

Silaheterocyclen: Molekülstruktur eines 3-Oxa-2,4,6,7-tetrasilabicyclo[3.1.1]heptans

Silaheterocycles: Molecular Structure of a 3-Oxa-2,4,6,7-tetrasilabicyclo[3.1.1]heptane

Gabriele Reber^a, Jürgen Riede^a, Nils Wiberg^b, Gerhard Wagner^b und Gerhard Müller^{*a}

^a Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

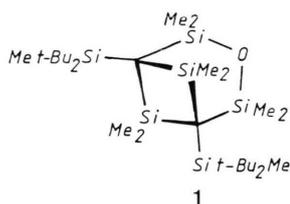
^b Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Z. Naturforsch. **44b**, 796–799 (1989); eingegangen am 17. März 1989

Crystal Structure, Cyclic Disiloxane, 1,3-Disilacyclobutane

According to an X-ray structure analysis 1,5-bis(di-*tert*-butylmethylsilyl)-2,2,4,4,6,6,7,7-octamethyl-3-oxa-2,4,6,7-tetrasilabicyclo[3.1.1]heptane (**1**) is a rigid bicyclic molecule consisting of a 1,3-disilacyclobutane ring whose 2,4 positions are bridged by a Me₂Si–O–SiMe₂ fragment. The four-membered ring is non-planar with a dihedral angle of 33.8° along the C–C axis. The intraring valence angles at carbon are significantly smaller than those at silicon leading to a transannular Si...Si distance of only 2.558(1) Å (triclinic, space group P1 with *a* = 9.125(2), *b* = 12.668(2), *c* = 15.499(3) Å, α = 101.25(1), β = 87.87(1), γ = 96.88(1)°, *V* = 1744.4 Å³, *R* (*wR*) = 0.044 (0.051) for 316 refined parameters and 5156 observables).

Kleine Silicium-haltige Heterocyclen, vor allem Silacyclopropane und -butane, beanspruchen anhaltendes Interesse. Dies gilt besonders für ihre Molekülstruktur, über die im Gegensatz zu größeren Silaheterocyclen nur relativ wenig bekannt ist [1–3]. Der Effekt des größeren Heteroatoms Silicium auf Struktur und Konformation kleiner Carbocyclen ist dabei auch bindungstheoretisch bedeutsam [1a]. Wir berichten hier über die Molekülstruktur des ungewöhnlichen bicyclischen Silaheterocyclus **1**, der als Teil des Moleküls ein 1,3-Disilacyclobutan-Gerüst enthält, dessen 2,4-Positionen durch das Disiloxan-Fragment Me₂Si–O–SiMe₂ überbrückt sind.



Experimenteller Teil

Darstellung

1,5-Bis(di-*tert*-butylmethylsilyl)-2,2,4,4,6,6,7,7-octamethyl-3-oxa-2,4,6,7-tetrasilabicyclo[3.1.1]heptan (**1**)

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Gerhard Müller.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/0700–0796/\$ 01.00/0

bildet sich in kristalliner Form bei sehr langsamem Eindiffundieren von Luftsauerstoff in Diethylether-Lösungen des NMe₃-Addukts des Silaethens Me₂Si=C(SiMe₃)(SiMe^tBu₂) in Monaten [4]. Der Verlauf der ungewöhnlichen Reaktion, bei der es neben einer Kopf-Schwanz-Dimerisierung des Silaethens unter Vierringbildung zugleich zur Bildung einer Disiloxanbrücke unter Abspaltung zweier Si-ständiger Methylgruppen kommt, ist Gegenstand laufender Arbeiten. ¹H-NMR (C₆D₅CD₃): δ 0,272 (s, 2 SiMe^tBu₂), 0,575 (s, 2 OSiMe₂), 0,760 + 0,831 (s + s, *exo*- und *endo*-Methyl von 2 SiMe₂), 1,09 (s, 2 SiMe^tBu₂).

Röntgenstrukturanalyse

Syntax-P2₁-Diffraktometer, Mo–K α -Strahlung, λ = 0,71069 Å, Graphit-Monochromator, T = –35 °C. Kristalldaten: C₂₈H₆₆OSi₆, M_r = 587,354, triklin, Raumgruppe P1̄ (Nr. 2), *a* = 9,125(2), *b* = 12,668(2), *c* = 15,499(3) Å, α = 101,25(1), β = 87,87(1), γ = 96,88(1)°, *V* = 1744,4 Å³, D_{ber} = 1,118 g/cm³, μ (Mo–K α) = 2,5 cm^{–1} für *Z* = 2, F(000) = 652. Bis (sin θ / λ)_{max} = 0,594 Å^{–1} wurden von 6120 Reflexen die integrierten Intensitäten vermessen und für Lp-Effekte korrigiert (*hkl*-Bereich: +10, \pm 15, \pm 18, ω -Scan, $\Delta\omega$ = 0,8°, Scan-Geschwindigkeit: 0,9–29,3°/min). Nach Mitteln äquivalenter Daten verblieben 6110 unabhängige Strukturfaktoren (*R*_{int} = 0,031), von denen 5156 mit F_o \geq 4,0 σ (F_o) als „beobachtet“ eingestuft und für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELX-76 [5]) und mit anisotro-

pen Auslenkungsparametern für die Nicht-H-Atome bis R (wR) = 0,044 (0,051) verfeinert (H-Atome konstant mit $U_{iso} = 0,05 \text{ \AA}^2$; 316 verfeinerte Parameter; minimierte Funktion: $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$; SHELX-76). Die Restelektronendichte ($+0,47/-0,63 \text{ e/\AA}^3$) zeigte keine Besonderheiten. Tab. I enthält wichtige Strukturparameter, Tab. II die Atomkoordinaten. Vollständige Listen der Atomparameter und beobachteten und berechneten Strukturparameter wurden hinterlegt [6].

Tab. I. Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in der Struktur von **1** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern).

Si5–O	1,641(2)	Si3–O	1,641(2)
Si1...Si2	2,558(1)	C1...C2	2,832(5)
Si5–C1	1,895(3)	Si3–C2	1,910(3)
Si5–C18	1,861(3)	Si3–C7	1,872(3)
Si5–C19	1,871(3)	Si3–C8	1,862(3)
Si1–C1	1,948(3)	Si1–C2	1,939(3)
Si2–C1	1,950(3)	Si2–C2	1,952(3)
Si1–C3	1,870(3)	Si2–C6	1,870(3)
Si1–C4	1,871(3)	Si2–C5	1,876(3)
Si6–C1	1,945(3)	Si4–C2	1,950(3)
Si6–C20	1,951(3)	Si4–C9	1,942(3)
Si6–C24	1,884(3)	Si4–C17	1,886(3)
Si6–C25	1,951(3)	Si4–C13	1,953(3)
Si3–O–Si5	142,0(1)		
C1–Si5–O	105,2(1)	C2–Si3–O	104,6(1)
Si5–C1–Si6	117,6(1)	Si3–C2–Si4	118,7(1)
Si5–C1–Si1	104,1(1)	Si3–C2–Si1	105,8(1)
Si5–C1–Si2	105,0(1)	Si3–C2–Si2	103,3(1)
Si1–C1–Si2	82,1(1)	Si1–C2–Si2	82,2(1)
Si6–C1–Si1	121,2(1)	Si4–C2–Si1	118,6(1)
Si6–C1–Si2	120,7(1)	Si4–C2–Si2	121,7(1)
C1–Si1–C2	93,5(1)	C1–Si2–C2	93,0(1)

Tab. II. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **1** ($U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind).

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Si1	0,8976(1)	0,4586(1)	0,7201(1)	0,018
Si2	0,6528(1)	0,4764(1)	0,8047(1)	0,019
Si3	0,6184(1)	0,3981(1)	0,6082(1)	0,022
Si4	0,7081(1)	0,2153(1)	0,7182(1)	0,021
Si5	0,7317(1)	0,6382(1)	0,6834(1)	0,021
Si6	0,9066(1)	0,6923(1)	0,8711(1)	0,021
O	0,6511(2)	0,5302(1)	0,6188(1)	0,024
C1	0,8068(3)	0,5862(2)	0,7776(2)	0,017
C2	0,7111(3)	0,3663(2)	0,7071(2)	0,017
C3	1,0327(3)	0,4197(2)	0,7927(2)	0,027
C4	1,0015(3)	0,4614(2)	0,6140(2)	0,028
C5	0,4584(3)	0,5112(2)	0,8073(2)	0,031
C6	0,6680(3)	0,4392(2)	0,9148(2)	0,028
C7	0,4132(4)	0,3700(3)	0,5969(2)	0,035
C8	0,6839(4)	0,3450(3)	0,4945(2)	0,035
C9	0,5090(3)	0,1407(2)	0,7151(2)	0,030
C10	0,4038(3)	0,2193(3)	0,7628(2)	0,035
C11	0,4517(4)	0,0945(3)	0,6208(2)	0,039
C12	0,4959(4)	0,0454(3)	0,7651(3)	0,043
C13	0,8356(3)	0,1296(2)	0,6358(2)	0,030
C14	0,8200(4)	0,1334(3)	0,5383(2)	0,042
C15	0,8048(4)	0,0082(2)	0,6433(2)	0,038
C16	0,9993(4)	0,1626(3)	0,6577(3)	0,042
C17	0,7777(4)	0,2043(2)	0,8288(2)	0,032
C18	0,5879(4)	0,7326(3)	0,7086(2)	0,041
C19	0,8644(4)	0,7035(3)	0,6093(2)	0,034
C20	0,7817(4)	0,7918(3)	0,9421(2)	0,033
C21	0,7361(8)	0,8815(5)	0,9011(4)	0,079
C22	0,6409(5)	0,7338(4)	0,9690(4)	0,054
C23	0,8607(5)	0,8520(4)	1,0237(3)	0,060
C24	0,9789(4)	0,6219(3)	0,9544(2)	0,034
C25	1,0814(3)	0,7741(3)	0,8302(2)	0,031
C26	1,1596(3)	0,7027(3)	0,7568(2)	0,039
C27	1,1942(4)	0,8145(4)	0,9051(3)	0,056
C28	1,0489(5)	0,8742(3)	0,7966(3)	0,050

Ergebnisse

Aus Abb. 1 geht unmittelbar hervor, daß **1** aus einem 1,3-Disilacyclobutan aufgebaut ist, das in 2,4-Position durch das Fragment $\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2$ überbrückt ist, wodurch es gleichzeitig zur Ausbildung zweier Sechsringe mit Si–C–Si–O–Si–C-Perimeter kommt. Das 1,3-Disilacyclobutan-Fragment ist in 2,4-Position zusätzlich durch zwei sperrige ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ -Reste substituiert; alle anderen Si-Atome im Molekül tragen ausnahmslos noch zwei Methylgruppen.

Die Si–C–Si–O–Si–C-Sechsringe liegen in einer pseudo-envelope-Konformation vor (Abb. 1b), bei der das Fragment $\text{C}_2\text{Si}_2\text{O}$ streng planar ist. Die Winkel zwischen den Ebenen C1, Si1, C2 bzw. C1,

Si2, C2 und C1, Si5, Si3, C2 betragen $72,5^\circ$ und $73,7^\circ$ [7]. Damit beträgt der Faltungswinkel des nichtplanaren Vierrings C1, Si1, C2, Si2 $33,8^\circ$ (Ebenenwinkel C1, Si1, C2/C1, Si2, C2 entsprechend der Faltung um die C–C-Achse).

Die nichtkristallographische Symmetrie des gesamten Moleküls einschließlich der Substituenten ist in sehr guter Näherung $2m$ (C_{2v}), wobei die zweizählige Achse durch das O-Atom und den Mittelpunkt des Vierrings C1, Si1, C2, Si2 verläuft. Die Spiegelebenen enthalten ihrerseits die Gerüstatome Si1, Si2, O bzw. C1, C2, Si5, Si3, O, Si4, Si6. Diese zunächst überraschend hohe Molekülsymmetrie ist sicherlich eine Folge der Starrheit des bicyclischen

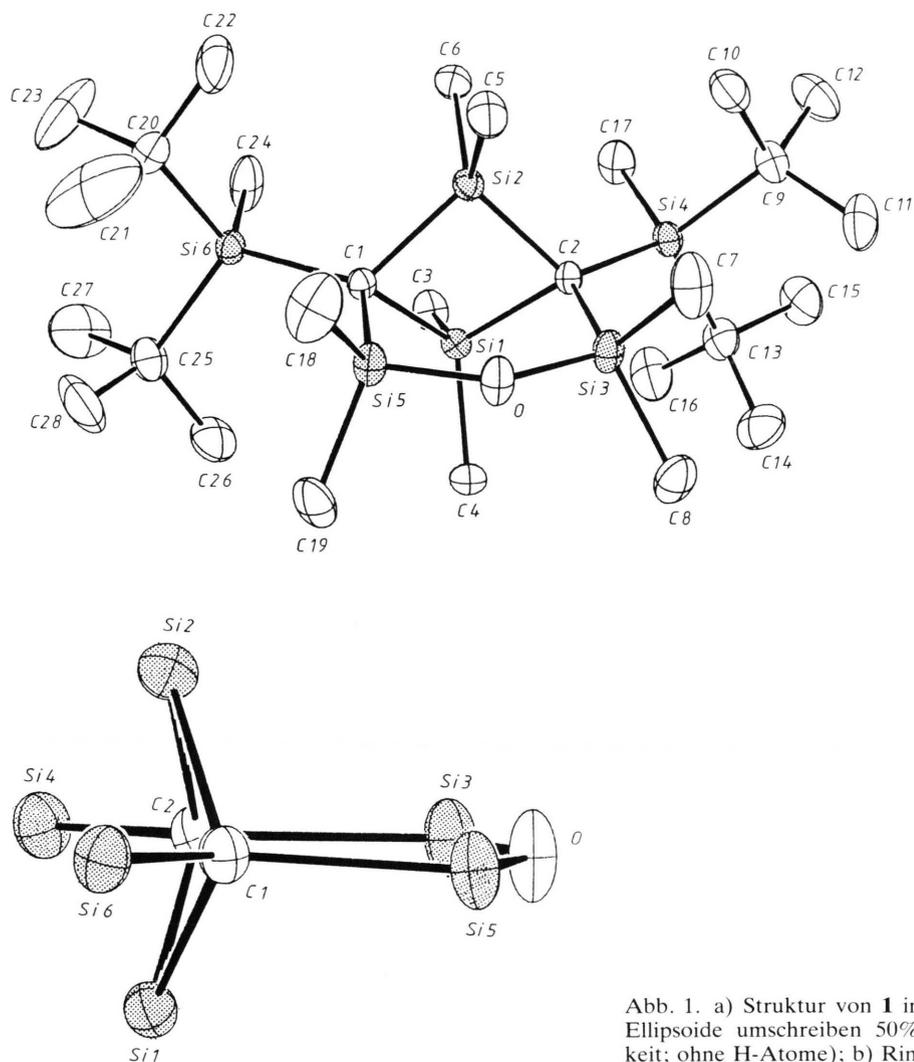
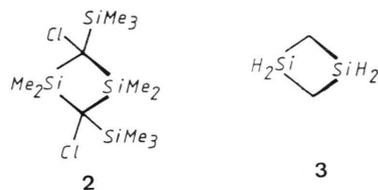


Abb. 1. a) Struktur von **1** im Kristall (ORTEP [11]; die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne H-Atome); b) Ringgerüst von **1**.

Ringerüsts, die auch ursächlich für den großen Valenzwinkel von $142,0(1)^\circ$ am Sauerstoffatom sein dürfte.

Von besonderem Interesse sind die Strukturparameter des 1,3-Disilacyclobutanrings C1, Si1, C2, Si2. Hier sind vor allem die kleineren Intraring-Valenzwinkel an den C-Atomen verglichen mit denen an den Si-Atomen zu nennen, die deutlich kürzere nichtbindende Si...Si-Abstände gegenüber den C...C-Abständen bedingen (Tab. I). Dies ist um so bemerkenswerter, als die Intraring-Si-C-Abstände gegenüber normalen Si-C-Abständen deutlich verlängert sind und im Bereich der Si-C(Bu)-Bindungen liegen (Tab. I). Etwas weniger ausgeprägt, aber

durchaus noch signifikant, ist auch die Verlängerung der Si-C-Abstände Si5-C1/Si3-C2 innerhalb der Si-C-Si-O-Si-C-Sechsrings.



Obwohl die geometrischen Parameter des 1,3-Disilacyclobutanrings in **1** durch die Einbindung in das bicyclische Ringsystem mitbedingt sein dürften, sind

doch einige Parallelen zu anderen 1,3-Disilacyclobutanen bemerkenswert. So sind auch in **2** [1b] und selbst im Grundkörper **3** (Gasphasenstruktur durch Elektronenbeugung [1a]) die Intraringwinkel an den C-Atomen kleiner als die an den Si-Atomen und auch die Si–C-Bindungen im Ring sind gegenüber Standard-Si–C-Bindungen aufgeweitet. Ebenfalls ein Charakteristikum von 1,3-Disilacyclobutanen scheinen die relativ kurzen, formal nichtbindenden transannularen Si···Si-Abstände zu sein. Sie betragen 2,558(1) Å in **1**; in **3** werden 2,592 Å beobachtet [1a, 8]. Sie sind damit sogar deutlich kürzer als die Si–Si-Bindung im sterisch überladenen Disilan 'Bu₃Si–Si'Bu₃ (2,697 Å [9]). Schließlich verdient noch die Faltung der Vierringe Erwähnung. Der gesättigte Vierring in **1** ist deutlich nichtplanar. Auch **2**

(im Kristall) und **3** (in der Gasphase) sind gefaltet [1a, b]. Überraschenderweise sind aber 1,1,3,3-Tetrafluoro-1,3-disilacyclobutan und auch die entsprechende Tetrachloro-Verbindung *im Kristall* planar [1a, 10]. Dies deutet auf eine erheblich verminderte Inversionsbarriere der Vierringe gegenüber den Kohlenstoff-Analoga, die auch durch *ab-initio*-Studien nahegelegt wird [1a, 10]. In **1** (mit einem relativ großen Faltungswinkel von 33,8° entlang der C–C-Achse) wird allerdings die Inversion durch den starren Bicyclus unmöglich gemacht.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung und Prof. N. Auner für die freundliche Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

-
- [1] a) B. Rempfer, G. Pfafferott, H. Oberhammer, N. Auner und J. E. Boggs, *Acta Chem. Scand.* **A42**, 352 (1988), zit. Lit.;
b) G. Fritz, J. Thomas, K. Peters, E.-M. Peters und H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 61 (1984).
- [2] K. Hirotsu, T. Higuchi, M. Ishikawa, H. Sugisawa und M. Kumada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 726; M. Ishikawa, H. Sugisawa, M. Kumada, T. Higuchi, K. Matsui, K. Hirotsu und J. Iyoda, *Organometallics* **2**, 174 (1983); S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita und D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7776 (1983); M. Ishikawa, S. Matsuzawa, H. Sugisawa, F. Yano, S. Kamitori und T. Higuchi, *ibid.* **107**, 7706 (1985); H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller und R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1605.
- [3] O. A. D'Yachenko, Yu. A. Sokolova, L. O. Atovmjan und N. V. Ushakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1982**, 2060; *ibid.* **1984**, 1314; *ibid.* **1985**, 1030; M. Ishikawa, S. Matsuzawa, K. Hirotsu, S. Kamitori und T. Higuchi, *Organometallics* **3**, 1930 (1984).
- [4] N. Wiberg und G. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, England (1976).
- [6] Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53743, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.
- [7] Das O-Atom weicht von der letztgenannten besten Ebene nur um 0,005 Å ab.
- [8] Vgl. den noch kürzeren transannularen Si···Si-Abstand von 2,306(3) Å in Tetramesityldisiloxan: M. J. Michalczyk, M. J. Fink, K. J. Haller, R. West und J. Michl, *Organometallics* **5**, 531 (1986).
- [9] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon und K. Peters, *Angew. Chem.* **98**, 100 (1986).
- [10] E.-U. Würthwein, N. Auner und G. Henkel, unveröffentlicht (1988).
- [11] C. K. Johnson, ORTEP-II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (1976).