

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen

XXXI *. Stereochemie des Hexa-*t*-butyl-1,3-dimethyltrisilans

Manfred Weidenbruch*, Bolko Flintjer, Klaus Kramer

Fachbereich Chemie der Universität, Carl-von-Ossietzky-Strasse 9–11, D-2900 Oldenburg (B.R.D.)

Karl Peters und Hans Georg von Schnering*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstrasse 1, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)

(Eingegangen den 29. Juli 1987)

Abstract

Dilithiation of hexa-*t*-butyl-1,3-diiodotrisilane at low temperature, followed by treatment with iodomethane, yields hexa-*t*-butyl-1,3-dimethyltrisilane. The X-ray structure analysis reveals a symmetric molecule with very long Si–Si (259.3 pm) and Si–C(methyl) (200.5 pm) bonds. Empirical force field calculations show that the acyclic trisilane has C_2 ground state geometry. The energy of a local minimum with C_1 conformation is 12 kcal mol⁻¹ higher than the ground state level.

Zusammenfassung

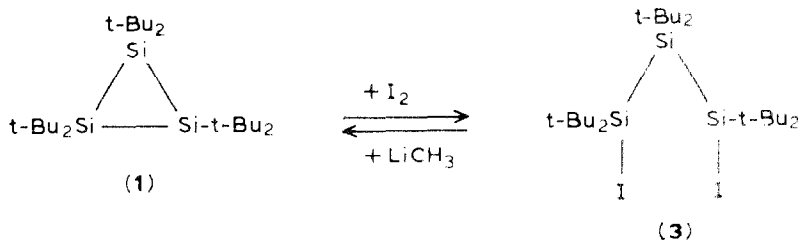
Dilithierung von Hexa-*t*-butyl-1,3-diiodtrisilan bei tiefer Temperatur, gefolgt von der Umsetzung mit Iodmethan ergibt Hexa-*t*-butyl-1,3-dimethyltrisilan, dessen Röntgenstrukturanalyse ein symmetrisches Molekül mit sehr langen Si–Si- (259.3 pm) und Si–C(methyl)- (200.5 pm) Bindungsabständen zeigt. Nach empirischen Kraftfeldrechnungen besitzt das acyclische Trisilan einen Grundzustand mit C_2 -Geometrie aber auch ein lokales Minimum der Symmetrie C_1 , dessen Energie 12 kcal mol⁻¹ grösser als die des Grundzustands ist.

Einführung

Sterisch überladene Trisilane sind durch Ringspaltungsreaktionen entsprechend substituierter Cyclotrisilane [2] bequem zugänglich. So resultieren etwa bei der

* Mitteilung XXX, siehe Ref. 1.

Einwirkung der schweren Halogene auf Hexa-*t*-butyl-cyclotrisilan (1) [3] die Hexa-*t*-butyl-1,3-dihalogen-trisilane [4,5], die ihrerseits leicht in das 1,3-Dihydridotrisilan [4] übergeführt werden können. Keinen Erfolg hatte zunächst die Synthese von Hexa-*t*-butyl-1,3-dimethyltrisilan (2) durch Umsetzung von Hexa-*t*-butyl-1,3-diiodotrisilan (3) mit Methyllithium und Iodmethan, da schon der erste Reaktionsschritt überraschend zur Rückbildung des gespannten Dreirings führte [5].



Wir haben nun versucht, 2 auf einem anderen Wege zu synthetisieren (zumal vergleichende empirische Kraftfeldrechnungen (EFF-Rechnungen) an 1,3-Dihalogen-trisilanen wenig sinnvoll sind) und berichten hier über Darstellung, Röntgenstrukturanalyse und Rechnungen zur statischen Stereochemie dieses Moleküls.

Ergebnisse und Diskussion

Die angestrebte Dimetallierung von 3 mit Methyllithium führt nicht zum Ziele. Dafür liefert die analoge Umsetzung mit Naphthalin/Lithium bei -78°C offensichtlich glatt das 1,3-Dilithiumtrisilan (4), das mit Iodmethan die 1,3-Dimethylverbindung 2 bildet. Versuche, auf ähnlichem Wege Octa-*t*-butyltrisilan zu gewinnen, blieben bisher erfolglos, da bei der Abfangreaktion von 4 mit *t*-Butyliodid nicht auftrennbare Gemische resultierten.

Thermisch ist 2 auch oberhalb seines Schmelzpunktes (162°C) stabil. Das Protonenspektrum weist mit einem Singulett für die CH_3 - und zwei Singulett für die *t*-Butylgruppen auf eine symmetrische Anordnung in der Lösung hin.

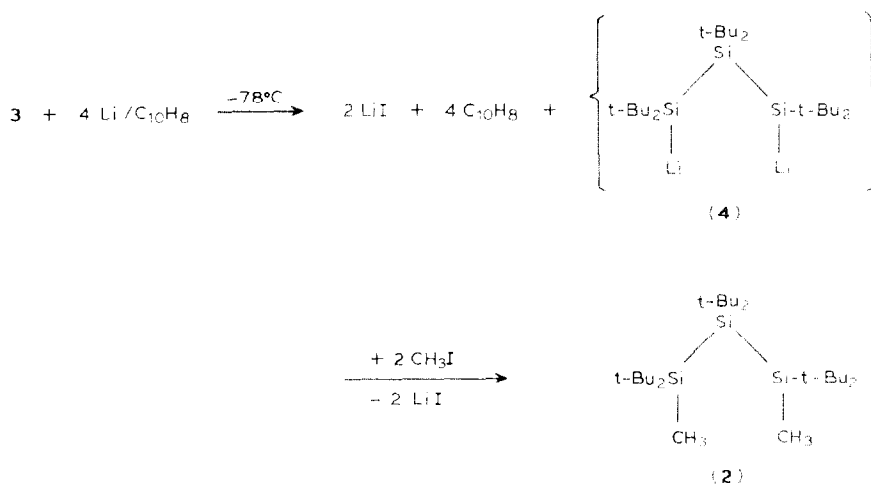


Tabelle 1

Ortsparameter ($\times 10^4$); isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} ($\times 10^{-1}$) (pm^2) (Standardabweichungen) von **2**

Atom	x	y	z	U
Si(1)	892(1)	929(1)	2466(1)	37(1)
Si(2)	0	2423(1)	2500	32(1)
C(1)	495(1)	-635(4)	1422(2)	44(1)
C(2)	1454(2)	2054(4)	2179(3)	54(2)
C(3)	1430(1)	-328(4)	3605(2)	50(2)
C(4)	429(1)	3699(3)	3662(2)	45(1)
C(21)	1071(2)	2524(3)	1120(3)	76(3)
C(22)	1811(2)	3442(5)	2797(3)	73(2)
C(23)	1996(2)	976(5)	2324(4)	83(3)
C(31)	972(2)	-1015(4)	3851(3)	61(2)
C(32)	1741(2)	-1698(4)	3428(3)	75(3)
C(33)	1980(2)	513(5)	4494(3)	74(2)
C(41)	-15(2)	5021(4)	3551(3)	61(2)
C(42)	1075(2)	4412(4)	3910(3)	61(2)
C(43)	600(2)	2782(4)	4545(2)	58(2)

Die Röntgenstrukturanalyse ergibt auch im Kristall eine symmetrische Struktur mit zwei vollständig äquivalenten Hälften (C_2 -Achse). In Tab. 1 sind Ortsparameter und thermische Parameter, in Tab. 2 Bindungsabstände und -winkel angeführt. Die Konfiguration des Moleküls **2** kann Fig. 1 und Fig. 2 entnommen werden.

Auffällige Merkmale der Struktur sind neben der Symmetrie die Bindungsabstände $d(\text{Si}-\text{Si})$ 259.3(1) pm, die zu den längsten ihrer Art gehören und Paulingschen

Tabelle 2

Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) (Standardabweichungen) von **2**

Si(1)-Si(2)	259.3(1)	Si(1)-C(1)	200.5(3)
Si(1)-C(2)	197.6(5)	Si(1)-C(3)	194.8(3)
Si(2)-C(4)	197.1(3)	C(2)-C(21)	153.0(6)
C(2)-C(22)	152.6(5)	C(2)-C(23)	154.3(6)
C(3)-C(31)	153.1(7)	C(3)-C(32)	155.1(6)
C(3)-C(33)	152.9(4)	C(4)-C(41)	153.9(5)
C(4)-C(42)	153.6(5)	C(4)-C(43)	152.9(5)
Si(2)-Si(1)-C(1)	111.8(1)	Si(2)-Si(1)-C(2)	118.0(1)
C(1)-Si(1)-C(2)	101.2(2)	Si(2)-Si(1)-C(3)	112.5(1)
C(1)-Si(1)-C(3)	101.1(1)	C(2)-Si(1)-C(3)	110.4(1)
Si(1)-Si(2)-C(4)	109.2(1)	Si(1)-Si(2)-Si(1')	118.7(1)
C(4)-Si(2)-Si(1')	104.8(1)	Si(1)-Si(2)-C(4')	104.8(1)
C(4)-Si(2)-C(4')	110.2(2)	Si(1)-C(2)-C(21)	111.5(3)
Si(1)-C(2)-C(22)	116.8(4)	C(21)-C(2)-C(22)	108.3(3)
Si(1)-C(2)-C(23)	108.3(3)	C(21)-C(2)-C(23)	105.1(4)
C(22)-C(2)-C(23)	106.1(3)	Si(1)-C(3)-C(31)	107.3(2)
Si(1)-C(3)-C(32)	113.1(3)	C(31)-C(3)-C(32)	105.3(3)
Si(1)-C(3)-C(33)	114.8(2)	C(31)-C(3)-C(33)	108.0(4)
C(32)-C(3)-C(33)	107.9(3)	Si(2)-C(4)-C(41)	111.7(2)
Si(2)-C(4)-C(42)	113.3(4)	C(41)-C(4)-C(42)	106.1(3)
Si(2)-C(4)-C(43)	111.2(2)	C(41)-C(4)-C(43)	107.9(4)
C(42)-C(4)-C(43)	106.3(2)		

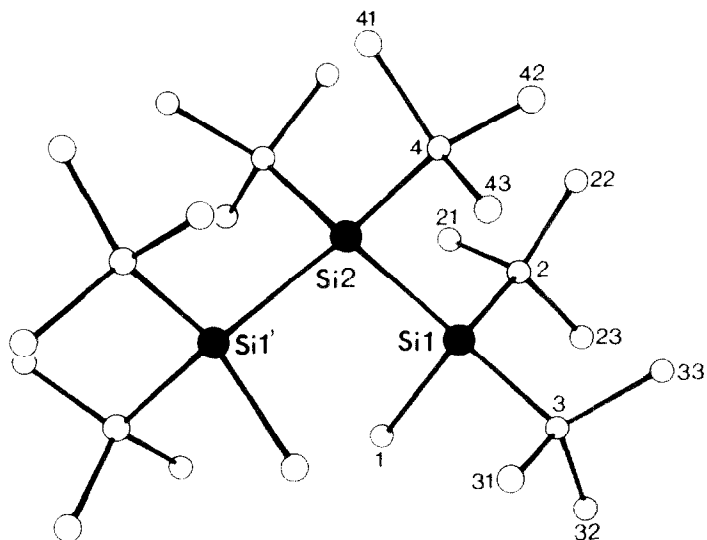


Fig. 1. Molekül von **2** im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

Bindungsordnungen $PBO = 0.39$ entsprechen [6]. Übertroffen wird dieser Abstand nur noch von der Bindungslängen in Hexa-*t*-butyldisilan [7] mit 269.7 und in **3** [5] mit 264.4 bzw. 258.3 pm. Auch in **2** findet keinerlei Kompensation für den Verlust an Bindungsstärke in den zehn zentralen Si-Si- und Si-C-Bindungen statt.

Die C_2 -Symmetrie des Moleküls **2** ist keineswegs selbstverständlich. So konnten wir kürzlich nachweisen, dass sich für die sterisch noch stärker überladene Verbindung **3** eine optimale Anordnung der Liganden nur durch eine ungleichmässige Streckung beider Si-Si-Bindungen erreichen lässt [5].

Um weitere Einblicke in die statische Stereochemie von 1,1,2,2,3,3-Hexa-*t*-butyltrisilanen zu gewinnen, haben wir zunächst für **2** EFF-Rechnungen mit den Programmen BIGSTRN-1 [8] und BIGSTRN-3 [9] durchgeführt. Als globales Minimum wird entsprechend der Röntgenstrukturanalyse eine symmetrische Anordnung der beiden Molekülhälften berechnet mit einer Konformation, die bei den Diederwinkeln maximale Abweichungen von 2° von den experimentell gefundenen Werten ergibt. Die berechnete Grundzustandsgeometrie vermag aller-

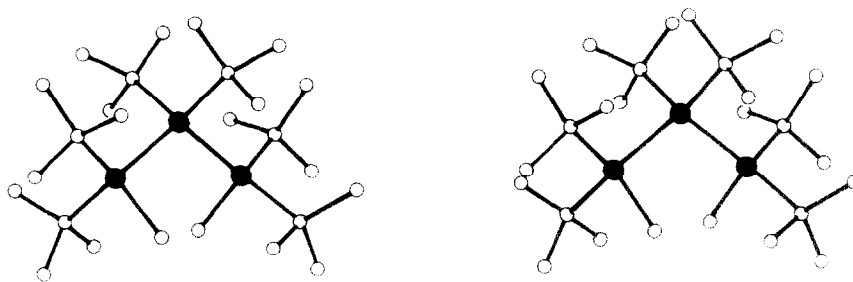


Fig. 2. Stereopaar der Verbindung **2**.

dings nicht die sehr starke Dehnung der beiden Si–Si-Bindungen wiederzugeben, die mit ca. 253 pm deutlich unter den experimentell bestimmten Abständen bleiben. Offensichtlich nehmen die Kraftfelder eher starke Van-der-Waals-Abstossungen als extreme Bindungsverlängerung in Kauf, berücksichtigen also die Van-der-Waals-Kräfte unzulänglich.

Etwa 12 kcal mol⁻¹ oberhalb des Grundzustandes von **2** befindet sich ein lokales Minimum, das eine ähnliche Symmetrie ($d(\text{SiSi})$ 251.7 und 255 pm) und Konformation wie die Verbindung **3** aufweist. Um neben den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen an **2** und **3** auch durch die Rechnung die Beeinflussung von Symmetrie und Konformation in Hexa-*t*-butyltrisilanen durch die Raumerfüllung der zwei zusätzlichen terminalen Substituenten aufzeigen zu können, haben wir damit begonnen, auch grössere Alkylgruppen in die Rechnung einzubeziehen.

So ergibt sich auch für das 1,3-Diethyltrisilan noch ein Grundzustand mit C₂-Symmetrie ($d(\text{SiSi})$ 254.5 pm). In diesem Falle wird ein lokales Minimum, das konformativ der Verbindung **3** entspricht und eine unterschiedliche Streckung der beiden Si–Si-Bindungen aufweist, bei einer nur noch um 6 kcal mol⁻¹ höheren Energie errechnet. Leider lässt eine Begrenzung der Kraftfelder auf 100 Atome die Berechnung etwa der 1,3-Diisopropylverbindung derzeit nicht zu, so dass sich die Erwartung einer immer kleiner werdenden Energiedifferenz zwischen symmetrischer und unsymmetrischer Anordnung der beiden Molekülhälften in diesen Trisilanen bzw. eine Umkehrung der energetischen Abfolge noch nicht abschliessend durch EFF-Rechnungen beantworten lässt.

Experimentelles

Hexa-t-butyl-1,3-dimethyltrisilan (2)

Zu einer Lösung von 2.04 g (3.0 mmol) **3** in 80 ml Tetrahydrofuran (THF)

Tabelle 3

Kristall- und Messdaten von **2** [10]

Kristallfarbe, -form	farblose kompakte Platten
Abmessungen (mm)	0.5 × 1.6 × 0.3
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	C ₂ /c (15)
Gitterkonstanten	<i>a</i> 2464.6(7), <i>b</i> 884.3(2), <i>c</i> 1685.1(4) pm, <i>β</i> 124.45(2)°
<i>V</i> (pm ³ × 10 ⁶)	3028(1)
Zahl der Formeleinheiten	4
<i>d</i> _{ber} (g cm ⁻³)	1.002
Wellenlänge [Mo-K _α]	71.069 pm
Zähltechnik	ω-scan
2θ _{max}	55°
Gesamtzahl der Reflexe	3022
Unabhängige Reflexe	2865
Beobachtete Reflexe (<i>F</i> > 3σ(<i>F</i>))	2852
Parameter/ <i>F</i> ₀ -Verhältnis	0.047
<i>R</i> (<i>R</i> _w)	0.057 (0.063)
Diffraktometer	Syntex P3
Lösungsmethode SHELXTL [11]	Direkte Phasenbestimmung

werden bei -78°C 13.2 mmol Naphthalin/Lithium in 15 ml THF getropft und nach ca. 15 min überschüssiges Iodmethan (2.3 g) hinzugegeben. Nach dem Auftauen des Gemisches auf Raumtemperatur werden Lösungsmittel und nicht umgesetztes Iodmethan im Vakuum abdestilliert und Naphthalin ebenfalls im Vakuum absublimiert. Der Rückstand wird in n-Hexan gelöst, Lithiumiodid abfiltriert und der nach Abtrennen des n-Hexans verbleibende Feststoff zweimal aus Pentan kristallisiert. Ausbeute an **2**: 0.30 g (22%) farblose Kristalle, Fp. 162°C . $^1\text{H-NMR}$ (Bruker WP80, C_6D_6): 0.38 (s, 6H); 1.19 (s, 36H); 1.42 (s, 18H). MS (Varian-MAT 212, Cl, Isobutan): m/z 457 (MH^+ , 5%), 399 (M^+ - 57, 38), 343 (100).

Dank

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

Literatur

- 1 A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak und S. Pohl, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 776.
- 2 Übersicht: M. Weidenbruch, *Comm. Inorg. Chem.*, 5 (1986) 247.
- 3 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 302.
- 4 M. Weidenbruch, B. Flintjer und A. Schäfer, *Silicon, Germanium, Tin, Lead Comp.*, 9 (1986) 19.
- 5 M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1129.
- 6 Berechnet nach $\log(\text{PBO}) = [d(1) - d(\text{PBO})]/60$ mit $d(1) =$ Länge einer normalen Einfachbindung (235 pm); vgl. L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- 7 N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon und K. Peters, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 79.
- 8 BIGSTRN-1: J.D. Andose, E.M. Engler, J.B. Collings, J.P. Hummel, K. Mislow und P. von R. Schleyer, *Quantum Chem. Progr. Exch.*, 10 (1978) 348.
- 9 BIGSTRN-3: R.B. Nachbar und K. Mislow, *Quantum Chem. Progr. Exch.*, (1986) 514.
- 10 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52588, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 G.M. Sheldrick: *SHELXTL*, Universität Göttingen, 1985, unveröffentlicht.