

und der Rückstand an Silicagel chromatographisch gereinigt (EtOAc/Hexan = 6/1 (v/v)). Das gewünschte Produkt **3a** war ein weißes Pulver (1.9 g, 68% Ausbeute). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 (d, J = 6.5 Hz, 3H), 1.91 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 4.00 (m, 1H), 4.06 (dd, J = 2.5, 12.5 Hz, 1H), 4.21 (dd, J = 6.0, 12.5 Hz, 1H), 4.35 (dd, J = 2.5, 6.5 Hz, 1H), 4.43 (dd, J = 2.5, 9.5 Hz, 1H), 4.82 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 4.96 (s, 1H), 5.12 (s, 2H), 5.21 (dd, J = 1.5, 4.5 Hz, 2H), 5.46 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 7.25–7.32 (m, 5H); ¹³C{¹H}NMR (CDCl₃): δ = 17.6, 20.4, 20.6, 52.6, 58.3, 62.1, 62.2, 65.9, 67.0, 68.2, 68.3, 69.3, 98.5, 127.7, 127.9, 128.0, 128.3, 135.7, 156.3, 169.4, 169.6, 170.3; HRMS für C₂₇H₃₅N₁O₁₄CS⁺ [M + Cs⁺]: ber.: 829.1796; gef.: 829.1796.

3b. Zu einer Lösung von **3a** (300 mg, 0.28 mmol) in 20 mL wasserfreiem Methanol wurde bei 0°C 1% MeONa in wasserfreiem Methanol (ca. 500 μL) gegeben. Die Lösung wurde bei 0°C 1.5 h gerührt und anschließend mit Dowex-H⁺ versetzt bis die Mischung pH 4.0 aufwies. Nach einer Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und so **3b** als eine farblose Flüssigkeit erhalten (152 mg, 82% Ausbeute). $[\alpha]_D^{20} = +44.11$ (c = 0.045 in MeOH); ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ = 1.12 (d, J = 6.0, 3H), 3.19 (m, 1H), 3.43–3.48 (m, 2H), 3.52–3.58 (m, 3H), 3.63 (s, 3H), 3.68 (dd, J = 1.5, 11.5 Hz, 1H), 4.22 (m, 2H), 4.65 (s, 1H), 5.00 (s, 2H), 7.20–7.28 (m, 5H); ¹³C{¹H}NMR (CD₃OD): δ = 18.9, 52.8, 60.3, 62.9, 67.9, 68.5, 72.1, 72.2, 75.1, 77.0, 103.1, 128.9, 129.0, 129.5, 138.1, 159.1, 172.6; HRMS für C₁₉H₂₇NO₁₀CS⁺ [M + Cs⁺]: ber.: 562.0073; gef.: 562.0098.

3. Zu 0.375 mL Pufferlösung, die GDP-Man (6.15 mg, 20 mM) und **3b** (4.29 mg, 20 mM) enthielt, wurden 25 μL Aceton und 10 μL 50 mM Phenylmethylsulfonylfluorid (PMSF) gelöst in DMF gegeben. Rekombinante *E. coli*-Zellen (0.125 mL, 50% (w/w)) wurden hinzugefügt, und die Mischung wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde dünnenschichtchromatographisch kontrolliert (System I: R_f (**3b**) = 0.68, R_f (**3**) = 0.36; System II: R_f (**3b**) = 0.8, R_f (**3**) = 0.65). Das aus dem Überstand erhaltene Rohprodukt wurde an Silicagel chromatographisch gereinigt (System I) und ergab **3** (4.29 mg, 72% Ausbeute). ¹³C{¹H}NMR (CD₃OD): δ = 18.7, 30.2, 30.8, 53.1, 60.4, 62.9, 63.0, 67.9, 68.5, 68.9, 71.7, 71.8, 72.4, 74.9, 75.1, 77.0, 77.3, 80.9, 101.4, 104.3, 128.9, 129.1, 129.5; HRMS für C₂₅H₃₇NO₁₅Na⁺ [M + Na⁺]: ber.: 614.2061; gef.: 614.2078.

4. Zu 0.375 mL Pufferlösung, die GDP-Man (6.15 mg, 20 mM) und **4a** (6.57 mg, 20 mM) [6] enthielt, wurden 25 μL Aceton und 10 μL 50 mM PMSF (gelöst in DMF) gegeben. Rekombinante *E. coli*-Zellen (0.125 mL, 50% (w/w)) wurden hinzugegeben, und die Mischung wurde 17.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde dünnenschichtchromatographisch kontrolliert (System I: R_f (**4a**) = 0.81, R_f (**4**) = 0.5). Der Feststoff, der aus den Überständen erhalten wurde, wurde an Silicagel chromatographiert (System I) und ergab **4** (3.4 mg, 42% Ausbeute). ¹³C{¹H}NMR (CD₃OD): δ = 18.6, 19.5, 28.7, 31.8, 38.3, 42.1, 52.7, 57.5, 58.4, 59.3, 63.0, 63.4, 68.9, 69.1, 71.8, 72.4, 75.1, 76.6, 80.5, 101.3, 101.7, 104.1, 116.2, 129.2, 131.4, 143.5, 157.2, 171.1, 173.52; HRMS für C₃₆H₅₇N₁O₁₆H⁺ [M + H⁺]: ber.: 820.3715; gef.: 820.3710.

Eingegangen am 31. Januar 1994 [Z 6659]

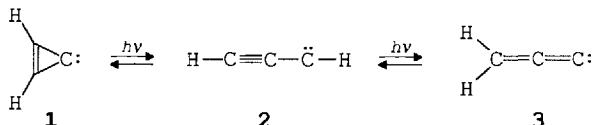
- [1] a) Y. Ichikawa, G. C. Look, C.-H. Wong, *Anal. Biochem.* **1992**, *202*, 215; b) E. J. Toone, E. S. Simon, M. D. Bednarski, G. M. Whitesides, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5365; c) S. David, C. Augé, C. Gautheron, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1991**, *49*, 175; d) U. Korf, J. Thiem, *Kontakte (Darmstadt)* **1992** (1), 3.
- [2] a) K. G. I. Nilsson, *TIBTECH* **1988**, *6*, 256; b) G. F. Herrmann, U. Kragl, C. Wandrey, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1342; c) S. Bay, A. Namane, D. Cantacuzene, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, *3*, 2515–2520.
- [3] a) Y. Ichikawa, Y.-C. Lin, D. P. Dumas, G.-J. Shen, E. Garcia-Junceda, M. A. Williams, R. Bayer, K. Ketcham, L. E. Walker, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9283; b) C. Augé, C. Mathieu, C. Merienne, *Carbohydr. Res.* **1986**, *151*, 147; c) J. Thiem, T. Wiemann, *Synthesis* **1992**, 141.
- [4] G. F. Herrmann, Y. Ichikawa, C. Wandrey, F. C. A. Gaeta, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3091–3094.
- [5] a) K. Nakazawa, K. Furukawa, H. Narimatsu, A. Kobata, *J. Biochem.* **1993**, *113*, 747–753; b) C. Krezdon, G. Watzle, R. B. Kleene, S. X. Ivanov, E. G. Berger, *Eur. J. Biochem.* **1993**, *212*, 113–120; c) W. Gillespie, S. Kelm, J. C. Paulson, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 21004.
- [6] P. Wang, G.-J. Shen, Y.-F. Wang, Y. Ichikawa, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3985–3990.
- [7] a) S. M. Roberts, K. Wiggins, G. Casy, *Preparative Biotransformations: Whole Cells and Isolated Enzymes in Organic Chemistry*; Wiley, Chichester, 1992; b) S. Servi, *Synthesis* **1990**, *1*; c) R. Csuk, B. I. Gläzner, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 49–97; d) W. Charney, H. L. Herzog, *Microbial Transformations of Steroids*; Academic Press, New York, 1967; e) F. Zilliken, P. N. Smith, C. S. Rose, P. György, *J. Biol. Chem.* **1954**, *208*, 299–305; f) F. Zilliken, P. N. Smith, C. S. Rose, P. György, *ibid.* **1955**, *217*, 79–82. Zilliken et al. beschreiben die Aktivität einer β -Galactosidase mit ganzen Zellen von *Lactobacillus bifidus* var. *pennsylvanicus*. N-Acetylglucosamin wurde in 5.4% Ausbeute erhalten, wenn Lactose und N-Acetylglucosamin mit ganzen Zellen von *L. bifidus* unter anaeroben Bedingungen inkubiert wurden.
- [8] M. A. Mazid, *Bio/Technology* **1993**, *11*, 690–695.
- [9] J. E. Heidlas, K. W. Williams, G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 307.

- [10] Zum Einsatz von Phosphatasen-Inhibitoren siehe T. Mettay, Y. Mettay, J. Lehude, J. M. Vierfond, P. Lalgerie, *Biochem. Pharmacol.* **1988**, *37*, 4263.
- [11] Zur Synthese von **1** mit anderen α -1,2-Mannosyltransferasen siehe a) H. Ankel, E. Ankel, J. S. Schutzbach, J. C. Garancis, *J. Biol. Chem.* **1970**, *245*, 3945–3955; b) J. S. Schutzbach, H. Ankel, *ibid.* **1971**, *246*, 2187–2194; c) A. K. Verma, M. K. Raizada, J. S. Schutzbach, *ibid.* **1977**, *252*, 7235–7242; d) Y.-C. Lee, C. E. Ballou, *Biochemistry* **1965**, *4*, 257–264.
- [12] a) A. Allerhand, E. Berman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2400–2412; b) H. Kobayashi, N. Shibata, S. Konno, K. Hisamichi, S. Suzuki, *Carbohydr. Res.* **1992**, *229*, 369–375.

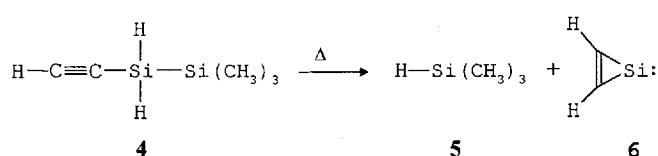
C₂H₂Si-Isomere: Erzeugung durch gepulste Blitzpyrolyse und matrixspektroskopische Identifizierung **

Günther Maier*, Hans Peter Reisenauer und Harald Pacl

Der matrixspektroskopische Nachweis^[1] der isomeren Carbene Cyclopropenyliden **1**, Propinyliden **2** und Propadienyliden **3** und ihre gegenseitigen photochemischen Umwandlungen^[1] sind in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung. Zum einen illustriert die Isolierung von **1**–**3** sowie die von chlorierten^[2] und fluorinierten^[3] Derivaten das Potential der Matrixisolationsspektroskopie. Zum anderen unterstreicht der auf dem Vergleich von gefundenen und berechneten IR-Spektren basierende Strukturbeweis dieser Spezies die Notwendigkeit, quantenchemische Rechnungen gleichberechtigt mit den spektroskopischen Messungen einzusetzen. Zudem sind die Reaktionen **1** \rightleftharpoons **2** \rightleftharpoons **3** exemplarische Fälle für Carben/Carben-Umlagerungen, eine Reaktionsklasse, für die es bisher kaum Beispiele gibt. Nicht zuletzt spielen **1**^[4] und **3**^[5] eine maßgebliche Rolle in der Chemie der interstellaren Wolken^[6].



Nach Rechnungen von H. F. Schäfer et al.^[7] sollte **6** die stabilste C₂H₂Si-Spezies sein. In Einklang damit wird **6** als das Produkt der Assoziation von Si-Atomen an Acetylen diskutiert^[8, 9]. Nach H. Schwarz et al.^[10] lässt sich bei der Ionisation von Chlortrimethylsilan in der Gasphase mit der Neutralisations-Reionisations-Massenspektroskopie ein Teilchen nachweisen, dessen Konnektivitäten für Struktur **6** sprechen.



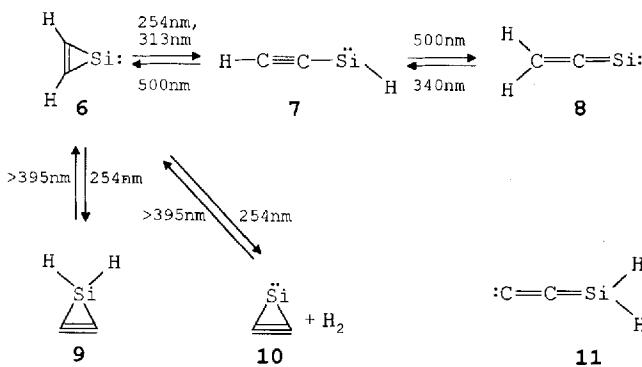
[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dipl.-Chem. H. Pacl
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen
Telefax: Int. + 641/702-5712

[**] Hetero- π -Systeme, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 19. Mitteilung: [17].

Einen besseren Einstieg in die C_2H_2Si -Energiehyperfläche bietet die Pyrolyse von 2-Ethynyl-1,1,1-trimethyldisilan **4**, das aus 1,1,1-Trimethyl-2-phenyldisilan^[11] zugänglich ist: Reaktion mit Trifluormethansulfonsäure (Toluol, 4 h, Raumtemperatur)^[12] ergibt das entsprechende Triflat, mit Mesityllithium (15 min, $-40^\circ C$) entsteht daraus 2-Mesityl-1,1,1-trimethyldisilan (44%). Nochmalige Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure (Pentan, 4 h, $0^\circ C$)^[13] und anschließend mit Natrium-acetylid (Suspension in Diethylther) liefert **4**, welches sich umkondensieren und durch präparative Gaschromatographie (Sili-conphase OV 101, $175^\circ C$) rein isolieren lässt [Ausbeute: 25% ; 1H -NMR (Kapillare): $\delta = 0.89$ (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 3.00 (t, 4J (H,H) = 1.5 Hz, 1H, H-C), 4.34 (d, 4J (H,H) = 1.5 Hz, 2H, SiH_2); ^{13}C -NMR: $\delta = -1.0$ ($Si(CH_3)_3$), 80.4 ($CSiH_2$), 98.3 (HC); ^{29}Si -NMR: $\delta = -85.7$ (SiH_2), -16.3 ($Si(CH_3)_3$)].

Mit Gasmischungen aus dem Disilan **4** und Argon (1:1000–2000) wurden Blitzpyrolysen bei verschiedenen Temperaturen und Drücken durchgeführt, und die dabei gebildeten Reaktionsprodukte wurden direkt nach Verlassen der heißen Zone auf ein 10 K kaltes CsI - oder BaF_2 -Fenster kondensiert. Anschließend untersuchte man die matrixisolierten Produkte mittels IR- und UV/VIS-Spektroskopie. Bei den Bedingungen einer *Hochvakuum-Blitzpyrolyse* (Quarzrohr: Durchmesser 8 mm, Heizzone 5 cm, ca. 10^{-3} mbar, $600^\circ C$) ließen sich nur Trimethylsilan **5** und wenig Acetylen nachweisen. Ein eventuell gebildetes C_2H_2Si -Isomer überlebte diese Pyrolysebedingungen offenbar nicht.

Erfolgreicher erwies sich die *gepulste* Blitzpyrolyse. Hierzu ließen wir die Gasmischung, geregelt über ein im Pulsbetrieb arbeitendes Magnetventil, durch ein mit einem Wolfram-Widerstandsdräht beheiztes Korund-Röhrchen (innerer Durchmesser 1 mm, Heizzone 10 mm, ca. $1100^\circ C$)^[14] in das Hochvakuum des Kryostaten expandieren. Die Produkte wurden auf dem 10 K kalten Matrixträger abgeschieden.



Unter diesen Pyrolysebedingungen sind neben den IR-Banden von Trimethylsilan **5** auch die einer zusätzlichen Substanz zu registrieren. Daß es sich dabei nicht – wie die Struktur des Edukt-Moleküls **4** nahelegen könnte – um das Ethynylsilandiy (Ethynylsilylen) **7**, sondern vielmehr um das 1-Silacyclopropenyliden **6** handelt, zeigt eindeutig der Vergleich mit den bereits 1986 ab-initio-berechneten IR-Spektren von **6**, **7** und **8**^[7a]. Für **6** läßt sich außerdem eine schwache, breite UV-Absorption zwischen 320 und 260 nm ($\lambda_{max} = 286$ nm) messen. Die Einstrahlung von monochromatischem Licht (313 nm) in diese Bande bewirkt eine Umlagerung zu Ethynylsilandiy **7**. Da sich bei dieser Photoreaktion nur die Absorptionen von **6** und **7** ändern, lassen sich die IR- und UV/VIS-Spektren dieser beiden Verbindungen durch Differenzbildung ermitteln. In Abbildung 1 ist

das Differenz-IR-Spektrum den ab-initio-berechneten Spektren von **6** und **7**^[7a] gegenübergestellt.

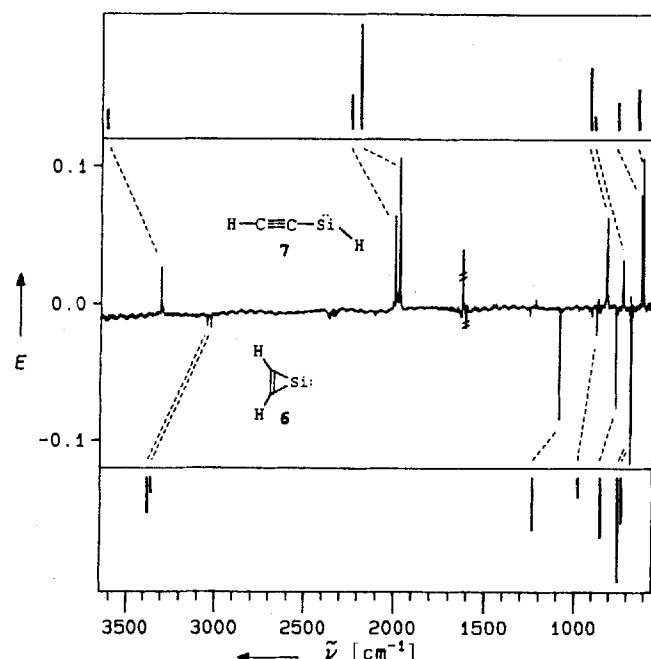


Abb. 1. IR-Spektren von **6** und **7**. Mitte: Differenz-IR-Spektrum der Photoreaktion **6** → **7** (Ar-Matrix, 10 K). Oben: Berechnetes [7a] IR-Spektrum von **7**. Unten: Berechnetes [7a] IR-Spektrum von **6**. Die durchgestrichenen Banden röhren von Wasser her.

Charakteristisch für **7** sind vor allem die Banden der CH-Valenzschwingung (3304.1 cm^{-1}), der CC-Valenzschwingung (1995.5 cm^{-1}) sowie der SiH-Valenzschwingung (1969.5 cm^{-1}). Auch das Muster der übrigen tieferliegenden Banden (vgl. Tabelle 1) stimmt mit der Rechnung zufriedenstellend überein.

Tabelle 1. Experimentelle IR-Absorptionen (Argon-Matrix, 10 K) von **6**–**9** (cm^{-1} , rel. integrierte Intensitäten in Klammern).

6	7	8	9
3048.5 (10)	3304.1 (31)	1667.5 (100)	2228.9 (49)
3026.3 (9)	1995.5 (27)	957.5 (100)	2214.4 (49)
1085.8 (87)	1969.5 (100)		1769.9 (7)
875.1 (26)	1216.0 (3)		1023.1 (100)
761.8 (56)	814.8 (49)		836.5 (50)
677.4 (100)	722.7 (14)		600.7 (7)
672.1 (90)	613.8 (32)		
	605.1 (41)		

Dies gilt ebenfalls für 1-Silacyclopropenyliden **6** (vgl. Tabelle 1). In Übereinstimmung mit der Rechnung zeigt sein IR-Spektrum zwei Banden für die CH-Streckschwingungen (3048.5 und 3026.3 cm^{-1}) und fünf weitere Absorptionen zwischen 1100 und 600 cm^{-1} , die nach der Rechnung von $HCSi$ -Deformationsschwingungen und SiC -Valenzschwingungen herrühren. Eine Bande für die CC-Streckschwingung wird nicht beobachtet. Sie ist – ebenfalls in Übereinstimmung mit der Rechnung^[7b], die eine Bande bei 1569 cm^{-1} mit einer relativen Intensität $<1\%$ vorhersagt – offensichtlich zu schwach.

Für das Silandiy **7** läßt sich eine breite Absorption im sichtbaren Spektralbereich ($\lambda_{max} = 500\text{ nm}$) registrieren. So ist es nicht

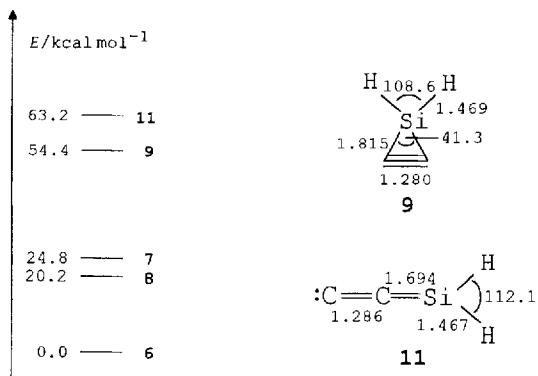
überraschend, daß die Bestrahlung von **7** mit sichtbarem Licht ($\lambda = 500$ nm) hauptsächlich zu einer Rückisomerisierung in 1-Silacycloprenyliiden **6** führt. Daneben wird in geringem Umfang eine weitere Spezies gebildet, für die sich zwei schwache IR-Banden bei 1667.5 und 957.5 cm^{-1} und eine UV-Bande mit Schwingungsfeinstruktur ($\lambda = 340, 325$ und 310 nm) messen lassen. Da die Einstrahlung in diese Absorption ($\lambda = 340$ nm) zu einer Rückisomerisierung in **7** führt, liegt ein weiteres $\text{C}_2\text{H}_2\text{Si}$ -Isomer vor. Aufgrund der berechneten IR-Spektren kommt eigentlich nur das Vinylidensilandyl **8** in Frage, dessen stärkste Bande (CC-Streckschwingung) nach Rechnungen bei 1859 cm^{-1} ^[17a] liegt.

Bei der kurzweligen Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm) von **6** entstehen neben **7** zwei neue Verbindungen. Die eine läßt sich anhand der beiden charakteristischen IR-Banden bei 1745.3/1741.0 und 826.4 cm^{-1} (Lit.^[15a-c]: 1741 und 824 cm^{-1}) wie auch an seiner Elektronenanregungsbande^[15c] (500–400 nm) leicht als das lange bekannte^[15d] cyclische C_2Si **10** identifizieren. Die zweite Verbindung zeigt IR-Absorptionen bei 2228.9 und 2214.4 cm^{-1} , wie sie für eine SiH_2 -Gruppe (symmetrische und asymmetrische SiH -Valenzschwingung) typisch sind, zudem eine schwache Bande bei 1769.9 cm^{-1} und weitere bei 1023.1, 836.5 und 600.7 cm^{-1} . Somit blieben für das vierte Isomer nur die Konstitutionen **9** und **11** übrig. Silacyclopropin **9** fiel als Kandidat eigentlich aus, da dieses Molekül nach den Berechnungen^[17a] ein Übergangszustand sein sollte. Es war deshalb wichtig, die bisher nicht berechneten IR-Spektren von **9** und **11** zu kennen. Aus diesem Grund haben wir diese auf MP2/6-31G**-Niveau^[16] berechnet (Tabelle 2). Dabei sind zwei wichtige Erkenntnisse

Tabelle 2. MP2/6-31G**-berechnete IR-Spektren [cm^{-1}], absolute Intensitäten [kmol^{-1}] in Klammern) von **9** und **11**.

	9	11
2371 (148)	819 (88)	2391 (100)
2362 (127)	697 (68)	2374 (74)
1779 (<1)	420 (114)	1967 (345)
1102 (214)	375 (0)	1052 (126)
858 (106)		798 (10)

gewonnen worden. Zum einen wird bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelationsenergie **9** zu einem Minimum (vgl. Schema 1). Zum anderen erhält man eine befriedigende Übereinstimmung zwischen experimentellem und berechnetem Spektrum beim Vergleich mit **9**, aber nicht mit **11** (vgl. Angaben in



Schema 1. Auf MP2/6-31G**-Niveau berechnete relative Energien E [kcal mol^{-1}] der Isomere **6–9** und **11** (Energieminima) und optimierte Geometrien (Bindungsängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]) von **9** und **11**.

Tabellen 1 und 2). Wir ziehen deshalb für das vierte Isomer die Struktur des Silacyclopins **9** vor. Dafür spricht auch, daß die Banden bei 1769.9 (CC-Valenzschwingung) und 836.5 cm^{-1} (symmetrische CSi -Valenzschwingung) im C_2Si -Molekül **10** ähnliche Lagen haben (1745.3/1741.0 bzw. 826.4 cm^{-1}). Die Bande bei 836.5 cm^{-1} ordnen wir der berechneten Absorption bei 858 cm^{-1} zu. Nach der Rechnung ist eine zweite, relativ intensive Bande in diesem Bereich bei 819 cm^{-1} zu erwarten. Da eine entsprechende Absorption im experimentellen Spektrum fehlt, stellt sich die Frage, ob Rechnungen auf noch höherem Niveau notwendig sind. Wir werden versuchen, durch Untersuchung eines ^{13}C -Isotopomers eine eindeutige Strukturzuordnung von **9** zu treffen. Verbindung **9** wäre unseres Wissens das erste eindeutig identifizierte Cyclopropin.

Bei langwelliger Bestrahlung ($\lambda > 395$ nm) geht **9** wieder in **6** über (beide Verbindungen sind also in der Tat isomer). Parallel dazu fängt das gleichzeitig mit **9** gebildete C_2Si **10** den abgespaltenen, aber noch im gleichen Matrixkäfig vorliegenden Wasserstoff, ebenfalls unter Bildung von **6**, wieder ein. Einfangreaktionen dieser Art haben wir auch bei anderen ungesättigten Siliciumverbindungen beobachtet^[17].

Eingegangen am 27. Januar 1994 [Z 6651]

- [1] a) H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 641; b) G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Čársky, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5183–5188; c) G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Čársky, V. Špirko, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4763–4773.
- [2] G. Maier, T. Preiss, H. P. Reisenauer, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2014–2018.
- [3] G. Maier, T. Preiss, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 779–782.
- [4] a) P. Thaddeus, J. M. Vrtilek, C. A. Gottlieb, *Astrophys. J.* **1985**, *299*, L63–L66; b) N. G. Adams, D. Smith, *ibid.* **1987**, *317*, L25–L27.
- [5] a) J. Cernicharo, C. A. Gottlieb, M. Guélin, T. C. Killian, G. Paubert, P. Thaddeus, J. M. Vrtilek, *Astrophys. J.* **1991**, *368*, L38–L41; b) C. A. Gottlieb, T. C. Killian, P. Thaddeus, P. Botschwina, J. Flügge, M. Oswald, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4478–4485.
- [6] Bezüglich der interstellaren Chemie Si-haltiger Moleküle vgl. Literatur in Lit. [10].
- [7] a) G. Frenking, R. B. Remington, H. F. Schäfer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2169–2173; b) G. Vacek, B. T. Colgrave, H. F. Schäfer III, *ibid.* **1991**, *113*, 3192–3193. c) Siehe auch Berechnung der Energien und Rotationskonstanten: D. L. Cooper, *Astrophys. J.* **1990**, *354*, 229–231; ergänzende Literatur in Lit. [10].
- [8] a) D. Husain, P. E. Norris, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1978**, *74*, 106–114; b) S. C. Basu, D. Husain, *J. Photochem. Photobiol. A* **1988**, *42*, 1–12.
- [9] M.-D. Su, R. D. Amos, N. C. Handy, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1499–1504.
- [10] R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *107*, 369–376.
- [11] a) E. Hengge, G. Bauer, H. Marketz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *394*, 93–100; b) D. Littmann, Dissertation, Universität Giessen, **1985**.
- [12] W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 47–53.
- [13] Dieser Umweg ist notwendig, um bei der Aufarbeitung genügend hohe Siedepunktdifferenzen zwischen dem abgespaltenen Aren (Mesitylen), dem Ethinyldisilan **4** und dem Lösungsmittel zu haben.
- [14] Ein Puls ist notwendig, um einerseits in der an das Pyrolyserohr angeflanschten Matrixapparatur das notwendige hohe Vakuum zu gewährleisten und um andererseits im Moment der Pyrolyse eine ausreichend hohe Teilchendichte zu erzeugen, so daß die Energieübertragung nicht mehr über die Gefäßwände (Spezies vom Typ **6–9** würden daran haften bleiben), sondern über Molekülstoßte geschieht. Es wurden folgende Bedingungen angewendet: Pulsdauer: 0.2 s, entsprechend ca. 1 mL Gasgemisch bei 1000 mbar pro Puls; Pulsfrequenz: 10 Pulse pro min.
- [15] a) R. A. Shepherd, W. R. M. Graham, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 4788–4790; b) *ibid.* **1988**, *88*, 3399–3401; c) W. Weltner, Jr., D. McLeod, Jr., *ibid.* **1964**, *41*, 235–245; d) B. Kleman, *Astrophys. J.* **1956**, *123*, 162–165.
- [16] Gaussian 92, Revision B: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1992**.
- [17] G. Maier, J. Glatthaar, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 486–488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 473–475.