

Chem. Ber. **118**, 107–115 (1985)

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 17<sup>1)</sup>

## Disilyl-Anionen $R_2Si = SiR_2]^{\cdot-}$ und andere langlebige Silicium-zentrierte Radikale

Manfred Weidenbruch\*, Klaus Kramer, Annemarie Schäfer und J. Konrad Blum

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg,  
Ammerländer Heerstr. 67–99, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 23. Dezember 1983

Die Einwirkung von Alkalimetallen auf sterisch überladene 1,2-Dihalogen-1,1,2,2-tetraorganyldisilane (**2a–c**) führt über die Stufe der Disilene hinweg zu den entsprechenden Tetraorganyldisilyl-Radikalanionen, die durch ihre ESR-Spektren charakterisiert werden. Dagegen liefert die Reaktion von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramesityldisilan (**3**) mit dem Tetraaminoethylen **5** ein chlorverbrücktes Disilyl-Radikal **6**. Die Darstellung einiger Disilane mit sperrigen Liganden und die Abschätzung ihrer Konformation durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie wird beschrieben.

### Silicon Compounds with Strong Intramolecular Steric Interactions, 17<sup>1)</sup>

#### Disilyl Anions $R_2Si = SiR_2]^{\cdot-}$ and Other Long-lived Silicon Centered Radicals

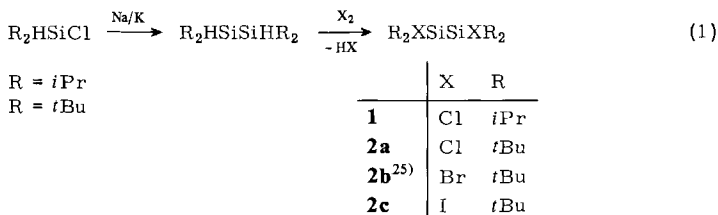
The interaction of alkali metals with sterically congested 1,2-dihalo-1,1,2,2-tetraorganyldisilanes (**2a–c**) leads via the disilenes to the corresponding tetraorganyldisilyl radical anions which have been characterized by their ESR spectra. The reaction of 1,2-dichloro-1,1,2,2-tetramesityldisilane (**3**) with the tetraaminoethylene **5**, however, yields a disilyl radical with a bridging chlorine atom (**6**). The preparation of several disilanes containing bulky ligands and the estimation of their conformations by variable-temperature NMR spectroscopy is described.

Ende 1981 wurde Tetramesityldisilen, das erste Molekül mit der Si = Si-Struktureinheit, isoliert<sup>2)</sup> und kürzlich durch die Röntgenstrukturanalyse<sup>3)</sup> vollständig charakterisiert. Seine Bildung erfolgte durch Photolyse von 2,2-Dimesityl-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan und Dimerisierung des intermediär resultierenden Dimesitylsilylens. Ebenfalls durch photochemische Silylenerzeugung und entsprechende Folgereaktionen konnte die Existenz des Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)disilens<sup>4)</sup> und des Tetraneopentyl-disilens<sup>5)</sup> wahrscheinlich gemacht werden. Die Ultraschall-induzierte Enthalogenerung von (Dichlor)dimesitylsilan mit Lithium ergab ebenfalls das Tetramesityldisilen<sup>6)</sup>, jedoch ist diese Umsetzungsweise wegen möglicher Konsekutivreaktionen des Disilens mit dem Alkalimetall nur schwer reproduzierbar (vgl. hierzu etwa Lit.<sup>7)</sup>). Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Dehalogenierung von Di-*tert*-butyldichlorsilan<sup>8)</sup> oder von 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyl-1,2-dihalogendisilanen<sup>9)</sup> gemacht, bei denen das Disilen nur als Abfangprodukt nachgewiesen werden konnte.

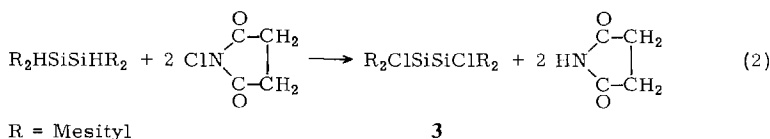
Die letztgenannten Beobachtungen haben uns veranlaßt, den Elektronentransfer zwischen Alkalimetallen und Disilanen bzw. Disilenen zu untersuchen und die hierbei gebildeten Zwischen- bzw. Endprodukte ESR-spektroskopisch zu charakterisieren.

### I. Zur Darstellung und Konformation sterisch überladener Disilane

Tetraorganylidisilane  $\text{HR}_2\text{SiSiR}_2\text{H}$  mit raumerfüllenden Liganden R lassen sich bequem durch Wurtz-analoge Synthese aus den entsprechenden (Chlor)diorganylsilanen darstellen und im Falle von R = aliphatischer Rest einfach in die 1,2-Dihalogenidisilane überführen, (1).

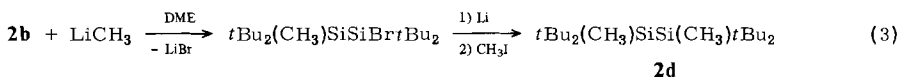


Schwieriger erweist sich die Chlorierung von 1,1,2,2-Tetramesityldisilan<sup>10,11)</sup>, da die zur Gewinnung von **1** und **2** angewandte Methode selbst bei tiefen Temperaturen schon zur Ablösung von Mesitylgruppen führt. Dagegen liefert eine leichte Modifizierung des von Lappert et al.<sup>12)</sup> verwendeten Verfahrens zur Synthese des (Chlor)trimesitylsilans das 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramesityldisilan (**3**) in guter Ausbeute, (2).



Versuche, auf analogem Wege das 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetramesityldisilan herzustellen, ergaben lediglich das 1-Brom-1,1,2,2-tetramesityldisilan als Monobromierungsprodukt.

Das für die konformative Untersuchung sterisch überladener Disilane zusätzlich interessante 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyl-1,2-dimethyldisilan (**2d**) resultierte in guter Ausbeute nach der Reaktionssequenz (3).



Konformationsanalysen des 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldisilans durch Tieftemperatur-NMR-Messungen<sup>13)</sup>, empirische Kraftfeldrechnungen und die Röntgenstrukturanalyse<sup>14)</sup> hatten eindeutig gezeigt, daß dieses hochverzweigte Molekül sowohl in der Lösung als auch im festen Zustand die *gauche*-Form bevorzugt. Als ein Indiz hierfür ist die Aufspaltung des *tert*-Butyl-Methyl-Protonen-Singulett bei tiefen Temperaturen in zwei Singulett zu werten<sup>13)</sup>. Demgegenüber ist in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der sterisch

noch stärker überladenen Verbindungen **2a–d** bis  $-80^{\circ}\text{C}$  keine Aufspaltung im Bereich des *tert*-Butyl-Methyl-Signals feststellbar. Diese Befunde machen das Vorliegen der *anti*-Konformeren in der Lösung wahrscheinlich, da ein zufälliges Zusammenfallen der Signale bei der Verschiedenheit der anstelle des Wasserstoffs vorliegenden Liganden X (X = Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>) wohl auszuschließen ist. In ihrem konformativen Verhalten schließen sich die Disilane damit eng den Ethanen an, bei denen hochverzweigte C<sub>1</sub>–C<sub>1</sub>-Moleküle der Form R<sub>2</sub>HCCHR<sub>2</sub> (R = Alkyl) ebenfalls die *gauche*-Form einnehmen, während bei C<sub>q</sub>–C<sub>q</sub>-Verbindungen *gauche*- und *anti*-Form energiegleich sind, bei extremer Verzweigung allerdings die *anti*-Anordnung bevorzugt wird<sup>15)</sup>.

Komplizierter erweisen sich die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3**, das schon bei Raumtemperatur ausgeprägte Rotationshinderungen aufweist. Während Tetramesityldisilan bei  $33^{\circ}\text{C}$  jeweils ein Singulett für die *ortho*-Methyl-, *para*-Methyl- und aromatischen Protonen liefert, das erst beim Abkühlen ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) für die aromatischen und die *ortho*-Methyl-Protonen in verschiedene Signalgruppen aufspaltet<sup>11)</sup>, tritt bei **3** im Bereich der Methyl-Protonen das in Abb. 1 wiedergegebene Fünflinienspektrum auf, das selbst beim Erhitzen auf  $140^{\circ}\text{C}$  nicht vollständig in das bei freier Drehbarkeit zu erwartende Spektrum mit zwei Singulett für die *ortho*- und *para*-Methyl-Protonen übergeht.

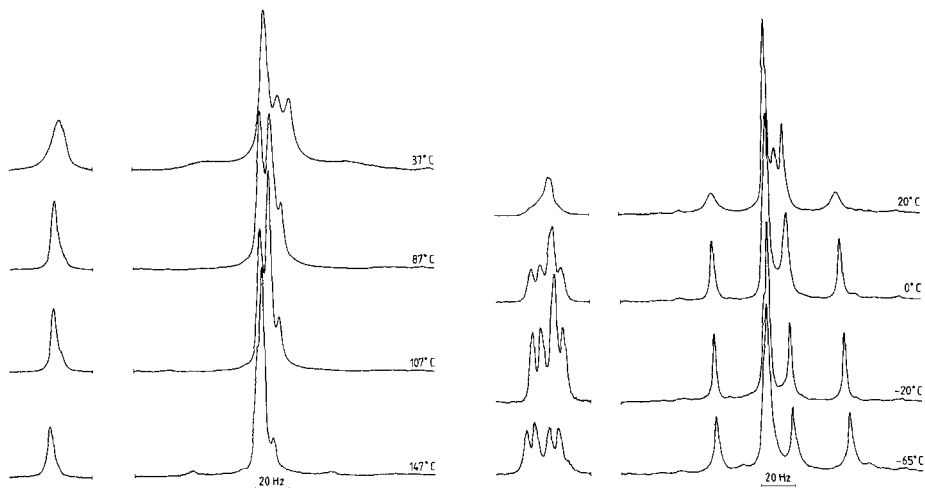
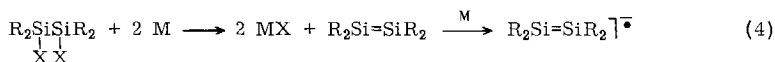


Abb. 1. 80 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3** bei verschiedenen Temperaturen

Ähnlich wie beim Tetramesityldisilan<sup>11)</sup> können die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3** nur zur phänomenologischen Beschreibung der Rotationshinderungen dienen, nicht jedoch zu einem Konformationsvorschlag führen. Empirische Kraftfeldrechnungen sind hier wegen der Chloratome nicht sinnvoll, eine Röntgenstrukturanalyse scheiterte bisher an der Qualität der Kristalle.

## II. Erzeugung und ESR-spektroskopischer Nachweis langlebiger Silicium-zentrierter Radikale

Die Umsetzungen der 1,2-Dihalogendisilane **1** bis **3** mit Alkalimetallen erfolgten aus der naheliegenden Überlegung, durch reduktive Halogenidabstraktion zu den entsprechenden Disilenen zu gelangen. Orientierende Versuche hierzu zeigten, daß die Reaktion zwar nach Gleichung (4) über das Disilen verläuft, das etwa beim Einsatz von **2b** oder **2c** durch seine Cycloadditionsprodukte nachweisbar ist<sup>9)</sup>, jedoch über das Ziel hinausschießt und durch erneute Umsetzung mit dem jeweiligen Alkalimetall zu Radikalanionen führt.



Als erster Beleg hierfür ist die Stöchiometrie der Umsetzung zu werten, da mehr Alkalimetall verbraucht wird, als es dem im ersten Teil der Gleichung geforderten Verhältnis von 1 : 2 entspricht.

Zum ESR-spektroskopischen Nachweis der resultierenden Radikale wurde eine Durchlaufapparatur konstruiert (vgl. Experimenteller Teil), die es gestattete, die Radikalerzeugung durch Heterogenreaktion zwischen dem Alkalimetall und dem in Tetrahydrofuran (THF) gelösten 1,2-Dihalogendisilan vorzunehmen und Teile der Lösung unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in bestimmten Zeitabständen in die ESR-Zelle zu überführen und dort zu vermessen.

Bei der Umsetzung von **2a** mit Lithium in THF entstand nach ca. 2 h bei Raumtemperatur das in Abb. 2a wiedergegebene Radikal-Spektrum, dessen Hauptsignal bei  $g = 2.0035$  von zwei größeren und zwei nur im integrierten Spektrum deutlich sichtbaren Satelliten flankiert wird. In Analogie zu Literaturbefunden<sup>16)</sup> sollten die inneren Satelliten bei  $a_1 = 3.36$  mT der Kopplung mit den <sup>29</sup>Si-Kernen, die äußeren bei  $a_2 = 9.45$  mT der Kopplung mit den <sup>13</sup>C-Kernen zuzuordnen sein. Die Intensitäten der <sup>29</sup>Si-Satellitensignale, die zum Hauptsignal etwa im Verhältnis von 0.08 : 1 stehen, weisen auf gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des radikalischen Elektrons an beiden Siliciumatomen hin. Im Vergleich zu den Werten für Silicium-Radikale, bei denen das Elektron nur an einem Siliciumatom lokalisiert ist, beispielsweise 11.6 mT für *t*Bu<sub>2</sub>HSiSi<sup>•</sup>tBu<sub>2</sub><sup>13)</sup> oder 19.3 mT für [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH]<sub>3</sub>Si<sup>•</sup><sup>17)</sup>, ist hier die <sup>29</sup>Si-Kopplungskonstante deutlich herabgesetzt. Sowohl das Hauptsignal als auch die <sup>29</sup>Si-Satelliten zeigen eine ausgeprägte Hyperfeinstruktur mit  $a_{\text{H}} = 0.038$  mT. Bei der Spektrensimulation ergab sich die beste Übereinstimmung (Abb. 2b) bei einer angenommenen Wechselwirkung mit 36 äquivalenten Protonen. Alle Beobachtungen und Daten weisen bei dem vermessenen Teilchen, das mit einer mittleren Lebensdauer von ca. 6 Minuten bei Raumtemperatur in die Reihe der langlebigen Silyl-Radikale einzuordnen ist, auf die Konstitution des Tetra-*tert*-butyldisilylenyl-Radikalanions hin, bei dem der Elektronenspin über sämtliche Atome des Moleküllions delokalisiert ist.

Wird die Messung 14 h nach dem Start der Reaktion wiederholt, so resultiert ein starkes ESR-Signal, das nach der Lage des Hauptpeaks und der Satellitenintensität keine Änderung aufweist, wohl aber bei den Kopplungskonstanten der <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-Kerne.

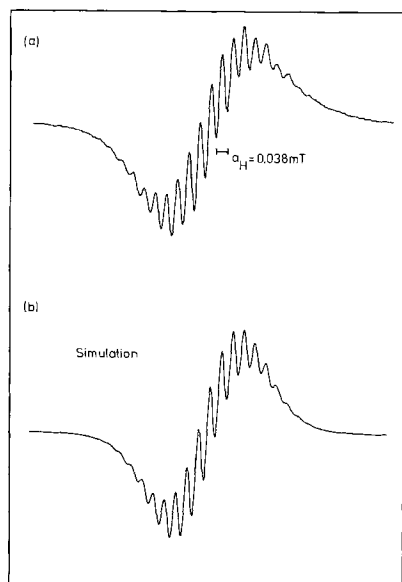


Abb. 2. Reaktionsprodukt der Umsetzung von **2a** bzw. **2b** mit Lithium. (a) Gemessene, (b) simulierte Hauptbande des ESR-Spektrums

Ausgehend von **2b** bildet sich unter sonst unveränderten Bedingungen schon nach 45 min das gleiche Radikal (Abb. 2a), wie es aus **2a** generiert wurde. Seine Lebensdauer ist mit  $\tau_{1/2} = 5$  min im Rahmen der Meßgenauigkeit (Erzeugung und Vermessung der Radikale in getrennten Räumen) mit dem vorher ermittelten Wert in guter Übereinstimmung.

Dagegen ergibt **2c** verschiedene schwache Signalgruppen, die um  $g \approx 2.004$  zentriert sind. Dies ist im Einklang mit dem chemischen Verhalten von **2c**, das von den hier untersuchten 1,2-Dihalogendisilanen am leichtesten zur Si-Si-Bindungsspaltung unter Bildung des Hexa-*tert*-butylcyclotrisilans neigt, wobei der Dreiring bei Raumtemperatur nur geringe Tendenzen zur Ausbildung des korrespondierenden Radikalanions zeigt<sup>1)</sup>.

Komplexer verläuft die Umsetzung von **3** mit Lithium in THF, da hier in Abhängigkeit von der Zeit der Probenentnahme nach dem Start der Reaktion verschiedene Radikaltypen ESR-spektroskopisch nachweisbar sind. So resultierte ca. 50 min nach Anspringen der Reaktion das „Startradikal“ (Abb. 3a), dessen Bildung am besten durch die Aufnahme eines Elektrons durch die (Chlor)dimesitylsilyl-Gruppe zu interpretieren ist. Entsprechend resultiert die beste Anpassung bei Annahme der folgenden Kopplungskonstanten:  $a_{Cl} = 0.2$  mT,  $a_{CH_3} = 0.1$  mT und  $a_{CH} = 0.036$  mT. Dieses Startradikal mit einer mittleren Lebensdauer von ca. 15 min bei Raumtemperatur wird bei späteren Entnahmen aus dem Reaktionsgefäß durch mehrere kurzlebige Radikale ( $\tau_{1/2} < 30$  s) abgelöst, deren ESR-Signale sich teilweise überlagern. Nach ca. 100 min hat sich das „Endradikal“ gebildet (Abb. 3b), das eine Lebensdauer von mehreren Stunden bis zu Tagen besitzt.

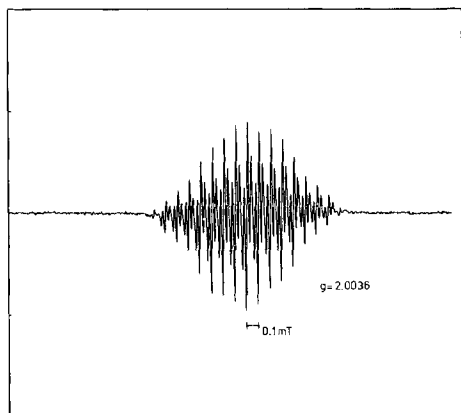


Abb. 3a

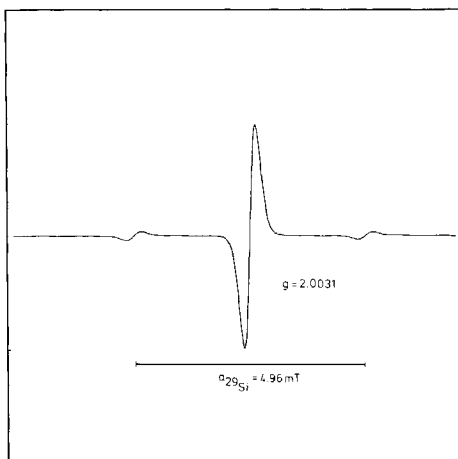
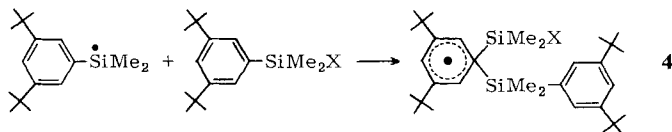


Abb. 3b

Abb. 3. Umsetzung von **3** mit Lithium. ESR-Spektrum von (a) „Startradikal“ und (b) „Endradikal“

Für dieses Teilchen schlagen wir aufgrund folgender Beobachtungen und Argumente die Konstitution eines Tetramesityldisilanyl-Radikalanions<sup>18)</sup> vor. Neben der Stöchiometrie der Umsetzung sprechen auch hier die für arylsubstituierte Silyl-Radikale ungewöhnlich große Lebensdauer, die fehlende Chlorkopplung und das Intensitätsverhältnis der <sup>29</sup>Si-Satelliten zum Hauptsignal von ca. 0.1:1 für eine übereinstimmende Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an zwei Siliciumatomen und damit für den Vorschlag.

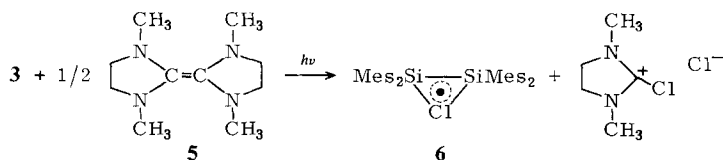
Ungewöhnlich ist der Bildungsverlauf dieses Radikalanions, da die Reaktion hier offensichtlich durch Übertragung eines Elektrons auf einen der aromatischen Substituenten einsetzt (Abb. 3a). Diese Umsetzungsweise ist nicht selbstverständlich, da aromatisch substituierte Silyl-Radikale eher zu einer aromatischen Substitution neigen. So reagiert etwa (3,5-Di-*tert*-butylphenyl)dimethylsilan mit *tert*-Butoxy-Radikalen über die Zwischenstufe des Silyl-Radikals zum *ipso*-substituierten Radikal **4**<sup>19)</sup>, während lediglich das Tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)silyl-Radikal bei  $-50^\circ\text{C}$  als kurzlebiges Teilchen nachweisbar ist<sup>20)</sup>.



Ausgehend von dem Startradikal aus **3** kommt es durch Transfer von zwei weiteren Elektronen nachfolgend zur Ablösung von zwei Halogenid-Ionen und zur Bildung des postulierten Disilanyl-Radikalanions.

Zur Gewinnung weiterer Informationen über die intermediär resultierenden radikalischen Zwischenstufen haben wir nach der *Lappertschen* Methode<sup>12,21)</sup> **3** unter UV-Beleuchtung mit dem elektronenreichen Olefin **5** umgesetzt und erhalten dabei das Radi-

kal **6**, das mit Halbwertszeiten von 20 s bei 27 °C bzw. 15 min bei -50 °C bedeutend langlebiger ist, als alle anderen bisher nachgewiesenen Arylsilyl-Radikale. So beträgt etwa die mittlere Lebensdauer des Trimesitylsilyl-Radikals nur 20 s bei -60 °C<sup>12,21</sup>.



Die Konstitution von **6** wird durch das ESR-Spektrum,  $g = 2.0026$ , gestützt, in dem sowohl das Hauptsignal als auch die <sup>29</sup>Si-Satellitenpeaks durch Kopplung mit einem Chloratom in vier Linien mit dem Abstand  $a_{\text{Cl}} = 0.74$  mT aufspalten. Intensität der beiden Satellitensignalgruppen und das Vorliegen nur einer Kopplungskonstanten  $a_{\text{Si}} = 12.0$  mT stützen zusammen mit dem kleinen Wert der Kopplung die identische Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an beiden Siliciumatomen in **6**<sup>26</sup>. Das Fehlen einer sichtbaren Hyperfeinwechselwirkung mit den Protonen der Mesitylgruppen ist durch das große Quadrupolmoment des Chlors und die sehr kleinen  $a_{\text{H}}$ -Werte erklärbar.

Allerdings weist das ESR-Spektrum von **6** keine Ähnlichkeit mit den bei der Umsetzung von **3** mit Lithium erhaltenen Radikalen auf. Offensichtlich sind unter den stark reduzierenden Reaktionsbedingungen nur Radikationen, nicht aber Neutralteilchen nachweisbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn Prof. J. Michl, Utah, und Herrn Dr. W. Kaim, Frankfurt, danken wir für anregende Diskussionen.

## Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der <sup>1</sup>H-DNMR-Spektren in [D<sub>2</sub>]Dichlormethan für den Tieftemperaturbereich und [D<sub>2</sub>]-1,1,2,2-Tetrachlorethan für die Temperaturen >20 °C diente das Bruker FT WP-80-Spektrometer. Die ESR-Messungen erfolgten mit dem Bruker Spektrometer ER-200d im X-Band, die Messung der Feldstärke wurde mit einem NMR-Gaußmeter derselben Firma vorgenommen.

Die Radikalerzeugung erfolgte in einer Durchflußapparatur am ESR-Spektrometer. Als Reaktionsgefäß wurde ein mit einem Schlenkhahn versehener Dreihalskolben verwendet, der über Verbindungsschliffe und ein dünnes Glasrohr mit der Quarzflachzelle im Hohlraumresonator verbunden war. Durch einen zwischengeschalteten Hahn ließ sich der Zulauf zur Zelle dosieren oder ganz unterbrechen. Die Zelle wiederum war über ein Glasrohr mit einem Auffangkolben für die verbrauchte Reaktionslösung verbunden. Die gesamte Apparatur konnte evakuiert und mit Schutzgas belüftet werden.

1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetraisopropyldisilan (**1**): **1** wurde abweichend von Literaturangaben<sup>22</sup> durch Chlorierung von 1,1,2,2-Tetraisopropyldisilan<sup>10</sup> mit Chlor bei -78 °C erhalten. Zur Radikalerzeugung aus **1** wurde ein vereinfachtes Verfahren benutzt, bei dem das Disilan mit Lithium in einem abgeschmolzenen Röhrchen umgesetzt und nachfolgend bei Raumtemp. im ESR-Spektrometer vermessen wurde. Es resultierte ein sehr langlebiges Radikal mit einem Hauptsignal bei  $g = 2.0037$ , flankiert von zwei <sup>29</sup>Si-Satelliten mit der Kopplungskonstante  $a = 2.28$  mT. Die

fehlende Hyperfeinwechselwirkung und die hohe Intensität der  $^{29}\text{Si}$ -Satellitensignale gestatteten bisher keine Aussagen darüber, ob ein Disilynyl-Radikalanion oder vielleicht das Anion des Octaisopropylcyclotetrasilans<sup>23)</sup> vorlagen.

*1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,2-dichlordisilan (2a)*: In eine Lösung von 25 g (87 mmol) 1,1,2,2-Tetra-tert-butylidisilan in 200 ml Petrolether (40–60 °C) wurde bei –78 °C bis zur bleibenden Gelbgrünfärbung Chlor geleitet. Das überschüssige Chlor wurde bis 0 °C abgetrennt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Es resultierten 28 g (90%) farblose Kristalle von **2a**, Schmp. 164–165 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.25$ . – MS (70 eV):  $m/e = 297$  (2%,  $\text{M}^+ - 57$ ), 255 (3), 213 (17).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Si}_2$  (355.5) Ber. C 54.05 H 10.20 Cl 19.94 Gef. C 53.91 H 10.18 Cl 19.93

*1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,2-diioddisilan (2c)*<sup>24)</sup>: Zu 17.8 g (70 mmol) Iod in 100 ml Hexan wurde eine Lösung von 10 g (35 mmol) 1,1,2,2-Tetra-tert-butylidisilan in 50 ml Hexan getropft und das Gemisch 3 d unter Rückfluß erhitzt. Unumgesetztes Iod wurde durch Zugabe von Antimonpulver entfernt, die Lösung von den Feststoffen dekantiert und auf 40 ml eingengt. Das kristalline Rohprodukt ergab nach dem Umkristallisieren aus Hexan 15.2 g (81%) farblose Kristalle von **2c**, Schmp. 244–246 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1.38$ . – MS (70 eV):  $m/e = 538$  (25%,  $\text{M}^+$ ), 481 (34), 439 (10), 397 (36), 269 (37), 227 (87), 185 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{I}_2\text{Si}_2$  (538.5) Ber. C 35.69 H 6.74 I 47.14 Gef. C 35.54 H 6.59 I 47.40

*1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,2-dimethyldisilan (2d)*: 5.0 g (11.3 mmol) **2b**<sup>25)</sup> in 50 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden mit 15 ml einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Ether 2 h unter Rückfluß erhitzt, die Lösungsmittel anschließend abdestilliert, durch Petrolether (40–60 °C) ersetzt und die resultierende Lösung bis zum vollständigen Ausfallen des Lithiumbromids erhitzt. Dieses wurde abfiltriert, der Petrolether abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Aceton umkristallisiert. Es resultierten 3.3 g (77%) farblose Kristalle von *1-Brom-1,1,2,2-tetra-tert-butyl-2-methyldisilan*, Schmp. 172 °C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.6$  (s, 1H); 1.15 (s, 6H); 1.25 (s, 6H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{BrSi}_2$  (379.6) Ber. C 53.79 H 10.35 Br 21.05 Gef. C 53.86 H 9.76 Br 21.42

Zu einer Lösung von 3.0 g (7.9 mmol) des Bromdisilans in 50 ml THF wurden 0.10 g Lithiumband und 2 ml Tetramethylethyldiamin gegeben, das Gemisch 2 h bei Raumtemp. gerührt und in die resultierende orangefarbene Lösung bis zur Entfärbung Iodmethan getropft. Die Solventien wurden gegen Petrolether ausgetauscht, die ausfallenden Salze abfiltriert und der Petrolether abdestilliert. Erhalten wurden 2.3 g (90%) eines Rohproduktes, aus dem reines **2d**, Schmp. 155–157 °C, durch präparative Gaschromatographie abgetrennt wurde. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.2$  (s, 1H); 1.05 (s, 9H). – MS (70 eV):  $m/e = 314$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 257 (37%), 201 (6%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{Si}_2$  (314.7) Ber. C 68.69 H 13.45 Gef. C 68.56 H 12.23

*1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramesityldisilan (3)*: 10.0 g (19 mmol) 1,1,2,2-Tetramesityldisilan<sup>10)</sup> und 7.5 g (56 mmol) *N*-Chlorsuccinimid wurden in 150 ml THF gelöst und 18 h unter Rückfluß erhitzt. Zum Abtrennen des gebildeten Succinimids wurde THF gegen Tetrachlormethan ausgetauscht und der nach dem Abfiltrieren des Succinimids und Abdestillieren des Tetrachlormethans verbleibende Rückstand über eine Kieselgel-60-Säule mit Chloroform als Laufmittel chromatographisch aufgetrennt. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform/Hexan (1:1) resultierten 7.5 g (67%) **3**, Schmp. 275 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  vgl. Abb. 1.

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Si}_2$  (603.8) Ber. C 71.61 H 7.34 Cl 11.74 Gef. C 71.59 H 7.40 Cl 11.62



- 1) 16. Mitteil.: *A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H. G. von Schnering*, *Angew. Chem.* **96**, 311 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 302 (1984).
- 2) *R. West, M. J. Fink und J. Michl*, *Science* **214**, 1343 (1981).
- 3) *M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West und J. Michl*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1010.
- 4) *S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally und J. F. Blount*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1150 (1982).
- 5) *H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato und Y. Nagai*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 781.
- 6) *P. Boudjouk, B. H. Han und K. R. Anderson*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4992 (1982).
- 7) *P. Boudjouk*, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **31**, 798 (1983).
- 8) *S. Masamune, S. Murakami und H. Tobita*, *Organometallics* **2**, 1464 (1983).
- 9) *M. Weidenbruch, A. Schäfer und K.-L. Thom*, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, 1695 (1983).
- 10) *M. Weidenbruch, A. Schäfer und R. Rankers*, *J. Organomet. Chem.* **195**, 171 (1980).
- 11) *S. G. Baxter, K. Mislow und J. F. Blount*, *Tetrahedron* **36**, 605 (1980).
- 12) *M. J. S. Gyane, M. F. Lappert, P. I. Riley, P. Rivière und M. Rivière-Baudet*, *J. Organomet. Chem.* **202**, 5 (1980).
- 13) *D. A. Stanislawski, A. C. Buchanan und R. West*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7791 (1978).
- 14) *S. G. Baxter, D. A. Dougerthy, J. P. Hummel, J. F. Blount und K. Mislow*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7795 (1978).
- 15) *C. Rüchardt und H. D. Beckhaus*, *Angew. Chem.* **92**, 417 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 429 (1980).
- 16) *M. Kira und H. Bock*, *J. Organomet. Chem.* **164**, 277 (1979).
- 17) *J. D. Cotton, C. S. Cundy, D. H. Harns, A. Hudson, M. F. Lappert und P. W. Lednor*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 651.
- 18) Ein ähnliches Radikal wurde bei der Umsetzung von Tetramesityldisilen mit Alkalimetallen beobachtet, *J. Michl*, persönliche Mitteilung.
- 19) *H. Sakurai, I. Nozue und A. Hosomi*, *Chem. Lett.* **1976**, 129.
- 20) *H. Sakurai, H. Umino und H. Sugiyama*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6837 (1980).
- 21) *W. P. Neumann und K.-D. Schultz*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 43.
- 22) *M. Weidenbruch und W. Peter*, *J. Organomet. Chem.* **84**, 151 (1975).
- 23) *H. Watanabe, T. Muraoka, M.-A. Kageyami und Y. Nagai*, *J. Organomet. Chem.* **216**, C45 (1981).
- 24) *K.-L. Thom*, Diplomarbeit, Univ. Oldenburg 1983.
- 25) *K. Triplett und M. D. Curtis*, *J. Organomet. Chem.* **107**, 23 (1976).
- 26) Ein Gutachter weist darauf hin, daß die Konstitution von **6** auch durch einen raschen Wechsel zwischen zwei nicht verbrückten Radikalen beschrieben werden kann:  $\text{Mes}_2(\text{Cl})\text{Si} - \text{SiMes}_2 \rightleftharpoons \text{Mes}_2\text{Si} - \text{Si}(\text{Cl})\text{Mes}_2$ .

[420/83]