

Preliminary communication

**Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen
sterischen Wechselwirkungen**

**XXXIII *. Cycloaddition eines Silylens und eines Disilens
an 2,2'-Bipyridyl**

Manfred Weidenbruch *, Annemarie Schäfer

*Fachbereich Chemie der Universität, 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 1. August 1988)

Abstract

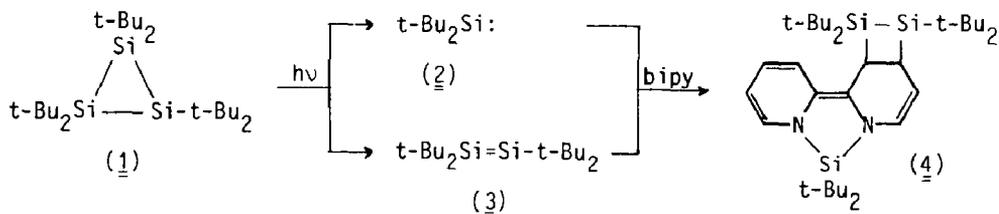
Photolysis of hexa-*t*-butylcyclotrisilane in the presence of 2,2'-bipyridyl proceeds by [4 + 1]cycloaddition of di-*t*-butylsilylene to the nitrogen atoms and by [2 + 2]-cycloaddition of tetra-*t*-butyldisilene across the CC double bond in the 3,4-position. The addition product forms deep-violet, extremely air-sensitive crystals whose structure was determined by a complete NMR study.

Die zweizählige Lewis-Base 2,2'-Bipyridyl (bipy) ist sowohl zur Erzielung hoher Koordinationszahlen als auch ungewöhnlicher Oxidationszahlen des Siliciums erfolgreich angewandt worden. Beispiele hierfür bilden etwa die Verbindungen $\text{SiX}_4 \cdot \text{bipy}$ [2], $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ [3], $\text{Si}(\text{bipy})_3$ [4] oder $\text{SiXYI}_2 \cdot 2\text{bipy}$ [5]. Über Abfangreaktionen von Silylenen mit bipy wurde bisher nicht berichtet. Zwar wurde die Umsetzung von Dichlordimethylsilan mit Na_2bipy erwähnt [6], Einzelheiten hierzu wurden jedoch unseres Wissens bisher nicht mitgeteilt. Wir beschreiben hier erstmals

* Mitteilung XXXII, siehe Ref. 1.

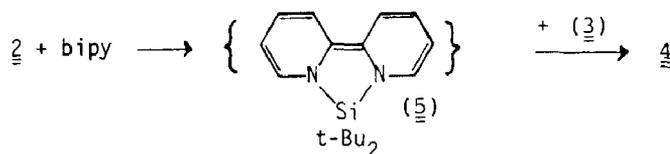
die Reaktion eines "freien" Silylens mit bipy und die zusätzliche Addition eines Disilens an das resultierende Doppelbindungssystem.

Belichten eines 1/1-Gemisches aus Hexa-*t*-butylcyclotrisilan (**1**) [7] und bipy in *n*-Hexan führt zu einer intensiv violetten Lösung, aus der ein violettes Pulver der Zusammensetzung 1 · bipy (**4**) kristallisiert. Da die Photolyse von **1** unter Spaltung zweier SiSi-Bindungen im Ausgangsmolekül Di-*t*-butylsilylen (**2**) und Tetra-*t*-butyl-disilen (**3**) liefert [8], müssen beide Teilchen an bipy addiert worden sein.

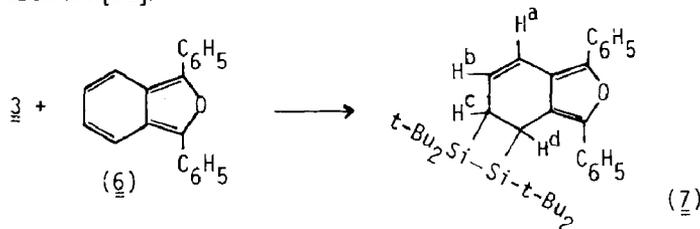


Das Addukt **4** ist extrem luftempfindlich. Schon mit Spuren Sauerstoff resultieren bei Raumtemperatur sehr langlebige Radikale mit einer komplizierten Hyperfeinwechselwirkung, die wegen der niedrigen Symmetrie der Verbindung bisher keine Simulation zuließ. Ebensov wenig gelang es, für die Röntgenstrukturanalyse von **4** geeignete Kristalle zu züchten. Im abgeschmolzenen Rohr ist **4** dagegen in Lösung als auch als Feststoff jahrelang haltbar.

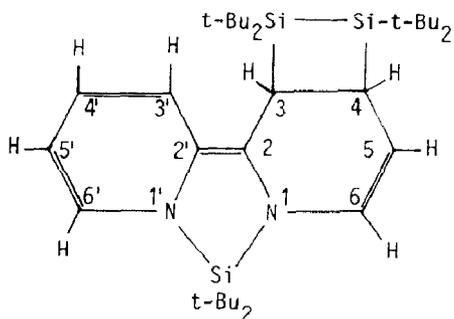
Der Konstitutionsvorschlag für **4** ergibt sich teilweise aus dem Reaktionsverhalten von **2** und **3**, vornehmlich jedoch aus einer vollständigen NMR-Analyse. Wegen der stark unterschiedlichen Lebensdauer von **2** (einige ms) [9] und **3** (mehrere h) [10] ist anzunehmen, dass zunächst eine [4 + 1]Cycloaddition von **2** an die N-Atome des bipy zum Primärprodukt (**5**) erfolgt.



Die nachfolgende Einwirkung auf das konjugierte π -System in **5** könnte sowohl als [2 + 2] als auch als [4 + 2]Cycloaddition ablaufen. Allerdings sprechen die bisherigen Umsetzungen von Disilenen mit Dienen gegen Reaktionen vom Diels-Alder-Typ [10a,11]. Selbst im Falle der Umsetzung von **3** mit 1,3-Diphenylisobenzofuran (**6**), bei der die [4 + 2]Cycloaddition zu einer aromatischen Stabilisierung des anellierten Sechsrings führen sollte, wird nur das [2 + 2]Addukt (**7**) isoliert [12].



Die Präferenz für die Konstitution **4** für die verschiedenen isomeren Additionsprodukte von **3** an **5** basiert auf den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten.



So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum neben den intensiven Singulets der t-Butylgruppen ein Kopplungsmuster fast erster Ordnung für die Signale der Ringprotonen, deren Nachbarschaftsverhältnisse durch selektive Entkopplungen zu ermitteln sind. Das experimentelle Spektrum lässt sich vollständig simulieren (Tab. 1.) mit Ausnahme der Fernkopplung von 0.73 Hz des Signals bei 4.93 ppm (H(5)). Es ist jedoch zu vermuten, dass der Kopplungspartner im H-Atom 3 zu suchen ist, da hier ein durch Wechselwirkung mit dem Stickstoff deutlich verbreitertes Dublett auftritt.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum liefert erwartungsgemäss drei Linien bei δ 5.33, 27.80 und 45.44 ppm, wobei die beiden letztgenannten Signale Satelliten mit einer Kopplung von $^1J(\text{SiSi})$ 59.7 Hz besitzen und somit das Auftreten einer Si-Si-Bindung sicherstellen. Das zu höherem Feld verschobene Signal stammt von dem Si-Atom das an die beiden N-Atome gebunden ist.

Am aufschlussreichsten sind die ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 1.), in denen die sechs t-Butylgruppen durch sechs Signale für die CH_3 - und ebenfalls sechs für die quartäreren C-Atome beobachtet werden.

Tabelle 1

 ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **4**

	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)
^1H -NMR δ (ppm)	2.91	2.81	4.93	6.09
J (Hz)				
	H(3)	10.75	0.73	
	H(4)		2.51	3.29
	H(5)			7.67
	H(3')	H(4')	H(5')	H(6')
δ (ppm)	6.02	5.52	4.72	6.05
J (Hz)				
	H(3')	9.62	1.09	1.48
	H(4')		5.75	0.90
	H(5')			7.01

Methyl-Protonen, δ (ppm) 1.06; 1.12; 1.21; 1.28; 1.32; 1.41.
 ^{13}C -NMR δ (ppm): C(2) 111.7, C(3) 26.0, C(4) 26.6, C(5) 100.7, C(6) 126.4;
 C(2') 123.1, C(3', 4', 5') 111.5, 119.2, 119.3; C(6') 134.8
t-Butylgruppen, δ (ppm)

Methyl-C-Atome	27.1	28.2	31.5	31.8	32.7	33.0
quart. C-Atome	22.4	22.5	22.9	23.0	23.6	25.2

Die Teilzuordnung der Ring-C-Atome erfolgt am günstigsten durch eine selektive Entkopplung. So beobachtet man bei Einstrahlung in den Bereich der aliphatischen Protonen, dass nur die Linien bei 126.4 und 100.7 ppm von einem komplizierten Multiplett in ein Doppeldublett übergehen und deshalb den Positionen 6 und 5 des Ringsystems zugeordnet werden müssen, wobei die durch den Stickstoff bedingte Tieffeldverschiebung berücksichtigt ist. Ebenso zeigt sich der Effekt einer selektiven Entkopplung der aliphatischen Protonen auf das Erscheinungsbild der Resonanzen der beiden quartären Kohlenstoffatome des Ringsystems bei 123.10 und 111.71 ppm. Diese werden von einem komplizierten Multiplett bzw. Doppeltriplett zu einem Doppeltriplett ($J(\text{CH})$ 7.7/5.9 Hz) bzw. zu einem Doppeldublett ($J(\text{CH})$ 5.7/1.5 Hz) vereinfacht. Die grösseren Kopplungskonstanten sind dann als Wechselwirkungen mit den Protonen an den Positionen 3' und 4' zu erklären und damit ergibt sich die Zuordnung des Signals bei 111.71 ppm zur 2- und des bei 123.10 ppm zur 2'-Position der Verbindung.

Präparative Vorschriften

Bildung des Adduktes 4. Eine Lösung von 1.00 g (2.3 mmol) **1** und 0.37 g (2.3 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 200 ml n-Hexan wird unter äusserer Eiskühlung 3 h mit einer 500 W-Tauchlampe (Heraeus-Hochdruckbrenner TQ 718) bestrahlt. Nach dieser Zeit ist die quantitative Bildung von tief violetterm **4** (DC-, NMR-Analyse) feststellbar. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein violettes Pulver, das nochmals aus Pentan kristallisiert wird. MS (EI): m/z 582 (M^+ , 20% rel. Intensität); 525 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 4), 298 ($M^+ - \text{t-Bu}_2\text{Si}=\text{Si-t-Bu}_2$, 100). Die extreme Luftempfindlichkeit von **4** liess keine verwertbare Elementaranalyse zu.

Bildung des Adduktes 7: Zu 50 mmol Naphthalin/Natrium in 80 ml Tetrahydrofuran (THF) wird bei -78°C eine Lösung von 13.45 g (25.0 mmol) 1,1,2,2-Tetra-*t*-butyl-1,2-diioddisilan in 50 ml THF getropft und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 3.38 g (12.5 mmol) **6** wird das Reaktionsgemisch zunächst auf Raumtemperatur gebracht und anschliessend 1 h unter Rückfluss erhitzt. THF wird gegen n-Hexan ausgetauscht, NaCl abfiltriert und der nach dem Abtrennen des Lösungsmittels und des Naphthalins resultierende Rückstand auf einer Kieselgelsäule 60 (Laufmittel: n-Hexan/Dichlorethan 10/1) getrennt. Erhalten werden Tetra-*t*-butyldisilan, unumgesetztes Diioddisilan, 0.24 g (4%) **1** und 1.2 g (9%) **7**, Fp. 214–216 °C. MS(EI): m/z 554 (M^+ , 2); 497 ($M^+ - 57$; **7**); 284 ($\text{t-Bu}_2\text{Si}=\text{Si-t-Bu}_2$, 47). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.01 (s, 9H); 1.02 (s, 9H); 1.27 (s, 9H); 1.31 (s, 9H); 3.10 (H^c , ddd, 1H); 3.60 (H^d , d, 1H); 6.08 (H^b , dd, 1H); 6.75 (H^a , dd, 1H); 7.23–7.77 (m, 10H); $J(\text{ab})$ 10.0 Hz; $J(\text{ac})$ 3.4 Hz; $J(\text{bc})$ 2.9 Hz; $J(\text{cd})$ 12.6 Hz. Gef. C, 77.77; H, 8.93; Si, 10.23. $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{OSi}_2$ (554.94) ber. C, 77.91; H, 9.08; Si, 10.12%.

Experimentelles zu den NMR-Untersuchungen. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WM250 mit einer Messfrequenz von 250.13, 62.90 bzw. 49.69 MHz für die angegebenen Isotope vermessen. Die Substanz war in C_6D_6 gelöst, alle Angaben der chemischen Verschiebungen erfolgten relativ zu dem internen Standard TMS, wobei eine Verschiebung nach höherem Feld zu algebraisch kleineren Werten führt. Zur Bestimmung der Multiplizitäten und der Messung der protonengekoppelten ^{13}C -Spektren wurde auf die DEPT-Pulsfolge zurückgegriffen [13]. Zur Verbesserung der Signalintensität wurde bei der Messung der Satelliten im ^{29}Si -Spektrum das INEPT-Verfahren angewandt [14]. Die Simulation des ^1H -

Spektrums erfolgte mit dem Programm PANIC (Programmbibliothek zur Bruker WM250).

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

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, D. Haase und J. Martens, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) C1.
- 2 U. Wannagat, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 516.
- 3 S. Herzog und F. Krebs, *Z. Chem.*, 8 (1969) 149.
- 4 S. Herzog und F. Krebs, *Naturwissenschaften*, 50 (1963) 300; Ältere Übersicht: S. Herzog, in *Neuere Entwicklungen der anorganischen Chemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974, S. 363.
- 5 D. Kummer, K.-E. Gaißer und T. Seshadri, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1950.
- 6 C.M. Mikulski und A.G. MacDiarmid, unveröffentlicht; zitiert in: A.G. MacDiarmid, *Intra-Science Chem. Rept.*, 7 (1973) 83.
- 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 Übersicht: M. Weidenbruch, *Comments Inorg. Chem.*, 5 (1986) 247.
- 9 P.P. Gaspar, D. Holten, S. Konieczny und J.Y. Corey, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 329.
- 10 (a) M. Weidenbruch, A. Schäfer und K.-L. Thom, *Z. Naturforsch. B.*, 38 (1983) 1695; (b) S. Masamune, S. Murakami und H. Tobita, *Organometallics*, 2 (1983) 1464.
- 11 Übersicht: R. West, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1987) 1201.
- 12 K.-L. Thom, Dissertation, Univ. Oldenburg, 1987.
- 13 M.R. Bendall und D.T. Pegg, *J. Magn. Reson.*, 53 (1983) 272.
- 14 D.M. Doddrell und D.T. Pegg, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6388.