

Zur kinetischen Stabilisierung von Silabenzol: Matrix-Isolierung und Charakterisierung von 2,4,6-Tris(trialkylsilyl)-substituiertem 1-*tert*-Butyl-1-silabenzol

Peter Jutzi^{*a}, Marion Meyer^a, Hans Peter Reisenauer^b und Günther Maier^b

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^a,
Universitätsstraße, 5800 Bielefeld

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^b,
Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen

Eingegangen am 27. Januar 1989

Key Words: 1-Silacyclohexadiene / 1-Silabenzene, derivatives / Silabenzene, kinetically stabilized / Silabenzene, ether adducts

1-*tert*-Butyl-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-silabenzol (**4**) und 1-*tert*-Butyl-2,6-bis(isopropylidimethylsilyl)-4-(trimethylsilyl)-1-silabenzol (**6**) entstehen durch Hochvakuumpyrolyse aus den entsprechenden Silacyclohexadien-Vorstufen **3** und **5** unter Abspaltung von Methyl(trimethylsilyl)ether und werden bei tiefen Temperaturen UV- und IR-spektroskopisch nachgewiesen. Sie sind bis etwa 90 K auch ohne Argon-Matrix stabil, zerfallen bei höheren Temperaturen jedoch unspezifisch. Bei der Pyrolyse von **3** und **5** in Abwesenheit von Argon als Matrixmaterial werden neben **4** und **6** vermutlich auch die Methyl(trimethylsilyl)ether-Addukte **7** und **8** gebildet, die sich ab etwa 110 K zersetzen. Das bei der Pyrolyse von **3** mit Tetrahydro-2-methylfuran als Matrixmaterial entstehende Produkt **9** wird ebenfalls als Basen-Addukt von **4** beschrieben. Der Einbau von Trialkylsilylgruppen in 2,4,6-Position und von einer *tert*-Butylgruppe in 1-Position reicht noch nicht aus, um das Silabenzolmolekül entscheidend kinetisch zu stabilisieren.

Durch Verwendung kinetisch stabilisierender Liganden ist es in den letzten Jahren gelungen, eine Vielzahl hochreaktiver Silicium-Element-Doppelbindungssysteme darzustellen und unter Normalbedingungen zu isolieren¹. Auf dem Gebiet der silaaromatischen Verbindungen sind ähnliche Erfolge aber noch nicht erzielt worden.

Im Gegensatz zu den Homologen des Pyridins (Phosphor-, Arsa- und Stibabenzol), die sich als stabile aromatische Spezies erwiesen haben², ist es bisher nicht gelungen, stabile siliciumhaltige Heteroaromaten zu isolieren. So sind Silabenzol (**1**) und Silatoluol (**2**) nur in einer Argon-Matrix beständig³, wenig substituierte Silabenzole wurden aufgrund von Folgeprodukten als Zwischenstufen postuliert⁴.

Nach Rechnungen⁵ ist die Ursache für das labile Verhalten von Silabenzolen nicht eine ungenügende thermodynamische Stabilität – die Resonanzenergien der meisten berechneten Silabenzolderivate betragen 70–80% der des Benzols –, sondern die hohe Reaktivität der polaren SiC-

On the Kinetic Stabilization of Silabenzene: Matrix Isolation and Characterization of 2,4,6-Tris(trialkylsilyl)-Substituted 1-*tert*-Butyl-1-silabenzene

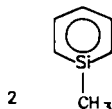
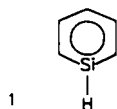
1-*tert*-Butyl-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-silabenzene (**4**) and 1-*tert*-butyl-2,6-bis(isopropylidimethylsilyl)-4-(trimethylsilyl)-1-silabenzene (**6**) arise from high-vacuum pyrolysis of the corresponding silacyclohexadiene precursors **3** and **5** with elimination of methyl trimethylsilyl ether and are proved at deep temperatures by UV and IR spectroscopy. They are stable up to 90 K even without an argon matrix, but they decompose unspecifically at higher temperatures. In the pyrolysis of **3** and **5** in the absence of argon as matrix material, beside **4** and **6**, presumably also the methyl trimethylsilyl ether adducts **7** and **8** are formed, which decompose at 110 K. The product **9**, arising from the pyrolysis of **3** with tetrahydro-2-methylfuran as matrix material, is also described as a base adduct of **4**. The incorporation of trialkylsilyl groups in 2,4,6-position and of a *tert*-butyl group in 1-position is not sufficient to kinetically stabilize the silabenzene molecule decisively.

Doppelbindung. Einführung sterisch anspruchsvoller Liganden am Si-Atom und in den benachbarten Kohlenstoffpositionen sollte durch Reaktivitätsminderung zur Stabilisierung entsprechender Silabenzolderivate führen. So beschrieb Märkl erst kürzlich die NMR-spektroskopische Charakterisierung (¹³C-, ²⁹Si-NMR) von 1,4-Di-*tert*-butyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silabenzol, das demnach in Lösung bis ca. –100°C stabil ist⁶.

Wir berichteten bereits über die Darstellung von in 1-, 2- und 6-Position hochsubstituierten Silacyclohexadien-Systemen⁷, mit denen uns geeignete Vorstufen für Versuche zur Erzeugung kinetisch stabilisierter Silabenzolderivate zur Verfügung standen. In der vorliegenden Arbeit stellen wir nun die Synthese sowie Untersuchungen zum photochemischen und thermischen Verhalten von 1-*tert*-Butyl-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-silabenzol (**4**) und 1-*tert*-Butyl-2,6-bis(isopropylidimethylsilyl)-4-(trimethylsilyl)-1-silabenzol (**6**) vor.

Darstellung, Charakterisierung und photochemisches Verhalten der Silabenzole **4** und **6**

Durch Abspaltung von Methyl(trimethylsilyl)ether aus 1-*tert*-Butyl-1-methoxy-2,4,4,6-tetrakis(trimethylsilyl)-1-sila-



2,5-cyclohexadien (3)^{7b}) und 1-*tert*-Butyl-1-methoxy-2,6-bis-(isopropyltrimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadien (5)^{7b}) in einer Hochvakuumkurzwegpyrolyse (600–700 °C) konnten die Silabenzole **4** und **6** dargestellt werden (Schema 1). Die Pyrolyseprodukte wurden IR- und UV-spektroskopisch untersucht.

Die UV-Spektren der Pyrolysate geben eindeutigen Hinweis auf das Entstehen der Silabenzolderivate **4** und **6**. Die Spektren der beiden Verbindungen stimmen nahezu überein, die Maxima sind nur wenig gegeneinander verschoben. Das UV-Spektrum von Silabenzol **4** weist drei Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 222, 287$ und 338 nm, das von Silabenzol **6** Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 227, 285$ und 341 nm auf. Die längstwellige Bande zeigt jeweils eine Schwingungsfeinstruktur mit vier Maxima im Fall von **4** bei $\lambda = 316$ (Sch), $328, 332$ und 338 nm und drei Maxima im Fall von **6** bei $\lambda = 320$ (Sch), 331 und 341 nm (s. Abb. 1).

Die UV-Spektren gleichen im Habitus dem des ungestörten Benzolsystems. Die Banden entsprechen der α -, β - und ρ -Bande des Benzols (π - π^* -Übergänge). Die gegenüber Ben-

Schema 1. Darstellung der Silabenzole **4** und **6**

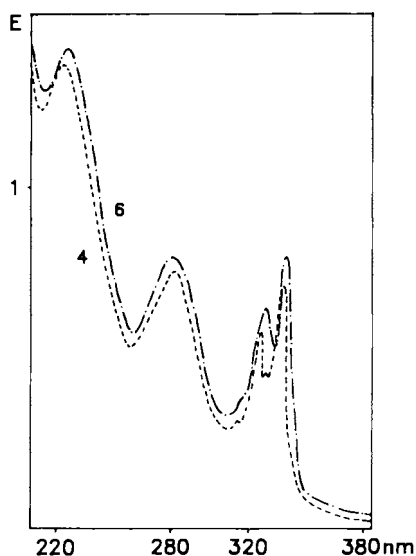
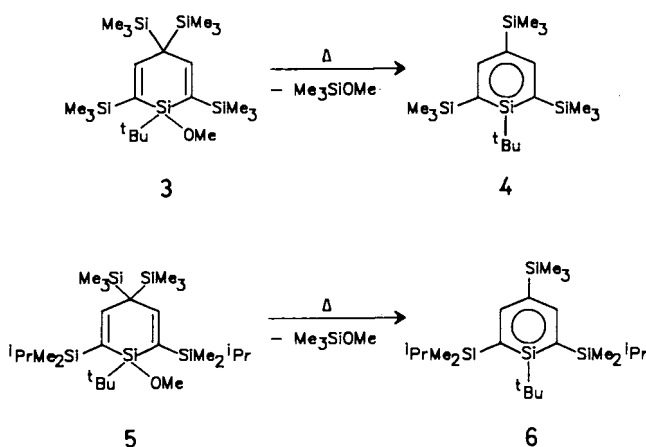


Abb. 1. UV-Spektren der Silabenzole **4** und **6** in Ar-Matrix bei 10 K

zol bathochrome Verschiebung fügt sich in die Reihe der bei anderen donorsubstituierten Heterobenzolen beobachteten Verschiebungen⁸) ein. Die Banden sind auch gegenüber denen des unsubstituierten Silabenzols **1** [$\lambda_{\text{max}} = 212, 272, 320$ nm (mit Schwingungsfeinstruktur)]^{3a}) bathochrom verschoben. Eine entsprechende Verschiebung findet man auch beim Vergleich der UV-Banden des unsubstituierten Benzols mit denen des 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzols⁹).

Die IR-Spektren der Matrix-isolierten Pyrolysate zeigen neben Banden des Methyl(trimethylsilyl)ethers und schwachen Banden, die auf die Bildung von Isobuten durch thermische Zersetzung der *tert*-Butylgruppe hinweisen, weitere Absorptionen, die den Silabenzolen **4** und **6** zugeordnet werden. Die Banden von **4** liegen bei $840, 982, 1006, 1213, 1312, 1350$ und 1523 cm^{-1} , von **6** bei $840, 1010, 1209, 1312, 1350, 1398$ und 1523 cm^{-1} .

Beide Silabenzole sind wie das unsubstituierte Silabenzol **1** photolabil. Beim Belichten der Matrix-isolierten Proben mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 290$ – 420 nm verschwinden die IR- und die UV-Banden. Abb. 2 zeigt UV-Spektren in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer am Beispiel von Silabenzol **6**. Man kann in Analogie zum unsubstituierten Silabenzol eine Isomerisierung zu den entsprechenden Dewar-Silabenzol-Derivaten annehmen, allerdings läßt sich kein Photogleichgewicht einstellen.

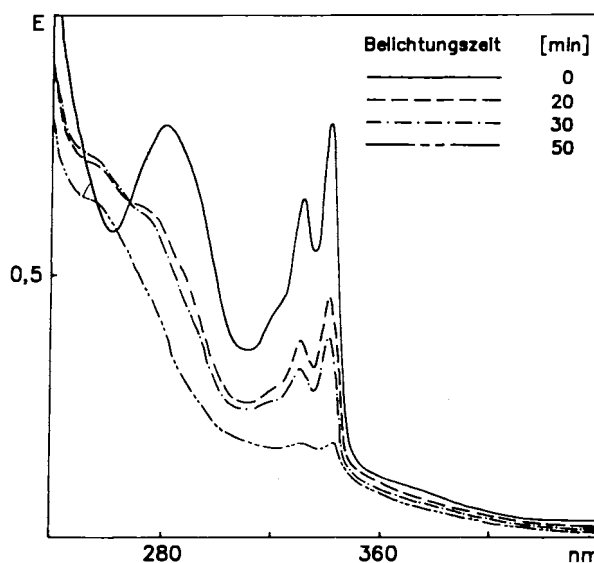


Abb. 2. UV-Spektren von **6** in Ar-Matrix nach Belichtung (290–420 nm)

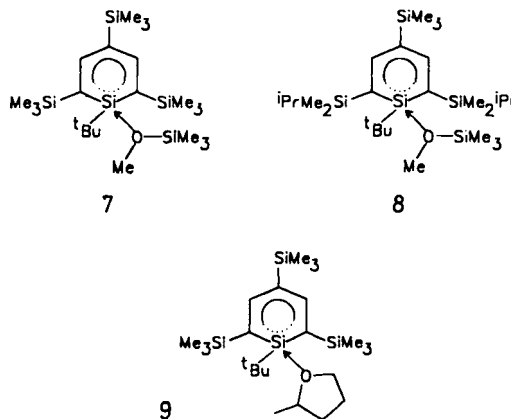
Thermostabilität der Silabenzole **4** und **6**

Selbst bei sehr tiefen Temperaturen war es bisher nicht gelungen, Silabenzol oder Derivate außerhalb der Matrix zu fassen. Beim Aufwärmen des Matrix-isolierten Silabenzols (**1**) ist dieses nach Abdampfen des Argons nicht mehr zu beobachten. Bei Kurzwegpyrolyse von entsprechenden Vorläufern ohne gleichzeitige Zugabe von Inertgas bei Kondensation der Pyrolyseprodukte auf ein 10 K kaltes spektroskopisches Fenster sind die für **1** charakteristischen Banden nicht zu registrieren^{3a}).

Die Pyrolyse der hochsubstituierten Silabenzolvorläufer 3 und 5 unter diesen Bedingungen, d. h. in Abwesenheit von Argon, war somit von besonderem Interesse. Die Pyrolyseprodukte wurden wiederum IR- und UV-spektroskopisch untersucht. In beiden Fällen können in den IR-Spektren bei 10 K neben den Banden des Methyl(trimethylsilyl)ethers und von Isobuten wieder die den Silabenzolen 4 und 6 zugeordneten Absorptionen registriert werden. In den UV-Spektren treten auch hier die für 4 und 6 typischen Banden auf, daneben erscheint allerdings in beiden Fällen schon bei 10 K eine weitere breite Bande bei $\lambda = 385$ bzw. 380 nm mit ca. einem Viertel der Intensität der langwelligen Silabenzolbande. Beim langsamen, schrittweisen Aufwärmen der Proben (Abb. 3 zeigt temperaturabhängige UV-Spektren am Beispiel der Pyrolyseprodukte von 5) nehmen die UV-Banden von 4 und 6 in ihrer Intensität ab, während die Intensität der langwelligen, breiten Bande zunimmt. Diese Tendenz bleibt bis zu einer Temperatur von 90 K erhalten. Ab 110 K sind die Silabenzolbanden völlig verschwunden, die Intensität der breiten Bande nimmt in beiden Fällen ebenfalls ab, ab 130 K ist auch diese jeweils nicht mehr zu registrieren.

In den IR-Spektren der Proben bei 130 K sind die Silabenzol-Absorptionen ebenfalls verschwunden.

Schema 2. Basen-Addukte von 4 und 6



niedrigen Temperaturen zur Stabilisierung entsprechender Silaethene führt. Die Donoraddition ist bei Temperaturerhöhung reversibel, wobei die Stabilität der Addukte von der Lewis-Basizität der Donoren bezüglich der Silaethene abhängig ist¹⁰⁾.

Unter diesem Gesichtspunkt wurde mit Silacyclohexadien 3 eine weitere Hochvakuumpyrolyse durchgeführt, wobei Tetrahydro-2-methylfuran (2-Methyl-THF) als Matrixmaterial verwendet wurde. Das UV-Spektrum der Probe weist neben Banden bei $\lambda = 220$ (Sch), 225 und 274 nm eine sehr breite und intensive Bande bei 380 nm mit einer Schulter bei 370 nm auf. Die für Silabenzol 4 typischen Banden sind nicht zu registrieren. Erwärmen der Probe bis 110 K führt zu keiner wesentlichen Intensitätsabnahme, bei weiterer Temperaturerhöhung auf 130 K verschwinden die Banden dagegen innerhalb weniger Minuten (siehe Abb. 4). Wir vermuten, daß die Banden einem Ether-Komplex 9 – entstanden durch Addition des 2-Methyl-THF an Silabenzol 4 – zuzuordnen sind.

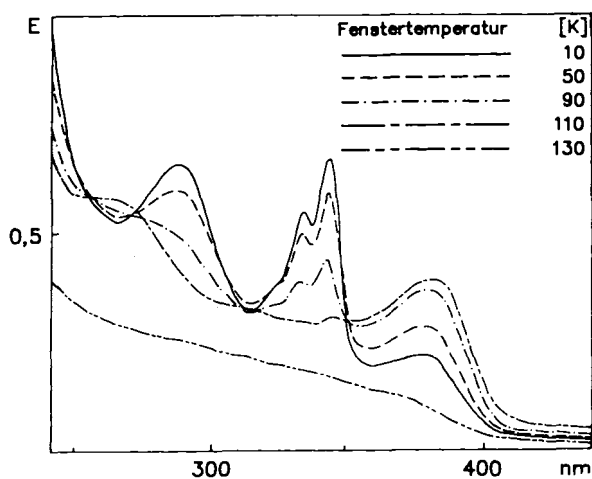


Abb. 3. UV-Spektren der kondensierten Pyrolyseprodukte von 5 (ohne Argon) während des Erwärmens

Das Auftreten der Bande bei $\lambda = 385$ bzw. 380 nm schon bei 10 K weist auf das Vorliegen einer weiteren Substanz neben dem Silabenzol 4 bzw. 6 hin. Da die Bande im Falle der Matrixisolation von 4 und 6 nicht beobachtet wird, muß die jeweils zugehörige Verbindung durch intermolekulare Reaktionen entstehen. Bei Temperaturerhöhung reagieren 4 und 6 zu diesen Spezies, die aber selbst nur reaktive Zwischenprodukte darstellen, da die zugehörigen Banden ab 130 K ebenfalls verschwinden. Der Gedanke, daß es sich bei diesen Verbindungen um die Addukte 7 und 8 (siehe Schema 2) des abgespaltenen Methyl(trimethylsilyl)ethers mit dem jeweiligen Silabenzol handelt, erscheint plausibel.

Aus der Silaethen-Chemie ist bekannt, daß Adduktbildung mit Donoren wie Ethern oder Aminen auch bei sehr

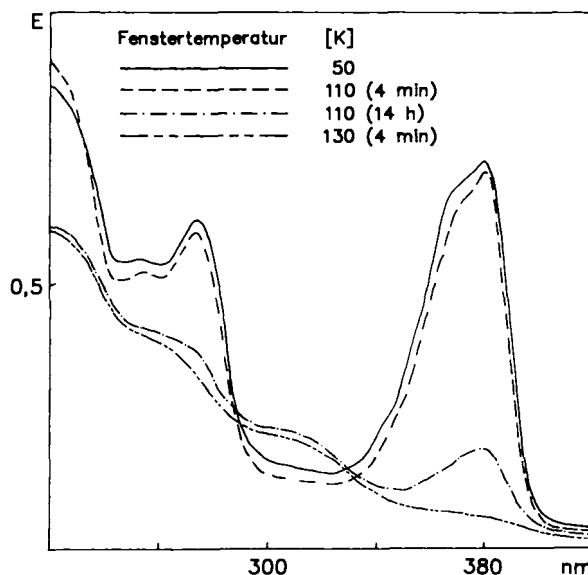


Abb. 4. UV-Spektren der Pyrolyseprodukte von 3 in einer 2-Methyl-THF-Matrix während des Erwärmens

Der Unterschied in den UV-Spektren von **4** und **9** ist allerdings — angesichts einer bloßen Komplexierung — sehr erstaunlich. Offensichtlich wird durch die Addukt-Bildung der Chromophor in **4** entscheidend verändert, wie in den Strukturformeln in Schema 2 angedeutet¹¹⁾.

Freies Silabenzol ist bei der Pyrolyse von **3** in 2-Methyl-THF nicht nachweisbar, da aufgrund des hohen Donor-Überschusses sofortige quantitative Adduktbildung erfolgt. Addukt **9** ist zwar bis 110 K relativ stabil, zerfällt dann aber rasch bei weiterer Temperaturerhöhung. Das Experiment unterstützt somit die Annahme, daß auch zwischen dem abgespaltenen Silylether und den Silabenzolen **4** und **6** eine Adduktbildung eintritt; die Addukte sind thermisch labil und zerfallen oberhalb von 110 K.

Es war nicht möglich, definierte Folgeprodukte der freien Silabenzole **4** und **6** oder der Addukte **7** und **8** nachzuweisen. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von Märkl überein, nach denen auch 1,4-Di-*tert*-butyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silabenzol bei Abwesenheit von Abfangreagentien keine eindeutigen Folgeprodukte bildet⁶⁾.

Fazit

Die Abspaltung von Methyl(trimethylsilyl)ether aus den Silacyclohexadienen **3** und **5** erweist sich als geeignete Methode zur Darstellung der hochsubstituierten Silabenzole **4** und **6**. Im Gegensatz zum unstabilierten Silabenzol (**1**) und Silatoluol (**2**) sind die Derivate **4** und **6** auch ohne Argonmatrix existent und sogar bis zu einer Temperatur von 90 K spektroskopisch beobachtbar. Der Ersatz der Trimethylsilyl-Gruppen in 2- und 6-Position in **4** durch die Isopropyl-dimethylsilylgruppen in **6** zeigt keinen Einfluß auf die thermische Stabilität der Silabenzole.

Die sperrigen Substituenten in 1-, 2- und 6-Position führen somit zu einem beachtlichen Stabilitätswachstum gegenüber der Stammverbindung **1**. Wie beim von Märkl⁶⁾ synthetisierten Derivat ist die kinetische Stabilisierung aber auch hier nicht ausreichend, um eine Isolierung unter Normalbedingungen zu ermöglichen.

Wir danken der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Stipendium (M.M.) und den *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Bruker IFS 85. — UV-Spektren: Beckman Acta MVII. — Bestrahlungsquellen: Hg-Höchstdrucklampe Osram HBO 200 mit Gehäuse und Monochromator der Firma Bausch und Lomb; Filter CS 7-54 der Firma Corning, Filter WG 295 der Firma Schott, Kombination der Filter: 290 nm < λ < 420 nm. Hg-Niederdrucklampe: UV-Strahler Suprasil und Transformator der Firma Gränzel. — Kryostat zur Matrixisolierung: Displex Closed Cycle Refrigerator, System CSA 202 der Firma Air Products. — Pyrolyseofen: In einem wassergekühlten Vakuummantel, der direkt an den Kryostaten angeflanscht werden kann, befindet sich ein Pyrolyserohr aus Quarz (Länge 8 cm, innerer Durchmesser 0.8 cm, Länge der Heizzone 5 cm), das mit einer Heizspirale umgeben ist. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement an der Innenwand des Quarzrohres.

Kurzwegpyrolyse von 3 bzw. 5 mit anschließender Matrixisolierung von 4 bzw. 6 und Bestrahlungsversuche: Die Verbindung **3**⁷⁾ bzw. **5**⁷⁾

wird in einem mit dem Pyrolyserohr verbundenen Vorratskolben auf ca. 70°C erwärmt und langsam bei 10⁻⁴ Torr durch das 650°C heiße Pyrolyserohr geschickt. Gleichzeitig wird durch einen gesonderten Einlaß im Kryostaten über ein verstellbares Nadelventil ein großer Überschuß an Argon auf das 10 K kalte spektroskopische Fenster (BaF₂) kondensiert. Nach 90min. Kondensieren erfolgt die Registrierung der UV- und IR-Spektren. Anschließend wird die Probe mit Licht der Wellenlängen 290–420 nm bestrahlt. Nach 20 min und nach 50 min werden jeweils erneut UV- und IR-Spektren aufgenommen. Danach wird die Probe mit Licht der Wellenlänge 254 nm belichtet; nach 10 min und 20 min wird jeweils ein UV-Spektrum gemessen.

Kurzwegpyrolyse von 3 bzw. 5 ohne Zugabe von Matrixmaterial: Anordnung wie oben, Substanztemperatur 70°C, Temperatur des Rohres 700°C, Pyrolysedauer 2 h. Die Pyrolyseprodukte werden ohne gleichzeitige Zugabe von Argon auf das 10 K kalte Fenster aufkondensiert und UV- und IR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wird die Fenstertemperatur schrittweise erhöht (50, 70, 90, 110 und 130 K) und nach jeder Temperaturerhöhung ein UV-Spektrum aufgenommen. Bei 130 K wird auch ein IR-Spektrum gemessen.

Kurzwegpyrolyse von 3 mit 2-Methyl-THF als Matrixmaterial: Anordnung wie oben, Substanztemperatur 60°C, Temperatur des Pyrolyseofens 700°C, Pyrolysedauer 40 min. Gleichzeitig mit den Pyrolyseprodukten von **3** wird durch einen gesonderten Einlaß im Kryostaten über ein verstellbares Nadelventil ein Überschuß an 2-Methyl-THF auf das 50 K kalte Fenster kondensiert und die Probe UV-spektroskopisch untersucht. Anschließend wird das Fenster auf 110 K erwärmt und über einen längeren Zeitraum bei der Temperatur gehalten. In zeitlichen Abständen (4, 15, 60 min, 3 und 4 h) werden UV-Spektren aufgenommen. Nach weiterer Erhöhung der Fenstertemperatur auf 130 K wird erneut ein UV-Spektrum aufgenommen.

CAS-Registry-Nummern

3: 114394-84-2 / **4:** 119788-38-4 / **5:** 114394-91-1 / **6:** 119793-92-9 / **7:** 119793-93-0 / **8:** 119793-94-1 / **9:** 119793-95-2

¹⁾ ^{1a)} G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **85** (1985) 419. — ^{1b)} G. Müller, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **34** (1986) 778.

²⁾ A. J. Ashe, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 153.

³⁾ ^{3a)} G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, R. O. W. Baumgärtner, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2337. — ^{3b)} C. L. Kreil, O. L. Chapman, G. T. Burns, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 841.

⁴⁾ ^{4a)} T. J. Barton, D. S. Banasiak, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5199. — ^{4b)} T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5246. — ^{4c)} T. J. Barton, M. Vuper, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6788. — ^{4d)} G. Märkl, P. Hofmeister, *Angew. Chem.* **91** (1979) 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 789.

⁵⁾ ^{5a)} H. B. Schlegel, B. Colemann, J. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6499. — ^{5b)} J. Chandrasekhar, P. v. Ragué Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **298** (1985) 51. — ^{5c)} K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *Organometallics* **7** (1988) 144.

⁶⁾ G. Märkl, W. Schlosser, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 963.

⁷⁾ ^{7a)} P. Jutzi, C. Otto, T. Wippermann, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1885. — ^{7b)} P. Jutzi, M. Meyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1393.

⁸⁾ C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe, D. T. Clark, U. T. Copley, D. Kilcast, I. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 928.

⁹⁾ I. Dale, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2821.

¹⁰⁾ ^{10a)} N. Wiberg, G. Wagner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1005. — ^{10b)} N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 9.

¹¹⁾ Der postulierte Übergang **4**→**9** kann mit einer ausgeprägten Änderung der Geometrie am Silicium-Atom verbunden sein.