

SILICIUMVERBINDUNGEN MIT STARKEN INTRAMOLEKULAREN STERISCHEN WECHSELWIRKUNGEN

XXI *. 2,4,6-TRI-*t*-BUTYLPHENYL-SUBSTITUIERTE SILANE

MANFRED WEIDENBRUCH* und KLAUS KRAMER

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, von-Ossietzky-Strasse 9-11, D-2900 Oldenburg (B.R.D.)
(Eingegangen den 21. Februar 1985)

Summary

Trifluoro(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)silane (ArSiF_3 , **2**), the first silicon compound containing the very bulky 2,4,6-tri-*t*-butylphenyl group, has been prepared by treatment of ArLi with silicon tetrafluoride. Reaction of **2** with several organolithium compounds gives the corresponding diorganyl derivatives Ar(R)SiF_2 , $\text{R} = \text{Me}$, *t*-Bu, and Ar, respectively. The fluorosilanes are easily converted into the air-stable hydrosilanes ArSiH_3 and Ar(R)SiH_2 .

Zusammenfassung

Trifluor(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)silan (ArSiF_3 , **2**), die erste Siliciumverbindung mit dem sehr sperrigen 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-Substituenten wurde aus ArLi und Siliciumtetrafluorid erhalten. Umsetzung von **2** mit verschiedenen Organolithiumverbindungen liefert die entsprechenden Diorganylderivate Ar(R)SiF_2 , $\text{R} = \text{Me}$, *t*-Bu, Ar. Die Fluorsilane lassen sich leicht in die luftstabilen Hydridosilane ArSiH_3 und Ar(R)SiH_2 überführen.

Einführung

Die ausserordentlich raumerfüllende 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylgruppe hat sich in der Phosphorchemie als ein Ligand erwiesen, der nicht nur die Synthese des ersten Diphosphens [2] ermöglichte, sondern auch die Bildung anderer Phosphorverbindungen mit neuartigen Strukturelementen gestattet hat, etwa der Systeme mit cumulierten Doppelbindungen wie $\text{P}=\text{C}=\text{O}$ [3], $\text{P}=\text{C}=\text{C}$ [4,5], $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ [5–7] und $\{\text{P}=\text{C}=\text{S}\}$ [8].

* Mitteilung XX siehe Ref. 1.

Die geglückte Isolierung der ersten thermisch beständigen Disilene, des Tetramesityldisilens [9] und des Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)disilens [10] legt es nahe, auch die Synthese der entsprechenden Disilene $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$ zu versuchen. Da schon zur Stabilisierung der Disilene sehr sperrige Substituenten erforderlich sind [11], sollte eine weitere Reduzierung der Koordinationszahl am Silicium auf zwei entsprechend der Diphosphenbildung nur noch mit extrem raumerfüllenden Liganden möglich sein. Da die 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylgruppe eine solche Raumerfüllung verspricht, haben wir die Darstellung entsprechend substituierter Silane versucht und berichten hier über erste Ergebnisse.

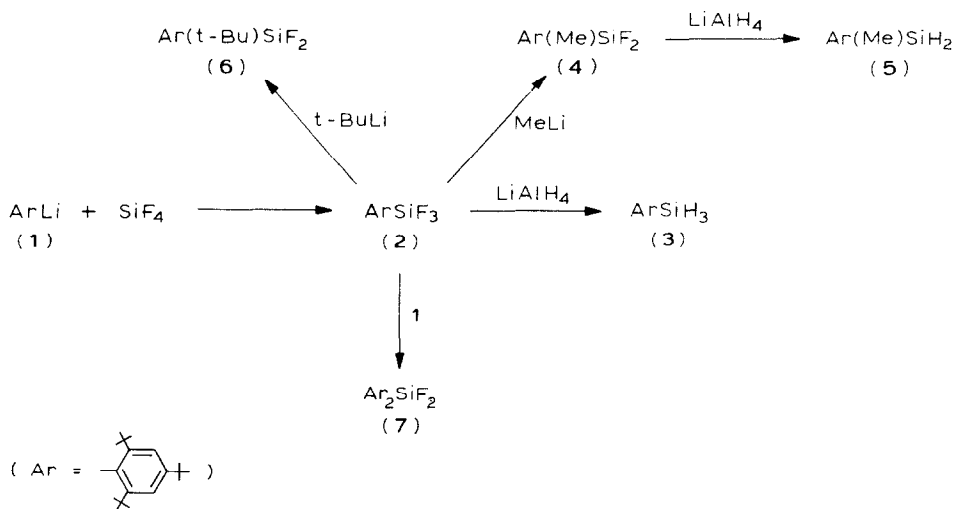
Ergebnisse und Diskussion

Die Schwierigkeiten bei der Synthese von (2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)silanen äussern sich im Misslingen konventioneller Transarylierungsreaktionen zwischen 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyllithium (ArLi , **1**) und den Chlorsilanen SiCl_4 , HSiCl_3 oder Si_2Cl_6 , aus denen vornehmlich ArH und andere Zersetzungsprodukte, jedoch keine ArSi -Verbindungen isolierbar sind.

Dagegen ergibt die bei tiefen Temperaturen vorgenommene Umsetzung von Siliciumtetrafluorid mit **1** überraschend glatt das Trifluorsilan ArSiF_3 (**2**), das in akzeptabler Ausbeute aus dem Reaktionsgemisch gewonnen werden kann. Die sterische Überladung des hydrolysestabilen **2** manifestiert sich beispielsweise in der ungewöhnlichen Weitbereichskopplung $^1J(\text{HF})$ 0.9 Hz, die auf eine räumliche Nachbarschaft der Fluoratome und der *ortho*-*t*-Butylwasserstoffatome hinweist [12].

Mit Lithiumaluminiumhydrid reagiert **2** glatt zum entsprechenden Hydridosilan ArSiH_3 (**3**), das in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wird. Trotz der SiH_3 -Gruppierung ist **3** luft- und hydrolysebeständig, was wiederum auf die hohe Abschirmung durch den *Ar*-Liganden zurückführbar ist.

Mit Lithiumorganylen reagiert **2** bemerkenswert leicht zu den Verbindungen Ar(R)SiF_2 (Schema 1). So erfolgt beispielsweise die Synthese von **4** aus **2** und



SCHEMA 1

Methylolithium vorzugsweise bei tiefen Temperaturen, da sonst eine Weiteralkylierung zu $\text{Ar}(\text{Me})_2\text{SiF}$ eintreten kann. Auch die zusätzliche Einführung einer sperrigen *t*-Butylgruppe in **2** verläuft komplikationslos schon zwischen 0°C und Raumtemperatur zu **6**. Die sonst bei höheren Temperaturen ablaufende Konkurrenzreaktion zur Umgehung des sterischen Zwangs, bei der eine Si-F-Bindung in eine Si-H-Bindung unter Mitbildung von Isobuten übergeführt wird [13], ist bei den hier gewählten Bedingungen nicht zu beobachten.

Besonders interessierte uns die Frage, ob zwei der voluminösen Ar-Gruppen an ein Siliciumatom gebunden werden können. Eine entsprechende Phosphorverbindung, Ar_2POCl , war bereits dargestellt und durch die Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden [14,15].

Tatsächlich reagieren **1** und **2** zunächst bei 0°C und dann in siedendem Petroläther 40–60°C miteinander. Die HPLC-Analyse und die massenspektrometrische Identifizierung ergaben allerdings, dass sich ein 2/1-Gemisch aus dem Disiloxan $\text{Ar}(\text{F}_2)\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{F}_2)\text{Ar}$ und **7** gebildet hatte. Beim Absenken der Reaktionstemperatur auf maximal 20°C liess sich dieses Verhältnis zugunsten von **7** umkehren, das dann durch präparative HPLC aus dem Gemisch isoliert werden konnte. Die Mitbildung des Disiloxans liess sich auch bei strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss nicht vermeiden. Als Sauerstofflieferanten vermuten wir das bei der Synthese von **1** wahrscheinlich resultierende Addukt $\mathbf{1} \cdot (\text{THF})_n$.

Eine indirekte Bestätigung hierfür liefern die Enthalogenisierungsversuche von **2**. Während die Einwirkung einer Lithiumsuspension auf **2** zu keiner nachweisbaren Reaktion führt, findet mit Kalium oder Naphthalen/Lithium zwar eine Umsetzung, statt, die jedoch statt zu den gewünschten Disilanen, Disilenen oder gar Disilinen lediglich zu einem Austausch der Si-F-Bindungen gegen Si-O-C-Bindungen aus dem ringgeöffneten THF führt.

Da praktisch keine Erfahrungen über die reduktive Enthalogenisierung von Si-F-Bindungen vorliegen, haben wir versucht, die Si-H-Bindungen in **3** in die entsprechenden Si-Cl- bzw. Si-Br-Bindungen zu überführen, die dann vergleichsweise leicht enthalogenisierbar sein sollten. Trotz des Einsatzes verschiedener Enthalogenisierungsmittel, beispielsweise Cl_2 , Br_2 oder *N*-Chlorsuccinimid, und der Anwendung sehr schonender Reaktionsbedingungen, führten alle Umsetzungen zu Reaktionsgemischen, in denen das ArH eindeutig dominierte. Offensichtlich reichen schon geringe Konzentrationen an HCl oder HBr zu einer Spaltung der Ar-Si-Bindung aus.

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte, $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): Bruker WP 80; Massenspektren (70 eV): Varian-MAT 212; IR (in KBr oder fest in Nujol): Beckman 4220. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, Engelskirchen, durch.

2,4,6-Tri-*t*-butylphenyllithium (**1**)

In Abwandlung der Literaturangabe [2] wurden bei –70°C zu einer Lösung von 50 g (0.15 mol) 1-Brom-2,4,6-tri-*t*-butylbenzen in 500 ml eines 4/1 Gemisches aus Petroläther (40–60°C) und THF, langsam 0.17 mol *n*-Butyllithium in Hexan getropft und noch 2 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0°C aufgetaut, die

Lösungsmittel abdekantiert, das ausgefallene **1** mit Petrolether 40–60°C gründlich ausgewaschen und schliesslich in 500 ml Petrolether 40–60°C suspendiert.

*Trifluor(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)silan (2)*

In die stark gerührte Suspension von **1** in Petrolether wurden bei –85°C innerhalb von ca. 6 h ~ 60 g (~ 0.57 mol) Siliciumtetrafluorid geleitet und das Gemisch über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Nach dem Abtrennen aller leicht flüchtigen Produkte wurde erneut in Petrolether (40–60°C) aufgenommen, die ausgefallenen Salze über eine mit Kieselgel 60 bedeckte Glasfritte abfiltriert und der nach dem Abdestillieren des Petrolethers verbleibende Rückstand fraktionierend sublimiert. Bei 90°C/0.1 bar resultierten 31 g **2** (63% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Brombenzen), Fp. 71°C. ¹H-NMR: δ 1.33 (s, 9H); 1.49 (q, 18H); 7.48 (s, 2H); ⁶J(HF) 0.9 Hz, MS: *m/e* = 330 (*M*⁺, 9% rel. Int.), 315 (*M*⁺ – 15; 77), 274 (*M*⁺ – 56; 10), 259 (*M*⁺ – 71; 100). Gef.: C, 65.35; H, 8.81; F, 17.08. C₁₈H₂₉F₃Si (330.51) ber.: C, 65.41; H, 8.84; F, 17.24%.

*(2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)silan (3)*

Es wurden 15 g (45 mmol) **2** mit 1.7 g (45 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml THF zunächst 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend noch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das THF wurde abdestilliert, der feste Rückstand mit 250 ml Petrolether (40–60°C) versetzt und das Gemisch zur Entfernung der Salze über eine Aluminiumoxid-Säule gegeben. Nach dem Abtrennen des Petrolethers resultierten 12 g (96%) **3**, Fp. 124–125°C. ¹H-NMR: δ 1.40 (s, 9H); 1.62 (s, 18H); 4.50 (s, 3H); 7.45 (s, 2H). IR (cm^{–1}): ν(SiH) 2200, 2275. Gef.: C, 78.37; H, 11.73. C₁₈H₃₂Si (276.54) ber.: C, 78.18; H, 11.66%.

*Methyl(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)difluorsilan (4)*

Unterhalb von –30°C wurde zu einer Lösung von 10 g (30 mmol) **2** in 70 ml Toluol langsam die äquimolare Menge an Methyllithium in Ether getropft, das Gemisch auf Raumtemperatur gebracht, die Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Feststoffgemisch in Petrolether (40–60°C) aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Lithiumfluorids lieferte die fraktionierende Kristallisation 9.2 g (93%) **4**, Fp. 129°C. ¹H-NMR: δ 0.79 (t, 3H); 1.21 (s, 9H); 1.35 (s, 18H); 7.3 (s, 2H). ³J(HF) 4.2 Hz. MS: *m/e* = 326 (*M*⁺, 11); 311 (*M*⁺ – 15; 2); 270 (*M*⁺ – 56; 17); 255 (*M*⁺ – 71; 100). Daneben hatten sich geringe Mengen an Dimethyl(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)fluorsilan gebildet.

*Methyl(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)silan (5)*

Es wurden 5.0 g (15 mmol) **4** und 0.35 g (9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid bei 0°C in THF umgesetzt und das Gemisch anschliessend 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das THF wurde gegen Petrolether (40–60°C) ausgetauscht, die ausgefallenen Salze abfiltriert und der nach dem Abdestillieren des Petrolethers verbleibende Rückstand aus Ether umkristallisiert. Erhalten wurden 3.7 g (85%) **5**, Fp. 99–101°C. ¹H-NMR: δ 0.39 (t, 3H); 1.15 (s, 9H); 1.38 (s, 18H); 4.49 (q, 2H); 7.22 (s, 2H). ³J(HH) 4.0 Hz. IR (cm^{–1}): ν(SiH) 2160. Gef.: C, 78.69; H, 11.73. C₁₉H₃₄Si (290.57) ber.: C, 78.54; H, 11.79%.

**t*-Butyl(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)difluorsilan (6)*

Zu 5.0 g (15 mmol) **2** in 70 ml Toluol wurden bei 0°C langsam 23 ml einer 1.6 *M*

Lösung von *t*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft und das Gemisch noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine analog zur Isolierung von **4** durchgeführte Aufarbeitung ergab 3.2 g (60%) **6**, Fp. 103°C. ¹H-NMR: δ 1.21 (t, 9H); 1.30 (s, 9H); 1.43 (s, 18H); 7.37 (s, 2H). ⁴J(HF) 1.3 Hz. MS: *m/e* = 368 (*M*⁺, 12); 353 (*M*⁺ – 15; 3); 312 (*M*⁺ – 56; 25); 297 (*M*⁺ – 71; 100). Gef.: C, 71.86; H, 10.20; F, 10.45. C₂₂H₃₈F₂Si (368.63) ber.: C, 71.68; H, 10.39; F, 10.31%.

*Difluorbis(2,4,5-tri-*t*-butylphenyl)silan (7)*

In eine Suspension von **1** in Petrolether, die nach der oben angegebenen Weise aus 10 g (30 mmol) Brom(2,4,6-tri-*t*-butyl)benzen gebildet worden war, wurde bei –60°C eine Lösung von **2** in 80 ml Toluol getropft, das Gemisch 2 h bei dieser Temperatur gerührt und innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur gebracht. Nach weiteren 12 h wurden die Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Petrolether (40–60°C) aufgenommen und die Salze abfiltriert. Erhalten wurden 6 g Rohprodukt, aus dem durch mehrfaches Kristallisieren aus Petrolether (40–60°C) ein 2/1 Gemisch aus **7** und 1,1,3,3-Tetrafluor-1,3-bis(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)disiloxan (HPLC-Analyse) isoliert wurde. Aus ca. 0.5 g des Gemisches konnten durch präparative HPLC (Säule RP 18, Laufmittel Acetonitril) 0.3 g reines **7**, Fp. 119°C, abgetrennt werden. ¹H-NMR (alle Signale verbreitert): δ 1.25 (12H); 1.33 (36H); 1.52 (6H); 7.3 (4H). MS: *m/e* = 556 (*M*⁺, 40), 541 (*M*⁺ – 15; 3), 500 (*M*⁺ – 56; 37), 485 (*M*⁺ – 71; 100). Gef.: C, 78.08; H, 10.53; F, 6.70. C₃₆H₅₈F₂Si (556.94) ber.: C, 77.64; H, 10.50; F, 6.82%.

Dank

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

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, K. Kramer, K. Peters und H.G. v. Schnering, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 2 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4587.
- 3 R. Appel und W. Paulsen, Tetrahedron Lett., 24 (1983) 2639; R. Appel und W. Paulsen, Angew. Chem., 95 (1983) 807; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 785.
- 4 M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama und N. Inamoto, Tetrahedron Lett., 25 (1984) 1809.
- 5 R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus und F. Knoch, Angew. Chem., 96 (1984) 620; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 23 (1984) 619.
- 6 M. Yoshifuji, K. Toyota und N. Inamoto, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 689.
- 7 H.H. Karsch, H.-U. Reisacher und G. Müller, Angew. Chem., 96 (1984) 619; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 619.
- 8 R. Appel, P. Fölling, L. Krieger, M. Siray und V. Knoch, Angew. Chem., 96 (1984) 981; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 970.
- 9 R. West, M.J. Fink und J. Michl, Science, 214 (1981) 1343.
- 10 S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally und J.F. Blount, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 1150.
- 11 R. West, Science, 225 (1984) 1109; A.H. Cowley, Acc. Chem. Res., 17 (1984) 386.
- 12 J. Hilton und L.H. Sutcliffe, Progress NMR Spectrosc. 10 (1975) 27.
- 13 M. Weidenbruch und W. Peter, Angew. Chem., 87 (1975) 680; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 642.
- 14 M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto, Tetrahedron Lett., 20 (1979) 3963.
- 15 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, Angew. Chem., 92 (1980) 405; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 339.