

Silicium-Verbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 39¹⁾

Ein spirocyclisches Silan aus einem 2,2-Dimesityldisilan

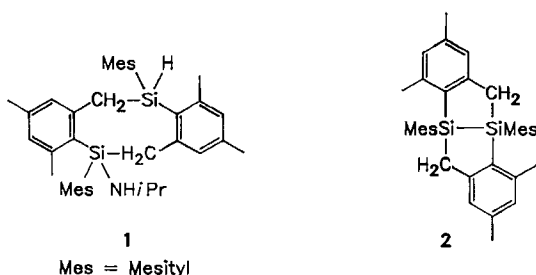
Manfred Weidenbruch^{* a}, Youlin Pan^a, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^bFachbereich Chemie der Universität Oldenburg^a,
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 OldenburgMax-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 23. November 1989

Key Words: Disilanes / Spiro[1,2-disilaindan-1,1'(2'H)-[1]silacyclobutene] derivative**Silicon Compounds with Strong Intramolecular Steric Interactions, 39¹⁾. – A Spirocyclic Silane from a 2,2-Dimesityldisilane**Treatment of 1,1-Di-*tert*-butyl-1,2-dichloro-2,2-dimesityldisilane (3) with lithium *tert*-butylamide gives the spirocyclic silane 5 by a twofold intramolecular ring formation reaction. The

X-ray structure analysis of 5 reveals strong deviations from the idealized tetrahedral geometry at the spirocyclic silicon atom.

1,2-Dihalogenetraorganylidisilane ergeben mit den unverzweigten Lithiumamiden LiNHR (R = H, Me, Et) meist glatt die entsprechenden 1,2-Diaminodisilane^{2–5)}. Eine Sonderstellung nimmt 1,2-Dichlortetramesityldisilan ein, das zwar mit Lithiumamid noch einen zweifachen Chlorid/Amid-Austausch eingeht⁵⁾, mit Lithiumisopropylamid hingegen das Tetrahydrodisilocin-Derivat 1⁵⁾ und mit Lithium-*tert*-butylamid das bicyclische System 2⁶⁾ liefert.



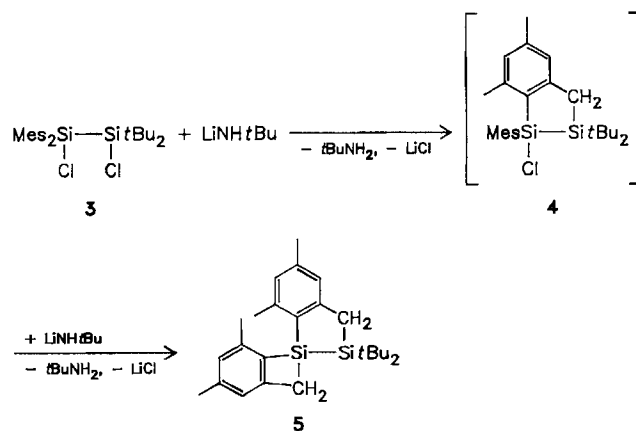
Die Bildung von 2 legt die Vermutung nahe, daß die Reaktion durch den Angriff des verzweigten Amids auf eines der aciden *ortho*-Methyl-Wasserstoff-Atome⁷⁾ unter *tert*-Butylamin-Eliminierung eingeleitet wird, an den sich die Lithiumchlorid-Abscheidung und der erste intramolekulare Ringschluß anschließen. Die Wiederholung dieses Vorgangs sollte zum Bicyclus 2 führen. Obgleich experimentell bisher nicht nachweisbar, sollte die weitere Einwirkung des Amids auf 2 unter Si–Si-Bindungsspaltung den Achtring 1 ergeben.

Um den vorgeschlagenen Mechanismus⁶⁾ zu sichern, haben wir 1,1-Di-*tert*-butyl-1,2-dichloro-2,2-dimesityldisilan⁸⁾ (3) mit Lithium-*tert*-butylamid umgesetzt, das bei einem analogen Reaktionsablauf nach Schema 1 zunächst den Fünfring 4 und schließlich den Spirocyclus 5 liefern sollte.

Isoliert werden farblose Kristalle, deren analytische und spektroskopische Daten mit dem Konstitutionsvorschlag 5 vereinbar sind. Gesichert wird er durch die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1),

die einige Besonderheiten aufzeigt. Beide Enantiomere von 5 treten paarweise in der Elementarzelle auf. Während die Si–C-Bindungslängen nicht wesentlich vom Normalabstand abweichen, ist die Si–Si-Bindungslänge deutlich gegenüber der im Disilan 3 ($\bar{d} = 240$ pm) verkürzt. Innerhalb der zentralen Ringe treten erwartungsgemäß die kleinsten Bindungswinkel an den beiden Silicium-Atomen auf. Zusammen mit der Einbindung in den Vier- bzw. Fünfring führt dieses am spirocyclischen Silicium-Atom zu einer drastischen Aufweitung der exocyclischen Winkel und zu erheblichen Abweichungen von der idealen Tetraedersymmetrie.

Schema 1



Die Bildung von 5 aus 3 und die Isolierung der Ringsysteme 1 und 2 lassen den vorgeschlagenen Reaktionsweg als sehr plausibel erscheinen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

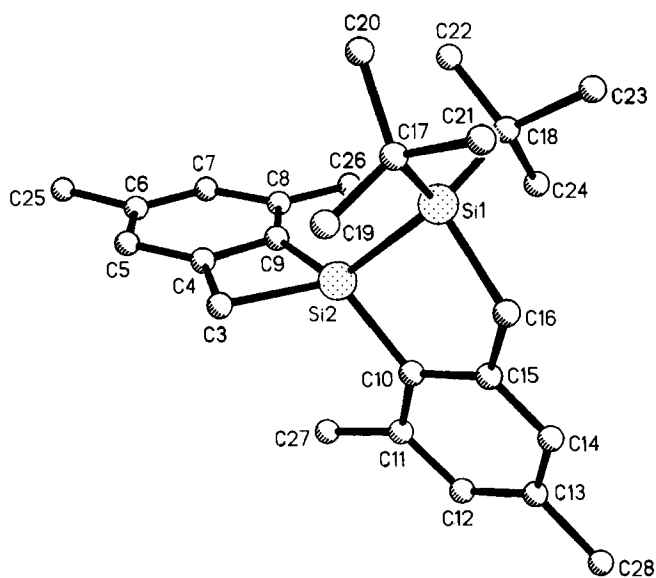


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): Si(1)–Si(2) 235.2(2), Si(1)–C(16) 189.8(4), Si(1)–C(17) 189.5(6), Si(1)–C(18) 188.9(5), Si(2)–C(3) 193.4(5), Si(2)–C(9) 187.9(5), Si(2)–C(10) 188.6(4); C(3)–Si(2)–C(9) 75.9(2), C(4)–C(3)–Si(2) 86.0(3), C(3)–C(4)–C(9) 107.4(4), C(4)–C(9)–Si(2) 90.7(3), Si(1)–Si(2)–C(10) 92.9(2), Si(1)–Si(2)–C(9) 127.7(1), Si(1)–Si(2)–C(3) 123.8(2), C(3)–Si(2)–C(10) 118.7(2), C(9)–Si(2)–C(10) 121.0(2)

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR (CDCl₃): Bruker AM 300. – MS: Varian-MAT 212. – Elementaranalyse: Analytische Laboratorien, D-5250 Engelskirchen.

2,2-Di-*tert*-butyl-4',5,6',7-tetramethylspiro[1,2-disilaindan-1,1'-(2'H)-[1]silabenzocyclobuten] (**5**): Zu einer Suspension von Lithium-*tert*-butylamid, erhalten aus 5.25 ml (50.0 mmol) *tert*-Butylamin und 15.6 ml (25.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan, wurden 1.68 g (3.50 mmol) **3**⁸ in 45 ml THF getropft, und das Gemisch wurde 30 h zum Rückfluß erhitzt. 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 Petrolether als Flißmittel und nachfolgende Kristallisation aus Aceton ergaben 0.58 g (41%) farblose Kristalle von **5**, Schmp. 133°C. – ¹H-NMR: δ = 1.12 (s, 9H), 1.14 (s, 9H), 2.10 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.43 (s, 2H), 2.58 (s, 2H), 6.74 (s, 1H), 6.79 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 7.01 (s, 1H). – ¹³C-NMR: δ = 19.35, 20.01, 20.15, 20.60, 21.28, 21.80, 21.89, 29.62, 29.88, 124.47, 127.48, 128.60, 128.79, 134.80, 140.19, 140.67, 140.90, 140.94, 145.60, 151.62, 152.24. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 406 (75) [M⁺], 349 (100) [M⁺ – C₄H₉].

C₂₆H₃₈Si₂ (406.8) Ber. C 76.77 H 9.42 Gef. C 76.67 H 9.29

Röntgenstrukturanalyse von **5**: C₂₆H₃₈Si₂; *M_r* = 406.76; *a* = 1530.5(3), *b* = 1670.9(5), *c* = 1046.0(3) pm; β = 108.89(2)°; *V* = 2531(1) · 10⁶ pm³; *Z* = 4; *D_{ber.}* = 1.076 g · cm⁻³; μ = 0.14 mm⁻¹; monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*. Diffraktometer: Nicolet R3m/V; Mo-*K_α*-Strahlung, Graphit-Monochromator, Kristallgröße 0.55 × 0.70 × 0.25 mm, Wyckoff-Scan, 2θ_{max} = 55° in *h k ± l*. Unabhängige Reflexe: 5854, davon 3190 beobachtet [*F* > 3σ(*F*)].

Tab. 1. Ortsparameter (× 10⁴) und isotrope Temperaturkoeffizienten (× 10⁻¹) [pm²] (Standardabweichungen) von **5**

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	3675(1)	8325(1)	1607(1)	60(1)
Si(2)	4838(1)	7666(1)	995(1)	60(1)
C(3)	5019(3)	6519(3)	1097(5)	75(2)
C(4)	4933(3)	6564(3)	-369(5)	65(2)
C(5)	4958(3)	5971(3)	-1286(6)	76(3)
C(6)	4884(3)	6193(4)	-2589(6)	76(3)
C(7)	4800(3)	6989(4)	-2937(5)	73(2)
C(8)	4763(3)	7598(3)	-2039(6)	67(2)
C(9)	4824(3)	7377(3)	-747(5)	59(2)
C(10)	5778(3)	8327(3)	2106(4)	57(2)
C(11)	6690(3)	8379(3)	2080(5)	64(2)
C(12)	7303(3)	8917(3)	2922(5)	73(2)
C(13)	7044(3)	9427(3)	3783(5)	69(2)
C(14)	6152(3)	9373(3)	3825(5)	71(2)
C(15)	5522(3)	8825(3)	3018(5)	60(2)
C(16)	4566(3)	8759(3)	3165(5)	76(2)
C(17)	2838(4)	7679(3)	2148(6)	79(3)
C(18)	3152(3)	9170(3)	403(5)	73(2)
C(19)	3311(5)	6947(4)	2883(7)	146(5)
C(20)	2020(4)	7403(4)	966(7)	149(4)
C(21)	2454(4)	8131(3)	3117(6)	109(3)
C(22)	2582(4)	8856(4)	-1012(6)	118(3)
C(23)	2541(4)	9728(3)	889(7)	126(4)
C(24)	3950(3)	9676(3)	229(6)	93(3)
C(25)	4922(4)	5573(3)	-3622(6)	114(3)
C(26)	4711(4)	8459(3)	-2483(5)	101(3)
C(27)	7025(3)	7863(3)	1154(5)	88(3)
C(28)	7714(3)	10020(3)	4653(6)	105(3)

Lösungsmethode (SHELXTL-PLUS): Direktes Verfahren, Verfeinerung nach „Full-Matrix Least-Squares“. Die Positionen der Wasserstoff-Atome wurden berechnet und isotrop verfeinert. Parameter/*F_o*-Verhältnis: 0.08; *R* = 0.086, *R_w* = 0.073. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54257, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

3: 100420-55-1 / 5: 124686-49-3

¹ 38. Mitteilung: M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **102** (1990) 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 90.

² U. Wannagat, M. Schlingmann, H. Autzen, *Chem.-Ztg.* **98** (1974) 111.

³ O. J. Scherer, W. Glässel, R. Thalacker, *J. Organomet. Chem.* **70** (1974) 61.

⁴ U. Wannagat, H. Autzen, M. Schlingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419** (1976) 41.

⁵ M. Weidenbruch, Y. Pan, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **122** (1989) 885.

⁶ M. Weidenbruch, Y. Pan, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1483.

⁷ E. W. Turnblow, R. J. Boettcher, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1766.

⁸ M. Weidenbruch, K. Kramer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 601.

[381/89]