

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 36<sup>1)</sup>

## Ein bicyclisches Disilan aus der Umsetzung von 1,2-Dichlortetramesityldisilan mit Lithium-*tert*-butylamid

Manfred Weidenbruch<sup>\*a</sup>, Youlin Pan<sup>a</sup>, Karl Peters<sup>b</sup> und Hans Georg von Schnering<sup>b</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg<sup>a</sup>,  
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>,  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

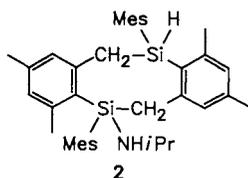
Eingegangen am 19. April 1989

**Key Words:** Indeno[2,1-*a*]indene derivative, 4b,9b-disila- / Rotation hindrance

### Silicon Compounds with Strong Intramolecular Steric Interactions, 36<sup>1)</sup>. — A Bicyclic Disilane from the Reaction of 1,2-Dichlorotetramesityldisilane with Lithium *tert*-Butylamide

Treatment of 1,2-dichlorotetramesityldisilane (**1**) with lithium *tert*-butylamide gives the 4b,9b-disilaindeno[2,1-*a*]indene derivative **3** whose NMR spectra in solution show a hindered rotation about the Si–C(mesityl) bonds even at high temperatures. The X-ray structure analysis of **3** reveals a strong folding of the two halves of the bicyclic molecule and a considerably short Si–Si bond length of 230.7 pm.

Darstellung<sup>2–4)</sup> und Reaktionsverhalten<sup>5)</sup> von 1,2-Bis(organylamino)tetramethyldisilanen sind seit Jahren bekannt. Kürzlich konnten wir zeigen, daß die Umsetzungen von Tetra-*tert*-butyl-1,2-dioddisilan und von 1,2-Dichlortetramesityldisilan (**1**) mit Amiden oder unverzweigten Organylamiden ebenfalls die entsprechenden 1,2-Diaminodisilane<sup>1)</sup> liefern. Dagegen ergibt die Einwirkung von Lithiumisopropylamid auf **1** nicht das Disubstitutionsprodukt, sondern überraschend das Tetrahydrodisilicin-Derivat **2**<sup>1)</sup>.

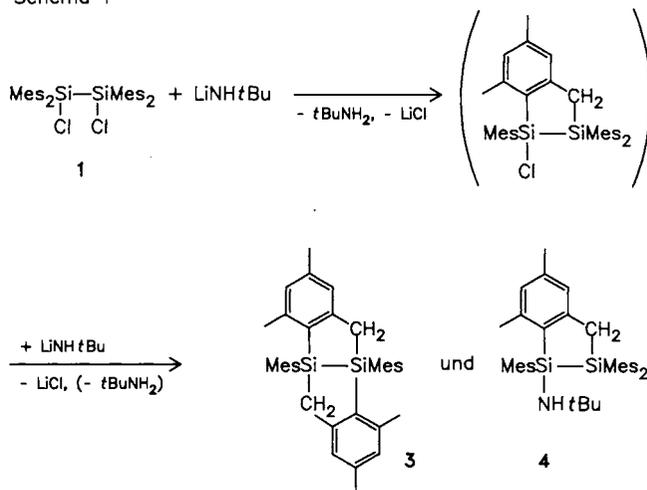


Um gegebenenfalls Produkte abfangen zu können, die bei der Bildung von **2** durchlaufen werden, haben wir **1** mit dem sterisch anspruchsvollen Lithium-*tert*-butylamid umgesetzt und isolierten aus dem Reaktionsgemisch zwei Verbindungen. Hauptprodukt ist das 4b,9b-Disilaindeno[2,1-*a*]indene-Derivat **3**. Durch präparative HPLC läßt sich zusätzlich die monocyclische Verbindung **4** gewinnen (Schema 1).

Aus Aceton kristallisiert **3** mit zwei Molekülen des Solvens in sehr gut ausgebildeten, gestumpft monoklin holoedrischen Prismen, deren Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) einige Besonderheiten aufzeigt. Neben der starken Faltung des Moleküls, die sich in dem Winkel zwischen den Flächennormalen der beiden Fünfringe von 75.9° widerspiegelt, fällt besonders die Verkürzung der Si–Si-Bindungslänge gegenüber dem Normalabstand (ca. 235 pm) auf, da in Ringen dieser Art sonst eher eine deutliche Si–Si-Bindungsdehnung beobachtet wird<sup>6)</sup>.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **3** in [D<sub>6</sub>] Benzol weisen auf erhebliche Hinderungen der Rotation um die Si–C(Mesityl)-Bindungen hin. Entsprechend der C<sub>2</sub>-Molekülsymmetrie im festen Zustand treten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 283 K fünf Singulets für die Methylprotonen und vier für die aromatischen Protonen auf. Bei etwa 313 K koaleszieren ( $\Delta G^\ddagger \approx 62 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) die Signale der Mesityl-*ortho*-methylprotonen ( $\delta = 2.21$  und 2.68) ebenso wie die der Mesityl-*meta*-CH-Kerne ( $\delta = 6.47$  und 6.83) und ergeben ab 353 K fast scharfe Mittelwertsignale. Analoge Rotationshinderungen treten auch beim 1,1,2,2-Tetramesityldisilan<sup>7)</sup> auf, allerdings bei deutlich niedrigerer Temperatur. Dieser Unterschied im Temperaturverhalten ist wohl darauf zurückzuführen, daß im Gegensatz zum offenkettigen Disilan bei **3** korrelierte Bewegungsabläufe nur noch begrenzt möglich sind. Die CH<sub>2</sub>-Gruppen der Ringsysteme von **3** und **4** zeigen den typischen Habitus von AB-Spinsystemen mit einer Kopplungskonstante um 17 Hz.

Schema 1



Die Bildung der Ringe **3** und **4** (Schema 1) wird vermutlich durch einen Angriff des sperrigen Amids auf eines der aciden *ortho*-Methylwasserstoffatome<sup>8)</sup> unter Eliminierung von *tert*-Butylamin und von Lithiumchlorid eingeleitet. Bei der weiteren Einwirkung des Amids konkurrieren zwei Reaktionswege miteinander. Während die Wiederholung des angeführten Vorgangs den Bicyclus **3** ergibt, liefert der nucleophile Chlorid/Amid-Austausch den Ring **4**.

Die naheliegende Vermutung, der Achtring **2** könne durch Baseninduzierte Spaltung der Si–Si-Bindung in **3** entstehen, ließ sich experimentell bisher nicht bestätigen. So kann **3** aus den versuchten

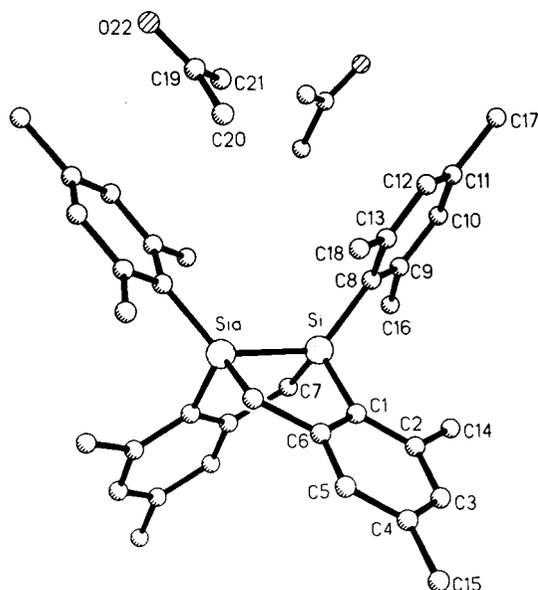


Abb. 1. Struktur von  $3 \times 2$  Aceton im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): Si–Si(a) 230.7(2), Si–C(1) 188.3(4), Si–C(7) 187.5(5), Si–C(8) 188.8(4), C(1)–C(6) 140.0(5); C(1)–Si–C(7), 109.1(2), Si(a)–Si–C(8) 127.0(1), C(1)–Si–Si(a) 91.5(1), C(7)–Si–Si(a) 94.8(1), C(1)–Si–C(8) 113.1(2), C(7)–Si–C(8) 117.4(2)

Umsetzungen mit Lithiumisopropylamid oder mit Isopropylamin unverändert zurückgewonnen werden. Allerdings machen das hier gefundene Ergebnis und frühere Beobachtungen<sup>1)</sup> deutlich, wie abhängig das Reaktionsverhalten von **1** vom Verzweigungsgrad der Organylgruppe in dem jeweiligen Amid ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin Professor Robert West, Madison, WI, U.S.A., für wertvolle Hinweise.

## Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Bruker AM 300. Massenspektren: Varian-MAT-212. — Elementaranalyse: Analytische Laboratorien, Engelskirchen.

4*b*,5,9*b*,10-Tetrahydro-4*b*,9*b*-dimesityl-2,4,7,9-tetramethyl-4*b*,9*b*-disilaindeno[2,1-*a*]inden (**3**) und 1-(*tert*-Butylamino)-2,3-dihydro-1,2,2-trimesityl-5,7-dimethyl-1,2-disila-1*H*-inden (**4**): Zu einer Suspension von Lithium-*tert*-butylamid, erhalten aus 60 mmol *tert*-Butylamin und 30 mmol *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, wurden 3.02 g (5.0 mmol) **1**<sup>9)</sup> in 30 ml Tetrahydrofuran getropft, und das Gemisch wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Hierbei war ein Farbwechsel der Suspension von Weiß über Gelb nach Rot zu beobachten. Die Lösungsmittel wurden gegen Petrolether (Siedebereich 40–60°C) ausgetauscht, die Salze abfiltriert, und der Petrolether wurde abdestilliert. Chromatographie des Rückstands an einer Kieselgel-60-Säule mit Ether als Laufmittel ergab 0.68 g (26%) farblose Kristalle von **3**, Schmp. 205–207°C. — <sup>1</sup>H-NMR (283 K): δ = 2.02 (s, 6H), 2.06 (s, 6H), 2.21 (s, 6H), 2.46 (s, 6H), 2.69 (s, 6H), 3.22 (d, 2H), 3.37 [d, 2H, *J* = 17 Hz (CH<sub>2</sub>-Protonen)], 6.47 (s, 2H), 6.66 (s, 2H), 6.83 (s, 2H), 6.90 (s, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 20.96, 21.20,

23.40, 23.77 (breit), 25.20 (breit), 29.27, 128.46, 129.07, 129.15, 129.47, 134.69, 139.16, 144.06, 144.53 (breit), 145.48 (breit), 149.67. — MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 531 [MH<sup>+</sup>] (100).

C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>Si<sub>2</sub> (530.9) Ber. C 81.45 H 7.97  
Gef. C 81.31 H 8.03

Auftrennung eines Teils der verbleibenden Lösung durch präparative HPLC, Säule Polygosil 60–5 NO<sub>2</sub>, Laufmittel *n*-Hexan, ergab **4**, Schmp. 124–126°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.06 (s, 9H), 1.71 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.32 (s, 6H), 2.40 (s, 3H), 2.78 (s, 6H), 2.84 (s, 3H), 3.05 (d, 1H), 3.44 [d, 1H, *J* = 16.9 Hz (CH<sub>2</sub>-Protonen)], 6.42 (s, 1H), 6.49 (s, 2H), 6.76 (s, 1H), 6.78 (s, 2H), 6.81 (s, 1H), 6.96 (s, 1H). — MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 604 [MH<sup>+</sup>] (50) 484 [M<sup>+</sup> – C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] (100). — IR: ν(NH) = 3400 cm<sup>-1</sup> (w).

C<sub>40</sub>H<sub>53</sub>NSi<sub>2</sub> Ber. 603.3717 Gef. 603.3749 (MS)

Röntgenstrukturanalyse von  $3 \times 2$  Aceton: Kristallisation von **3** aus wenig Aceton, und Abkühlen auf –15°C ergab große Kristalle von  $3 \times 2$  Aceton C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, molare Masse 647.07 g mol<sup>-1</sup>, *a* = 2026.7(6), *b* = 1042.7(3), *c* = 1865.4(6) pm, β = 107.70(2)°; *V* = 3755(2) pm<sup>3</sup>; *Z* = 4, *D*<sub>ber.</sub> = 1.144 g cm<sup>-3</sup>. Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe C2/c. Huber-Diffraktometer, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator, Kristallgröße 0.55 × 1.1 × 0.4 mm, ω-Scan, 2θ<sub>max</sub> = 60°, *h* = –27 bis 27, *k* = 0 bis 14, *l* = 0 bis 26. Unabhängige Reflexe: 3871, davon beobachtet [*F* > 3σ(*F*)] : 3166, linearer Absorptionskoeffizient: 0.12 mm<sup>-1</sup>.

Tab. 1. Ortsparameter [ $\times 10^4$ ] und isotrope Temperaturkoeffizienten [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>] (Standardabweichungen) von **3**

|       | x       | y        | z       | U(eq)  |
|-------|---------|----------|---------|--------|
| Si    | 4449(1) | 2206(1)  | 2078(1) | 36(1)  |
| C(1)  | 4151(2) | 3450(4)  | 2642(2) | 35(1)  |
| C(2)  | 3524(2) | 4131(4)  | 2396(2) | 40(2)  |
| C(3)  | 3365(2) | 5028(4)  | 2853(2) | 47(2)  |
| C(4)  | 3797(2) | 5304(4)  | 3563(3) | 46(2)  |
| C(5)  | 4417(2) | 4645(4)  | 3805(2) | 43(2)  |
| C(6)  | 4595(2) | 3745(4)  | 3359(2) | 38(1)  |
| C(7)  | 4709(2) | 3023(4)  | 1309(2) | 46(2)  |
| C(8)  | 3841(2) | 795(4)   | 1805(2) | 37(1)  |
| C(9)  | 3430(2) | 502(4)   | 1065(2) | 44(2)  |
| C(10) | 2987(2) | -539(4)  | 931(3)  | 50(2)  |
| C(11) | 2923(2) | -1306(4) | 1501(3) | 50(2)  |
| C(12) | 3315(2) | -1035(4) | 2213(3) | 50(2)  |
| C(13) | 3769(2) | 9(4)     | 2383(2) | 41(1)  |
| C(14) | 3023(2) | 3898(4)  | 1621(3) | 56(2)  |
| C(15) | 3613(2) | 6272(4)  | 4060(3) | 64(2)  |
| C(16) | 3443(3) | 1280(5)  | 390(3)  | 69(2)  |
| C(17) | 2426(3) | -2427(4) | 1320(3) | 74(2)  |
| C(18) | 4167(2) | 234(5)   | 3200(2) | 60(2)  |
| C(19) | 5845(3) | -3106(7) | 4240(4) | 81(3)  |
| C(20) | 5610(3) | -2155(6) | 4698(4) | 101(3) |
| C(21) | 5539(3) | -3038(6) | 3426(3) | 101(3) |
| O(22) | 6273(3) | -3903(5) | 4531(3) | 117(2) |

Lösungsmethode (SHELXTL-PLUS): Direktes Verfahren, Verfeinerung nach „Full Matrix Least Square“. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop verfeinert. Parameter/*F*<sub>o</sub>-Verhältnis: 0.07; *R* = 0.084, *R*<sub>w</sub> = 0.082. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53795, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## CAS-Registry-Nummern

1: 84537-17-7 / 3: 120905-07-9 / 3 · 2 Aceton: 120905-08-0 / 4:  
120883-48-9 / LiNHtBu: 37828-54-9

- <sup>1)</sup> 35. Mitteilung: M. Weidenbruch, Y. Pan, K. Peters und H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **122** (1989) 885.
- <sup>2)</sup> U. Wannagat, M. Schlingmann, H. Autzen, *Chem.-Ztg.* **98** (1974) 111.
- <sup>3)</sup> O. J. Scherer, W. Glässel, R. Thalacker, *J. Organomet. Chem.* **70** (1974) 61.
- <sup>4)</sup> U. Wannagat, H. Autzen, M. Schlingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419** (1976) 41.

- <sup>5)</sup> Übersichten: U. Wannagat, M. Schlingmann, H. Autzen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 621; U. Klingebiel in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles* (I. Haiduc, D. B. Sowerby, Hrsg.), Bd. 1, S. 221, Academic Press, London 1987.
- <sup>6)</sup> Übersicht: W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (S. Patat, Z. Rappoport, Hrsg.), S. 227, John Wiley & Sons, Chichester 1989.
- <sup>7)</sup> S. G. Baxter, K. Mislow, J. F. Blount, *Tetrahedron* **36** (1980) 605.
- <sup>8)</sup> E. W. Turnblow, R. J. Boettcher, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1766.
- <sup>9)</sup> M. Weidenbruch, K. Kramer, A. Schäfer, J. K. Blum, *Chem. Ber.* **118** (1985) 107.

[117/89]