

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).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 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);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 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  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_1\text{O}_{14}\text{Cs}^+$  [ $M + \text{Cs}^+$ ]: 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  $\mu\text{L}$ ) gegeben. Die Lösung wurde bei 0°C 1.5 h gerührt und anschließend mit Dowex- $\text{H}^+$  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);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 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);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 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  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_{10}\text{Cs}^+$  [ $M + \text{Cs}^+$ ]: 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  $\mu\text{L}$  Aceton und 10  $\mu\text{L}$  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 dünnsschichtchromatographisch kontrolliert (System I:  $R_f(\mathbf{3b})$  = 0.68,  $R_f(\mathbf{3})$  = 0.36; System II:  $R_f(\mathbf{3b})$  = 0.8,  $R_f(\mathbf{3})$  = 0.65). Das aus dem Überstand erhaltene Rohprodukt wurde an Silicagel chromatographisch gereinigt (System I) und ergab **3** (4.29 mg, 72% Ausbeute).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 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  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_{11}\text{Na}^+$  [ $M + \text{Na}^+$ ]: 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) enthielt, wurden 25  $\mu\text{L}$  Aceton und 10  $\mu\text{L}$  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 dünnsschichtchromatographisch kontrolliert (System I:  $R_f(\mathbf{4a})$  = 0.81,  $R_f(\mathbf{4})$  = 0.5). Der Feststoff, der aus den Überständen erhalten wurde, wurde an Silicagel chromatographiert (System I) und ergab **4** (3.4 mg, 42% Ausbeute).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 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  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_{18}\text{H}^+$  [ $M + \text{H}^+$ ]: ber.: 820.3715; gef.: 820.3710.

Eingegangen am 31. Januar 1994 [Z 6659]

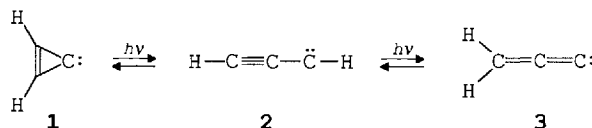
- [1] a) Y. Ichikawa, G. C. Look, C.-H. Wong, *Anal. Biochem.* **1992**, 202, 215; b) E. J. Toone, E. S. Simon, M. D. Bednarski, G. M. Whitesides, *Tetrahedron* **1989**, 45, 5365; c) S. David, C. Augé, C. Gautheron, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1991**, 49, 175; d) U. Korf, J. Thiem, *Kontakte (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. Krezdorn, G. Watzel, 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. Glänzer, *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  $\beta$ -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. Metaye, Y. Mettey, J. Lehuède, J. M. Vierfond, P. Lalegerie, *Biochem. Pharmacol.* **1988**, 37, 4263.
- [11] Zur Synthese von **1** mit anderen  $\alpha$ -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.

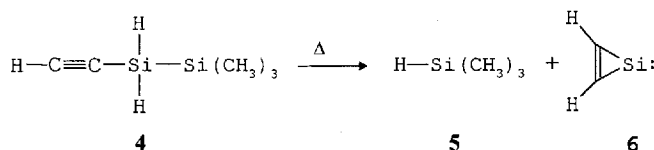
## **C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Si-Isomere: Erzeugung durch gepulste Blitzpyrolyse und matrixspektroskopische Identifizierung\*\***

Günther Maier\*, Hans Peter Reisenauer und Harald Pacl

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



Nach Rechnungen von H. F. Schäfer et al.<sup>[7]</sup> sollte **6** die stabilste C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Si-Spezies sein. In Einklang damit wird **6** als das Produkt der Assoziation von Si-Atomen an Acetylen diskutiert<sup>[8,9]</sup>. Nach H. Schwarz et al.<sup>[10]</sup> läßt sich bei der Ionisation von Chlortrimethylsilan in der Gasphase mit der Neutralisations-Reionisations-Massenspektroskopie ein Teilchen nachweisen, dessen Konnektivitäten für Struktur **6** sprechen.



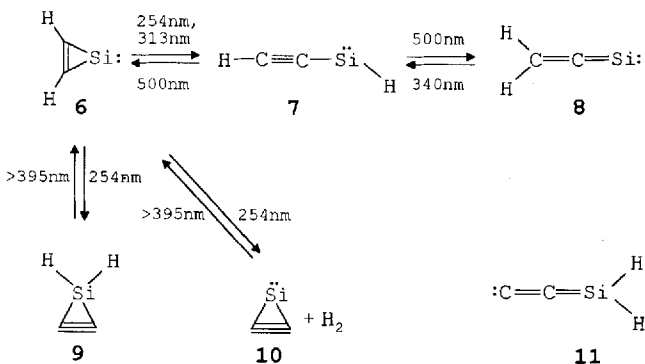
[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dipl.-Chem. H. Pacl  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen  
Telefax: Int. + 641/702-5712

[\*\*] Hetero- $\pi$ -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<sup>[11]</sup> zugänglich ist: Reaktion mit Trifluormethansulfonsäure (Toluol, 4 h, Raumtemperatur)<sup>[12]</sup> 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,  $0^\circ C$ )<sup>[13]</sup> und anschließend mit Natriumacetylid (Suspension in Diethylether) 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-Widerstandsdraht beheiztes Korund-Röhrchen (innerer Durchmesser 1 mm, Heizzone 10 mm, ca.  $1100^\circ C$ )<sup>[14]</sup> 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 Ethynylsilylidyne (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**<sup>[7a]</sup>. 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 Ethynylsilylidyne **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**<sup>[7a]</sup> gegenübergestellt.

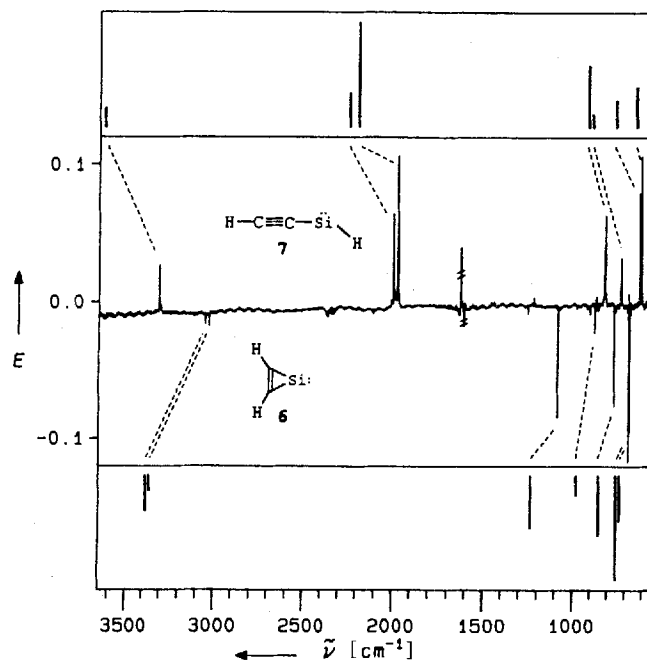


Abb. 1. IR-Spektren von **6** und **7**. Mitte: Differenz-IR-Spektrum der Photoreaktion  $6 \rightarrow 7$  (Ar-Matrix, 10 K). Oben: Berechnetes [7a] IR-Spektrum von **7**. Unten: Berechnetes [7a] IR-Spektrum von **6**. Die durchgestrichenen Banden rühren von Wasser her.

Charakteristisch für **7** sind vor allem die Banden der CH-Valenzschwingung ( $3304.1\text{ cm}^{-1}$ ), der CC-Valenzschwingung ( $1995.5\text{ cm}^{-1}$ ) sowie der SiH-Valenzschwingung ( $1969.5\text{ cm}^{-1}$ ). 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  $3026.3\text{ cm}^{-1}$ ) und fünf weitere Absorptionen zwischen  $1100$  und  $600\text{ cm}^{-1}$ , 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<sup>[7b]</sup>, die eine Bande bei  $1569\text{ cm}^{-1}$  mit einer relativen Intensität  $<1\%$  vorhersagt – offensichtlich zu schwach.

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

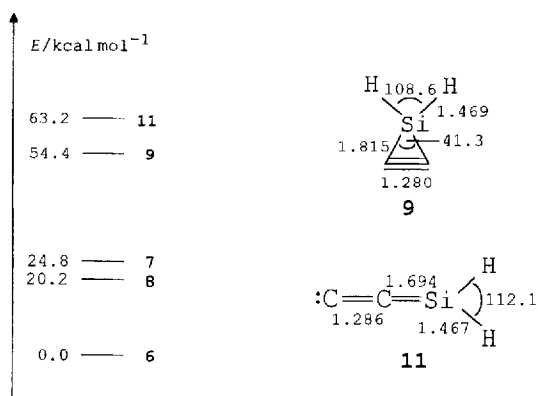
überraschend, daß die Bestrahlung von **7** mit sichtbarem Licht ( $\lambda = 500$  nm) hauptsächlich zu einer Rückisomerisierung in 1-Silacyclopentenyliden **6** führt. Daneben wird in geringem Umfang eine weitere Spezies gebildet, für die sich zwei schwache IR-Banden bei 1667.5 und 957.5  $\text{cm}^{-1}$  und eine UV-Bande mit Schwingungsfineinstruktur ( $\lambda = 340, 325$  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 Vinylidensilandiyl **8** in Frage, dessen stärkste Bande (CC-Streckschwingung) nach Rechnungen bei 1859  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[7a]</sup> liegt.

Bei der kurzwelligen 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  $\text{cm}^{-1}$  (Lit.<sup>[15a-c]</sup>: 1741 und 824  $\text{cm}^{-1}$ ) wie auch an seiner Elektronenanregungsbande<sup>[15c]</sup> (500–400 nm) leicht als das lange bekannte<sup>[15d]</sup> cyclische  $\text{C}_2\text{Si}$  **10** identifizieren. Die zweite Verbindung zeigt IR-Absorptionen bei 2228.9 und 2214.4  $\text{cm}^{-1}$ , wie sie für eine  $\text{SiH}_2$ -Gruppe (symmetrische und asymmetrische  $\text{SiH}$ -Valenzschwingung) typisch sind, zudem eine schwache Bande bei 1769.9  $\text{cm}^{-1}$  und weitere bei 1023.1, 836.5 und 600.7  $\text{cm}^{-1}$ . Somit blieben für das vierte Isomer nur die Konstitutionen **9** und **11** übrig. Silacyclopentin **9** fiel als Kandidat eigentlich aus, da dieses Molekül nach den Berechnungen<sup>[7a]</sup> 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<sup>[16]</sup> berechnet (Tabelle 2). Dabei sind zwei wichtige Erkenntnisse

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

<b>9</b>		<b>11</b>	
2371 (148)	819 (88)	2391 (100)	690 (78)
2362 (127)	697 (68)	2374 (74)	684 (73)
1779 (<1)	420 (114)	1967 (345)	122 (<1)
1102 (214)	375 (0)	1052 (126)	120 (<1)
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  $E$  [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ] der Isomere **6**–**9** und **11** (Energienminima) und optimierte Geometrien (Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel  $^\circ$ ) von **9** und **11**.

Tabellen 1 und 2). Wir ziehen deshalb für das vierte Isomer die Struktur des Silacyclopentins **9** vor. Dafür spricht auch, daß die Banden bei 1769.9 (CC-Valenzschwingung) und 836.5  $\text{cm}^{-1}$  (symmetrische  $\text{CSi}$ -Valenzschwingung) im  $\text{C}_2\text{Si}$ -Molekül **10** ähnliche Lagen haben (1745.3/1741.0 bzw. 826.4  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Bande bei 836.5  $\text{cm}^{-1}$  ordnen wir der berechneten Absorption bei 858  $\text{cm}^{-1}$  zu. Nach der Rechnung ist eine zweite, relativ intensive Bande in diesem Bereich bei 819  $\text{cm}^{-1}$  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  $^{13}\text{C}$ -Isotopomers eine eindeutige Strukturzuordnung von **9** zu treffen. Verbindung **9** wäre unseres Wissens das erste eindeutig identifizierte Cyclopentin.

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  $\text{C}_2\text{Si}$  **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<sup>[17]</sup>.

Eingegangen am 27. Januar 1994 [Z 6651]

- 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. Špírk, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 4763–4773.
- G. Maier, T. Preiss, H. P. Reisenauer, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2014–2018.
- G. Maier, T. Preiss, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 779–782.
- 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.
- 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.
- Bezüglich der interstellaren Chemie Si-haltiger Moleküle vgl. Literatur in Lit. [10].
- a) G. Frenking, R. B. Remington, H. F. Schäfer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2169–2173; b) G. Vacek, B. T. Colgrove, 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].
- 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.
- M.-D. Su, R. D. Amos, N. C. Handy, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1499–1504.
- R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, 107, 369–376.
- a) E. Hengge, G. Bauer, H. Marketz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 394, 93–100; b) D. Littmann, Dissertation, Universität Gießen, **1985**.
- W. Uhlig, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 47–53.
- Dieser Umweg ist notwendig, um bei der Aufarbeitung genügend hohe Siedepunktdifferenzen zwischen dem abgespaltenen Aren (Mesitylen), dem Ethinylsilan **4** und dem Lösungsmittel zu haben.
- Ein Pulsen 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 Molekülstöße 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.
- 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.
- 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. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1992**.
- G. Maier, J. Glatthaar, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 486–488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 473–475.