

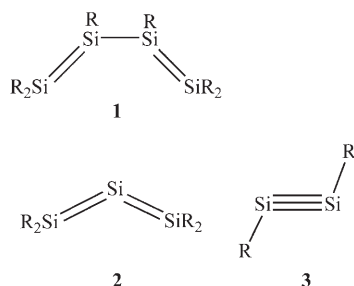
Ein stabiles Silylenoid und ein Donor-stabilisiertes Chlorsilylen – niedrig koordinierte Siliciumverbindungen und kein Ende?

Manfred Weidenbruch*

Stichwörter:

Halogene · Niedervalente Verbindungen · Silicium · Silylene · Silylenoide

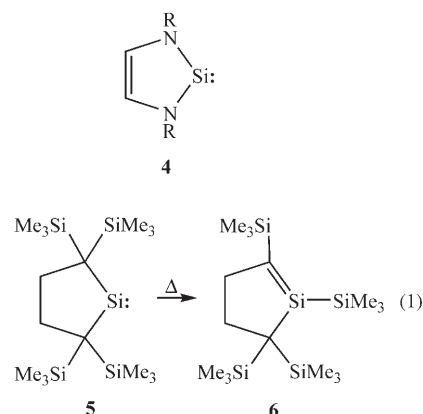
Noch vor 25 Jahren galten Molekülverbindungen, in denen Silicium eine niedrigere Koordinationszahl als vier aufweist, lediglich als reaktive Intermediate, die sich einer Isolierung entzogen. Dieses änderte sich 1981, als West, Fink und Michl über die Bildung des ersten, bei Raumtemperatur stabilen Moleküls mit einer Si=Si-Doppelbindung berichteten.^[1] Inzwischen sind mehr als 50 Verbindungen mit diesem Strukturelement bekannt.^[2] Im letzten Jahrzehnt hinzugekommen sind das Tetrasilabuta-1,3-dien **1**,^[3] ein Spiropen-



tasiladien,^[4] das Trisilaallen **2**^[5] und, als vorläufiger Abschluss, die ersten Disilene **3** mit einer Si≡Si-Dreifachbindung.^[6]

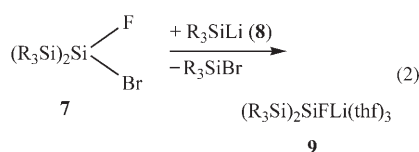
Gleiches gilt für die thermisch mehr oder weniger stabilen Diaminosilylene^[7]

(beispielsweise **4**) und das Donoratom-freie Silylen **5**, das allerdings leicht zum

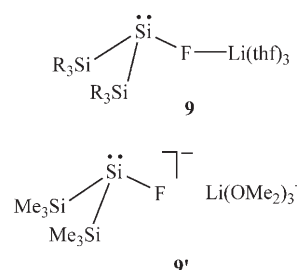


Silen **6** mit einer endocyclischen Si=C-Doppelbindung isomerisiert [Gl. (1)].^[8] Formal gehört in diese Reihe auch ein Derivat von SiH⁺, das Kation [Cp*Si]⁺ (Cp* = C₅Me₅), das jedoch wegen der η⁵-Koordination des Cp*-Ringes eher zu den höher koordinierten Siliciumverbindungen zählt.^[9]

Dass hiermit die Chemie niedrig koordinierter Siliciumverbindungen keineswegs abgeschlossen ist, belegen eindrucksvoll die Bildung und die Charakterisierung eines stabilen Silylenoids sowie eines dreifach koordinierten Chlorsilylens. Die Umsetzung des Bromfluorsilans **7** (R₃Si = tBu₂MeSi) mit der Silyllithium-Verbindung **8** in

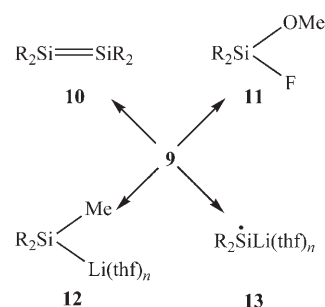


THF ergab gelbe Kristalle des Fluorsilylenoids **9** [Gl. (2)], das durch Röntgenstrukturanalyse sowie durch Rechnungen auf hohem Niveau charakterisiert wurde.^[10] Das zentrale Siliciumatom von **9** ist trigonal-pyramidal durch

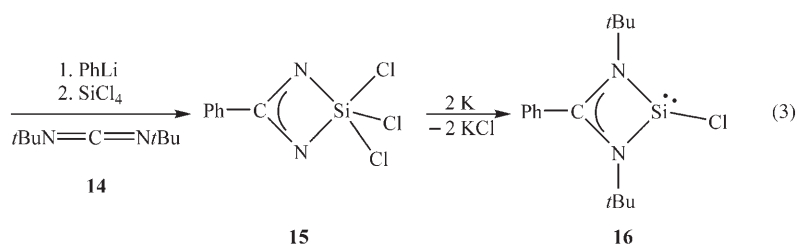


die beiden Silylgruppen und das Fluoratom umgeben. Nach Rechnungen an der Modellverbindung **9'** liegt das Silylenoid überwiegend als Ionenpaar mit einer nahezu ionischen Si-F-Bindung vor.

Damit im Einklang führt die Photolyse oder Thermolyse von **9** unter LiF-Eliminierung zum bekannten Disilen **10**.^[11] Darüber hinaus vermag **9** je nach Art des Reaktionspartners sowohl als Nucleophil wie auch als Elektrophil zu reagieren. So ergibt beispielsweise die



[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch
Institut für Reine und Angewandte Chemie
Universität Oldenburg
Postfach 25 03
26111 Oldenburg (Deutschland)
Fax: (+49) 441-798-3352
E-mail:
manfred.weidenbruch@uni-oldenburg.de



Einwirkung von Methanol das Silan **11**, während mit Methyllithium die Silyllithium-Verbindung **12** erhalten wird. Mit Lithium oder *tert*-Butyllithium resultiert das Radikal **13**, das kürzlich auch auf anderem Wege erhalten worden war.^[12]

Ebenfalls dreifach koordiniert ist das Chlorsilylen **16**, das von Roesky et al.^[13] auf folgendem Wege erhalten wurde: Umsetzung des Carbodiimids **14** mit Phenyllithium, gefolgt von der Reaktion mit SiCl₄, ergab das Silan **15**, dessen reduktive Chloreliminierung mit Kalium zu farblosen Kristallen von **16** in geringer Ausbeute führte [Gl. (3)].

Die Röntgenstrukturanalyse von **16** belegt, dass die Amidinat-Gruppe chelatartig an das Siliciumatom gebunden ist und zusammen mit dem Chloratom eine trigonal-pyramidale Umgebung des zweiwertigen Siliciumzentrums ergibt. Auffällig ist der spitze N-Si-N-Winkel von 68.35°, der nach Natural-Bond-Orbital(NBO)-Rechnungen aus der Überlappung zweier Orbitale der Stickstoffatome mit überwiegendem s-Charakter und einem reinen p-Orbital am Siliciumatom resultiert. Die Bindungssituation in **16** ist vergleichbar mit derjenigen des Moleküls [(SiMe₃)C(PMe₂)₂Si],^[14] in dem das Siliciumatom allerdings eine Koordinationszahl von vier hat.

Die Verbindung **16** ist das erste thermisch stabile Chlorsilylen. Zwar lässt sich durch die Hochtemperaturreaktion von Silicium mit Siliciumtetrachlorid gasförmiges Siliciumdichlorid erzeugen; dieses bildet jedoch beim Abkühlen ein Perchlorpolysilan (SiCl₂)_n.^[15,16] Erstaunlicherweise sind bisher weder die zu **9** noch die zu **16** analogen Kohlenstoffverbindungen beschrieben worden. Es ist zu erwarten, dass die reaktive Si-Cl-Bindung in **16** den Zugang zu weiteren thermisch stabilen Silicium(II)-Verbindungen öffnet.

- [1] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1341.
- [2] Neuere Übersichten: a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463; b) M. Weidenbruch in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**, Kap. 5, S. 391.
- [3] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2503.
- [4] T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 886.
- [5] S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, 421, 725.
- [6] a) N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1066; b) A. Sekiguchi, R.

Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, 305, 1755; c) N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1823; d) Highlight: M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 514.

- [7] a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691; b) B. Gerhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931; c) J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulászi, T. Veszprémi, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 541.
- [8] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9722.
- [9] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Science* **2004**, 305, 849.
- [10] G. Molev, D. Bravo-Zhivotovskii, M. Karni, B. Tumanskii, M. Botoshansky, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2784.
- [11] A. Sekiguchi, S. Inoue, M. Ichinoe, Y. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15160.
- [12] D. Bravo-Zhivotovskii, I. Ruderfer, S. Melamed, M. Botoshansky, B. Tumanskii, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 749; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 739.
- [13] C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3948.
- [14] H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 295.
- [15] M. Schmeisser, P. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 334, 50.
- [16] J. R. Koe, D. R. Powell, J. J. Buffy, S. Hayase, R. West, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1441.