

## NOTIZEN

**Siliciumverbindungen  
mit starken intramolekularen sterischen  
Wechselwirkungen, XV [1]**

**Cycloadditionsprodukte  
des Tetra-*tert*-butyldisilens**

Silicon Compounds  
with Strong Intramolecular Steric  
Interactions, XV [1]

Cycloaddition Products of  
Tetra-*tert*-butyldisilene

Manfred Weidenbruch\*, Annemarie Schäfer  
und Karl Ludwig Thom  
Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg,  
Ammerländer Heerstraße 67-69,  
D-2900 Oldenburg

Herrn Prof. Ulrich Wannagat  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **38b**, 1695-1696 (1983);  
eingegangen am 14. Juli 1983

Tetra-*tert*-butyldisilene, Benzil Adduct,  
7,7,8,8-Tetra-*tert*-butyl-7,8-disilabicyclo[4,2,0]-  
octen-(1)

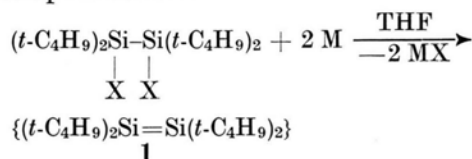
The reaction of 1,1,2,2-tetra-*tert*-butyl-1,2-dihalodisilanes with alkali metals or metal naphthalenides leads to a complex reaction mixture from which one compound has been identified by its GC/mass spectrum as tetra-*tert*-butyldisilene (1). The constitution of 1 has been further confirmed by its cycloaddition products with benzil or 1,3-cyclohexadiene, respectively.

Seit Ende 1981 sind mehrere aufsehenerregende Synthesewege für Tetraaryldisilene publiziert worden [2-4], die alle auf einer Diarylsilylen-Erzeugung und dessen Dimerisierung zum Disilen basieren. Aliphatisch substituierte Disilene sind auf diesem Wege bisher nicht zugänglich. So führt etwa die Photolyse von Tetra-*tert*-butyl(phenyl)disilan durch 1,2-Wasserstoffverschiebung zwar zum Di-*tert*-butyl(phenyl)silan, das mitgebildete Di-*tert*-butylsilylen bzw. das Disilen als dessen Folgeprodukt werden unter den Reaktionsbedingungen jedoch in das entsprechende Disilan umgewandelt.

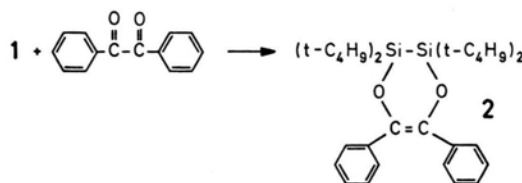
Mit der reduktiven Dehalogenierung von 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyl-1,2-dihalogenidisilanen mit Alkalimetallen oder Alkalimetall-Naphthalin-Addukten haben wir nun entgegen Literaturbefunden [5] einen

Zugang zum Tetra-*tert*-butyldisilen (1) gefunden, das hierbei als Bestandteil eines präparativ nicht auftrennbaren Gemisches resultiert, aus dem es als thermisch kurzzeitig stabile Verbindung durch GC/MS-Kopplung einwandfrei neben 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldisilan, 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldisilandiold und anderen Komponenten nachweisbar ist.

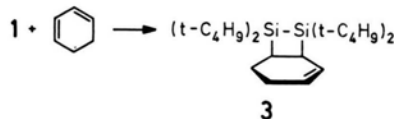
Mit Abfangreagentien wie Benzil oder 1,3-Cyclohexadien reagiert 1 aus dem Gemisch zu den Cycloadditionsprodukten 2 und 3.



X = Cl, Br, I; M = Li, Na, K; M/Naphthalin



Interessanterweise wird mit dem Dien nicht das [4+2]-, sondern, belegt durch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, das [2+2]-Addukt erhalten. Damit schließt sich 1 dem Reaktionsverhalten des Tetramesityldisilens an, von dem ebenfalls keine Diels-Alder-Produkte hergestellt werden konnten [6].



Die Schwierigkeit, reines 1 zu isolieren, hat ein Pendant in der Kohlenstoffchemie. Während Tetramesitylethen schon 1964 über eine Carbendimerisation synthetisiert werden konnte [7], sind alle bisherigen Bemühungen zur Gewinnung von Tetra-*tert*-butylethen ohne Erfolg geblieben [8, 9]. Eine ähnliche Entwicklung scheint sich auch in der Disilenchemie abzuzeichnen. So konnte kürzlich das thermisch stabile (E)-1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dimesityldisilen hergestellt und charakterisiert werden [10]. Das (Z)-Isomere scheint dagegen, trotz des Vorliegens von nur zwei *tert*-Butylgruppen, nur noch eine begrenzte Lebensdauer aufzuweisen [10]. Eine weitere Schwierigkeit ist darin zu sehen, daß die von uns durchgeführten Enthaloogenierungsreaktionen über das Ziel hinausschießen, da statt des Disi-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Weidenbruch.

lens nach den bisherigen Befunden vornehmlich langlebige Disilenylnradikalanionen resultieren [11].

### Experimenteller Teil

#### Darstellung von Tetra-*tert*-butyldisilen (1) im Gemisch mit anderen Komponenten

In einem typischen Versuch dieser Art wurden bei Raumtemperatur 3,0 g (6,7 mmol) 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldisilan mit 0,094 g (13,5 mmol) Lithium in 50 ml THF umgesetzt. Nach dem Abklingen der schwach exothermen Reaktion wurde aus der dunkelroten Lösung das THF abdestilliert, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und die Lösung so lange unter Rückfluß erhitzt, bis kein weiteres Lithiumbromid mehr ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und das verbleibende Festkörpergemisch durch GC/MS-Kopplung getrennt und identifiziert. Neben den MS-Spektren der Disilane ( $t\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>XSiY( $t\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>, X = Y = H, OH; X = H, Y = Br; X = H, Y = OH; X = Br, Y = OH, konnte 1 durch sein Massenspektrum identifiziert werden.

MS (EI, 70 eV): 284 (1%, M<sup>+</sup>), 228 (48%, M<sup>+</sup>-56) [12], 172 (53%, M<sup>+</sup>-2 × 56), 143 (30%), 129 (100%).

#### Benzil-Addukt von 1

3,0 g (6,7 mmol) 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetra-*tert*-butyldisilan wurden in THF bei -70 °C mit der zweifachen Menge an Lithiumnaphthalid umgesetzt und bei der gleichen Temperatur 1,4 g (6,7 mmol) Benzil hinzugegeben. Nach dem Auftauen auf R.T. wurden THF und nicht umgesetztes Naphthalin durch Erhitzen abgetrennt und der verbleibende Rückstand über eine Kieselgelsäule 60 mit Petrolether [40/60] und Chloroform im Verhältnis 1:1 als Laufmittel aufgetrennt. Nach dem Umkristallisieren aus Pentan resultierten 0,30 g (10% Ausbeute) farblose Kristalle des Adduktes, Schmp. 138–139 °C.

C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (494,85)

Ber. C 72,81 H 9,37,  
Gef. C 72,79 H 9,39.

MS (EI, 70 eV): 494 (1%, M<sup>+</sup>), 437 (3%, M<sup>+</sup>-57), 352 (81%, M<sup>+</sup>-Si( $t\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>), 296 (26%), 259 (30%), 253 (17%), 217 (97%), 161 (100%), 147 (98%), 133 (100%).

IR (KBr):  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  = 1620 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR: 1,125 (s, 18 H); 7,125 (m, 5 H).

#### 7.7.8.8-Tetra-*tert*-butyl-7.8-disilabicyclo[4.2.0]-octen(1) (3)

Bei -70 °C wurden zu einer Suspension aus 70 mmol Natriumnaphthalid und 19,0 g (35 mmol) 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyl-1,2-diioddisilan in 50 ml THF 2,8 g (35 mmol) 1,3-Cyclohexadien gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf R.T. gebracht. Nach dem Abtrennen von THF und unumgesetztem Naphthalin wurde der verbleibende Rückstand chromatographisch über eine Säule mit Kieselgel 60 mit Petrolether [40/60]/Cyclohexan im Verhältnis 9:1 als Laufmittel aufgetrennt. Neben 0,8 g des Ausgangsdisilans resultierten 2,6 g Tetra-*tert*-butyldisilan und 1,4 g (11%) reines 3, Zers.P. 162–168 °C.

C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>Si<sub>2</sub> (364,77)

Ber. C 72,44 H 12,16,  
Gef. C 72,55 H 11,91.

MS (EI, 70 eV): 364 (angedeutet, M<sup>+</sup>), 307 (68%, M<sup>+</sup>-57), 251 (7%, M<sup>+</sup>-57-56), 172 (15%), 127 (78%), 101 (75%), 85 (65%), 73 (100%).

IR (KBr):  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  = 1630 cm<sup>-1</sup>.

NMR <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 1,23 ppm (s, 27 H), 1,37 (s, 9 H) ~ 1,50–2,63 (m, 6 H); 5,50–5,95 (m, 2 H); <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>)  $\delta$  = 122,87; 129,81.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] XIV: M. Weidenbruch, H. Flott, B. Ralle, K. Peters und H. G. von Schnering, Z. Naturforsch. **38b**, 1062 (1983).
- [2] R. West, M. J. Fink und J. Michl, Science **214**, 1343 (1981).
- [3] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally und J. F. Blount, J. Am. Chem. Soc. **104**, 1150 (1982).
- [4] P. Boudjouk, B. H. Han und K. R. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4992 (1982).
- [5] K. Triplett und M. D. Curtis, J. Organomet. Chem. **107**, 23 (1976).
- [6] M. Fink, D. J. De Young, R. West und J. Michl, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1070 (1983).
- [7] H. E. Zimmerman und D. H. Paskovich, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2149 (1964).
- [8] Übersichten: J. F. Liebman und A. Greenberg, Strained Organic Molecules, Academic Press, New York 1978; J. Sandstrom, Static and Dynamic

Stereochemistry of Push-pull and Strained Ethylenes, Topics in Stereochemistry, in Druck.

- [9] Neuere Arbeiten, E. R. Cullen, F. S. Guziec (Jr.) und C. J. Murphy, J. Org. Chem. **47**, 3563 (1982); A. Krebs, W. Rüger, W.-U. Nickel, M. Wilke und U. Burkert, Chem. Ber., im Druck; J. E. Gano, R. H. Wettack, M. S. Platz und V. P. Senthilnathan, J. Am. Chem. Soc. **104**, 2326 (1982); D. Lenoir, H. R. Seikaly und T. T. Tidwell, Tetrahedron Lett. **23**, 4987 (1982).
- [10] J. Michl, persönliche Mitteilung.
- [11] K. Kramer, Diplomarbeit, Universität Oldenburg 1983.
- [12] Nach unseren Erfahrungen spalten *tert*-Butyldisilane im ersten Fragmentierungsschritt generell primär eine Butylgruppe (57) ab, so daß die Eliminierung von Buten (56) hier als weiteres Indiz für das Vorliegen von 1 zu werten ist.