

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Hexa-*tert*-butyl-1,3-diiodtrisilan, ein Molekül mit zwei benachbarten, sehr langen Si–Si-Bindungen**

Von Manfred Weidenbruch*, Bolko Flintjer, Karl Peters und Hans Georg von Schnering*

Vor einem Jahr fanden wir in Hexa-*tert*-butyl-cyclotrisilan **1** die zu diesem Zeitpunkt längsten Si–Si-Bindungen ($d(\text{Si-Si}) = 251.1 \text{ pm}$, übliche Länge von Si–Si-Bindungen 235 pm). Das entspricht einer Reduktion der Pauling-Bindungsordnung (PBO) auf 0.54 und damit einer C–C-Bindungslänge von 170 pm . Auch die 198 pm langen Si–C-Bindungen (Mittelwert in Carbosilanen 188 pm) und die Vergrößerung aller Bindungswinkel $\beta(\text{Si-C-C})$ an den zentralen C-Atomen der *tert*-Butylgruppen sind Ausdruck für die enormen intramolekularen sterischen Wechselwirkungen in diesem gespannten Molekül^[1].

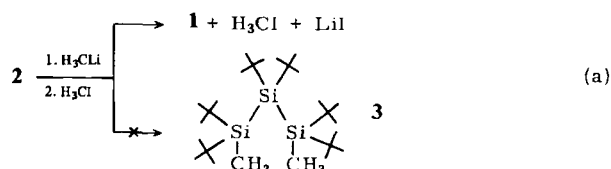


Die erstaunliche Stabilität von **1** wurde auf die optimale Abschirmung der Si–Si-Bindungen durch die dicht gepackten Substituenten zurückgeführt. Doch auch die Konformation der Substituenten am Si_3 -Ring trägt ganz wesentlich zur Reduzierung der abstoßenden Wechselwirkungen bei^[1]: In permethylierten offenkettigen Kohlenwasserstoffen vergrößern sich z.B. die van-der-Waals-Kontakte zwischen den Me-Gruppen benachbarter C-Atome von $1.67 d$ bei ecliptischer auf $1.92 d$ bei gestaffelter Konformation, in Hexamethylcyclopropan dagegen erreichen sie $2.00 d$ ($d = \text{C–C-Bindungslänge}$).

Bei der Öffnung des Cyclotrisilan-Rings von **1** sollten deshalb Moleküle mit gestaffelter Anordnung der Substituenten, mit Bindungswinkeln $\beta(\text{Si-Si-Si}) > 109.5^\circ$ und eventuell sogar mit noch längeren Si–Si-Bindungen entste-

hen. Entsprechende Reaktionen führen im thermischen Gleichgewicht zu Produkten der Ringinsertion^[2] oder zu offenkettigen Trisilanen. Von den letzteren ist das 1,1,2,2,3,3-Hexa-*tert*-butyl-1,3-diiodtrisilan **2** besonders interessant, weil der sterische Einfluß von Iod selbst neben *tert*-Butylgruppen noch beträchtlich ist. **2** entsteht bei der Reaktion von **1** mit Iod als farbloses, kristallines Produkt ($F_p = 112^\circ\text{C}$)^[3]. Die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt die genannten Vermutungen (Abb. 1): Die Si–Si-Bindungen ($d(\text{Si-Si}) = 258.1$ und 264.4 pm) sind nochmals drastisch verlängert und entsprechen Pauling-Bindungsordnungen von 0.41 bzw. 0.32^[4]. Der Bindungswinkel ($\beta(\text{Si-Si-Si}) = 115.8^\circ$) ist trotz der langen Si–Si-Bindungen beträchtlich vergrößert. Wie in **1** kompensieren auch in **2** die Si–C-Bindungen den Verlust an Bindungsstärke nicht, vielmehr zeigt die Streckung der peripheren Bindungen auf $\bar{d}(\text{Si-C}) = 198.9 \text{ pm}$ und $\bar{d}(\text{Si-I}) = 255.1 \text{ pm}$ (statt 188 bzw. 246 pm) die Schwächung auch dieser Bindungen auf $\text{PBO} = 0.66$ bzw. 0.71 an. Die Bindungswinkel $\beta(\text{Si-C-C})$ sind auf 112° vergrößert, was ebenfalls Ausdruck der Spannungen in **2** ist.

Die Summe der PBO für die Bindungen an den Si-Atomen (neun in **1**, zehn in **2**) betragen 5.70 bzw. 6.11, der Verlust an Bindungsordnung verglichen mit $\Sigma(\text{PBO}) = 9$ bzw. 10 steigt also von 3.30 auf 3.89 an, ein Hinweis auf die größere Stabilität des cyclischen Moleküls **1**. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß der Versuch, 1,1,2,2,3,3-Hexa-*tert*-butyl-1,3-dimethyltrisilan **3** durch Dimethylierung von **2** und anschließende Methylierung mit Iodmethan herzustellen, nicht gelang, sondern die cyclische Verbindung **1** zurückgebildet wurde [Gl. (a)]. Neben der vermutlich größeren Stabilität von **1** ist hier natürlich auch die Bildung von kristallinem LiI und flüchtigem H_3Cl wichtig für den beobachteten Reaktionsverlauf.



In Lösung hat **2** eine symmetrische Struktur, denn das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [$\delta = 1.38$ (s, 36 H), 1.48 (s, 18 H)] zeigt auch bei -80°C keine Aufspaltung der Signale. Die bemerkenswert stark zu hohen Frequenzen verschobenen chemischen Verschiebungen der Si-Atome ($^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum bei 79.47 MHz) betragen $\delta = 45.980$ für die beiden terminalen Atome und $\delta = 32.945$ für das zentrale Atom^[5]. Im Kristall hat **2** eine unsymmetrische Struktur: Beide Hälften unterscheiden sich in der Konformation und in den Bindungslängen (Abb. 1 und Abb. 2), was durch die Packung im Kristall bedingt sein könnte. Es gibt aber auch Argumente dafür, daß die beobachteten Deformationen eine intrinsische Eigenschaft von **2** sind. So hat eine Reihe von Rechnungen ergeben, daß bei Vorgabe akzeptabler Bindungswinkel die durch schrittweise Drehung der Substituenten resultierenden nichtbindenden Abstände (van-der-Waals-Kontakte) die Zahl der erlaubten Konformationen stark einschränken. Insbesondere zeigte sich, daß für keine Konformation mit vollständig äquivalenten Hälften (C_2 -Achse) sinnvolle intramolekulare Abstände erhalten werden. Darüber hinaus stellten sich die beobachteten Deformationen der Bindungswinkel als notwendig her-

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, B. Flintjer
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. K. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 24. Mitteilung: M. Weidenbruch, K.-L. Thom, J. Organomet. Chem. 308 (1986) 177.

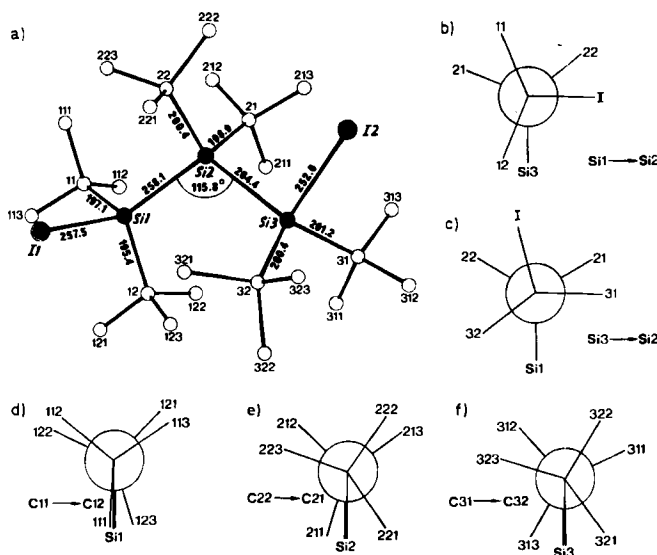


Abb. 1. a) Struktur von **2** im Kristall (ohne H-Atome) mit Bindungslängen in pm und dem Winkel Si1-Si2-Si3. Standardabweichungen: $\sigma(\text{Si}-\text{I}) = 0.1$, $\sigma(\text{Si}-\text{Si}) = 0.1$, $\sigma(\text{Si}-\text{C}) = 0.4$ pm; $\sigma(\text{Si}/\text{Si}/\text{Si}) = 0.1^\circ$. Die Zahlen sind die kristallographischen Benennungen der Atome. Die Verbindung kristallisiert triklin: $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 1094.2$, $b = 1827.8(5)$, $c = 931.1(2)$ pm; $\alpha = 93.04(2)$, $\beta = 111.39(2)$, $\gamma = 99.88(2)^\circ$; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.360 \text{ g cm}^{-3}$, 6306 hkl mit $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.030$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51754, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. b) + c) Newman-Projektionen. d)-f) In diesen Projektionen entlang der Verbindungslinie zweier nicht direkt gebundener C-Atome ist jeweils ein Si-Atom das die beiden C-Atome verknüpfende Zentrum.

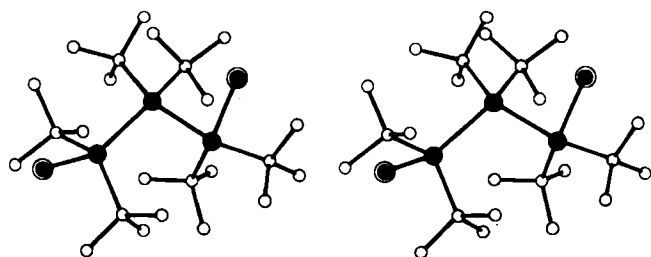


Abb. 2. Stereobild von **2** (Si = ●; I = ●; C = ○; H-Atome weggelassen). Die Orientierung entspricht derjenigen in Abb. 1a.

aus. Daher ist wohl die aus der Strukturanalyse erhaltene Konformation zugleich die optimale. Man kann aber nur vermuten, daß auch die ungleichmäßige Streckung beider Si-Si-Bindungen erforderlich ist, um die inneren Spannungen optimal zu reduzieren.

Inzwischen wurde von Wiberg et al.^[6] das thermisch bemerkenswert stabile $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ **4** beschrieben. Es weist eine noch längere Si-Si-Bindung auf (269.7 pm, $\text{PBO} = 0.26^{(4)}$). Die Streckungen der Si-C-Bindungen und die Winkeldeformationen ähneln den bei **1** und **2** beobachteten. Die Bindungslängen $d(\text{Si}-\text{Si})$ in **1**, **2** und **4** sind mit n (mittlere Anzahl sperriger Substituenten pro Si-Atom einer Si-Si-Bindung) = 2, 2.5 bzw. 3 linear korreliert:

$$d(\text{Si}-\text{Si}) = (18.6n + 214) \text{ pm} \quad (\text{b})$$

Mit $n = 1.5$ erhält man $d = 245$ pm, den Mittelwert für die Bindungslängen in den *cis-cis*- und *cis-trans*-isomeren 1,2,3-Tri-*tert*-butyl-1,2,3-trimesitylcyclotrisilanen^[7]. Dies bedeutet, daß der sterische Einfluß einer Mesitylgruppe etwa halb so groß ist wie der einer *tert*-Butylgruppe. Die normale Länge einer Einfachbindung (235 pm) erwartet

man für $n \leq 1.1$, also in einem Cyclotrisilan mit sechs Substituenten, deren sterischer Einfluß halb so groß ist wie der von *tert*-Butylgruppen oder in einem Disilan mit sechs Substituenten, die nur ein Drittel des Einflusses von *tert*-Butylgruppen haben. Man könnte also (b) zur Klassifizierung von Substituenten nach ihrem sterischen Einfluß verwenden.

Ein weiterer Aspekt ergibt sich aus dem Vergleich der Si-Si-Bindungslängen in **1** mit denen in **2** und **4**: Nimmt man für den Aufbau des Si_3 -Rings von **1** gebogene Bindungen an, so ergibt sich aus dem Si-Si-Abstand von 251 pm durch „Analogrechnung“ mit einem Modellbaukasten^[8] für die lineare Bindung $d = 265$ pm. Dies wäre dann die „normale“ Länge einer Si-Si-Bindung zwischen zwei Atomen mit *tert*-Butylgruppen als Substituenten.

Eingegangen am 16. Januar,
veränderte Fassung am 1. September 1986 [Z 1627]

CAS-Registry-Nummern:

1: 89463-49-0 / **2**: 105251-61-4.

- [1] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 302.
- [2] M. Weidenbruch, A. Schäfer, J. *Organomet. Chem.* 269 (1984) 201.
- [3] *Arbeitsvorschrift*: **2**: Bei Raumtemperatur wird zu 2.00 g (4.69 mmol) **1** in 30 mL *n*-Hexan solange eine Lösung von Iod in *n*-Hexan getropft, bis die Rotfärbung nicht mehr verschwindet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Iods im Vakuum und Umkristallisieren des verbleibenden Feststoffs aus Isopropanol erhält man 2.26 g (71%) farblose Kristalle von **2**. MS (70 eV): m/z 623 ($M^+ - t\text{Bu}$, 4%), 539 ($M^+ - t\text{Bu}_2\text{Si}$, 39), 481 (53).
- [4] Berechnet nach $\log(\text{PBO}) = [d(1) - d(\text{PBO})]/60$ mit $d(1)$ = Länge einer normalen Einfachbindung (= 235 pm); vgl. L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [5] A. G. Brook (Toronto), persönliche Mitteilung.
- [6] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* 98 (1986) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 79.
- [7] J. C. Dewan, S. Murakami, J. T. Snow, S. Collins, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 892.
- [8] H. G. von Schnering, unveröffentlicht.

Prototropien in (Pentamethylcyclopentadienyl)iridium-Komplexen mit Pyrazol-Liganden**

Von Daniel Carmona, Luis A. Oro*, M. Pilar Lamata,
José Elguero*, María del Carmen Apreda,
Concepción Foces-Foces und Félix H. Cano*

Das wachsende Interesse an (Pentamethylcyclopentadienyl)iridium-Komplexen beruht darauf, daß sie die C-H-Bindungen von Alkanen aktivieren können^[1]. Doch wurden bisher vorwiegend Komplexe mit Trimethylphosphan als Ligand untersucht^[1a,b] und nur wenige mit N-Donor-Liganden synthetisiert^[2,3]. Wir beschreiben nun die Her-

[*] Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. D. Carmona
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza, C.S.I.C.
E-50009 Zaragoza (Spanien)

Dr. M. P. Lamata
Cátedra de Química I
Escuela Universitaria de Ingenieros Técnicos Industriales
Corona de Aragón 35, E-50009 Zaragoza (Spanien)

Prof. Dr. J. Elguero
Instituto de Química Médica, C.S.I.C.
Juan de la Cierva 3, E-28006 Madrid (Spanien)

Prof. Dr. F. H. Cano, Dr. M. C. Apreda, Dr. C. Foces-Foces
Departamento de Rayos X, Instituto Rocasolano, C.S.I.C.
Serrano 119, E-28006 Madrid (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der C.A.I.C.Y.T. gefördert. Wir danken Herrn Prof. S. García-Blanco für seine Unterstützung.