

Preliminary communication

SILICIUMVERBINDUNGEN MIT STARKEN INTRAMOLEKULAREN STERISCHEN WECHSELWIRKUNGEN

XXVII. * SYNTHESE UND KONFORMATION EINES 2,4,6-TRI-t- BUTYLPHENYL-SUBSTITUIERTEN DISILANS

MANFRED WEIDENBRUCH*, KLAUS KRAMER, SIEGFRIED POHL und WOLFGANG SAAK
*Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Strasse 9-11, 2900 Oldenburg
 (Bundesrepublik Deutschland)*

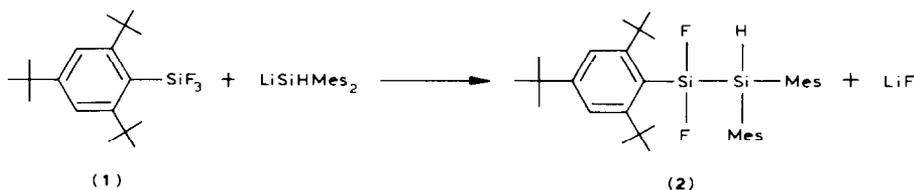
(Eingegangen den 5. September 1986)

Summary

The reaction of trifluoro(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)silane with dimesitylsilyllithium gives 1,1-difluoro-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)disilane, which has been characterized by X-ray structure analysis and empirical force field calculations.

Auf der Suche nach geeigneten Vorstufen zur Synthese von Disilinen, $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$, gelang uns kürzlich die Herstellung des Trifluor(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)silans (**1**), das jedoch bezüglich der Reaktivität der Si–F-Bindungen bisher enttäuschte, da neben Hydrolysen und Alkoholysen nur Hydrierungen oder Umsetzungen mit Organolithium-Verbindungen glatt verlaufen [2].

Wir fanden nun, dass **1** auch mit Silyllithium-Verbindungen bereitwillig zu den entsprechenden Disilanen reagiert. So liefert die Umsetzung von **1** mit Dimesitylsilyllithium in guter Ausbeute farblose Kristalle von 1,1-Difluor-2,2-dimesityl-1-(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)disilan (**2**).



* XXVI. Mitteilung, siehe Ref. 1.

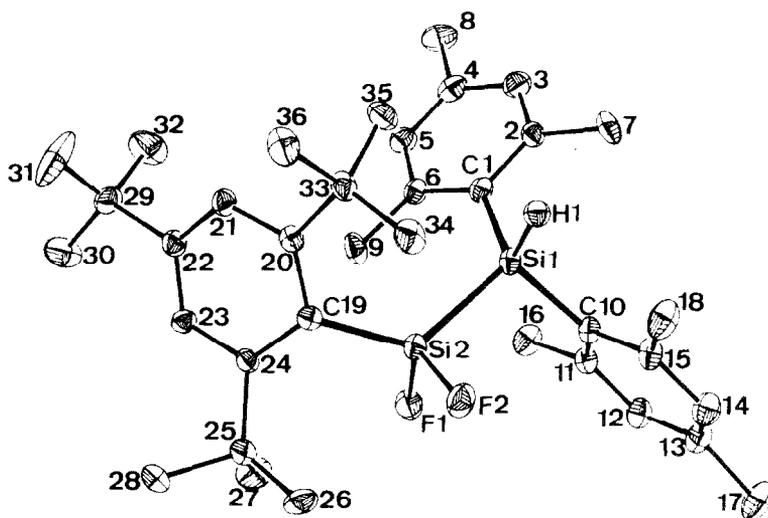


Fig. 1. Molekül von **2** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) (Standardabweichungen): Si(1)–Si(2) 237.0(2); Si(1)–C(1) 191.7(3); Si(1)–C(10) 192.6(3); Si(2)–C(19) 187.8(5); Si(2)–F(1) 159.6(3); Si(2)–F(2) 159.4(3); Si(1)–Si(2)–C(19) 124.1(2); Si(2)–Si(1)–C(1) 121.1(1); Si(2)–Si(1)–C(10) 101.9(1); C(1)–Si(1)–C(10) 115.4(2).

Obleich **2** mehrere Si-funktionelle Bindungen enthält, versagen Versuche zu einer weiteren Transalkylierung ebenso wie Austauschreaktionen mit Lithiumaluminiumhydrid oder *N*-Chlorsuccinimid. Da diese geringe Reaktionsfähigkeit auf einen hohen sterischen Überladung des Si–Si-Gerüsts hinweist, haben wir die Struktur von **2** durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt und zusätzlich empirische Kraftfeldrechnungen (EFF-Rechnungen) zur Bestimmung bevorzugter Konformationen durchgeführt.

Die Röntgenstrukturanalyse [3,4] (Fig. 1 und 2a) zeigt, dass sich die sterische Überladung weniger in Verlängerungen der Bindungsabstände, sondern bevorzugt in der Aufweitung von Bindungswinkeln und in einer Deformation der 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-(Ar-)Gruppe äussert. Der Si–Si-Bindungsabstand (237.0 pm) ist zwar gegenüber dem in Tetramesityldisilan (**3**), \bar{d} 235.6 pm [5], verlängert, jedoch kürzer als in 1,1-Di-*t*-butyl-2,2-dimesityldisilan (**4**), \bar{d} 239.8 pm [6]. Die Si–C-(Mesityl)-Abstände, \bar{d} 192.2 pm, sind sowohl gegenüber **3** um ca. 3 pm, als auch gegenüber **4** um durchschnittlich 2 pm vergrössert. Bezogen auf ungespannte Phenylsilane beträgt die Bindungsverlängerung ca. 7 pm.

Überraschend liegt der Si–C(19)-Abstand mit 187.8 pm in der Nähe des Normalwertes. Die engen, intramolekularen, nicht-bindenden Kontakte zwischen den H-Atomen der Substituenten führen zu einer Aufweitung des Si–Si(2)–C(19)-Winkels auf 124° und zu einer Verzerrung des Ar-Ringes verbunden mit Auslenkungen der *ortho-t*-Butylsubstituenten aus der Ringebene. So bildet die Ebene C(19), C(20) und C(24) mit der Ebene C(20), C(21), C(22), C(23) und C(24) einen Interplanarwinkel von 165° . Die Auslenkung der *ortho-t*-Butylgruppen äussert sich in den Diederwinkeln Si(2)–C(19)–C(24)–C(25) bzw. Si(2)–C(19)–C(20)–C(33) von jeweils 43° .

Für die EFF-Rechnungen von **2**, die mit den Programmen BIGSTRN [7] und MMP1 [8] vorgenommen wurden, haben wir die nicht parametrisierten SiF-Bin-

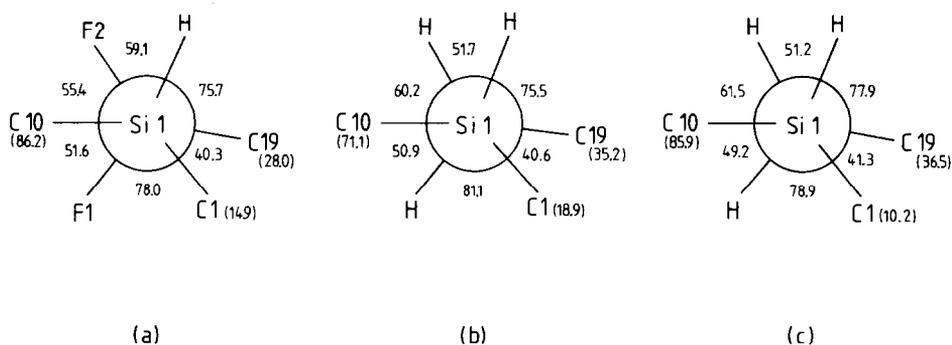


Fig. 2. Newman-Projektionen einiger Konformerer von **2**. (a) Röntgenstrukturanalyse. (b) und (c) Berechnete Minima für **2-H** (s. Text). Die Zahlen in runden Klammern bezeichnen die Ring- θ -Werte.

dungen durch SiH-Bindungen (**2-H**) ersetzt, eine Änderung, die wegen der ähnlichen Van-der-Waals-Radien in Molekülen dieser Art zulässig sein sollte. Die verschiedenen Eingabestrukturen für **2-H** führten bei der Minimierung zu der in Fig. 2b wiedergegebenen Konformation, die bezüglich der Bindungsabstände, Bindungswinkel, aber auch der Diederwinkel und der Ringtorsionswinkel im Rahmen der getroffenen Vereinfachung recht gut mit den experimentellen Daten (Fig. 2a) übereinstimmt.

Um zu prüfen, ob für **2-H** das absolute Minimum und nicht ein lokales Minimum berechnet worden war, haben wir die Werte der Röntgenstrukturanalyse als Eingabestruktur benutzt und erneut das Energieminimum bestimmt. Dabei resultierte die in Fig. 2c abgebildete Konformation, die sich gegenüber der in Fig. 2b wiedergegebenen Form als um ca. 1 kJ stabiler erwies. Diese Beispiel zeigt erneut auf, dass bei den EFF-Rechnungen schon minimale Energieänderungen einen grossen Einfluss auf Dieder- und Torsionswinkel haben können.

Präparative Vorschrift

Zu einer Suspension von 0.50 g (71 mmol) Lithium in 30 ml Tetrahydrofuran (THF) wird bei 0°C langsam eine Lösung von 10.0 g (33 mmol) Chlordimesitylsilan in 30 ml THF getropft und das resultierende Gemisch 12 h bei 0°C gerührt. Unumgesetztes Lithium wird über Glaswolle abfiltriert und zu der rotbraunen Lösung der Lithiumverbindung bei 0°C schnell eine Lösung von 10.9 g (33 mmol) **1** in 40 ml Petrolether 40–60°C getropft. Nach ca. 2 h hat sich die Mischung entfärbt. Die Lösungsmittel werden abdestilliert, der Rückstand wird in Petrolether 40–60°C aufgenommen und das Lithiumfluorid durch Filtration über Kieselgel 60 abgetrennt. Umkristallisieren aus Petrolether 40–60°C ergibt 12.2 g (64% Ausbeute) reines **2**, Fp. 155–156°C. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.26 (s, 9H; *p*-t-Bu); 1.52 (s, 18H; *o*-t-Bu); 2.03 (s, 6H; *p*-Me); 2.36 (s, 12H, *o*-Me); 5.82 (t, 1H; SiH); 6.70 (s, 4H); 7.46 (s, 2H). $^3\text{J}(\text{SiHF})$ 10.0 Hz. MS (CI): $m/z = 579$ (MH^+ ; 25% rel. Intensität); 559 ($\text{MH}^+ - \text{HF}$; 100); 521 ($\text{MH}^+ - \text{t-Bu}$; 37). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{SiH})$ 2170(s). Gef.: C, 74.71; H, 9.56; F, 6.44; Si, 9.05. $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{F}_2\text{Si}_2$ (578.98) ber.: C, 74.79; H, 9.72; F, 6.57; Si, 8.92%.

Dank. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch eine grosszügige Sachspende der Firma Bayer AG, Leverkusen, unterstützt.

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, A. Schäfer, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 25.
- 2 M. Weidenbruch und K. Kramer, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 159; Y. Nakadaira, K. Oharu und H. Sakurai, *ibid.*, 309 (1986) 247.
- 3 Bei 297 ± 2 K wurde ein farbloser Kristall mit den Abmessungen $0.3 \times 0.2 \times 0.4$ mm untersucht. Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$). a 995.1(1), b 1024.4(1), c 1810.3(1) pm, α 79.46(1), β 76.21(1), γ 87.89(1)°. V 1763×10^6 pm³, $\text{Mo-K}\alpha$, λ 71.069 pm, $2\theta_{\text{max}}$ 48°. Gesamtzahl der Reflexe 4948, davon beobachtet 3502 ($I > 1.5\sigma(I)$). Verfeinerte Parameter 341, R 0.0687, R_w 0.0694, Siemens AED 2 Diffraktometer. Lösung mit direkten Methoden, SHELX-Programmsystem [4]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52132, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 4 G.M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, England 1976.
- 5 S.G. Baxter, K. Mislow und J.F. Blount, *Tetrahedron*, 36 (1980) 605.
- 6 M. Weidenbruch, K. Kramer, K. Peters und H.G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 601.
- 7 J.P. Hummel, J. Stackhouse und K. Mislow, *Tetrahedron*, 35 (1977) 1925; J.D. Andose, E.M. Engler, J.B. Collings, J.P. Hummel, K. Mislow und P. von R. Schleyer, *Quantum Chem. Prog. Exch.*, 11 (1978) 348.
- 8 N.L. Allinger und J.T. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3893; N.L. Allinger, J.T. Sprague und T. Liljefors, *ibid.*, 96 (1974) 5100; N.L. Allinger et al., *Quantum Chem. Prog. Exch.*, 11 (1976) 318.