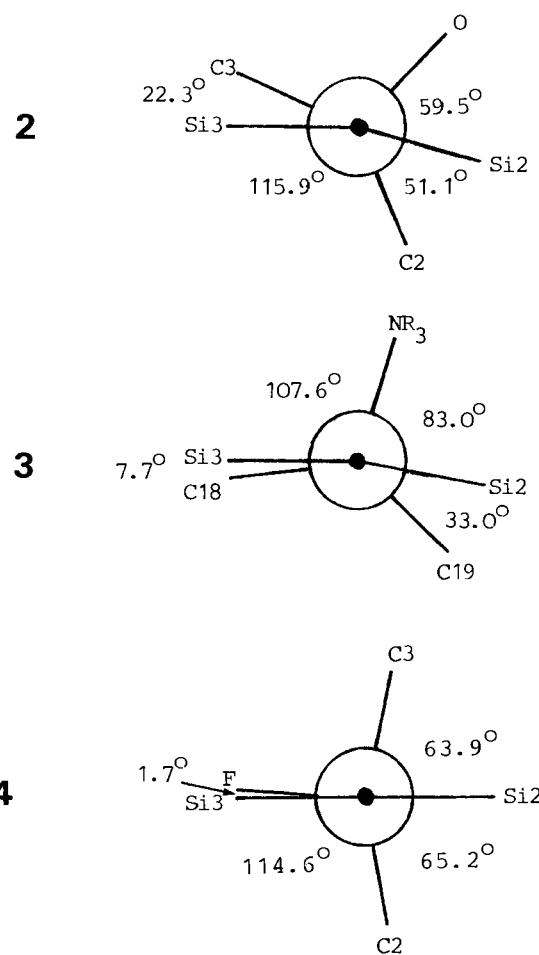


Abb. 2. Newmann-Projektion von 2–4 in Richtung C1 = ●, Si1 = ○

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 (R₃N)Me₂Si- und C(SiMe₂Ph)₂-Gruppen hinsichtlich der SiC-Achse wiedergibt, verläuft die SiN-Bindung nahezu senkrecht zur CSi₃-Ebene des ungesättigten C-Atoms und hat damit eine andere Richtung als die SiO-Bindung in **2** (zur CSi₃-Ebene geneigt^[9]) und die SiF-Bindung in **4** (in der CSi₃-Ebene^[9]). Offensichtlich bestimmen ausschließlich sterische Effekte die Konformation von Silaethen-Donoraddukten. Im Falle der Verbindung **3** mit zwei gleichen SiMe₂Ph-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(SiMe₃)₂ · 1/10 Et₂O vgl. Lit.^[3] — ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-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) CBr₄ und 17.00 ml (102.77 mmol) PhMe₂SiCl in 50 ml THF/100 ml Et₂O 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 Et₂O ersetzt. Bei -23 °C kristallisiert **7** aus, farblose Kristalle, Schmp. 63 °C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.361 (2 SiMe₂); (C₆D₆): δ = 0.342 (2 SiMe₂). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -2.962 (2 SiMe₂), 56.05 (CSi₃), 127.54/130.01/135.12/135.45 (m/p/i/o 2 Ph). — ²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 2.609 (2 SiMe₂Ph). — MS (70 eV), m/z (%): 440/442/444 (1.0/2.0/1.1) [M⁺], 361 (3.4) [M⁺ - Br], 226 (12.4) [M⁺ - BrSiMe₂Ph], 135 (100) [SiMe₂Ph⁺].

C₁₇H₂₂Br₂Si₂ (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) Me₂SiHCl in 75 ml Et₂O tropft man eine Lösung von 4.09 g (24.21 mmol) LiHC(SiMe₃)₂ · 1/10 Et₂O in 30 ml Et₂O. 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. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.025 [d, ³J_(H,H) = 3.67 Hz, SiMe₂H], 0.293/0.587 (2 SiMe₂Ph), 4.219 [q, ³J_(H,H) = 3.67 Hz, SiMe₂H]; (C₆D₆): δ = -0.040 [d, ³J_(H,H) = 3.67 Hz, SiMe₂H], 0.269/0.500 (2 SiMe₂Ph), 4.337 [q, ³J_(H,H) = 3.67 Hz, SiMe₂H]. — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -1.553/-0.752/-0.123 (3 SiMe₂), 30.19 (CSi₃), 127.45/129.40/135.06/138.15 (m/p/o/i 2 Ph). — ²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -10.91 (SiMe₂H), -2.876 (2 SiMe₂Ph). — MS (70 eV), m/z (%): 420/422 (0.6/0.7) [M⁺], 342 (11.3) [M⁺ - PhH], 327 (11.3) [M⁺ - CH₂Br], 284 (31.5) [M⁺ - SiMe₂PhH], 135 (100) [SiMe₂Ph⁺].

C₁₉H₂₉BrSi₃ (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 CCl₄ tropft man 0.06 ml (1.13 mmol) Br₂. Überschüssiges Br₂ und entstandenes HBr werden i. Vak. entfernt. Reines **5** bleibt zurück, farbloser Festkörper. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.222 (2 SiMe₂Br),

0.246/0.666 (2 SiMe₂); (C₆D₆): δ = 0.242 (2 SiMe₂Br), 0.302/0.673 (2 SiMe₂). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 0.171/1.128 (2 SiMe₂), 5.249 (SiMe₂Br), 32.46 (CSi₃Br), 127.59/129.68/135.48/138.04 (s, m/p/o/i 2 Ph). — ²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -1.856 (2 SiMe₂), 16.104 (SiMe₂Br). — MS (70 eV), *m/z* (%): 498/500/502 (7.5/11.2/7.5) [M⁺], 483 (7.5) [M⁺ - Me], 284 (61.9) [M⁺ - SiMe₂Ph - Br], 135 (100) [SiMe₂Ph⁺].

NMe₂Et-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 Et₂O werden ca. 0.47 ml (4.35 mmol) über *n*BuLi getrocknetes NMe₂Et kondensiert. Bei -78 °C wird eine Lösung von 0.42 mmol PhLi in 2 ml Et₂O zugetropft. Nach langsamem Aufstauen 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. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.081 (2 SiMe₂N), 0.599 (4 SiMe₂), 1.607 (m) + 2.172 [q, ³J_{H,H} = 7.33 Hz] (NMe₂Et). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 2.562 (SiMe₂N), 6.759 (2 SiMe₂), 7.99

Tab. 1. Positionsparameter mit Standardabweichungen

Atom	x	y	z	B (Å ²)
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 NMe₂), 50.30 (NET), 100.10 (CSi₃), 127.36/128.78/134.77/149.77 (*m/p/o/i* 2 Ph). — ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -10.52 (2 SiMe₂), 35.39 (SiMe₂). — Bei tiefen Temperaturen (unterhalb -40 °C) wird die Rotation der SiMe₂Ph-Gruppe eingefroren, was eine Aufspaltung der SiMe₂Ph-Methylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum bedingt: δ([D₈]Toluol) = 0.640/0.673.

Zur Röntgenstrukturanalyse von 3: C₂₃H₃₉NSi₃, *M*_r = 413.83, orthorhombisch, *Pna*2₁ (Nr. 33), *a* = 1548.0(4), *b* = 1342.7(3), *c* = 1223.1(3) pm, *V* = 2542.1 Å³, *D*_c = 1.082 gcm⁻³ 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-K_α) = 1.893 cm⁻¹, *F*(000) = 904]. Lösung durch direkte Methoden (MULTAN), Verfeinerung durch MolEN, H-Atome „reitend“, verfeinerte Parameter 243: *R* = 0.0308, *R*_w = 0.0381 [*w* = 1/σ²(*F*₀)]. 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.

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

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

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

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

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

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

[¹⁷] 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.

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

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

[²⁰] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 141.