

Journal of Organometallic Chemistry, 377 (1989) C45–C51
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 20389PC

Preliminary communication

Polyolithiumorganische Verbindungen

XI *. 1,4-Disila[6]radialene in zwei stabilen konformationsisomeren Formen, Twist- und Sesselkonformation, die sich bei Raumtemperatur nicht ineinander umwandeln

Adalbert Maercker *, Franz Brauers, Walter Brieden,

Institut für Organische Chemie der Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Strasse, D-5900 Siegen (Bundesrepublik Deutschland)

und Bernward Engelen **

Institut für Anorganische Chemie der Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Strasse, D-5900 Siegen (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 14. August 1989)

Abstract

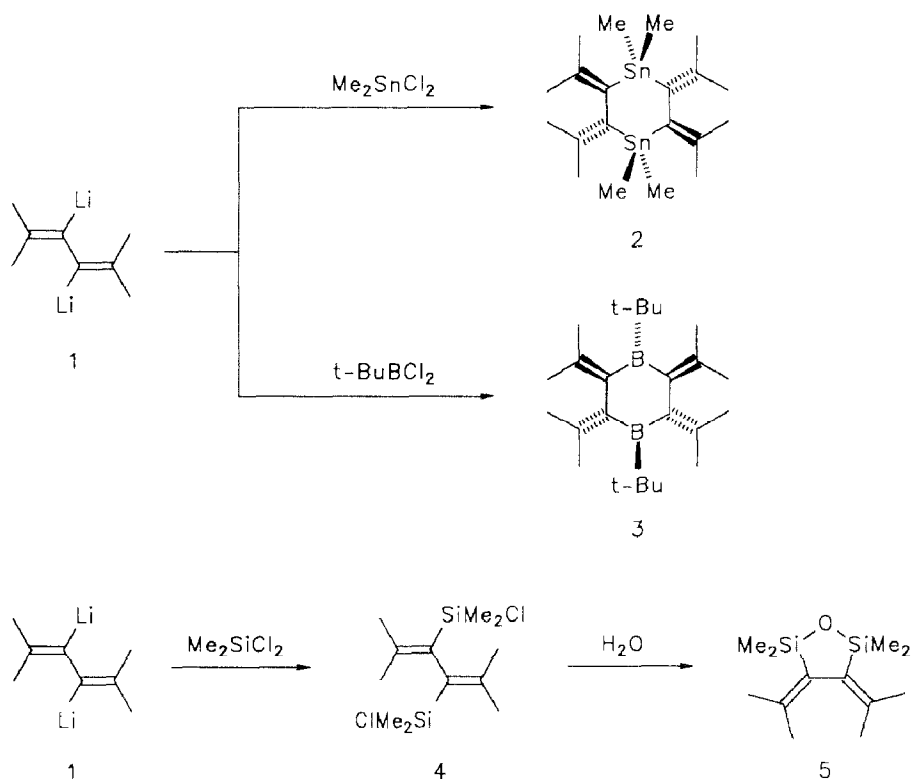
The reaction of dichlorosilanes with 3,4-dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadiene yields 1,4-disila[6]radialenes in two stable conformational isomers, twist and chair, which do not interconvert at room temperature. The formation of the chair conformers is kinetically favoured. Of the two *trans* conformers, which are of equal thermodynamic stability, X-ray structures are presented.

Kürzlich haben wir über die Synthese und Struktur des ersten Dimetalla[6]radialens (**2**) berichtet, welches im Kristall in der Twistkonformation vorliegt [1]. Desweiteren haben wir mit unserem Verfahren 1,4-Dibora[6]radialene synthetisiert, wobei **3** die Sesselkonformation einnimmt [2].

Die Umsetzung von 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (**1**) [3,4] mit Dichlordimethylsilan zum entsprechenden 1,4-Disila[6]radialen mißlang. Unter den üblichen Reaktionsbedingungen entsteht nach der Hydrolyse ein cyclisches Siloxan **5**. Das acyclische Zwischenprodukt **4**, welches isoliert werden kann, reagiert offenbar aus sterischen Gründen nicht mit **1** zum entsprechenden Hetero[6]radialen.

* X. Mitteilung: Ref. 2.

** Röntgenstrukturanalyse.



Erfolgreich verliefen die Synthesen mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Dichlormethyl- und Dichlorsilan:

Die Reaktion von **1** mit Dichlormethylsilan bei 0°C lieferte überraschenderweise statt der erwarteten zwei *cis-trans*-isomeren Produkte ein Gemisch aus vier stereoisomeren 1,4-Dimethyl-2,3,5,6-tetra-2-propyliden-1,4-disilacyclohexanen in einer Gesamtausbeute von 40% (GC, Standard *trans*-Stilben; Rest vermutlich polymer). Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches fällt ein Stereoisomeres **6a** in einer Ausbeute von 14% kristallin an. Die NMR-Spektren lassen a priori keine Aussagen über die bevorzugte Konformation von **6a** zu; unter der Annahme einer hohen Inversionsbarriere ergibt sich aus der geringen Anzahl der NMR-Signale für **6a** die *trans*-Sessel-Konformation. Die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse [5*] bestätigt die *trans*-Sessel-Anordnung von **6a** im Kristall (Fig. 1).

Besonders bemerkenswert an der Struktur von **6a** ist die axial angeordnete Methylgruppe am Silicium. Die zentralen Bindungen der Butadieneinheiten weisen mit $1.508(3)\text{ \AA}$ praktisch keinen Doppelbindungscharakter auf; der Diederwinkel der Butadieneinheiten beträgt jeweils 82° .

Tempert man die reine Sesselverbindung **6a** 30 Minuten bei 180°C , so entsteht ein 1/1-Gemisch von zwei Konformeren, was sich NMR-spektroskopisch zeigen läßt. Nimmt man die Schmelze nach dem Abkühlen in Aceton auf, so kristallisiert die Sesselverbindung **6a** bei -25°C nahezu quantitativ aus. Aus der Mutterlauge

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

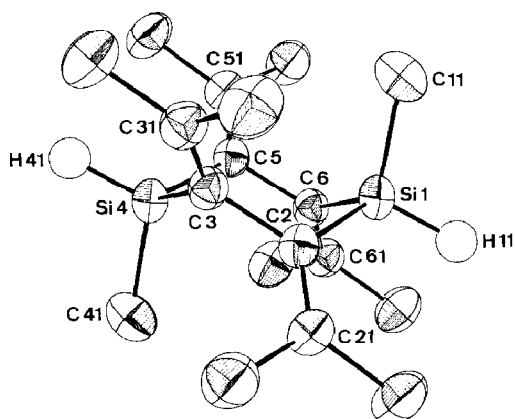


Fig. 1. Struktur von **6a** im Kristall (ORTEP-Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Die Molekülsymmetrie ist kristallographisch $\bar{1}$ mit nur geringen Abweichungen von $2/m$ -Symmetrie. Wichtige Abstände (Å) und Winkel ($^{\circ}$): Si1–C2 1.878(2), Si1–C6 1.886(2), C2–C3 * 1.508(3), C2–C21 1.338(4), C6–C61 1.327(3), Si1–C11 1.859(3), Si1–H11 1.41(2); C2–Si1–C6 103.7(1), C2–Si1–C11 109.7(2), C6–Si1–C11 110.1(2), C2–Si1–H11 114.1(7), C6–Si1–H11 110.8(7), C11–Si1–H11 108.4(8), Si1–C2–C21 126.7(2), Si1–C2–C3 * 110.6(1), C21–C2–C3 * 122.2(2), Si1–C6–C5 * 109.6(1), Si1–C6–C61 126.6(2), C5 *–C6–C61 123.2(2); Diederwinkel C21–C2–C3 *–C31 * 81.6(3). Die mit (*) bezeichneten Atome wurden über das Symmetriezentrum generiert.

kann das andere Konformationsisomere **6b** in quaderförmigen Kristallen erhalten werden. Die NMR-Spektren von **6b** zeigen vier Resonanzen für die allylischen Methylgruppen, was mit einer Twist-Anordnung in Einklang steht. Die Röntgenstrukturanalyse [5*] bestätigt die *trans*-Twist-Konformation von **6b** (Fig. 2).

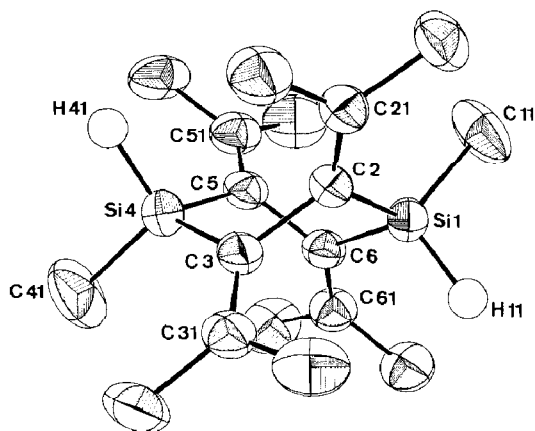
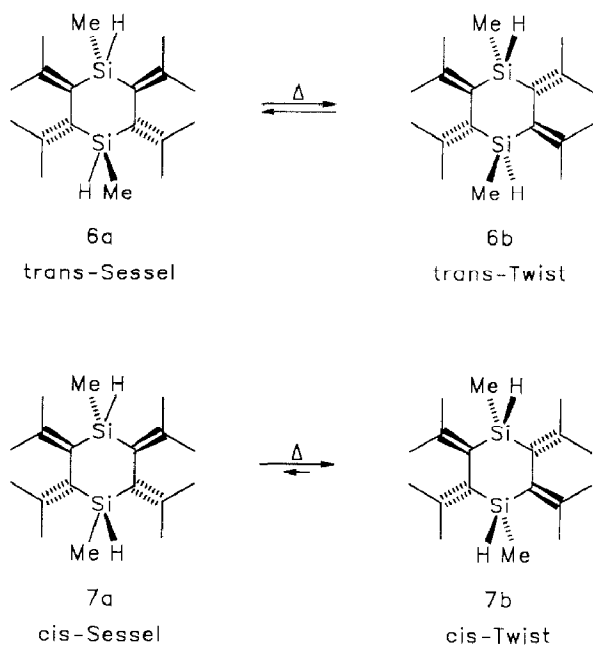


Fig. 2. Struktur von **6b** im Kristall (ORTEP-Ellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit). Wichtige Abstände (Å) und Winkel ($^{\circ}$): Si1–C2 1.868(3), C2–C3 1.508(3), C3–Si4 1.859(3), Si4–C5 1.861(3), C5–C6 1.498(4), C6–Si1 1.869(3), Si1–C11 1.859(4), C2–C21 1.338(3), C3–C31 1.341(4), Si4–C41 1.877(4), C5–C51 1.336(4), C6–C61 1.332(4), Si1–H11 1.45(2), Si4–H41 1.49(2); C6–Si1–C2 103.5(1), C11–Si1–H11 107.9(8), Si1–C2–C3 109.7(2), Si1–C2–C21 128.5(2), C3–C2–C21 121.7(2), C2–C3–Si4 109.6(2), C2–C3–C31 120.8(2), Si4–C3–C31 129.6(2), C3–Si4–C5 103.7(1), C41–Si4–H41 106.8(8), Si4–C5–C6 111.5(2), Si4–C5–C51 125.5(2), C6–C5–C51 123.0(3), C5–C6–Si1 111.2(2), C5–C6–C61 122.7(2), Si1–C6–C61 126.1(2); Diederwinkel C21–C2–C3–C31 – 78.4(2), C61–C6–C5–C51 – 73.3(2).



Eine Konformationsänderung von **6a** in **6b** erfolgt durch das aneinander Vorbeischwingen zweier benachbarter Isopropylidengruppen, was etwas kleinere Diederwinkel der Butadieneinheiten ergibt, die Winkel C21–C2–C3–C31 und C61–C6–C5–C51 betragen -78° bzw. -73° . Die zentralen Bindungen der Butadieneinheiten von **6b** sind 1.508(3) (C2–C3) bzw. 1.498(4) Å (C5–C6) lang.

Die *trans*-Twist-Verbindung **6b** ist im Gegensatz zur Sessel-Verbindung **6a** chiral, was durch HPLC an einer chiralen stationären Phase nachgewiesen werden konnte [8].

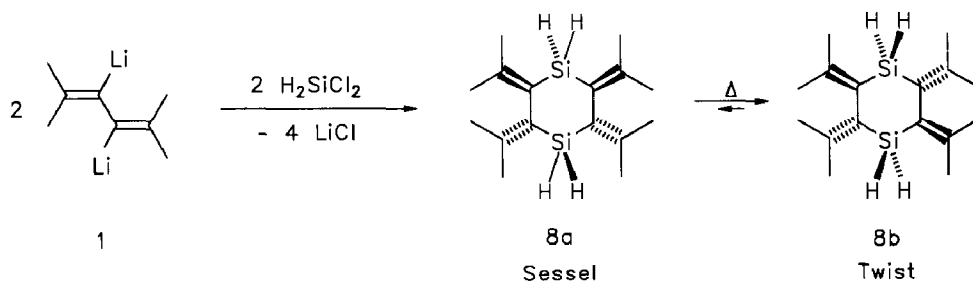
Aus dem von der *trans*-Sesselform **6a** befreiten Reaktionsgemisch kristallisiert nach chromatographischer Aufarbeitung ein weiteres 1,4-Disila[6]radialen (**7a**) in einer Ausbeute von 6%. Die *cis*-Verbindung **7a** liegt nach den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in der Sesselkonformation vor, erkennbar am Auftreten von jeweils zwei Resonanzen für die siliciumgebundene Methylgruppe in axialer und äquatorialer Position.

Wird die reine *cis*-Sessel-Verbindung **7a** einige Minuten auf 150°C erhitzt, so entsteht diesmal quantitativ das Konformere **7b** in der Twist-Anordnung, erkennbar am Vorliegen nur einer einzigen Resonanz für die siliciumgebundenen Methylgruppen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum.

Wie die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des thermisch nicht behandelten Rohproduktes der Reaktion von **1** mit Dichlormethylsilan zeigen, entstehen die vier stereoisomeren 1,4-Disila[6]radialene **6a**, **6b**, **7a** und **7b** im Verhältnis 10/1/4/1. Kinetisch ist demnach die Bildung der Sesselform jeweils begünstigt. Die Spektren enthalten aber keinen Hinweis auf das als Zwischenprodukt denkbare Di-2-propylidensilacyclopropan.

Zwei weitere 1,4-Disila[6]radialene (**8a** und **8b**) konnten analog aus **1** und Dichlorsilan hergestellt werden. **8a** und **8b** werden im Verhältnis 1/1 gebildet; es

sind farblose, kristalline Substanzen, die sich an der Luft langsam zersetzen. **8a** liegt in der Sesselkonformation vor, da das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum je ein Dublett für die Wasserstoffe am Silicium in axialer und äquatorialer Position zeigt. Beim Erhitzen von **8a** bildet sich wieder quantitativ die Twistverbindung **8b**, die wie bei **7a/7b** thermodynamisch stabiler ist, während **6a** und **6b** interessanterweise die gleiche Stabilität besitzen.



Wie die Untersuchungen über die verschiedenen 1,4-Disila[6]radialene gezeigt haben, sind unsere Hetero[6]radialene bis zu Temperaturen weit oberhalb Raumtemperatur konformationsstabil, **6** und **7** übrigens stabiler als **8**. Dies wird durch das erschwerte aneinander Vorbeischieben benachbarter Isopropylidengruppen hervorgerufen, zusätzlich behindert durch Substituenten am Silicium. Aufgrund dieser Tatsache kann, außer bei trigonal-planaren Heteroatomen wie z.B. beim Bor [2], aus der Anzahl der NMR-Signale eine Aussage über die vorliegende Konformation gemacht werden.

Arbeitsvorschriften

6a: Zu 50 ml einer 1.0 M Lösung von **1** (50.0 mmol) [3,4] in Diethylether (verdünnt mit 150 ml Diethylether) werden unter Argon bei 0°C 5.75 g (50.0 mmol) Dichlormethylsilan in 400 ml Diethylether binnen 2 h unter Rühren getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und wäßriger Aufarbeitung wird das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem Rohgemisch kristallisiert nach einiger Zeit **6a** (1.10 g, 14%); Fp $162\text{--}163^\circ\text{C}$ (aus Hexan). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ -0.14 (d, 3J 3.5 Hz, 6H, SiCH_3), 1.51 (s, 12H, CH_3), 1.97 (s, 12H, CH_3), 5.18 (q, 3J 3.5 Hz, 2H, SiH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ -7.2 (SiCH_3), 22.2 (CH_3), 23.6 (CH_3), 135.1 (=C), 139.5 (=C). MS (70 eV): m/z 304 (M^+ , 100%), 248(84%), 233(61%), 97(68%), 73(84%). Gef.: C, 70.85; H, 10.48. $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Si}_2$ (304.62) ber.: C, 70.97; H, 10.59%.

6b: Unter Argon werden 0.50 g (1.6 mmol) **6a** 30 Min. bei 180°C erhitzt. Es entsteht ein 1/1-Gemisch aus **6a** und **6b**. Die erkaltete Schmelze wird mit 20 ml Aceton aufgenommen; bei -25°C kristallisiert **6a** fast quantitativ (Kontrolle durch $^1\text{H-NMR}$). Aus der Mutterlauge erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels rohes **6b** (0.24 g, 96%); Fp $64\text{--}65^\circ\text{C}$ (aus Methanol). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ 0.29 (d, 3J 3.6 Hz, 6H, SiCH_3), 1.54 (s, 6H, CH_3), 1.59 (s, 6H, CH_3), 1.80 (s, 6H, CH_3), 1.87 (s, 6H, CH_3), 4.50 (m, 2H, SiH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ -1.6 (SiCH_3), 21.8 (CH_3), 22.5 (CH_3), 23.8 (CH_3), 23.9 (CH_3), 133.6 (=C), 134.9 (=C), 140.6 (=C), 143.2 (=C). MS (70 eV): identisch mit **6a**.

7a: Das von **6a** befreite Rohgemisch der Reaktion von **1** mit Dichlormethylsilan wird chromatographiert (Säule 50×3 cm; Al_2O_3 , Aktivitätsstufe I). Mit n-Pentan eluiert man eine Fraktion, aus der nach Abziehen des n-Pentans und Versetzen mit 20 ml Aceton bei -25°C **7a** kristallisiert (0.46 g, 6%); Fp $69\text{--}70^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (80

MHz, CDCl_3): δ -0.13 (d, 3J 3.3 Hz, 3H, $\text{SiCH}_3(\text{a})$), 0.74 (d, 3J 4.5 Hz, 3H, $\text{SiCH}_3(\text{e})$), 1.52 (s, 6H, CH_3), 1.56 (s, 6H, CH_3), 1.90 (s, 6H, CH_3), 1.96 (s, 6H, CH_3), 3.68 (q, 3J 4.5 Hz, 1H, $\text{SiH}(\text{a})$), 5.20 (q, 3J 3.3 Hz, 1H, $\text{SiH}(\text{e})$). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ -7.2 ($\text{SiCH}_3(\text{a})$), 3.5 ($\text{SiCH}_3(\text{e})$), 22.1 (CH_3), 23.0 (CH_3), 23.4 (CH_3), 23.8 (CH_3), 134.6 (=C), 137.1 (=C), 138.7 (=C), 139.4 (=C). MS (70 eV): m/z 304 (M^+ , 100%), 248(84%), 233(61%), 97(68%), 73(84%). Gef.: C, 71.38; H, 10.42. $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Si}_2$ (304.62) ber.: C, 70.97; H, 10.59%.

7b: Unter Argon werden 0.31 g (1.0 mmol) **7a** 30 Min. bei 150°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit 40 ml Methanol versetzt. Bei -25°C kristallisiert nach einigen Tagen **7b** (0.30 g, 97%); Fp $44\text{--}45^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ 0.24 (d, 3J 3.6 Hz, 6H, SiCH_3), 1.55 (s, 6H, CH_3), 1.56 (s, 6H, CH_3), 1.82 (s, 6H, CH_3), 1.85 (s, 6H, CH_3), 4.66 (m, 2H, SiH). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ -2.3 (SiCH_3), 21.6 (CH_3), 22.7 (CH_3), 23.9 (CH_3), 24.1 (CH_3), 133.4 (=C), 135.3 (=C), 140.9 (=C), 142.9 (=C). MS (70 eV): identisch mit **7a**.

8a: Analog zu **6a** wird **1** mit 5.05 g (50.0 mmol) Dichlorsilan zur Reaktion gebracht. Das Rohgemisch wird mit 30 ml Aceton versetzt, bei -25°C kristallisiert **8a** (0.90 g, 13%); Fp $116\text{--}117^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ 1.60 (s, 12H, CH_3), 1.98 (s, 12H, CH_3), 3.58 (d, 2J 9.8 Hz, 2H, $\text{SiH}(\text{a})$), 5.18 (d, 2J 9.8 Hz, 2H, $\text{SiH}(\text{e})$). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 21.9 (CH_3), 24.2 (CH_3), 132.8 (=C), 141.4 (=C). MS (70 eV): m/z 276 (M^+ , 100%), 121(39%), 109(39%), 83(58%), 59(69%), 43(39%). Gef.: C, 69.81; H, 10.18. $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Si}_2$ (276.57) ber.: C, 69.49; H, 10.20%.

8b: Die Mutterlauge aus der Kristallisation von **8a** wird destillativ aufgearbeitet. Aus der Fraktion Kp $90\text{--}100^\circ\text{C}/0.01$ Torr kristallisiert **8b** (1.45 g, 21%) nach einiger Zeit bei -25°C fast quantitativ; Fp $63\text{--}64^\circ\text{C}$ (aus Methanol). ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ 1.61 (s, 12H, CH_3), 1.89 (s, 12H, CH_3), 4.40 (s, 4H, SiH_2). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 21.9 (CH_3), 24.4 (CH_3), 129.7 (=C), 144.8 (=C). MS (70 eV): identisch mit **8a**.

Dank. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur und Bemerkungen

- 1 A. Maercker, F. Brauers, W. Brieden, M. Jung und H.D. Lutz, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 404.
- 2 A. Maercker, W. Brieden, T. Schmidt und H.D. Lutz, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 477.
- 3 A. Maercker und R. Dujardin, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 571.
- 4 A. Maercker, R. Dujardin und F. Brauers, *Organomet. Synth.*, 4 (1988) 362.
- 5 Einkristalle von **6a** und **6b** wurden bei 293 K auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) vermessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scans); Strukturlösung mit Patterson-Methoden. Alle Wasserstoffe mittels ΔF -Synthesen lokalisiert. Verfeinerung nach der Methode der Kleinsten Quadrate (volle Matrix, Si und C anisotrop, H isotrop). Die Rechnungen wurden mit den Programmsystemen SDP[6] und NRCVAX[7] durchgeführt.
6a: Kristallgröße 0.10 mm \times 0.27 mm \times 0.37 mm, Raumgruppe $P2_1/n$, a 11.196(3), b 10.222(2), c 8.661(2) Å, β 98.13(2)°, V 981.2 Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}}$ 1.031, $\rho_{\text{exp.}}$ 1.03 g cm⁻³, μ 1.72 cm⁻¹, θ_{max} 30°, 2778 symmetrieunabhängige Reflexe. Die Verfeinerung (26 Atome, 155 Parameter, $w = 1/\sigma(I)$) mit den 1539 beobachteten Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$ konvergierte bei $R = 0.043$, $R_w = 0.034$, GOF = 2.59. Die höchsten/niedrigsten Peaks der abschließenden ΔF -Synthese waren 0.74(4)/-0.25(4) eÅ⁻³.
6b: Kristallgröße 0.14 mm \times 0.28 mm \times 0.30 mm, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 14.834(3), b 9.496(2), c 9.020(2)

\AA , α 108.39(1), β 94.11(2), γ 118.85(2) $^\circ$, V 1017.1 \AA^3 , $Z=2$, $\rho_{\text{ber.}}$ 0.995, $\rho_{\text{exp.}}$ 0.96 gcm^{-3} , μ 1.66 cm^{-1} , θ_{max} 25 $^\circ$, 3571 symmetrieunabhängige Reflexe. Die Verfeinerung (52 Atome, 309 Parameter, $w=1/\sigma(I)$) mit den 2170 beobachteten Reflexen mit $I > 2.5\sigma(I)$ konvergierte bei $R=0.036$, $R_w=0.027$, $\text{GOF}=3.29$. Die höchsten/niedrigsten Peaks der abschließenden ΔF -Synthese waren 0.22(4)/-0.14(4) $\text{e}\text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54085, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

6 B.A. Frenz & Associates, Inc., College Station, Texas 77840 and Enraf-Nonius, Delft, Holland, 1985.

7 The NRCVAX Crystal Structure System: E.J. Gabe, F.L. Lee und Y. Le Page, Crystallogr. Comput. Data Collect. Struct. Determ. Proteins Databases Pap. Int. Summer Sch. 9th 1984 (1985), S. 167-174.

8 A. Mannschreck, F. Kastner, W. Brieden und A. Maercker, in Vorbereitung.