

*Journal of Organometallic Chemistry*, 385 (1990) C47–C49  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20734PC

**Preliminary communication**

**Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen**

**XL \*. Additionen von Di-t-butylsilylen an 2,2'-Bipyridyle**

**Manfred Weidenbruch\*, Axel Lesch**

*Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Strasse 9-11,  
 D-2900 Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland)*

**und Heinrich Marsmann**

*Fachbereich Chemie der Universität - GH Paderborn, Warburger Strasse 100,  
 D-4790 Paderborn (Bundesrepublik Deutschland)*

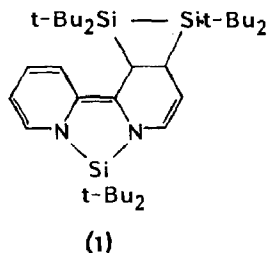
(Eingegangen den 16. Januar 1990)

**Abstract**

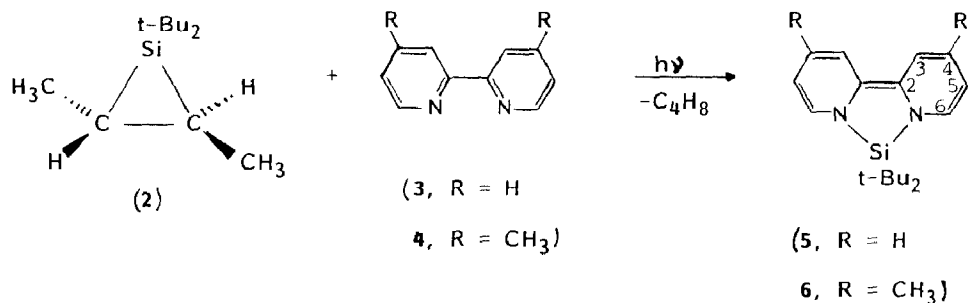
Di-t-butylsilylene, generated photolytically from 1,1-di-t-butyl-*trans*-2,3-dimethylsilyrane, reacts with 2,2'-bipyridyl and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl by [4 + 1]-cycloaddition to give di-t-butyl-2,2'-bipyridyl(*N,N'*)silanes in which the aromatic rings are converted into conjugated double-bond systems. The compounds form dark-violet thermally stable, but extremely air-sensitive liquids or crystals, which react with traces of oxygen to give long-lived radicals.

In Kohlenwasserstoff-Matrizes erzeugte Diorganosilylene reagieren mit einer Vielzahl von Basen (:B), wie Ethern, Aminen, Sulfiden [2] Sauerstoff [3], Kohlenmonoxid [4,5] oder Isocyaniden [6] zu Lewis-Säure-Base Addukten des Typs  $R_2Si \leftarrow :B$ . Die Bildung der Primärprodukte erfolgt vermutlich in allen Fällen über das freie Elektronenpaar des Donors.

Abweichend hiervon ergibt die zweizählige Lewis-Base 2,2'-Bipyridyl (3) mit Di-t-butylsilylen, das neben Tetra-t-butylidisilen aus Hexa-t-butylcyclotrisilan [7] erhalten wird, durch Addition beider Photolyseprodukte die Verbindung 1 [8].



\* Mitteilung XXXIX, siehe Ref. 1



Schema 1

Um die unerwünschte zusätzliche Addition des Disilens zu vermeiden und damit die symmetrischen "Stammverbindungen" vom Typ 5 oder 6 zu erhalten, haben wir zur Silylen-Erzeugung das kürzlich von Boudjouk et al. [9] beschriebene 1,1-Di-t-butyl-*trans*-2,3-dimethylsiliran genutzt und dieses in Gegenwart von 3 und von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl 4 photolysiert. Tatsächlich resultieren hierbei nach Schema 1 die tief violett gefärbten Silane 5 und 6. Während 5 bei Raumtemperatur als Öl vorliegt, bildet 6 thermisch stabile Kristalle, deren Streuvermögen allerdings für eine vollständige Röntgenstrukturanalyse bisher nicht ausreichte [10]. Die Konstitutionssicherung gründet sich daher auf die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten, die deutlich machen (vgl. Experimentelles), dass die aromatischen Ringe in 3 und 4 unter Abgabe von zwei Elektronen in ein System konjugierter Doppelbindungen übergeführt wurden. Ein analoges System alternierender Einfach- und Doppelbindungen liegt auch in Bis(2,2'-bipyridyl)silan vor, das durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde [11,12].

Sowohl 5 als auch 6 sind extrem luftempfindlich. Mit Spuren Sauerstoff verfärbt sich beispielsweise eine Lösung von 5 in Benzol an der Phasengrenze schlagartig von violett nach gelb. Das danach aufgenommene ESR-Spektrum zeigt sieben Hauptlinien zentriert um  $g = 2.0020$  mit zusätzlichen schlecht aufgelösten Hyperfeinwechselwirkungen. Diese Radikale sind noch nach Stunden bei Raumtemperatur nachweisbar, eine Konstitutionszuordnung war jedoch bisher nicht möglich.

### Präparative Vorschriften

Geräte: NMR: Bruker AM 300 mit den Messfrequenzen 300 ( $^1\text{H}$ ) bzw. 75.5 ( $^{13}\text{C}$ ) MHz und Bruker WM 250 mit 250.1 ( $^1\text{H}$ ), 62.9 ( $^{13}\text{C}$ ) und 49.7 ( $^{29}\text{Si}$ ) MHz. Massenspektren: Varian-Mat 212. ESR-Spektren: Bruker ER-200 d (X-Band). Die extreme Luftempfindlichkeit der Silane liess keine Elementaranalysen zu.

2: Das Siliran wurde nach der in Ref. 9 angegebenen Methode dargestellt. Wegen des Fehlens präparativer Details in Ref. 9 sind diese hier kurz angeführt: Bei  $-78^\circ\text{C}$  werden in eine Suspension aus 0.65 g (94 mmol) Lithium und 20 ml Tetrahydrofuran (THF) 10.0 g (180 mmol) *trans*-2-Buten eingeleitet und das Gemisch nach Zugabe von 5.0 g (24 mmol) Di-t-butyl-dichlorsilan in einem Ultraschallbad 6 h zwischen 2 und  $12^\circ\text{C}$  umgesetzt. Überschüssiges Buten und THF werden gegen 100 ml n-Hexan ausgetauscht und die Feststoffe abfiltriert. Fraktionierende Destillation ergibt 3.3 g (69%) 2, Kp.  $53^\circ\text{C}/3$  mbar. Während das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gut mit den Literaturwerten [9] übereinstimmt, weicht das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach Lage und Multiplizität der Signale deutlich von dem 90 MHz-Spektrum [9] ab.  $^1\text{H}$ -NMR

(300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  0.63 (m, 2H, CH, AA'); 1.09 (s, 18H, t-Bu); 1.46 (m, 6H, CCH<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>B<sub>3</sub>'). Für das [AB<sub>3</sub>]<sub>2</sub>-Spinsystem werden die folgenden Kopplungskonstanten ermittelt:  $J(\text{AA}')$  6.19 Hz;  $J(\text{B}_3\text{B}_3')$  3.88 Hz;  $J(\text{AB}_3)$  7.48 Hz;  $J(\text{AB}_3')$  -0.70 Hz.

*Di-t-butyl-2,2'-bipyridyl(N,N')silan (5)*. Eine Lösung von 0.40 g (2.6 mmol) **3** und 0.60 g (3.0 mmol) **2** in 200 ml n-Hexan wird 10 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ 718) bestrahlt. Danach werden n-Hexan und **2** abdestilliert und unumgesetztes **3** durch Sublimation entfernt. Fraktionierende Destillation ergibt 0.16 g (21%) **5**, Kp. 120 °C/0.01 mbar. MS (CI, NH<sub>3</sub>):  $m/z = 299$  (MH<sup>+</sup>, 62%). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  0.97 (s, 18H, t-Bu); 4.98 (ddd, 2H, H-5); 5.37 (ddd, 2H, H-4); 6.07 (m, 2H, H-3); 6.10 (m, 2H, H-6). <sup>3</sup>J(H-3, H-4) 9.6 Hz; <sup>3</sup>J(H-4, H-5) 5.8 Hz;  $J(\text{H-5, H-6})$  7.12 Hz; <sup>4</sup>J(H-3, H-5) 1.3 Hz; <sup>4</sup>J(H-4, H-6) 1.1 Hz. Kleinere Signale zwischen 1.0 und 1.4 ppm weisen auf eine geringfügige Verunreinigung der Probe hin. <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  24.73 (C<sub>q</sub>, t-Bu); 27.82 (C<sub>p</sub>, t-Bu); 104.83 (C-5); 114.64 (C-4); 119.96 (C-2); 119.98 (C-3); 131.54 (C-6). <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  5.61. UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  488 (s); 521 (s); 561 (m); 687 (w).

*Di-t-butyl(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl)-(N,N')silan (6)*. Analog zur Bildung von **5** liefern 0.30 g (1.6 mmol) **4** und 0.41 g (2.1 mmol) **2** nach 11 h Belichtung 0.26 g (50%) tief violette Kristalle von **6**, Fp. 95 °C (aus Pentan). MS (EI/70 eV):  $m/z = 326$  (M<sup>+</sup>; 14%), 269 (M<sup>+</sup> - 57; 4). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  1.00 (s, 18H, t-Bu); 1.65 (d, 6H, CH<sub>3</sub>); 4.86 (dd, 2H, H-5); 5.88 (m, 2H, H-3); 6.19 (dd, 2H, H-6). <sup>3</sup>J(H-5, H-6) 7.31 Hz; <sup>4</sup>J(H-3, H-5) 1.65 Hz; <sup>4</sup>J(H-3, CH<sub>3</sub>) 1.23 Hz; <sup>5</sup>J(H-3, H-6) 0.63 Hz. <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  21.04 (CH<sub>3</sub>); 24.66 (C<sub>q</sub>, t-Bu); 27.81 (C<sub>p</sub>, t-Bu); 107.01 (C-5); 116.60 (C-3); 118.76 (C-4); 123.08 (C-2); 131.65 (C-6). <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  5.02.

**Dank.** Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

## Literatur

- 1 M. Weidenbruch, Y. Pan, K. Peters und H.G. von Schnering, Chem. Ber., im Druck.
- 2 G.R. Gillette, G.H. Noren und R. West, Organometallics, 8 (1989) 487.
- 3 T. Akasaka, S. Nagase, A. Yabe und W. Ando, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 6270.
- 4 C.T. Arrington, J.T. Petty, S.E. Payne und W.C.K. Haskins, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 6240.
- 5 M.-A. Pearsall und R. West, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 7228.
- 6 M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl und W. Saak, Angew. Chem., 102 (1990) 93; Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 23 (1990) 90.
- 7 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, Angew. Chem., 96 (1984) 311; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 302.
- 8 M. Weidenbruch, A. Schäfer und H. Marsmann, J. Organomet. Chem., 354 (1988) C12, zit. Literatur.
- 9 P. Boudjouk, U. Samaraweera, R. Sooriyakumaran, J. Chrisciel und K.R. Anderson, Angew. Chem., 100 (1988) 1406; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1355.
- 10 K. Peters und H.G. von Schnering, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart, persönliche Mitteilung.
- 11 R. Morancho, P. Pouvreau, G. Constant, J. Jaud und J. Galy, J. Organomet. Chem., 166 (1979) 329.
- 12 Übersicht: Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, 9th Ed., Silicon, Supplement Volume B4, Springer Verlag, Berlin 1989, p. 334.