

Journal of Organometallic Chemistry, 430 (1992) C51–C55
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22721PC

Preliminary communication

Synthese und ungewöhnliche Reaktivität eines Cyclotrisilans

Johannes Belzner

Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 2, W-3400 Göttingen (Germany)
(Eingegangen den 14. Februar 1992)

Abstract

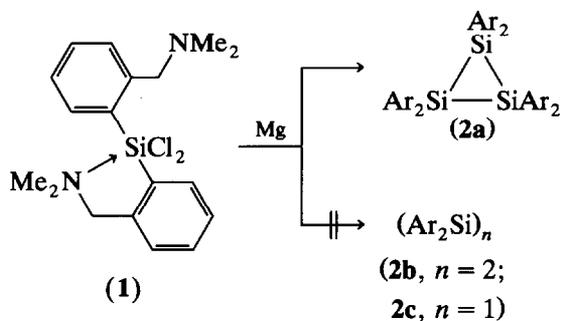
Reductive coupling of dichlorosilane **1** with magnesium yields the stable, highly moisture sensitive cyclotrisilane **2a**. The hydrolysis products, 1,3-siloxanediol **3** and disilane **4** corroborate the proposed structure of **2a**. The reaction with typical silylene trapping agents like benzyl, benzophenone or 2,2'-bipyridyl results in cleavage of all three endocyclic bonds of **2a**, yielding the formal silylene addition products **8**, **9** and **10**.

Cyclotrisilane, die ihre Stabilität vor allem sterisch anspruchsvollen Substituenten am Dreiring verdanken, sind erstmals vor einem Jahrzehnt synthetisch zugänglich geworden [1]. In der Folgezeit haben sie sich als äußerst wertvolle Vorläufer für zahlreiche interessante Siliziumverbindungen erwiesen [2]. Hierbei sind *a priori* drei verschiedene Reaktionstypen denkbar, die sich hinsichtlich der Anzahl der zu spaltenden Si–Si-Bindungen unterscheiden: Der Bruch einer Seite des Dreiringes führt, in Abhängigkeit vom Reaktionspartner, zu ringerweiterten Produkten bzw. zu offenkettigen Trisilanen. Unter photolytischen Bedingungen oder Palladiumkatalyse werden zwei Si–Si-Bindungen unter Bildung eines Silylens und eines Disilens gespalten [2]. Die dritte Möglichkeit, der Bruch aller drei Si–Si-Bindungen, formal unter Erzeugung dreier Silylene, ist bisher nicht beobachtet worden. Diese Lücke wird nun durch die Synthese des Cyclotrisilans **2a** und erste Untersuchungen seiner Reaktivität geschlossen.

Der direkte Vorläufer für **2a** ist das pentakoordinierte Dichlorsilan **1** [3], von dem ausgehend es durch reduktive Kupplung mit Magnesium [4*] in 73% Ausbeute erhalten wird (Schema 1). Die Konstitutionsermittlung von **2a** erweist sich als nicht trivial, da eine Röntgenstrukturanalyse wegen der ausgeprägten Neigung zur Ausbildung von Zwillingen-Kristallen bisher nicht gelang. Im hochaufgelösten EI-Massenspektrum wird das Ion des Disilens **2b** als Signal höchster spezifischer

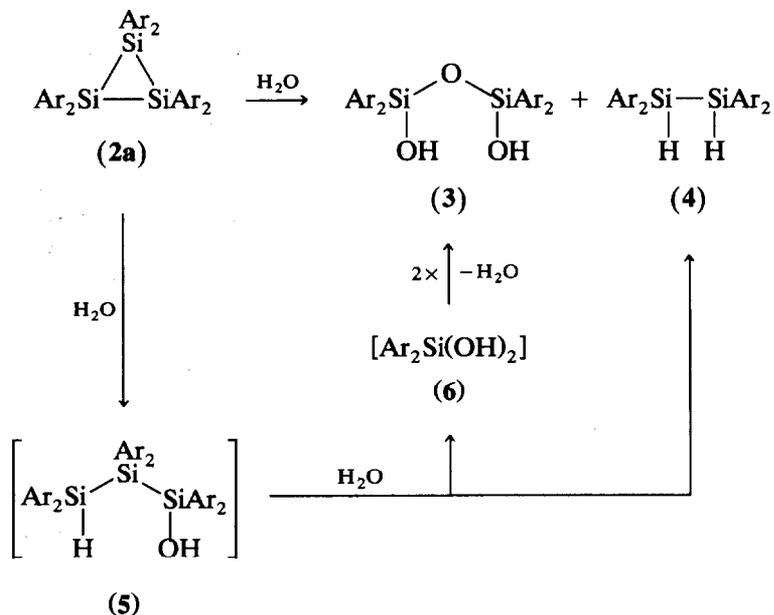
Correspondence to: J. Belzner, Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 2, W-3400 Göttingen, Germany.

* Eine mit einem Sternchen versehene Fußnote weist auf eine Anmerkung im Literaturverzeichnis hin.

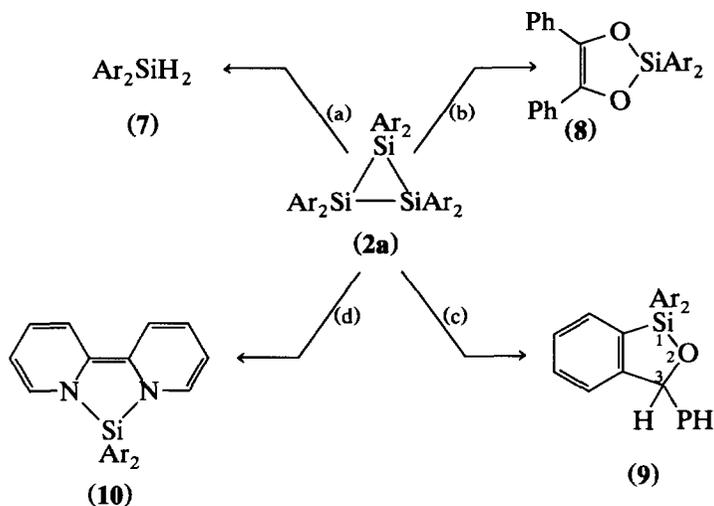


Schema 1. Ar = 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄.

Masse registriert. Dies deutet einerseits auf ein Disilen **2b** als Reaktionsprodukt [5*], steht andererseits aber auch im Einklang mit dem Verhalten anderer perarylierter Cyclotrisilane, die im Massenspektrometer bevorzugt unter Bildung des Disilen-Molekülfions fragmentieren [1,2]. Ein wichtiger Hinweis auf die Cyclotrisilanstruktur von **2a** ist die Verschiebung im ²⁹Si-NMR-Spektrum, die mit $\delta = -64.65$ in den für diese Substanzklasse typischen Bereich zu liegen kommt [2]; ein Disilen **2b** sollte, auch bei Koordination des Stickstoffes an ein Siliziumatom [6*], bei tieferem Feld absorbieren [2,7]. Die Struktur von **2a**, das im Gegensatz zu den meisten anderen Cyclotrisilanen sehr feuchtigkeitsempfindlich ist, wird auch durch die Ergebnisse der Hydrolyse bestätigt, die quantitativ das 1,3-Siloxandiol **3** [8*] und das Disilan **4** im Verhältnis 1:2 liefert (Schema 2). Im ersten Reaktionsschritt dürfte unter Bildung des Silanols **5** eine Bindung des Dreiringes gespalten werden; selektiver Angriff eines weiteren Wassermoleküls auf das sauerstoffs substituierte



Schema 2. Ar = 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄.



Schema 3. Ar = 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄. (a) LiAlH₄. (b) PhC(O)C(O)Ph. (c) Ph₂CO. (d) 2,2'-Bipyridyl.

Siliziumatom von **5** führt zu **4** und, nach Kondensation des Diols **6**, zu **3** im experimentell gefundenen Verhältnis 2:1. **2a** ist somit das erste persistente, perarylierte Cyclotrisilan, das nicht der sterischen Stabilisierung durch *zwei ortho*-Substituenten am Aromaten bedarf. Welchen Einfluß eine eventuelle Koordination der Dimethylaminogruppen an die Siliziumzentren auf die Stabilität von **2a** hat, bedarf noch der Klärung.

Durch überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) wird **2a** in 53%iger isolierter Ausbeute in das Dihydridosilan **7** [9*] überführt (Schema 3). Die Umsetzung von **2a** mit Benzil bei 50°C führt zur ausschließlichen Bildung des hydrolyseempfindlichen Dioxasilacyclopentens **8** [10*]. Mit Benzophenon reagiert **2a** zu farblosen, hydrolyseempfindlichen Kristallen, denen aufgrund ihrer analytischen Daten die Struktur des Siloxacyclopentens **9** zugeordnet wird. Als Vorläufer hierfür kommt ein primär gebildetes Siloxiran [11*] in Betracht, aus dem **9** durch Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung und nachfolgende Rearomatisierung hervorgeht; eine analoge Isomerisierung wurde für die Reaktion zwischen Dimethylsilylen und Benzophenon, die allerdings wesentlich höhere Temperaturen erfordert, postuliert [12]. Ohne Nebenreaktion erfolgt auch die Umsetzung mit 2,2'-Bipyridyl, die **2a** in tiefviolette, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle überführt; die NMR-spektroskopischen Daten sprechen ihnen die Struktur **10** zu, in der die Aromaten des Bipyridyls in ein System fixierter Doppelbindungen übergegangen sind [13*].

Die Verbindungen **8**, **9** und **10** sind formal Abfangprodukte des Silylens **2c**, d.h. das Cyclotrisilan **2a** fungiert, im Gegensatz zu bisher bekannten Cyclotrisilanen, unter Spaltung aller drei Si-Si-Bindungen als ein Silylensyntheseäquivalent. Jedoch ist das Auftreten eines freien Silylens **2c** in diesen Reaktionen in Frage zu stellen, da Versuche, die Freisetzung von **2c** aus dem Cyclotrisilan **2a** durch typische Abfangreaktionen freier Silylene wie beispielsweise durch Addition an Olefine nachzuweisen, bisher erfolglos blieben.

Experimentelles

Alle Reaktionen werden unter Argon in getrockneten Lösungsmitteln und ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. ^{13}C -NMR-Daten und Massenspektren sind nur dort angegeben, wo sie für die Charakterisierung der Verbindung von Bedeutung sind.

2a: 1.39 g (3.78 mmol) **1** werden in 14 mL THF mit 368 mg (15.14 mmol) Magnesiumspänen bei Raumtemperatur gerührt. Nach 16 h wird das Lösungsmittel gegen 14 mL Hexan ausgetauscht und die Suspension über eine G4-Fritte filtriert. Der auf der Filterplatte verbliebene, mit weiteren 3 mL Hexan gewaschene Rückstand wird zweimal mit je 14 mL Toluol extrahiert. Nach dem Abziehen des Toluols hinterbleiben 814 mg (73%) **2a** als laut ^1H -NMR-Spektrum reiner, hellgelber Schaum, der aus Ether verlustreich umkristallisiert werden kann, Fp. = 65–67°C. ^1H -NMR (250 MHz, C_6D_6): δ = 2.11 (s, 36 H), 3.7 (sehr breites s, 12 H), 6.72 (dd, 6 H), 7.17 (dd, 6 H), 7.53 (dd, 6 H), 7.80 (d, 6 H); ^{29}Si -NMR (99.30 MHz, C_6D_6 , INEPT): δ = -64.65; MS (EI, 70 eV): m/z (%) 592 ($[\text{M} - \text{Ar}_2\text{Si}]^+$, 72), 297 ($[\text{Ar}_2\text{Si} + 1]^+$, 88), 281 ($[\text{Ar}_2\text{Si} - \text{Me}]^+$, 100); korrekte Hochauflösung für m/z = 592 ($\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_2$).

3, 4: 538 mg **2a** (0.66 mmol) in 5 mL Toluol werden mit 1 mL Wasser versetzt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase und Entfernen des Lösungsmittels hinterbleiben 576 mg eines halbkristallinen Rückstandes (^1H -NMR: **3** : **4** = 1 : 2). Aus Hexan werden bei -15°C 133 mg (63%) **3** [14*, 15*] als farblose Kristalle erhalten (Fp. = 106–107°C). Filtration der Mutterlauge über Aluminiumoxid (Laufmittel Ether) und Umkristallisation aus Hexan liefert 263 mg (67%) **4** als farblose, thermisch instabile Kristalle. **3:** ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 2.01 (s, 24 H), 3.18, 3.25, 3.45, 3.52 (AB-System, 8 H), 7.10–7.36 (m, 12 H), 7.60–7.67 (m, 4 H), 12.6–13.4 (breites s, 2 H); ^{29}Si -NMR (99.30 MHz, C_6D_6 , INEPT): δ = -36.16; korrekte Elementaranalyse (C, H, N). **4:** ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.89 (s, 24 H), 3.22, 3.27, 3.37, 3.42 (AB-System, 8 H), 5.31 (s, 2 H), 6.95–7.03 (m, 12 H), 7.16–7.27 (m, 4 H); ^{29}Si -NMR (99.30 MHz, C_6D_6 , INEPT): δ = -41.48; korrekte Elementaranalyse (C, H, N).

7: 489 mg (0.55 mmol) **2a** und 104 mg (2.74 mmol) LiAlH_4 werden in 10 mL THF 12 h auf 50°C erwärmt. Es wird abfiltriert und aus dem Filtrat durch Kugelrohrdestillation bei $160^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 259 mg (53%) **7** als farbloses Öl erhalten. ^1H -NMR (250 MHz, C_6D_6): δ = 1.91 (s, 12H), 3.35 (s, 4 H), 5.19 (s, 2 H), 7.07–7.21 (m, 6 H), 7.64–7.70 (m, 2 H); ^{29}Si -NMR (99.30 MHz, C_6D_6 , INEPT): δ = -45.01; IR (Film): ν (cm^{-1}) = 2155, 2103 (SiH); korrekte Elementaranalyse (C, H, N).

8: 368 mg (0.41 mmol) **2a** werden zusammen mit 270 mg (1.28 mmol) Benzil in 10 mL Toluol 60 min auf 50°C erwärmt. Austausch des Lösungsmittels gegen 8 mL Hexan liefert bei -10°C 402 mg (64%) **8** als hydrolyseempfindliche, gelbliche Kristalle, Fp. = 78–80°C. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3) δ = 2.20 (breites s, 12 H), 3.64 (sehr breites s, 4 H), 7.11–7.43 (m, 12 H), 7.53–7.60 (m, 6 H); ^{29}Si -NMR (99.30 MHz, CDCl_3): δ = -49.77; korrekte Elementaranalyse (C, H, N).

9: Analog zu **8** werden aus 123 mg (0.14 mmol) **2a** und 78 mg (0.43 mmol) Benzophenon 109 mg (55%) **9** als hydrolyseempfindliche, farblose Kristalle (Fp. = 115–117°C) erhalten. ^1H -NMR (250 MHz, C_6D_6): δ = 1.80, 1.85 (2 s, 12 H), 2.97, 3.02, 3.58, 3.63 (AB-System, 2 H), 3.17, 3.23, 3.24, 3.30 (AB-System, 2 H), 6.36 (s,

1 H; H-3), 6.94–7.33 (m, 14 H), 7.96–8.02 (m, 2 H), 8.09–8.18 (m, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.70 MHz, C_6D_6): $\delta = 45.36, 45.38, 64.19, 64.73, 83.19$ (C-3), 124.15–153.71 (22 Signale); $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.30 MHz, C_6D_6 , INEPT): $\delta = -9.20$; MS (EI, 70 eV): m/z (%) 478 (M^+ , 3), 344 ($[M - \text{Ar}]^+$, 100); korrekte Hochauflösung für M^+ .

10: 349 mg **2a** (0.44 mmol) und 208 mg 2,2'-Bipyridyl werden in 8 mL Toluol 90 min auf 45°C erhitzt. Nach Entfernen des Toluols werden durch Kristallisation aus Ether 388 mg (64%) **10** als tiefviolette Kristalle erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.73$ (s, 12H), 3.17 (s, 4H), 5.20 (ddd, 2 H), 5.58 (ddd, 2 H), 6.40 (m, 2 H), 6.76 (m, 2 H), 6.98–7.12 (m, 6 H), 7.91 (dd, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.48 MHz, C_6D_6): $\delta = 45.05, 64.56, 104.71, 114.39, 119.03, 119.64, 127.43, 130.31, 131.83, 132.46, 137.12, 145.10, 149.30$; $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.63 MHz, C_6D_6 , INEPT): $\delta = -19.01$.

Dank. Herrn Professor A. de Meijere danke ich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Anmerkungen

- 1 S. Masamune, Y. Hanazawa, S. Murakami, T. Bally und J.F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1150.
- 2 T. Tsumuraya, S.A. Batcheller und S. Masamune, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 916; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 30 (1991) 902; dort zahlreiche weitere Literaturverweise.
- 3 R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, C. Zybill und N. Auner, *Angew. Chem.*, 103 (1991), 1155; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 30 (1991) 1132.
- 4 Magnesium (in Gegenwart von Magnesiumbromid) wurde bereits zur Synthese von Cyclotrigermanen und -tetragermanen erfolgreich eingesetzt: (a) W. Ando und T. Tsumuraya, *Tetrahedron Lett.*, (1986) 3251; (b) W. Ando und T. Tsumuraya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1514.
- 5 Einige Disilene wurden durch reduktive Kupplung von Dihalogensilanen dargestellt: (a) S. Masamune, Y. Eriyama und T. Kawase, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 601; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 26 (1987) 584; (b) H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto und Y. Nagai, *Chem. Lett.*, (1987) 1341; (c) S.A. Batcheller, T. Tsumuraya, O. Tempkin, W.M. Davis und S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 9394.
- 6 Die Koordination von Lewisbasen an Disilene wurde bisher nicht beobachtet: G.R. Gillette, G.H. Noren und R. West, *Organometallics*, 8 (1989) 487.
- 7 R. West, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1231; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 26 (1987) 1201.
- 8 **3** ist unabhängig durch Hydrolyse von **1** darstellbar.
- 9 **7** kann auch durch Reduktion von **1** mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt werden.
- 10 In jüngster Zeit wurde ein Dioxasilacyclopenten als Abfangprodukt eines Silylens mit Benzil isoliert: J. Heinicke und B. Gehrhus, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) 13.
- 11 Ein stabiles Siloxiran ist das Reaktionsprodukt von Dimesitylsilylen mit 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanone: W. Ando, Y. Hamada und A. Sekiguchi, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 5323.
- 12 W. Ando, M. Ikeno und A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6447.
- 13 Analoge Verbindungen erhielt kürzlich M. Weidenbruch durch Abfangen von Bis(t-butyl)-silylen mit 2,2'-Bipyridylen: M. Weidenbruch, A. Lesch und H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) C47.
- 14 **3** liegt in zwei ineinander überführbaren Modifikationen vor, von denen hier nur die durch Tieftemperaturkristallisation erhaltene beschrieben wird.
- 15 Die Röntgenstrukturen von **3** und **4** sind Gegenstand einer gesonderten Mitteilung.