

Disilene $R^*XSi=SiXR^*$ ($R^* = Si^tBu_3$) mit siliciumgebundenen H- und Hal-Atomen X: Bildung, Isomerisierung, Reaktionen[☆]

N. Wiberg*, H. Auer, S. Wagner, K. Polborn¹, G. Kramer¹

Department Chemie der Universität München, Butenandtstrasse 5-13 (Haus D), D-81377 Munich, Germany

Eingegangen am 4. Juli 2000; akzeptiert am 18. August 2000

Professor Dr Max Schmidt zum 75. Geburtstag gewidmet.

Abstract

Dehalogenations of 1,2-disupersilyldisilanes $R^*H_2Si-SiHalHR^*$, $R^*HHR^*Si-SiHalHR^*$, $R^*HHR^*Si-SiHal_2R^*$ and $R^*Hal_2Si-SiHal_2R^*$ in THF with equimolar amounts of supersilyl sodium NaR^* ($R^* = Si^tBu_3 = Supersilyl$) lead slowly at room temperature (Hal = Cl) or fast even at $-78^\circ C$ (Hal = Br, I) under exchange of one halogen Hal for sodium Na to yellow–orange disilanides $R^*H_2Si-SiNaHR^*$, $R^*HHR^*Si-SiNaHR^*$, $R^*HHR^*Si-SiNaHalR^*$ and $R^*Hal_2Si-SiNaHalR^*$ (identification by protonation, methylation, silylation). These then, in the latter three cases, eliminate $NaHal$ under formation of *trans*-1,2-disupersilyldisilenes $R^*XSi=SiXR^*$ with silicon-bound H and Hal atoms as X. Actually produced are $R^*HSi=SiHR^*$, $R^*HSi=SiBrR^*$, $R^*ClSi=SiClR^*$, $R^*BrSi=SiBrR^*$ and $R^*ISi=SiIR^*$. The intermediate existence of the disilenes could be proved by trapping them with diphenylacetylene (formation of [2 + 2] cycloadducts), with anthracene (formation of [4 + 2] cycloadducts), with benzophenone (formation of [2 + 2] cycloadducts), and/or with 2,3-dimethylbutadiene (formation of [2 + 2] and [4 + 2] cycloadducts as well as ene reaction products). Obviously, isomerization of the disilenes $R^*HalSi=SiHalR^*$ to silylenes $R^*Hal_2Si-SiR^*$ is possible, the latter of which may be trapped by Et_3SiH . In the absence of the mentioned traps, $R^*HSi=SiHR^*$ thermolizes under formation of cyclotrisilanes $R_3^*Si_3H_3$ and $R_3^*Si_3H_2R$ with $R = SiH_2R^*$ as well as cyclotetrasilanes $R_4^*Si_4H_4$, whereas $R^*HSi=SiBrR^*$ and $R^*BrSi=SiBrR^*$ react to an unidentified mixture of substances. The disilene $R^*ClSi=SiClR^*$ forms in the presence of its source $R^*Cl_2Si-SiNaClR^*$ cyclotetrasilanes $R_4^*Si_4Cl_4$ obviously by way of insertion into the $SiNa$ bond of the latter followed by elimination of $NaCl$. Finally, $R^*ISi=SiIR^*$ goes over into the cyclotrisilane $R_3^*Si_3I_2R$ with $R = SiI_2R^*$, the formation of which could take place by way of [2 + 1] cycloaddition of the mentioned disilene and its isomer $R^*I_2Si-SiR^*$. In the presence of NaR^* , the disilene $R^*HSi=SiBrR^*$ forms *endo,exo*- and *endo,endo*-bicyclotetrasilanes $R_4^*Si_4H_2$. Thereby, at room temperature the pure *endo,endo* isomer slowly transforms into an equilibrium mixture of the *endo,endo* and the *endo,exo* isomer in the mole ratio of 1:9 (the reactions of $R_4^*Si_4H_2$ with I_2 lead to cyclotrisilanes $R_3^*Si_3HIR$ with $R = SiHIR^*$ and cyclotetrasilanes $R_4^*Si_4H_2I_2$). On the other hand, the disilenes $R^*HalSi=SiHalR^*$ (Hal = Cl, Br, I) in the presence of NaR^* quantitatively transform, possibly via the disilanides $R^*HalSi-SiNaR^*$ and cyclotetrasilanes $R_4^*Si_4Hal_2$, into the tetrahydro-tetrasilane $R_4^*Si_4$ (the tetrahydro-tetrasilane reacts with O_2 , I_2 , Na under formation of $R_4^*Si_4O_2$, $R_4^*Si_4I_2$, $R_4^*Si_4Na_2$). X-ray structure analyses are presented for *cis,cis,trans*- $R_4^*Si_4H_2I_2$ as well as *cis,trans,cis*- $R_4^*Si_4Cl_4$ and the [2 + 2] cycloadducts of $R^*BrSi=SiBrR^*$ with $Ph_2C=O$ and of $R^*ClSi=SiClR^*$ with $CH_2=CMe-CMe=CH_2$. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Silicon; Disilanides; Disilenes; Cyclosilanes; Silylenes; bicyclo- and tetrahydro-Tetrasilanes; X-ray structure analyses

1. Einleitung

Wie wir vor einigen Jahren berichteten [3], wird Tetrabrom-1,2-disupersilyldisilan von Supersilylnatrium in organischen Medien quantitativ gemäß $2R^*Br_2Si-SiBr_2R^* + 4NaR^* \rightarrow R_4^*Si_4$ (1) + $4R^*Br$ + $4NaBr$ zu Tetrasupersilyl-tetrahydro-tetrasilan 1 en-

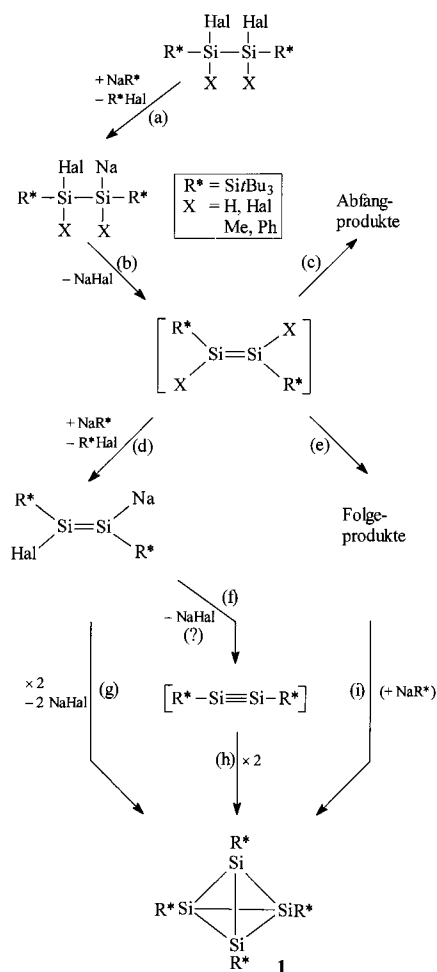
[☆] See Ref. [1].

* Corresponding author. Fax: +49-89-21807865.

E-mail address: niw@cup.uni-muenchen.de (N. Wiberg).

¹ X-ray structure analyses.

thalogenierte ($R^* = \text{Supersilyl} = \text{Si}t\text{Bu}_3$). Diesem glatten Reaktionsverlauf sollte ein ebenso glatter Bildungsmechanismus des Tetrahedrans zugrunde liegen, den es zu ergründen galt. Erste diesbezügliche Studien sprachen für die Bildung eines Disilens $R^*\text{BrSi}=\text{SiBr}R^*$ auf den Wegen (a) und (b) des Schemas 1 als einleitende Reaktionsschritte [4]. Das Disilen kann allerdings nicht isoliert werden, sondern verwandelt sich oberhalb -20°C in ein nicht näher charakterisiertes Produktgemisch (Schema 1, Reaktion e). Seine intermediäre Existenz ließ sich jedoch durch Abfangen mit Diphenylacetylen sichtbar machen (Schemas 1, Reaktion c). In Anwesenheit von überschüssigem Supersilylnatrium geht $R^*\text{BrSi}=\text{SiBr}R^*$ quantitativ in das ebenfalls als Abfangprodukt klassifizierbare Tetrahedran **1** über. Letzterer Sachverhalt ließe sich besonders einfach damit erklären, daß das Disilen in weiterführenden Reaktionsschritten (d), (f) und (h) des Schemas 1 über ein zwischenzeitlich gebildetes, sich dimerisierendes Disilin $R^*\text{Si}=\text{Si}R^*$ in das Endprodukt **1** überginge. Ebenso gut könnte sich $R^*\text{BrSi}=\text{SiBr}R^*$ natürlich auch ohne Zwischenbildung des Disilens auf den Wegen (d) und (g) oder (e) und (i) des Schema 1 in den Cluster **1** umwan-



Schema 1. Enthalogenerung von Halogendisubstituierten Disilanen.

deln (bisherige Studien sprechen im Falle von $R^*\text{BrSi}=\text{SiBr}R^*$ allerdings gegen die Bildung von **1** gemäß (e) und (i) [4]).

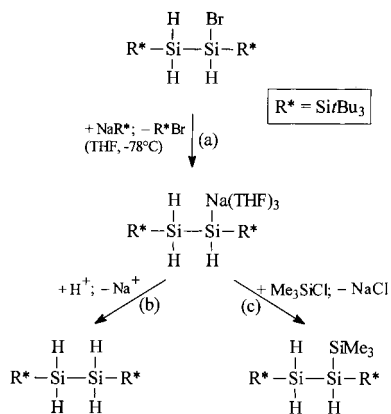
Um weitere Einblicke in den Bildungsmechanismus von **1** zu gewinnen, haben wir die in einer vorausgehenden Publikation [2] näher beschriebenen halogenhaltigen Disubstituierten Disilane $R^*X_2\text{Si}-\text{Si}X_2R^*$ ($X = \text{Hal}$ bzw. H , Me , Ph) mit dem Ziel synthetisiert, Zwischenprodukte der Bildung von **1** im Zuge ihrer Enthalogenerung nachzuweisen und zu isolieren. So sollte die intermediäre Existenz von 1,2-Disubstituierten Disilenen $R^*X\text{Si}=\text{Si}XR^*$ durch Abfangen oder besser durch Isolierung der Spezies erhärtet werden (tatsächlich ließ sich das durch Enthalogenerung von $R^*\text{PhBrSi}-\text{SiBrPh}R^*$ gewonnene Disilen $R^*\text{PhSi}=\text{SiPh}R^*$ in Substanz gewinnen und strukturell wie chemisch charakterisieren [5–7]). Auch erhofften wir uns von einem Studium der thermisch aus den Disilenen hervorgehenden Folgeprodukte Hinweise auf den Bildungsmechanismus von **1**.

Nachfolgend sei nunmehr über unsere Untersuchungen zur Dehalogenierung von 1,2-Disubstituierten Disilanen $R^*_2\text{Si}_2\text{H}_{4-n}\text{Hal}_n$ mit einem, zwei, drei oder vier Si gebundenen Halogenatomen berichtet, die in letzteren drei Reaktionsfällen zu Cyclosilanen $(R^*\text{SiH})_n$, zu Bicyclosilanen $R^*_2\text{Si}_4\text{H}_2$ bzw. zum Tetrahedrosilan $R^*_4\text{Si}_4$ führen (bezüglich vorläufiger Hinweise auf derartige Reaktionen vgl. [6,7]). Reaktionszwischenprodukte sind hierbei neuartige Disilene $R^*X\text{Si}=\text{Si}XR^*$ mit silicium gebundenen H- und/oder Hal-Atomen. Ihr Nachweis und ihre Charakterisierung erweitert die Kenntnisse über die Verbindungsklasse der Disilene, deren Darstellungen, deren geometrischer und elektronischer Bau sowie deren Reaktionen in der letzten 20 Jahren eingehend studiert wurden (bisher ca. 40 Disilene isoliert und viele Disilene als reaktive Zwischenstufen nachgewiesen; vgl. hierzu die unter [8] aufgeführten Übersichtsartikel, die zugleich die Grundlagen des nachfolgend über Disilene Besprochenen bilden).

2. Dehalogenierungen von Monohalendisilanen $R^*\text{H}_2\text{Si}-\text{SiHal}R^*$

2.1. Produktbildung

Die Reaktion von $R^*\text{H}_2\text{Si}-\text{SiBr}R^*$ mit Supersilylnatrium NaR^* führt in THF bei -78°C im Sinne von Schema 2, Gleichung (a), quantitativ zum Disubstituierten Disilanon $R^*\text{H}_2\text{Si}-\text{SiNa}R^*$ (rote Reaktionslösung). Da entsprechende Umsetzungen von NaR^* mit di-, tri- und tetrahalogenierten Disubstituierten Disilanen mit mindestens einem Br- oder I-Substituenten in entsprechender Weise bei tiefen Temperaturen (zum Teil selbst bei -100°C) unter Austausch von Halogen gegen Natrium zu **Disil-aniden** führen (s. unten), stellt NaR^* hinsichtlich



Schema 2. Enthalogenierung von Brom-1,2-disubstituierten Disilanen; Reaktionen von $R^*H_2Si-SiNaHR^*$.

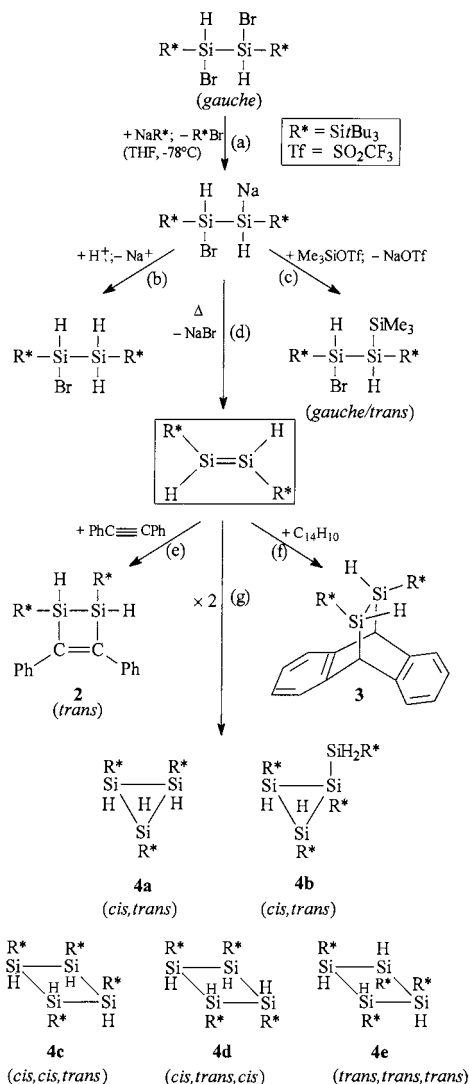
$R^*_2Si_2X_{4-n}Hal_n$ ($X = H, Organyl$) ein wirksames Dehalogenierungsmittel dar (elementares Natrium reagiert mit den Halogendisilanen in der Regel erst bei höheren Temperaturen als NaR^* sowie $NaC_{10}H_8$).

2.2. Produkteigenschaften und -strukturen

Das Disilanid $R^*H_2Si-SiNaHR^*$ läßt sich als bei Raumtemperatur stabiles, rotes Addukt mit drei Molekülen Tetrahydrofuran (THF) isolieren und kann leicht in Derivate umgewandelt werden. Beispielsweise führt die Protolyse mit Methanol bzw. die Silylierung mit Chlortrimethylsilan gemäß Schema 2, Gleichung (b) bzw. (c), zu den Disubstituierten Disilanen $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ bzw. $R^*H_2Si-SiH(SiMe_3)R^*$.

3. Dehalogenierungen von Dihalogendisilanen $R^*HHalSi-SiHalHR^*$

3.1. Produktbildung



Schema 3. Enthalogenierung von *gauche*-1,2-Dibrom-1,2-disubstituierten Disilanen; Reaktionen von $R^*HSi=SiHR^*$.

Die Reaktion von *gauche*- $R^*HBrSi-SiBrHR^*$ mit äquimolaren Mengen Supersilylnatrium NaR^* führt in THF bei $-100^\circ C$ im Sinne von Schema 3, Gleichung (a), zum Disubstituierten Disilanid $R^*HBrSi-SiNaHR^*$ (rotviolette Reaktionslösung), dessen Protolyse mit Trifluoressigsäure bei $-78^\circ C$ bzw. Silylierung mit Trimethylsilyltriflat im Zuge des Erwärms gemäß Schema 3, Gleichung (b) bzw. (c), zu den Disubstituierten Disilanen $R^*HBrSi-SiH_2R^*$ bzw. $R^*HBrSi-SiH(SiMe_3)R^*$ führt (Nachweis der Existenz des Disilanids bei tiefen Temperaturen). Die Silylierung liefert hierbei ein Diastereomerenmisch *gauche*- zu *trans*- $R^*HBrSi-SiH(SiMe_3)R^*$ ca. 1:1, was auf Konfigurationslabilität des Disilanids bei höheren Temperaturen (= Silylierungstemperatur) deutet. Im Zuge des Erwärms einer Lösung von $R^*HBrSi-SiNaHR^*$ verwandelt sich dann das Disilanid wie bereits an anderer Stelle erwähnt wurde [4] — in ein Gemisch der **Cyclosilane 4a, 4b, 4c, 4d** und **4e** (Molverhältnis ca. 15:2:3:12:1). Letzteres Gemisch entsteht nach neueren Studien auch als Folge der Zugabe von NaR^* in THF zu Lösungen von *gauche*- $R^*HBrSi-SiBrHR^*$ in THF bei $-78, 0$ oder $66^\circ C$ — allerdings mit anderen Verbindungsausbeuten. In keinem Falle wurde eine Bildung von *cis,cis,cis*-Cyclosilanen beobachtet.

Die Umwandlung des Disilanids $R^*HBrSi-SiNaHR^*$ in die Cyclosilane **4a–4e** erfolgt offensichtlich im Sinne von Schema 3, Gleichungen (d) und (g), unter Bildung des **Disilens** *trans*- $R^*HSi=SiHR^*$ als Zwischenprodukt. Tropft man nämlich NaR^* in THF zu einer Lösung von *gauche*- $R^*HBrSi-SiBrHR^*$ und Diphenylacetylen Ph_2C_2 bzw. Anthracen $C_{14}H_{10}$ in siedendem THF ($66^\circ C$), so erhält man das — als [2 + 2]-Cycloaddukt des Disilens und Ph_2C_2 interpretierbare — Disilacy-

clobuten **2** (vgl. Gl. (e)) bzw. das — als [2 + 4]-Cycloaddukt des Disilens und C₁₄H₁₀ interpretierbare — Disilenodihydroanthracen **3** (vgl. Gl. (f)). Beim Erwärmen einer auf –78°C gekühlten Lösung von R*HBrSi–SiNaHR* und Ph₂C₂ bzw. C₁₄H₁₀ in THF bilden sich demgegenüber weder **2** noch **3**, sondern nur die Cyclosilane **4a–4e**. Somit entstehen unter letzteren Reaktionsbedingungen die Cycloaddukte **2** und **3** langsamer (vgl. hierzu Ref. [9]) als die Thermolyseprodukte **4a–4e** des Disilens R*HSi=SiHR*. Zersetzt man R*HBrSi–SiNaHR* in Anwesenheit von Triethylsilan Et₃SiH, einem guten Fänger für Silylene, so bilden sich weder bei tiefen noch bei hohen Temperaturen Silylenabfangprodukte. Somit spielt die denkbare Isomerisierung des Disilens gemäß R*HSi=SiHR* ⇌ R*H₂Si–SiR* unter Bildung eines Silylens keine Rolle für die Cyclosilanbildung (g) aus R*HSi=SiHR* (vgl. hierzu Section 5).

Da eine Bildung der Cyclotetrasilane **4c**, **4d** und **4e** auf dem Wege einer konzertierten Dimerisierung von R*HSi=SiHR* aus den an anderer Stelle [4] dargelegten Gründen unwahrscheinlich ist, bietet sich als Mechanismus der Disilenthermolyse (g) ein Ablauf in Stufen an. Denkbar wäre ein Übergang von R*HSi=SiHR* in ein diradikalisches Dimeres R*HSi•–R*HSi–R*HSi–R*HSi•, das unter Eliminierung des Silylens R*HSi oder nach Addition eines weiteren Disilenmoleküls in das Cyclotrisilan **4a** sowie unter Cyclisierung mit oder ohne H-Wanderung in die Verbindungen **4b–4e** übergehen könnte. Allerdings ließ sich kein zwischenzeitlich gebildetes Silylen nachweisen (s. oben). Möglich ist darüber hinaus eine Insertion zwischenzeitlich freigesetzten Disilens in die NaSi-Bindung der Disilenquelle R*HBrSi–SiNaHR* unter Bildung des Tetrasilanids R*HBrSi–SiHR*–SiHR*–SiNaHR* (vgl. Ref. [10]), welches unter Eliminierung des Silanids NaSiHBrR* zum Cyclosilan **4a** und unter NaBr-Eliminierung sowie Cyclisierung mit oder ohne H-Umlagerung zu den Cyclosilanen **4b–4e** abreagieren könnte (NaSiHBrR* könnte sich dann nach Addition an R*HSi=SiHR* unter NaBr-Eliminierung ebenfalls in **4a** umwandeln).

In diesem Zusammenhang sind folgende Ergebnisse von Interesse: Beläßt man R*HBrSi–SiNaHR* mehrere Stunden in THF bei –78°C, so bildet sich praktisch nur das Cyclotri- und Cyclotetrasilan **4a** und **4d** (Molverhältnis ca. 3:1). Erzeugt man aber R*HBrSi–SiNaHR* bei 0°C bzw. bei 66°C, so entstehen **4a**, **4b**, **4c**, **4d** und **4e** im Molverhältnis ca. 6:13: < 1:6:1 bzw. 0:25: < 1:8:1. Steigende Reaktionstemperaturen führen mithin zu einer Ausbeuteabnahme an **4a** bis zum Verschwinden des Cyclotrisilans, während zugleich die Ausbeuten an **4b** sowie die der Cyclotetrasilane wachsen (Molverhältnis **4a:4b:4c–e** ca. 3:0:1 bei –78°C, ca. 1:2:1 bei 0°C, ca. 0:3:1 bei 66°C). Von den Cyclotetrasilanen bildet sich hauptsächlich die Verbindung **4d**, deren relativer Anteil mit steigender Temperatur etwas

abnimmt (Molverhältnis **4d** zu den übrigen Cyclosilanen ca. 1:3 bei –78°C, ca. 1:3.5 bei 0°C, ca. 1:4 bei 66°C).

Die Enthaloxygenierung von *gauche*-R*HBrSi–SiBrHR* wie auch von *gauche*-R*HISi–SiIHR* mit Na in Heptan bei 100°C verläuft ähnlich wie die von *gauche*-R*HBrSi–SiBrHR* mit NaR* in THF bei 66°C zu den Cyclosilanen **4a–4e**. Die Hauptprodukte **4b** und **4d** entstehen hierbei im Molverhältnis ca. 3.5:1.

3.2. Produkteigenschaften und -strukturen

Die Cyclosilane **4a–4e** fallen in Form farbloser, hydrolyse- und luftstabiler Feststoffe an. Die Verbindungen **4a**, **4b**, **4c** und **4d** thermolysieren in Lösung bei ca. 120°C, in festem Zustand oberhalb 150°C, wogegen **4e** mindestens bis 260°C thermostabil ist. Der Bau der durch HPLC getrennten Produkte **4a–4e** wurde NMR-spektroskopisch sowie im Falle von **4d** und **4e** zusätzlich röntgenstrukturanalytisch geklärt (vgl. Ref. [4]). Gemäß letzterer Studien ist der zentrale Si₄-Ring von *cis,trans,cis*-Cyclotetrasilan **4d** (SiSi-Ringabstände im Mittel 2.38 Å, SiSiSi-Ringwinkel im Mittel 84.0°) mit 51.3° deutlich stärker gefaltet als der von *trans,trans,trans*-Cyclotetrasilan **4e** (SiSi-Ringabstände im Mittel 2.42 Å, SiSiSi-Ringwinkel im Mittel 89.4°) mit 16.0°. Ein röntgenstrukturanalytisch geklärtes Beispiel eines Derivats von **4c** (*cis,cis,trans*-R₄Si₄H₂I₂) wird in Section 4 erörtert.

Die Cycloaddukte **2** sowie **3** stellen farblose, hydrolyse-, luft- und thermostabile Feststoffe dar. Die Struktur von **2** wurde bisher nur NMR-spektroskopisch geklärt (vgl. hierzu den Bau von **8**, Section 5). Auch der Bau des Disilenodihydroanthracens **3**, das in guten Ausbeuten durch Reaktion von R*HBrSi–SiBrHR* mit Na bei 155°C in Anwesenheit eines großen Anthracenüberschusses erzeugt werden kann (C₆H₆ als Lösungsmittel) und sich mit Brom in CH₂Cl₂ zu C₁₄H₁₀·R*BrSiSiBrR* bromieren läßt, konnte bisher noch nicht röntgenstrukturanalytisch geklärt werden.

4. Dehalogenierungen von Trihalogendisilanen R*HalHSi–SiHal₂R*

4.1. Produktbildung

Die Reaktion von R*HBrSi–SiBr₂R* mit äquimolaren Mengen Supersilylnatrium NaR* führt in THF bei –78°C im Sinne von Schema 4, Gleichung (a), quantitativ zu den Disupersilyldisilaniden R*HBrSi–SiNaBrR* und R*HNaSi–SiBr₂R* (orangegelbe Reaktionslösung), deren Protolyse mit Bromwasserstoff bei –78°C gemäß Gleichung (b) bzw. (c) zu den Disupersilyldisilanen R*HBrSi–SiBrHR* und R*H₂Si–SiBr₂R* im Molverhältnis 9:1 führt (Nachweis der Existenz der Disilanide bei tiefen Temperaturen; ersichtlicherweise

erfolgt der Austausch von Br gegen Na im Falle von SiBr_2 -Gruppen rascher bzw. bevorzugter als im Falle von SiHBr -Gruppen). In Anwesenheit von NaR^* verwandeln sich dann die Disilanide im Zuge des Erwärms der Reaktionslösung in ein Gemisch der **Bicyclotetrasilane 5a** und **5b** (Molverhältnis 2:1). Sie stellen nach $\text{Bu}_2(2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Si}_4$ [11] weitere Beispiele aus der Klasse der Bicyclotetrasilane dar. Die Umwandlung der Disilanide in **5a** und **5b** führt wohl in Analogie der Thermolyse von $\text{R}^*\text{HHR}^*\text{Si-SiNaHR}^*$ und $\text{R}^*\text{Hal}_2\text{Si-SiNaHalR}^*$ (vgl. Section 3 und Section 5) auf dem Wege (d) zunächst zu (nicht isolierbarem aber mit $\text{CH}_2=\text{CMe}=\text{CMe}=\text{CH}_2$ abfangbaren) Disupersilyldisilen $\text{R}^*\text{HSi-SiBrR}^*$, das durch anwesendes NaR^* möglicherweise in das Disilenid $\text{R}^*\text{HSi-SiNaR}^*$ umgewandelt wird, welches seinerseits mit $\text{R}^*\text{HSi-}$

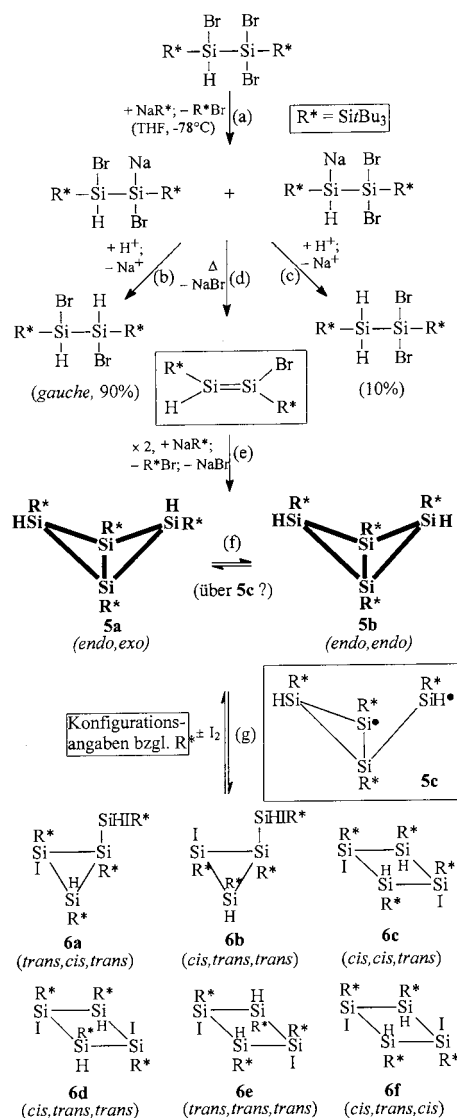
SiBrR^* oder dessen Vorstufe zu den Isomeren **5a** und **5b** abreagieren könnte (vgl. [12] und Section 6).

4.2. Produkteigenschaften und -strukturen

Das einerseits durch Enthalogenerierung von $\text{R}^*\text{HBrSi-SiBr}_2\text{R}^*$ mit NaR^* (Molverhältnis 1:1.5) erhältliche 2:1-Gemisch aus **5a** und **5b** und andererseits aus der Reaktion von $\text{R}_4^*\text{Si}_4\text{Na}_2$ (durch Umsetzung von R_4^*Si_4 (**1**) und $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ in THF bei -78°C gewinnbar [13]) mit Säuren ausschließlich hervorgehende *bicyclo*-Tetrasilan **5b** lagert sich im Sinne von Schema 4, Gleichung (f), bei Raumtemperatur langsam (in 2 Wochen) — möglicherweise über **5c** — in ein 10:1-Gemisch aus **5a** und **5b** um. Hiernach ist das *endo,exo*-Isomer **5a** thermodynamisch stabiler als das *endo,endo*-Isomer **5b**, welches seinerseits keine Neigung zur Inversion in das *exo,exo*-Isomer aufweist (vgl. hierzu das *bicyclo*-Tetrasilan $\text{Bu}_2(2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Si}_4$ [11]). Dieser Sachverhalt folgt auch aus einer ab-initio Kalkulation [14], wonach das *endo,endo*-Isomer energetisch etwas, das *exo,exo*-Isomer aber deutlich energiereicher ist als das *endo,exo*-Isomer.

Das Gemisch aus **5a** und **5b** bildet farblose, hydrolyseunempfindliche, praktisch luftunempfindliche, in organischen Solvenzien lösliche Kristalle, die ab ca. 155°C ohne zu schmelzen unter Abgabe von Supersilan R^*H in eine grüne, in organischen Medien unlösliche Festsubstanz übergehen. Die bisher erhaltenen Kristalle aus **5a** und **5b** (Molverhältnis 10:1) werden derzeit röntgenstrukturanalytisch untersucht. Nach ab-initio Berechnungen [14] betragen die Faltungswinkel von *endo,exo*-/*endo,endo*-/*exo,exo*-**5** ca. $68/52/81^\circ$, die Länge der zentralen SiSi-Bindung ca. $2.37/2.39/2.36 \text{ \AA}$, die Längen der übrigen endocyclischen SiSi-Bindungen ca. $2.40/2.38/2.40 \text{ \AA}$, die Längen der exocyclischen SiSi-Bindungen ca. $3.44/3.70/3.19 \text{ \AA}$ und die mittleren SiSi-Abstände der *t* Bu_3Si -Gruppen voneinander ca. $6.30/6.30/5.80 \text{ \AA}$.

Elementares Iod reagiert mit **5a/5b** im Sinne von Schema 4, Gleichung (g), unter Aufnahme von 1 Mol I_2 pro Mol **5** und Spaltung einer der vier $\text{R}^*\text{Si-SiHR}^*$ -Bindungen (Nebenreaktion, ca. 25%) oder der zentralen $\text{R}^*\text{Si-SiR}^*$ -Bindung (Hauptreaktion, ca. 75%) zu den **Cyclosilanen 6a–6f** (erstere Reaktionen führen zu Cyclotri-, letztere zu Cyclotetrasilanen). Die betreffenden Verbindungen leiten sich von **4b–4e** dadurch ab, daß zwei der vier H-Atome durch jeweils ein I-Atom ersetzt sind. Die Produktidentifizierung erfolgte im Falle von **6c** röntgenstrukturanalytisch (s. unten), in den übrigen Fällen NMR-spektroskopisch. Hierbei wurde die Annahme gemacht, daß für die Cyclotri- und -tetrasilane all-*cis*-Konfigurationen der Supersilylgruppen auszuschließen sind und daß die I-Atome der Cyclotetrasilane stets 1,3-Stellungen einnehmen (es existieren



Schema 4. Enthalogenerierung von 1,2,2-Tribrom-1,2-disupersilyldisilan; Reaktivität von $\text{R}_4^*\text{Si}_4\text{H}_2$ (**5**).

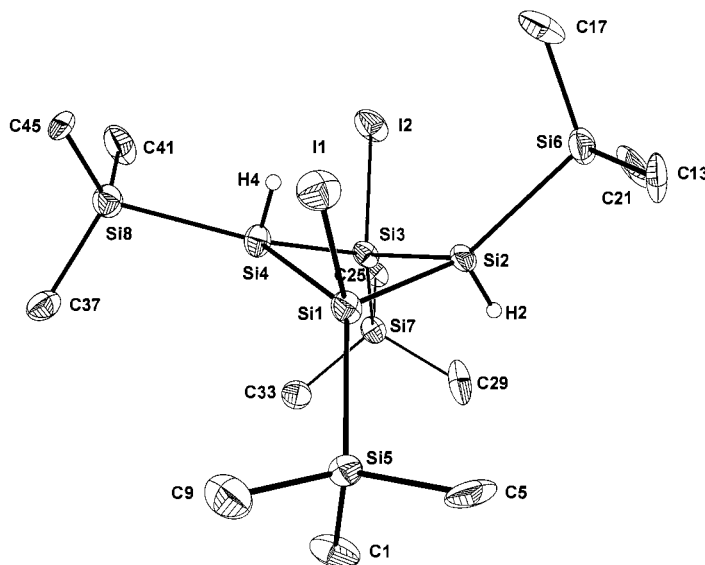


Abb. 1. Struktur des Moleküls **6c** im Kristall der Zusammensetzung $6c \cdot \frac{1}{2}CH_2Cl_2$ und verwendete Atomnumerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; ohne CH_3 -Gruppen). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Si1–Si2 2.466(11), Si1–Si4 2.453(10), Si1–Si5 2.559(11), Si2–Si3 2.533(10), Si2–Si6 2.533(10), Si3–Si4 2.412(11), Si3–Si7 2.504(11), Si4–Si8 2.485(10), Si1–Si11 2.490(8), Si3–I2 2.524(8), Si–C (Mittelwert) 1.96, Si2–Si1–Si4 83.8(3), Si2–Si1–Si5 123.9(4), Si4–Si1–Si5 134.5(4), Si1–Si2–Si3 90.8(3), Si1–Si2–Si6 127.8(4), Si3–Si2–Si6 124.7(4), Si2–Si3–Si4 85.0(3), Si2–Si3–Si7 125.3(4), Si4–Si3–Si7 130.8(4), Si1–Si3–Si4 91.9(3), Si1–Si4–Si8 135.1(4), Si3–Si4–Si8 132.4(4), Si2–Si1–I1 111.6(3), Si4–Si1–I1 100.2(3), Si5–Si1–I1 100.8(3), Si2–Si3–I2 105.4(3), Si4–Si3–I2 100.7(4), Si7–Si3–I2 105.5(3), Si–Si–C (Mittelwert) 107.3, C–Si–C (Mittelwert) 111.7. — Ringfaltungswinkel: Si1Si2Si3/Si3Si4Si1 31.9 $^\circ$, Si2Si1Si4/Si2Si3Si4 30.0 $^\circ$.

unter diesen Bedingungen nur die 6 wiedergegebenen Isomeren). Wie überprüft wurde, führt die Entiodierung von **6c** zu **5a** und die eines Gemischs von **6e/6f** zu einem Gemisch **5a/5b**.

Die Abb. 1 gibt den röntgenstrukturanalytisch geklärten Bau von **6c** im Kristall der Zusammensetzung $6c \times 1/2CH_2Cl_2$ (farblose Blättchen aus CH_2Cl_2) zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln wieder. Allerdings ließ sich die Struktur von **6c** aufgrund von Meßproblemen nicht ausreichend verfeinern: Der Kristall zersetzte sich unter dem Einfluß der Röntgenstrahlung zunehmend, so daß sein Streuvermögen am Ende der Messung um 86% gesunken war. Die Kristallstrukturanalyse ist demzufolge nur als Beweis für die Verbindungskonstitution und -konfiguration zu werten.

Zentrales Strukturelement von **6c** ist ein Si_4 -Ring mit *cis,cis,trans*-Konfiguration der Si-gebundenen Supersilylgruppen und *endo,exo*- bzw. *endo,endo*-Anordnung der Si-gebundenen H-Atome bzw. I-Atome (SiSi-Ringabstände im Mittel 2.47 Å, also hinsichtlich der SiSi-Normalbindungslänge von 2.34 Å deutlich verlängert; SiSiSi-Ringwinkel im Mittel 87.9 $^\circ$). Die Ringfaltung des *cis,cis,trans*-Cyclotetrasilans **6c** ist mit ca. 31 $^\circ$ weniger ausgeprägt als die des *cis,trans,cis*-Cyclotetrasilans **4d** mit 51 $^\circ$, aber ausgeprägter als die des *trans,trans,trans*-Cyclotetrasilans **4e** mit 16 $^\circ$ (vgl. Section 3); die Ringfaltung wird wohl wesentlich durch den Raumbedarf der Supersilylgruppen und der Iodatome bestimmt [4]; er beträgt — nach ab-initio-Berechnun-

gen [14] — für den Grundkörper Si_4H_8 ca. 27 $^\circ$. Da die an den beiden SiI-Gruppen gebundenen Supersilylgruppen *t*Bu₃Si5 und *t*Bu₃Si7 nicht spiegelsymmetrisch zueinander angeordnet liegen, kommt dem Molekül keine C₅-Symmetrie zu. Als Folge hiervon ergeben sich unterschiedliche Abstände für die Bindungspaare Si1Si2/Si2Si3 (2.47/2.45 Å) und Si3Si4/Si4Si1 (2.41/2.45 Å). Interessanterweise ist das Atom Si4 hinsichtlich seiner drei Si-Nachbarn planar (Winkelsumme 359.4 $^\circ$) und das Atom Si2 pyramidal konformiert (Winkelsumme 343.3 $^\circ$). Dies läßt sich damit erklären, daß der gegenseitige sterische Druck der drei *cis*-konfigurierten Gruppen *t*Bu₃Si5/*t*Bu₃Si7/*t*Bu₃Si8 deutlich höher ist als der der Substituenten *t*Bu₃Si6/I1/I2.

5. Dehalogenierungen von Tetrahalogendisilanen $R^*Hal_2Si-SiHal_2R^*$

5.1. Dehalogenierung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$

5.1.1. Produktbildung

Die Reaktion von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ mit äquimolaren Mengen Supersilylnatrium NaR* führt in THF bereits bei –100 $^\circ$ C im Sinne von Schema 5, Gleichung (a), quantitativ zum Disupersilyldisilanid $R^*Br_2Si-SiNaBrR^*$ (dunkelgelbe Reaktionslösung), dessen Protolyse mit Chlorwasserstoff (oder Me₃NHCl) bei –100 $^\circ$ C bis –30 $^\circ$ C bzw. Methylierung mit Dimethylsulfat im Zuge des Erwärms gemäß Gleichung (b) zu

den Disupersilyldisilanen $R^*Br_2Si-SiBrHR^*$ bzw. $R^*Br_2Si-SiBrMeR^*$ führt (Nachweis der Existenz des Disilanids bei Temperaturen bis $-30^\circ C$). Bei Erwärmung verwandelt sich die Reaktionslösung um ca. $-25^\circ C$ sehr langsam (in Wochen), um $60^\circ C$ rasch (in Minuten) in ein Gemisch vieler, bisher nicht näher charakterisierter Verbindungen (vgl. hierzu Section 5.2).

Die Bildung letzterer Substanzen erfolgt offenbar gemäß Gleichung (c) auf dem Wege über das **Disilen** $trans-R^*BrSi=SiBrR^*$ und das mit ihm im Gleichgewicht stehende Silylen $R^*Br_2Si-SiR^*$. Tropft man nämlich NaR^* in THF zur einer Lösung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ und überschüssigem Diphenylacetylen bzw. Triethylsilan in THF bei $-20^\circ C$ (oder $-78^\circ C$), so enthält die Reaktionslösung nach Erwärmung auf Raumtemperatur das — als $[2+2]$ -Cycloaddukt des Disilens und Ph_2C_2 interpretierbare — $trans$ -Disupersilyldisilacyclobuten **8** (vgl. Gl. (e)) bzw. das — als Insertionsprodukt des Silylens in die SiH-Bindung von Et_3SiH interpretierbare — Disupersilyltrisilan **9** (vgl. Gl. (f)). Auch bildet sich beim Zutropfen von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ in Heptan zu einer blauen Lösung von Benzophenon und Natrium in Heptan bei $100^\circ C$ das — als $[2+2]$ -Cycloaddukt des Disilens und Ph_2CO interpretierbare — $trans$ -Disupersilyloxadisilacyclobutan **7** (vgl. Gl. (d); bei einem weiteren, in kleinerer Menge entstehenden Produkt handelt es sich möglicherweise um konfigurationsisomeres cis -Disupersilyloxadisilacyclobutan). Schließlich entstehen beim Erwärmen einer auf $-78^\circ C$ gekühlten

Lösung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ in Anwesenheit von überschüssigem 2,3-Dimethylbutadien (DMB) das $[2+2]$ - and $[4+2]$ -Cycloaddukt sowie das En-Reaktionsprodukt von $R^*BrSi=SiBrR^*$ mit DMB (vgl. Section 5.2 und Schema 6).

Als Fänger für das Disilen $R^*BrSi=SiBrR^*$ wirkt auch Supersilylnatrium. Erwärmt man nämlich eine auf $-78^\circ C$ gekühlte Lösung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ und der doppelten Menge NaR^* in THF auf Raumtemperatur, so bildet sich gemäß Schema 5, Reaktion (g), in praktisch quantitativer Ausbeute — anstelle des oben erwähnten Verbindungsgemischs — das **tetrahydro-Tetrasilan** R_4Si_4 (**1**). Dieser Sachverhalt spricht dafür, daß $R^*BrSi=SiBrR^*$ im Sinne von Schema 1, Gleichung (d), und in Analogie zu der in Schema 5, Gleichung (a), wiedergegebenen Umsetzung erneut mit NaR^* unter Austausch von Br gegen Na reagiert. Hierbei gebildetes Disilenid $R^*BrSi-SiNaR^*$ wird anschließend auf noch zu klärenden Wegen (vgl. Section 6) in das Tetrahedran **1** umgewandelt. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß sich das durch Reaktion von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ und einer äquimolaren Menge NaR^* erhaltliche Produktgemisch durch Zugabe von NaR^* in THF nicht in **1** umwandelt.

Der Cluster **1** läßt sich — mit Vorteil — auch durch fünfstündiges Erhitzen von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ und Na in n -Heptan auf $100^\circ C$ synthetisieren (bezüglich der Präparation von **1** aus R^*SiHal_3 und Na, $NaC_{10}H_8$ oder NaR^* vgl. [2]).

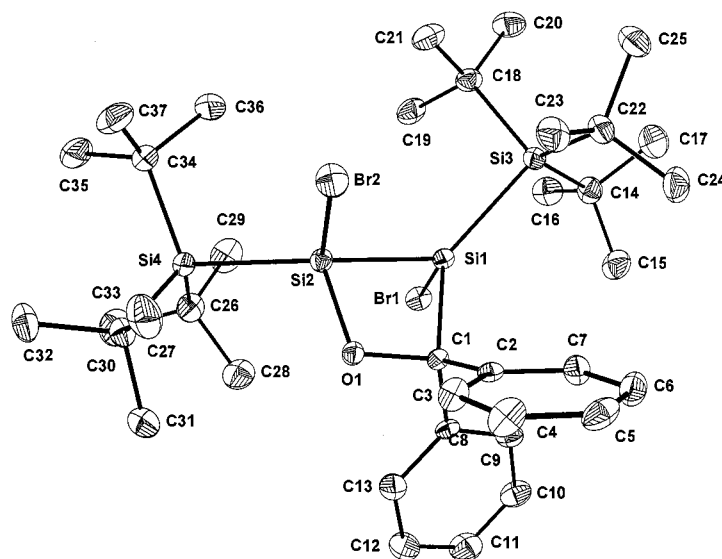
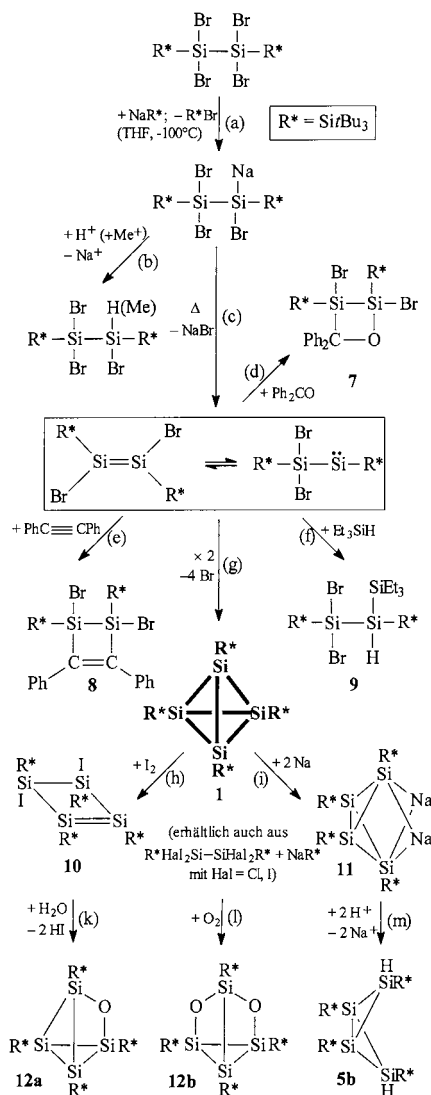


Abb. 2. Struktur des Moleküls **7** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Br1–Si1 2.263(1), Br2–Si2 2.268(1), Si1–C1 2.031(4), Si1–Si2 2.371(2), Si1–Si3 2.475(2), Si2–O1 1.669(3), Si2–Si4 2.419(2), O1–C1 1.465(5), Si3–C/Si4–C (Mittelwert) 1.942. — C1–Si1–Br1 101.5(1), C1–Si1–Si2 71.1(1), Br1–Si1–Si2 105.65(6), C1–Si1–Si3 136.2(1), Br1–Si1–Si3 105.23(6), Si2–Si1–Si3 131.05(7), O1–Si2–Br2 108.1(1), O1–Si2–Si1 79.6(1), Br2–Si2–Si1 106.01(6), O1–Si2–Si4 108.95(12), Br2–Si2–Si4 106.73(6), Si1–Si2–Si4 141.19(7), C1–O1–Si2 110.2(2), O1–C1–C8 108.0(3), O1–C1–C2 108.7(3), C8–C1–C2 107.7(3), O1–C1–Si1 96.8(2), C8–C1–Si1 115.3(3), C2–C1–Si1 119.2(3), Si1–Si3–C/Si2–Si4–C (Mittelwert) 106.9, C–Si3–C/C–Si4–C (Mittelwert) 111.9, Si1–Si2–O1–C1 15.6, Si1–Si2–O1–C1 16.8.



Schema 5. Enthalogenerierung von Tetrabrom-1,2-disubersilyldisilan; Reaktionen von $R^*BrSi=SiBrR^*$ und $R^*_4Si_4$ (vgl. auch Schema 6).

5.1.2. Produkteigenschaften und -strukturen

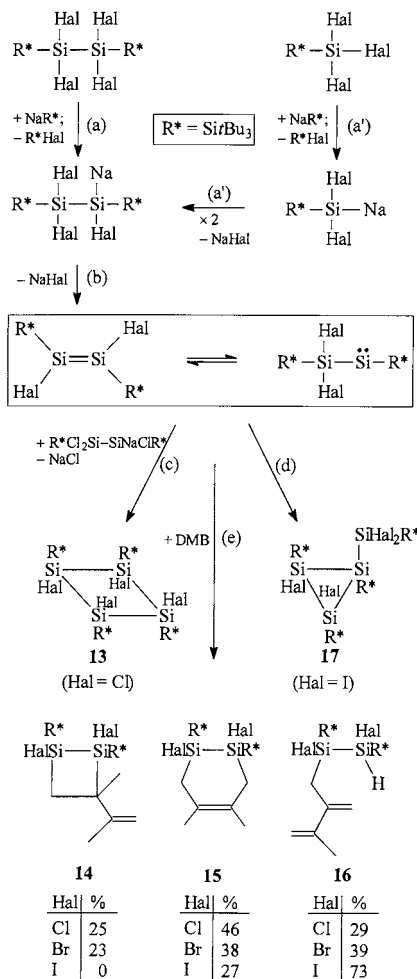
Das Oxadisilacyclobutan **7** kristallisiert aus Pentan in farblosen, hydrolyse- und luftstabilen, bei 256°C schmelzenden Stäbchen aus. Abb. 2 gibt den röntgenstrukturanalytisch geklärten Bau von **7** im Kristall zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln wieder. Ersichtlicherweise stehen die beiden Supersilylsubstituenten — und damit die beiden Br-Atome — auf unterschiedlichen Seiten des leicht gefalteten Oxadisilacyclobutanrings ($Si1Si2O1/Si2O1C1$ 15.6°; $Si2O1C1/Si2Si1C1$ 16.8°), wobei die endocyclische SiSi-Bindung mit 2.371 Å etwas, die exocyclischen SiSi-Bindungen mit 2.475 und 2.419 Å deutlich länger als SiSi-Normalbindungen (2.34 Å) sind. Hingewiesen sei auf die sehr kleinen Ringwinkel an Si1 (71.1°) und Si2 (79.6°; Ringwinkel an C1 und O1 96.8 und 110.2°) sowie den verlängerten CO-Abstand (1.47 Å; normalerweise 1.43 Å; wohl Folge der unterschiedlichen Ab-

stände gegenüberliegender Ringatome in **7** (vgl. **8** und **14** mit Hal = Cl).

Das Disilacyclobuten **8** fällt aus 20%MeOH/80%*t*BuOMe bei Raumtemperatur in farblosen, hydrolyse- und oxidationsstabilen, mit NaR* oder Mg zum Disilacyclobuten **2** reduzierbaren, sich ab 124°C zersetzenden Kristallen aus, deren Bau röntgenstrukturanalytisch geklärt wurde (vgl. Ref. [4]). Hiernach stehen die beiden Supersilylgruppen — und damit die beiden Br-Atome — auf unterschiedlichen Seiten des planaren Disilacyclobutenrings, während die ringgebundenen C-Atome der Phenylgruppe in der Ringebene liegen. Die CC-Ringbindung ist mit 1.371 Å länger als eine normale C=C-Bindung (1.33 Å), die SiSi-Ringbindung mit 2.399 Å deutlich länger als eine normale Si-Si-Bindung (2.34 Å; vgl. Verbindung **7**).

Die Konstitution des farblosen, festen, hydrolyse- und luftstabilen Disubersilyltrisilans **9** wurde bisher nur NMR-spektroskopisch aufgeklärt.

Von Tetrasubersilyl-*tetrahedro*-tetrasilan **1** [3,4] liegen eingehende röntgenstrukturanalytische Studien



Schema 6. Enthalogenerierung von Tetrahalogen-1,2-disubersilyl-disilanen; Reaktionen von $R^*HalSi=SiHalR^*$ (vgl. auch Schema 5; $DMB=CH_2=CMe-CMe=CH_2$).

vor (*endo*- bzw. *exocyclische* SiSi-Abstände im Mittel 2.35 Å und 2.37 Å; *endocyclische* SiSiSi-Winkel 60.0°). Das aus Benzol in orangegelben, bis 350°C nicht schmelzenden (also sehr thermostabilen), in organischen Medien mäßig löslichen Kristallen erhältliche Tetrahedran verhält sich hydrolysestabil, ist aber — entgegen früherer Angaben [3] — oxidierbar und reduzierbar. So führt Luftsauerstoff kristallines **1** sehr langsam, gelöstes **1** weniger langsam (bei erhöhten Temperaturen rasch) auf dem Wege (l) des Schemas 5 in das hellgelbe, hydrolysestabile, aber seinerseits oxidierbare Dioxid **12b** über. Auch elementares Iod oxidiert **1** in Benzol — wie wir berichteten [15] — auf dem Wege (h) zu orangerotem, licht- sowie hydrolyseempfindlichem, praktisch sauerstoffstabilem, bei 128–130°C schmelzendem Cyclotetrasilan **10**, dessen zentrales Strukturelement ein leicht gefalteter Si₄-Ring mit *trans*-konfigurierten Supersilylgruppen und Iodatomen sowie mit einem kurzen SiSi-Doppelbindungsabstand (2.257 Å) ist. **10** ist extrem wasserempfindlich und hydrolysiert auf dem Wege (k) zu einem Monoxid R₄Si₄O **12a** von **1**. Auch reagiert es mit BI₃ zum Kation R₄Si₄I⁺ (isoelektronisch mit **12a**) und wird von elementarem Iod in die Cyclotetrasilane R₃Si₄I₅ und R₂Si₄I₆ übergeführt [15]. Die Reduktion von **1** kann mit Natriumnaphthalenid NaC₁₀H₈ in THF bei –78°C auf dem Wege (i) unter Bildung eines Tetrasilandiids R₄Si₄Na₂ erfolgen, dem möglicherweise die Struktur **11** zukommt, wie die quantitative Protolyse der Verbindung mit Methanol auf dem Wege (m) zu *endo,endo*-R₄Si₄H₂ (**5b**) andeutet (es könnte auch ein Dianion R₄Si₄²⁻ mit zentralem, 6π-Elektronen aufweisendem Si₄-Ring vorliegen, der auf beiden Seiten durch je ein Kation Na⁺ neutralisiert wird).

5.2. Dehalogenierung von R*Cl₂Si–SiCl₂R*, R*Cl₂Si–SiClBrR* und R*I₂Si–SiI₂R*

5.2.1. Produktbildung

Die Reaktionen von R*Cl₂Si–SiCl₂R* und R*I₂Si–SiI₂R* mit den doppeltmolaren Mengen Supersilylnatrium NaR* in THF führen (im Falle des Tetraioddisilans sehr langsam selbst bei –78°C) zum **tetrahedro-Tetrasilan** R₄Si₄ (**1**), was auf einen vergleichbaren Ablauf der unter **1**-Bildung erfolgenden Enthalo-genierung der Edukte R*Hal₂Si–SiHal₂R* (Hal = Cl, Br, I) mit Supersilylnatrium deutet. In der Tat reagieren äquimolare Mengen R*I₂Si–SiI₂R* und NaR* bereits bei –100°C im Sinne von Schema 6, Gleichung (a), zum Disupersilyldisilanid R*I₂Si–SiNaIR* (orangegelbe Reaktionslösung), dessen Protonierung mit Trifluoressigsäure noch bei –40°C das Disupersilyldisilan R*I₂Si–SiIHR* liefert (Nachweis der Existenz des Disilanids bei Temperaturen bis –40°C). Äquimolare Mengen R*Cl₂Si–SiCl₂R* und NaR* setzen sich demgegenüber bis mindestens –30°C nicht unter Bil-

dung von R*Cl₂Si–SiNaClR* um (nach Zugabe von CF₃CO₂H zum Reaktionsgemisch bei –30°C bildet sich nur das Protolyseprodukt R*H von NaR*; R*Cl₂Si–SiCl₂R* liegt unverändert vor). Erwärmt man die betreffende Lösung von R*Cl₂Si–SiCl₂R* und NaR* auf Raumtemperatur, so verbleibt eine Hälfte des Edukts R*Cl₂Si–SiCl₂R* unverändert, während sich die andere Hälfte in **1** umwandelt. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß der Austausch von Cl in R*Cl₂Si–SiCl₂R* gegen Na von NaR* langsamer erfolgt als die zu **1** führenden Folgereaktionen von R*Cl₂Si–SiNaClR* in Anwesenheit von NaR*.

Das wegen des erwähnten Sachverhalts aus R*Cl₂Si–SiCl₂R* und NaR* nicht zugängliche Disilanid R*Cl₂Si–SiNaClR* läßt sich aber in einfacher Weise durch Reaktion von R*Cl₂Si–SiBrClR* mit einer äquimolaren Mengen NaR* in THF bei –78°C gewinnen (Protonierung mit CF₃CO₂H zu R*Cl₂Si–SiClHR*). Es wandelt sich in Anwesenheit von NaR* analog den Disilaniden R*Br₂Si–SiNaBrR* und R*I₂Si–SiNaIR* in das Tetrahedran **1** um. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang noch, daß die betreffenden Disilanide R*Hal₂Si–SiNaHalR* gemäß Schema 6, Reaktionen a', auch beim Erwärmen –78°C kalter Lösungen von R*SiHal₃ und NaR* in THF entstehen, wie an anderer Stelle [16] gezeigt wurde.

Die Bildung von **1** aus den Disilaniden R*Hal₂Si–SiNaHalR* (Hal = Cl, Br, I) erfolgt übereinstimmend auf dem Wege über **Disilene** *trans*-R*HalSi=SiHalR* (vgl. Schema 5, Gleichungen (a), (c), (g); anstelle Br auch Cl, I). Dementsprechend entstehen beim Erwärmen gekühlter THF-Lösungen der Disilanide R*Hal₂Si–SiNaHalR* mit Hal = Cl, Br, I (erzeugt aus R*Cl₂Si–SiClBrR*, R*Br₂Si–SiBr₂R*, R*I₂Si–SiI₂R* und NaR*) in Anwesenheit überschüssigen 2,3-Dimethylbutadiens (DMB) gemäß Schema 6, Gleichungen (a), (b), (e), die als [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloaddukte sowie En-Reaktionsprodukte deutbaren Substanzen **14**, **15** und **16** (der Umsatz von R*Cl₂Si–SiCl₂R* mit NaR* in Anwesenheit von DMB führt weder zum Tetrahedran **1** noch zu DMB-Abfangprodukten von R*ClSi=SiClR*, da NaR* — selbst in siedendem THF — rascher mit DMB als mit R*Cl₂Si–SiCl₂R* reagiert). Auffallenderweise sinken die Ausbeuten an **14** und **15** für R*HalSi=SiHalR* in Richtung Hal = Cl, Br, I (R*ISi=SiIR* bildet kein [2 + 2]-Cycloaddukt; vgl. Schema 6), während in gleicher Richtung die Ausbeuten an **16** wachsen. Offensichtlich erfordert die [2 + 2]-Cycloaddition eine gewisse Polarität der Si–Hal-Bindung (sinkt in der besprochenen Richtung), die [2 + 4]-Cycloaddition einen gewissen Freiraum der Si=Si-Bindung (sinkt in der besprochenen Richtung).

Erwärmt man das aus R*Cl₂Si–SiBrClR* bzw. R*I₂Si–SiI₂R* mit äquimolaren Mengen NaR* in THF bei –78°C zugängliche Disilanid R*Hal₂Si–

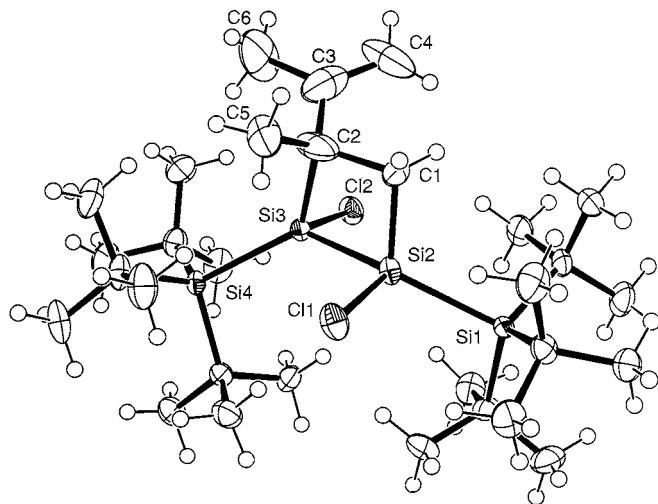


Abb. 3. Struktur des Moleküls **14** (Hal = Cl) im Kristall und verwendete Atomnumerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 50%). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si2–Si3 2.384(2), Si3–C2 1.979(5), C2–C1 1.703(6), C1–Si2 1.881(4), C2–C3 1.423(7), C3–C4 1.395(7), Si3–Si4 2.456(2), Si2–Si1 2.415(2), Si2–C1 2.110(2), Si3–Cl2 2.098(2), C2–C5 1.541(6), C3–C6 1.451(7), Si4–C/Si1–C (Mittelwert) 1.939. — C1–Si2–Si3 80.35(11), Si2–Si3–C2 77.68(14), Si3–C2–C1 97.7(3), C2–C1–Si2 100.4(2), C5–C2–C3 110.6(4), C5–C2–C1 104.4(3), C5–C2–Si3 113.9(3), C3–C2–C1 112.0(4), C3–C2–Si3 116.9(4), Si1–Si2–Cl1 107.72(5), Si1–Si2–Si3 138.07(5), Si1–Si2–C1 113.60(12), Si4–Si3–Cl2 103.40(5), Si4–Si3–Si2 131.00(5), Si4–Si3–C2 131.86(14), Cl2–Si3–Si2 104.23(5), Cl2–Si3–C2 104.27(14), C–Si1–C/Si4–C (Mittelwert) 111.6, C1–C2–Si3–Si2 14.23, C1–Si2–Si3–C2 12.92.

SiNaHalR* auf Raumtemperatur, so bildet sich in erstem Falle hauptsächlich das als [2 + 2]-Cycloaddukt zweier Moleküle Disilen R*ClSi=SiClR* zu klassifizierende Cyclotetrasilan **13** neben Verbindungsisomeren, in zweitem Falle das Cyclotrisilan **17**, das als [2 + 1]-Cycloaddukt des Disilens R*ISi=SiIR* und des — mit diesem möglicherweise im Gleichgewicht stehenden (vgl. Section 5.1) — Silylens R*I₂Si–SiR* aufgefaßt werden kann. Mit **13** und **17** konnten erstmals Produkte der Thermolyse von R*Hal₂Si–SiNaHalR* identifiziert werden, wobei **13** mit NaR* — wohl auf dem Wege über ein Cyclotetrasilan **10** (Schema 5, Cl anstelle I) in **1** übergeht, während sich **17** mit NaR* nicht in das Tetrahedran **1** umwandeln läßt. Weshalb die Thermolyse von R*Br₂Si–SiNaBrR* anders als die von R*Hal₂Si–SiNaHal (Hal = Cl, I) nicht zu einem Hauptprodukt, sondern zu einem unübersichtlichen Verbindungsgemisch führt, bleibt bisher rätselhaft.

Interessanterweise bildet sich im Zuge des Erwärmsens – 78°C kalter THF-Lösungen von R*I₂Si–SiNaIR* außer **17** zusätzlich das Tetrahedran **1** und R*I₂Si–SiI₂R* in größerer Ausbeute (langsameres Erwärmen) bzw. kleinerer Ausbeute (rasches Erwärmen). Hiernach wirkt das Disilanid NaR** mit R** = R*I₂Si–SiIR* chemisch ähnlich wie NaR* hinsichtlich des in-

termediär entstehenden Disilens R*ISi=SiIR*, indem es einen Austausch von Iod gegen Natrium bewirkt: R*ISi=SiIR* + NaR** → R*ISi=SiNaR* + R**I, wobei gebildetes R*ISi=SiNaR* in Anwesenheit von R*ISi=SiIR* letztendlich in **1** übergeht (vgl. Section 5.1 und Section 6).

5.2.2. Produkteigenschaften und -strukturen

Die durch präparative HPLC von ebenfalls gebildeten Produktpartnern (s. oben) getrennten Cyclosilane **13** und **17** fallen als farblose, hydrolyseunempfindliche, luftunempfindliche, bei erhöhter Temperatur zersetzliche Pulver an. Ihre Strukturen wurden NMR-spektroskopisch und im Falle von **13** zudem [17] röntgenstrukturanalytisch bestimmt. Sie leiten sich formal vom Cyclotetrasilan **4d** bzw. Cyclotrisilan **4b** durch Ersatz aller H- gegen Cl- bzw. I-Atome ab. Der zentrale Si₄-Ring des *cis,trans,cis*-Cyclotetrasilans (R*SiCl)₄ (**13**) (SiSi-Ringabstände im Mittel 2.48 Å, SiSiSi-Ringwinkel im Mittel 85.8°) ist mit 43.3° weniger gefaltet als der des *cis,trans,cis*-Cyclotetrasilans (R*SiH)₄ (**4d**) (SiSi-Ringabstände im Mittel 2.38 Å, SiSiSi-Ringwinkel im Mittel 84.0°) mit 51.3° (der Ersatz von Si-gebundenen H-Atomen in **4d** gegen Cl-Atome ist ersichtlicher Weise mit einer SiSi-Abstandsvergrößerung verbunden; ein Ersatz von H in (R*SiH)₄ gegen I-Atome — ist wohl aus sterischen Gründen nicht möglich: das Cyclotetrasilan **10** addiert kein Iod unter Bildung eines Cyclotetrasilans (R*SiI)₄ [15]).

Die Strukturen der farblosen, festen, hydrolyse- und luftstabilen, durch präparative HPLC voneinander getrennten DMB-Abfangprodukte **14**, **15** und **16** der Disilene R*HalSi=SiHalR* (Hal = Cl, Br, I) wurden NMR-spektroskopisch geklärt, der Bau von **14** (Hal = Cl) im Kristall zusätzlich röntgenstrukturanalytisch. Abb. 3 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung wieder. Ersichtlicher Weise stehen die beiden Supersilylsubstituenten — und damit die beiden Cl-Atome — auf unterschiedlichen Seiten des fast planaren rautenförmigen Disilacyclobutanrings (Summe der Ringwinkel 356.2°; Diederwinkel 12.92/14.23°). Die *endo*- und *exocyclic* SiSi-Bindungen (2.384/2.415 bzw. 2.456 Å) sind etwas länger als normale SiSi-Einfachbindungen (2.34 Å). Hingewiesen sei auf die sehr kleinen Ringwinkel an Si2 (80.4°) und Si3 (77.7°; Ringwinkel an C1 und C2 100.4 und 97.7°) sowie den verlängerten CC-Ringabstand (1.70 Å; normalerweise 1.54 Å; vgl. **7** und **8**).

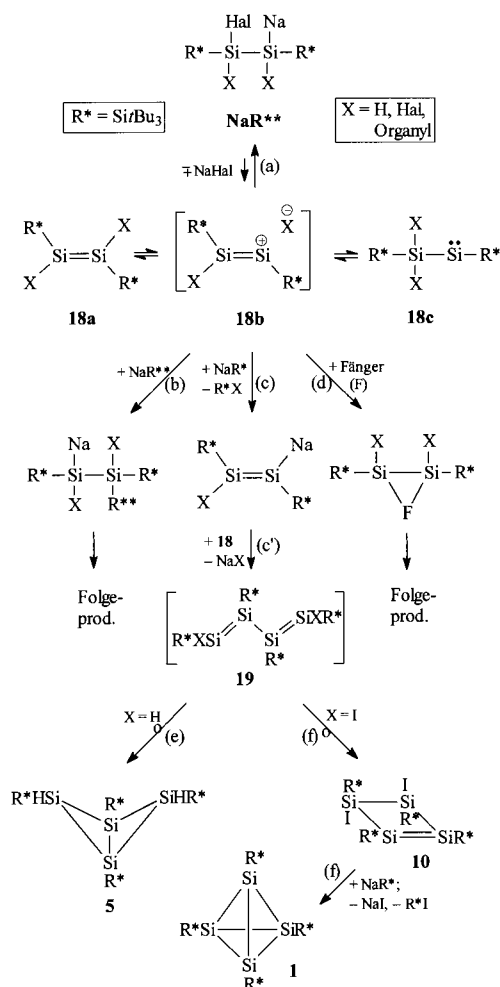
6. Abschließende Bemerkungen

Nach oben Besprochenem entstehen durch Reaktionen von Supersilylnatrium NaR* mit 1,2-Disupersilylhalogendisilanen R*HHalSi–SiHalHR*, R*HHalSi–SiHal₂R* und R*Hal₂Si–SiHal₂R* auf dem Wege über

Disilanide neuartige Disilene $R^*HSi=SiHR^*$, $R^*HSi=SiHalR^*$ und $R^*HalSi=SiHalR^*$ mit siliciumgebundenen H- und/oder Hal-Atomen, die (i) zum Teil mit isomeren Silylenen im Gleichgewicht stehen, (ii) sich unter den Reaktionsbedingungen in Cyclo-, Bicyclo- bzw. Tetrahedrosilane umwandeln und (iii) mit geeigneten Reaktanden (Ph_2C_2 , $C_{14}H_{10}$, Ph_2CO , DMB, NaR^*) abgefangen werden können. Hierzu ist — unter zusätzlicher Berücksichtigung der Reaktionen von $R^*MeHalSi-SiHalMeR^*$ und $R^*PhHalSi-SiHalPhR^*$ mit NaR^* [5] — noch folgendes nachzutragen.

6.1. Bildung von Disilaniden

Supersilylnatrium NaR^* reagiert in THF bereits um $-100^\circ C$ mit brom- und iodhaltigen Disupersilyldisilanen $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ ($X = Hal$ bzw. Hal und zugleich H , Me , Ph) unter Austausch eines siliciumgebundenen Br- bzw. I-Atoms gegen Na zu Disupersilyldisilaniden $R^*X_2Si-SiNaXR^*$, wogegen der entsprechende Austausch eines Cl-Atoms gegen Na offensichtlich erst bei



Schema 7. Bildung, Isomerisierung und Reaktionen von Disilenen $R^*XSi=SiXR^*$.

deutlich höheren Temperaturen erfolgt (kein Cl-Na-Austausch in $R^*PhClSi-SiClPhR^*$ selbst bei Raumtemperatur). Dabei ist der Ersatz eines Halogenatoms einer $SiHal_n$ -Gruppe umso bevorzugter, je größer die Zahl n siliciumgebundener Hal-Atome ist. Demgemäß führt die Einwirkung von NaR^* auf $R^*HBrSi-SiBr_2R^*$ ($n = 1$ und 2) hauptsächlich zu $R^*HBrSi-SiNaBrR^*$ und nur untergeordnet zu $R^*HNaSi-SiBr_2R^*$; auch bildet sich nach Zugabe von NaR^* zu einer Lösung von $R^*I_2Si-SiI_2R^*$ und $R^*I_2Si-SiI_3$ ($n = 2$ und 3) zunächst ausschließlich $R^*I_2Si-SiNaI_2$ ($NaR^* = NaSi^tBu_3$, $n = 0$) bewirkt hiernach erwartungsgemäß bei allen halogenierten Disilanen einen Austausch von Halogen gegen Natrium). Interessanterweise nehmen die Reaktionslösungen von $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ im Zuge des Hal/Na-Austauschs charakteristische Farben an ($R^*H_2Si-SiBrHR^*$: rot; $R^*HBrSi-SiBrHR^*$: rotviolett; $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$: dunkeltürkisfarben; $R^*PhClSi-SiBrPhR^*$: dottergelb; $R^*HBrSi-SiBr_2R^*/R^*BrClSi-SiCl_2R^*/R^*Br_2Si-SiBr_2R^*/R^*I_2Si-SiI_2R^*$: gelb bis orangefarben), wobei die tiefen Farben der Umsetzungen von $R^*HBrSi-SiBrHR^*$ und $R^*MeBrSi-SiBrMeR^*$ mit NaR^* sicher nicht auf die entstandenen — wohl gelb bis roten — Disilanide, sondern auf kleine Anteile zusätzlich gebildeter Produkte wie z.B. $[R_2Si=SiR_2 \times Hal^*]$ oder $[R_2Si=SiR_2 \times e^-]$ zurückgehen.

6.2. Bildung von Disilenen

Das durch Umsetzung von $R^*X_2Si-SiX_2R^*$ ($X = Hal$ bzw. Hal und zugleich H , Me , Ph) mit NaR^* gebildete Disupersilyldisilanid $R^*X_2Si-SiNaXR^*$ vermag im Sinne von Schema 7, Reaktion (a), unter $NaHal$ -Eliminierung in Disilene *trans*- $R^*XSi-SiXR^*$ (**18a**; $X = H$, Me , Ph , Cl , Br , I) überzugehen. Das wohl auf der Seite der Disilanide liegende Gleichgewicht verschiebt sich dadurch auf die Seite der Disilene, daß (i) $NaHal$ wie im Falle von $R^*PhClSi-SiNaPhR^*$ aus dem Reaktionsmedium ausfällt (Bildung von $R^*PhSi-SiPhR^*$ [5]), daß sich (ii) die aus Disilaniden wie $R^*HBrSi-SiNaHR^*$, $R^*MeBrSi-SiNaMeR^*$, $R^*HBrSi-SiNaBrR^*$, $R^*Hal_2Si-SiNaHalR^*$ hervorgehenden Disilene unter Bildung von Folgeprodukten stabilisieren (Bildung von Cyclo-, Bicyclo-, Tetrahedrosilanen; vgl. Sections 3–5) oder daß (iii) die gemäß Schema 7, Reaktion (a), gebildeten Disilene von geeigneten Reaktanden wie Ph_2C_2 , $C_{14}H_{10}$, Ph_2CO , DMB, NaR^* abgefangen werden (vgl. Sections 3–5).

Die Metastabilität der halogenfreien Disilene $R^*XSi=SiXR^*$ hinsichtlich der Bildung von Folgeprodukten wächst offensichtlich in Richtung $R^*HSi=SiHR^* < R^*MeSi=SiMeR^* < R^*PhSi=SiPhR^*$, also mit wachsendem Raumbedarf der Substituenten $X = H < Me < Ph$ deutlich an. Das Disilen $R^*HSi=SiHR^*$ stabilisiert sich sogar bei $-78^\circ C$,

weshalb die NaHal-Eliminierung aus $R^*X_2Si-SiNaXR^*$ in THF bereits bei $-78^\circ C$ erfolgt (vgl. Section 3). Entsprechend seiner großen Eigenthermolysegeschwindigkeit wird das Disilen $R^*HSi-SiHR^*$ von $PhC\equiv CPh$ erst bei höheren Temperaturen unter [2 + 2]-Cycloadduktbildung abgefangen, wogegen das langsamere thermolysierende Disilen $R^*MeSi-SiMeR^*$ auch bei niedrigeren Temperaturen mit $PhC\equiv CPh$ [5] abreagiert (die Geschwindigkeiten von Cycloadditionen wachsen meist mit der Temperatur deutlich an). Die im Falle der reaktiveren Disilene $R^*HSi-SiHR^*$ und $R^*MeSi-SiMeR^*$ [5] aufgefundenen Folgereaktionen unterbleiben im Falle von $R^*PhSi-SiPhR^*$ [5] aus sterischen Gründen; letzteres Disilen ist bei Raumtemperatur isolierbar und stabilisiert sich erst bei höheren Temperaturen unter Isomerisierung [5].

6.3. Isomerisierung von Disilenen

Die Bildung der Produkte **9** und **17** als Folge der Reaktionen von $R^*Hal_2Si-SiHal_2R^*$ mit einer äquimolaren Menge NaR^* in Anwesenheit von Et_3SiH (Hal = Br) bzw. in Abwesenheit eines Reaktanden (Hal = I) deutet auf die Möglichkeit einer Isomerisierung der Disilenintermediate $R^*HalSi-SiHalR^*$ (**18a**) in Silylen-gleichgewichtspartner $R^*Hal_2Si-SiR^*$ (**18c**). Diese könnte im Sinne des Schemas 7 auf dem Wege einer Si-Hal-Bindungsheterolyse über eine ionogene Zwischenstufe **18b** erfolgen (oder auf irgendeinem anderen Wege). Die Intermediate **18b** sind zur Erklärung einiger Reaktionen der Disilene **18a** hilfreich (s. unten). Bezüglich weiterer Einzelheiten über Silylene vgl. [18].

6.4. Reaktionen der Disilene

Die Disilene **18a** weisen die im Falle bisher bekannt gewordenen Disilene aufgefundene Reaktivität auf [6]. Besonders eingehend wurden von uns naturgemäß die Reaktionen der isolierbaren Verbindung $R^*PhSi-SiPhR^*$ studiert [5,7].

Offensichtlich reagieren die erzeugten Disilene mit Alkalimetallsilylen. So wird die zu Cyclotri- und -tetrasilanen führende Zersetzung von $R^*HBrSi-SiNaHR^*$ bzw. $R^*Cl_2Si-SiNaClR^*$ im Sinne des Schemas 7, Reaktion (b), wohl durch eine Addition des Disilanids, an das daraus in kleiner Gleichgewichtskonzentration freigesetzte Disilen $R^*HSi-SiHR^*$ bzw. $R^*ClSi-SiClR^*$ eingeleitet. Letztere Reaktion unterbleibt offensichtlich für Disilanid-/Disilen-Paare mit raumerfüllenderen Gruppen X.

Auch Natrium-supersilyl addiert sich aus sterischen Gründen nicht an die zur Diskussion stehenden Disilene (keine Bildung von Verbindungen des Typs $R^*_2XSi-SiNaXR^*$). Statt dessen bewirkt NaR^* im Falle halogenhaltiger Disilene **18a** nach bisherigen Studien im Sinne von Schema 7, Reaktion (c), eine Substitution

siliciumgebundenen Halogenids gegen Natrium. Gebildetes Disilenid $R^*XSi-SiNaR^*$ könnte sich dann — anders als die sterisch überladeneren Vorstufen von **18a** ($R^*_2X_2Si-SiNaXR^*$) — an die Disilene **18a** addieren und nach NaHal-Eliminierung gemäß Reaktion (c') in Tetrasilabutadiene **19** umwandeln. Letztere Verbindungen würden dann in Abhängigkeit vom Substituenten X entweder zu einem Bicyclotetrasilan vom Typ **5** (X = H; Section 4) oder zu einem Cyclotetrasilan vom Typ **10** isomerisieren, wobei **10** (anstelle I auch Br, Cl) in Anwesenheit von NaR^* zum Produkt **1** abreagierte [3] (tatsächlich läßt sich unter den Produkten der Reaktion von $R^*_2I_2Si-SiI_2R^*$ mit einem zur Bildung des Tetrahedrans **1** nicht ausreichenden Menge NaR^* nach der Hydrolyse das Tetrahedranoxid **12a** als typisches Folgeprodukt von **10** mit H_2O [3] nachweisen). Natürlich könnte die Bildung von **1** aus $R^*Hal_2Si-SiHal_2R^*$ und NaR^* auch auf anderen Wegen erfolgen (z.B. Zwischenbildung eines sich dimerisierenden oder in anderer Weise weiterreagierenden Disilins nach $R^*HalSi-SiNaR^* \rightarrow R^*Si-SiR^* + NaHal$). Von Interesse ist allerdings im Zusammenhang mit der Tetrasilabutadienhypothese die Synthese eines isolierbaren Verbindungsbeispiels $R_2Si-SiR-SiR-SiR_2$ (R = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂) in Analogie zur Reaktion (c') des Schemas 7 [12]. Auch ist die Bildung von **5** aus $R^*Br_2Si-SiBrHR^*$ und NaR^* nicht sinnvoll über ein Disilin-Intermediat erklärbar.

Unter den Reaktionen der Disilene mit Fängern für **18a** seien nur jene von $R^*HalSi-SiHalR^*$ mit DMB herausgegriffen (vgl. Section 5). Sie führen zu [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloaddukten sowie En-Reaktionsprodukten, also typischen Produkten von Disilenen mit Dienen [6]. Die hohen Ausbeuten an [2 + 2]-Cycloaddukten überraschen, da [2 + 2]-Cycloadditionen mehr oder weniger unpolarer Verbindungen mit Doppelbindungen nach den Orbital-symmetrieregeln von Woodward und Hoffmann gehemmt sind und nicht konzertiert, sondern nur in Stufen ablaufen sollten. Mit der aus **18a** hervorgehenden Zwischenstufe **18b** bietet sich allerdings ein Partner an, der DMB auf dem Wege über ein ionogenes Additionsprodukt leicht in das aufgefundene [2 + 2]Cycloaddukt umwandeln könnte.

7. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter strengem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff durchgeführt. Zur Verfügung standen: MeOH, Me₃SiCl, CF₃CO₂H, Me₃SiOSO₂CF₃, Ph₂C₂, Ph₂CO, C₁₄H₁₀, Et₃SiH, DMB, Na. Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: $NaR^* \times 2THF$ [19], $R^*H_2Si-SiHBrR^*$ [2], *gauche*- $R^*HBrSi-SiBrHR^*$ [2], *gauche*- $R^*HISi-SiIHR^*$ [2], $R^*Br_2Si-SiBrHR^*$ [2], $R^*Cl_2Si-SiCl_2R^*$ [2], $R^*Cl_2Si-SiClBrR^*$ [2], $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ [2],

$R^*I_2Si-SiI_2R^*$ [2], $R^*I_2Si-SiI_3$ [2]. Die Lösungsmittel (THF, C_6D_6 , $C_6D_5CD_3$, Heptan, CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2) wurden vor Gebrauch getrocknet.

Für NMR-Spektren standen Multikerninstrumente zur Verfügung: Jeol FX-90Q ($^1H/^{13}C/^{29}Si$: 89.55/22.49/17.75 MHz), Jeol GSX-270 ($^1H/^{13}C/^{29}Si$: 270.17/67.94/53.67 MHz) und Jeol EX-400 ($^1H/^{13}C/^{29}Si$: 399.78/100.54/79.43 MHz). Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines INEPT- bzw. DEPT-Pulsprogramms mit empirisch optimierten Parametern für die *t*Bu-Substituenten aufgenommen. — Für Massenspektren diente ein Gerät Varian CH7 sowie ein Jeol JMS 700. Die Produkttrennungen erfolgten mit einem HPLC-Gerät der Firma Waters (Säule 21.2×250 mm; Füllung Zorbax C18; Fluß 21 ml min^{-1} ; Detektion UV bei 223 nm, Refraktometrie). Die wiedergegebenen Retentionszeiten beziehen sich auf die Trennung mit einer analytischen Säule.

7.1. Enthalogenerierung von $R^*H_2Si-SiBrHR^*$; Reaktionen von $R^*H_2Si-SiNaHR^*$

7.1.1. Umsetzung von $R^*H_2Si-SiBrHR^*$ mit NaR^*

Zu 0.029 g (0.054 mmol) $R^*H_2Si-SiBrHR^*$ in 10 ml THF ($-78^\circ C$) werden 0.11 mmol NaR^* in 5 ml THF getropft. Die rote Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Solvens THF durch C_6D_6 ersetzt. Laut 1H -NMR quantitative Bildung von rotem Natrium-1,2-disupersilylsilanid-Tetrahydrofuran ($1/3$) $R^*H_2Si-SiNaHR^* \times 3THF$ neben R^*Br [10] im Molverhältnis 1:1. — 1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 1.33$ (m; CH_2CH_2O von 3THF), 1.444/1.540 (s/s; $Si tBu_3/Si tBu_3$), 3.43 (m; CH_2CH_2O von 3THF), 3.95 (breit; $SiHNa$), 4.13 (breit; SiH_2). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 24.17/32.07$ ($3CMe_3/3CMe_3$), 25.14/32.64 ($3CMe_3/3CMe_3$). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $eTMS$): $\delta = -179.07$ ($SiHNa$; bei 1H -Kopplung: d mit $^1J_{SiH} = 108.4$ Hz), -97.38 (SiH_2 ; bei 1H -Kopplung: t von d mit $^1J_{SiH} = 153.1$ Hz und $^2J_{SiH} = 3.4$ Hz), 28.27/29.72 ($Si tBu_3/Si tBu_3$).

7.1.2. Umsetzung von $R^*H_2Si-SiBrHR^*$ mit NaR^* und $MeOH$

Zugabe eines Tropfens $MeOH$ zur gemäß (a) bei $-78^\circ C$ bereiteten Lösung von $R^*H_2Si-SiNaHR^*$ liefert quantitativ 1,2-Disupersilyldisilan $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [2]) neben R^*Br [19] und R^*H [19] (Produkt der Protolyse von überschüssigem NaR^*).

7.1.3. Umsetzung von $R^*H_2Si-SiBrHR^*$ mit NaR^* und Me_3SiCl

Zu 0.029 g (0.054 mmol) $R^*H_2Si-SiBrHR^*$ in 10 ml THF ($-78^\circ C$) werden 0.11 mmol NaR^* in 5 ml THF getropft. Nach Abkondensieren aller im ÖV bei Raumtemperatur flüchtigen Anteile, Kühlen des Rück-

stands mit flüssigem Stickstoff, Zugabe eines Tropfens Me_3SiCl in 0.5 ml $C_6D_5CD_3$ und Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Reaktionslösung nach 12 h — laut NMR — neben R^*Br [19] und Me_3SiCl das Disilan $R^*H_2Si-SiH(SiMe_3)R^*$ und das Disilanid $R^*H_2Si-SiNaHR^* \times 3THF$ [s. oben] im Molverhältnis ca. 1:1. Bezüglich der Charakterisierung von 1,2-Disupersilyl-1-trimethylsilyldisilan vgl. Ref. [2].

7.2. Enthalogenerierung von $gauche-R^*HHR^*Si-SiHR^*$ ($Hal = Br, I$); Reaktionen von $R^*HBrSi-SiNaHR^*$ und $R^*HSi-SiHR^*$

7.2.1. Umsetzung von $gauche-R^*HBrSi-SiBrHR^*$ mit NaR^*

(i) Zu einer Lösung von 0.245 g (0.397 mmol) $gauche-R^*HBrSi-SiBrHR^*$ in 10 ml THF ($-78^\circ C$) werden 0.80 mmol NaR^* in 10 ml THF getropft. Hiernach erwärmt man die rotviolette Lösung im Laufe von 4 h auf Raumtemperatur (Farbwechsel nach braun). Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren von Pentan und Aufnahme des Rückstands in C_6D_6 enthält die Reaktionslösung — laut NMR — neben R^*Br [19] *cis,trans*-1,2,3-Trisupersilylcyclotrisilan (**4a**), *cis,trans*-1,2,3-Trisupersilyl-1-supersilylcyclotrisilan (**4b**), *cis,cis,trans*-1,2,3,4-Tetrasupersilylcyclotetrasilan (**4c**), *cis,trans,cis*-1,2,3,4-Tetrasupersilylcyclotetrasilan (**4d**) und *trans,trans,trans*-1,2,3,4-Tetrasupersilylcyclotetrasilan (**4e**): Flächen der Summen der 1H -NMR-Signale aller $Si tBu_3$ -Gruppen von **4a/4b/4c/4d/4e** = 45/7/10/35/3% (hieraus Molverhältnis **4a:4b:4c:4d:4e** ca. 20:2:3:12:1). Als Hydrolyseprodukte von NaR^* und $R^*H_2Si-SiNaHR^*$ (Produkt der Verunreinigung $R^*H_2Si-SiBrHR^*$ mit NaR^*) werden zudem R^*H [19] und geringe Mengen $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ [2] aufgefunden. Die Produkttrennung erfolgte durch präparative HPLC: Vortrennung mit 50% $MeOH/50\%tBuOMe$ (kurze Laufzeiten: R^*Br , R^*H ; lange Laufzeiten: $R^*H_2Si-SiH_2R^*$, Cyclosilane). Haupttrennung mit 70% $MeOH/30\%tBuOMe$. Retentionszeiten: 11 min (2 Mol% $R^*H_2Si-SiH_2R^*$), 22 min (50 Mol% **4a**; isoliert 0.032 g, 0.047 mmol, 32 Mol% **4a**), 49 min (10 Mol% **4b**), 52 min (33 Mol% **4d** mit geringen Anteilen **4e**; durch Auskristallisieren aus C_6D_6 ist **4d** rein isolierbar), 55 min (5 Mol% **4e**). Bezüglich der NMR-spektroskopischen Charakterisierung von **4a–4e** und der röntgenstrukturanalytischen Aufklärung des Baus von **4d** und **4e** vgl. Ref [4]. — (ii) Zu 0.037 g (0.060 mmol) $gauche-R^*HBrSi-SiBrHR^*$ in 15 ml THF bei $-78^\circ C$ werden 0.15 mmol NaR^* in 2 ml THF getropft. Die Farbe der Lösung hellt sich im Laufe von 6 h bei $-78^\circ C$ von zunächst dunkelviolett über dunkelrot bis hellrot auf. Nach Zugabe von 0.1 ml CF_3CO_2H bei

– 78°C (vollständige Entfärbung der Lösung), Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren ungelöster Anteile und Ersatz von Pentan durch C₆D₆ enthält die Reaktionslösung neben R*Br [19] und R*H [19] (Hydrolyse von NaR*) nur **4a** und **4d**: Flächen der Summe der ¹H-NMR-Signale aller Si*t*Bu₃-Gruppen von **4a/4d** = 67/33%, Molverhältnis von **4a:4d** ca. 3:1 — (iii) Zu 0.029 g (0.047 mmol) *gauche*-R*HBrSi–SiBrHR* in 10 ml THF bei 0°C (A) bzw. zu 0.067 g (0.109 mmol) *gauche*-R*HBrSi–SiBrHR* in 10 ml THF bei 66°C (B) werden jeweils 0.15 mmol NaR* in 5 ml THF getropft. Nach Austausch von THF gegen C₆D₆ enthält die Lösung — laut NMR — die unter (i) aufgeführten Produkte: Flächen der Summe der ¹H-NMR-Signale aller Si*t*Bu₃-Gruppen von **4a/4b/4c/4d/4e** 18/53/ < 1/25/4% (A) sowie 0/74/ < 1/23/3% (B); Molverhältnis von **4a/4b/4c/4d/4e** ca. 6:13: < 1:6:1 (A) sowie 0:25: < 1:8:1 (B).

7.2.2. Umsetzung von R*HBrSi–SiBrHR* mit NaR* und CF₃CO₂H

Zugabe eines Tropfens CF₃CO₂H zur gemäß (a) bei – 78°C bereiteten Lösung von R*HBrSi–SiNaHR* (ca. 10 min nach Reaktionsbeginn) liefert — laut ¹H-NMR in C₆D₆ — neben R*Br [19], R*H [19] (Hydrolyse von NaR*) und kleinen Mengen umgeseuntztem Edukt das Disilan R*HBrSi–SiH₂R* [2], das Cyclotrisilans **4a** (vgl. Section 7.2.1) und das Cyclotetrasilan **4d** (vgl. Section 7.2.1): Flächen der ¹H-NMR-Signale aller Si*t*Bu₃-Gruppen von R*HBrSi–SiH₂R*/**4a/4d** = 49/26/25%, Molverhältnis von Disilan:**4a:4d** ca. 8:3:2. Ersichtlicherweise zersetzt sich R*HBrSi–SiNaHR* bereits im Zuge seiner Bildung aus R*HBrSi–SiNaHR*/NaR* bei – 78°C (bei – 100°C bildet sich R*HBrSi–SiNaHR* ohne Zersetzung).

7.2.3. Umsetzung von R*HBrSi–SiBrHR* mit NaR* und Me₃SiOSO₂CF₃

Zu 0.028 g (0.045 mmol) *gauche*-R*HBrSi–SiBrHR* (R*H₂Si–SiBrHR*-haltig) in 10 ml THF (– 100°C) werden 0.068 mmol NaR* in 5 ml THF getropft. Man kühlt die violette Reaktionslösung mit flüssigem Stickstoff und kondensiert einen Überschuss Me₃SiOSO₂CF₃ (HOSO₂CF₃-haltig) auf die feste Mischung, die sich beim Erwärmen schon bei – 100°C entfärbt. Nach Ersatz von THF gegen C₆D₆ enthält die Reaktionslösung bei Raumtemperatur — laut NMR — neben R*Br [19] 1-Brom-1,2-disupersilyl-2-trimethylsilyldisilan R*HBrSi–SiH(SiMe₃)R* als Gemisch zweier Diastereomeren im Molverhältnis 1:1. Identifizierung [2]. Als weitere Produkte findet man Me₃SiR* [10] (aus Me₃SiOSO₂CF₃ und NaR*), R*H₂Si–SiH(SiMe₃)R* (vgl. Section 7.1.1) (aus R*H₂Si–SiNaHR* und Me₃SiOSO₂CF₃) und R*H₂Si–SiH₂R* [2] (aus R*HBrSi–SiNaHR* und HOSO₂CF₃).

7.2.4. Umsetzung von *gauche*-R*HBrSi–SiBrHR* mit NaR* in Anwesenheit von Diphenylacetylen

Zu 0.088 g (0.143 mmol) *gauche*-R*HBrSi–SiBrHR* und 0.444 g (2.491 mmol) PhC≡CPh in 15 ml siedendem THF (66°C) werden 0.025 mmol NaR* in 5 ml THF getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur, Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Ersetzen von Pentan durch C₆D₆ enthält die Reaktionslösung — laut NMR — neben R*Br [19] die Cyclosilane **4a–4e** (vgl. Section 7.2.1) sowie *trans*-3,4-Diphenyl-1,2-disupersilyl-1,2-disilacyclobuten-3 (**2**): Flächen der ¹H-NMR-Signale aller Si*t*Bu₃-Gruppen von **4a/4b/4c/4d/4e/2** = 0/67/4/16/ < 1/7 Molverhältnis **4a:4b:4c:4d:4e:2** ca. 0:17:1:4: < 1:3.5. Als Hydrolyse- und Oxidationsprodukte von NaR* findet man zudem R*H [10] und R*–R* [19]. Bezüglich der Charakterisierung von **2**, einer farblosen Festsubstanz, Zers. ab 78°C, vgl. [4]. — *Anmerkungen*: (1) **2** entsteht auch aus **8** (Schema 5) und NaR* in siedendem THF [4]. Da **8** laut Röntgenstrukturanalyse *trans*-konfiguriert ist, gilt entsprechendes auch für **2**. — (2) Nach Zutropfen von 0.30 mmol NaR* in 10 ml THF zu 0.15 mmol *gauche*-R*HBrSi–SiBrHR*/0.15 mmol Ph₂C₂ in 10 ml THF bei – 78°C und Erwärmung auf Raumtemperatur enthält die Reaktionslösung kein Disilacyclobuten **2**, sondern nur die Thermolyseprodukte **4a–4e** des über R*HBrSi–SiNaHR* gebildeten Intermediats R*HSi–SiHR* (vgl. Section 7.2.1).

7.2.5. Umsetzung von *gauche*-R*HBrSi–SiBrHR* mit NaR* bzw. Na in Anwesenheit von Anthracen

(i) Zu 0.233 g (0.378 mmol) *gauche*-R*HBrSi–SiBrHR* und 0.50 g (2.8 mmol) C₁₄H₁₀ in 10 ml siedendem THF (66°C) werden 0.90 mmol NaR* in 5 ml THF getropft. Nach Abkondensieren aller im ÖV bei Raumtemperatur flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Ersatz des Pentans durch C₆D₆ enthält die Reaktionslösung — laut NMR — neben R*Br [19] sowie Spuren von **4c** sowie **4e** die Cyclosilane **4b** und **4d** (vgl. Section 7.2.1 für Identifizierung der Cyclosilane) sowie 9,10-Dihydro-9,10-[11,12-disupersilyldisileno]-anthracen **3**: Flächen der Summe der ¹H-NMR-Signale aller Si*t*Bu₃-Gruppen von **4b/4d/3** = 70/7/23%; Molverhältnis **4b:4d:3** ca. 10:1:3. Als Hydrolyseprodukte von NaR* und R*H₂Si–SiNaHR* (Produkt der Verunreinigung von R*H₂Si–SiBrHR* mit NaR*) sowie als Oxidationsprodukt von NaR* wurden zudem R*H [19], R*H₂Si–SiH₂R* [2] und R*–R* [19] aufgefunden. Durch präparative HPLC mit 60%MeOH/40%*o*tBuOME konnte nur eine Auftrennung in zwei Fraktionen mit Produkten, die zwei bzw. vier Supersilylgruppen pro Molekül enthalten, erreicht werden (Retentionszeiten 8–10 bzw. 23–25 min). Die

Charakterisierung von **3** erfolgte demgemäß im Gemisch mit $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ und R^*-R^* . — 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.185$ (s; $2Si^tBu_3$), 3.577 (s; $2CH$), 4.852 (s; $2SiH$), $6.953/7.026/7.210/7.338$ (jeweils t von d; jeweils $^3J_{HH} = 7$ Hz und $^4J_{HH} = 1$ Hz; A-/B-/C-/D-Teil eines ABCD-Spinsystems; jeweils 2 CH). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, iTMS): $\delta = 23.63/31.65$ ($6CMe_3/6CMe_3$), 39.34 ($2CH$), $123.6/124.3/125.5/126.5$ ($8CH$ von $C_{14}H_{10}$), $137.9/144.2$ ($4C <$ von $C_{14}H_{10}$). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -61.61$ ($2SiH$; bei 1H -Kopplung: d mit $^1J_{SiH} = 170.7$ Hz), 22.86 ($2Si^tBu_3$). — MS: $m/z = 634$ (M^+ ; 8%), 577 ($M^+ - tBu$; 42%), 456 ($M^+ - C_{14}H_{10}$; 100%), 434 ($M^+ - tBu_3SiH$; 28%). — Anmerkung: Nach Zugabe von Br_2 in CH_2Cl_2 zu einer Lösung von **3** in CH_2Cl_2 ($-78^\circ C$) enthält das nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile verbleibende Verbindungsgemisch — laut MS — das $[4 + 2]$ Cycloaddukt von $R^*BrSi-SiBrR^*$ an Anthracen. — (ii) Nach Zutropfen von 0.14 mmol NaR^* in 10 ml THF zu 0.07 mmol *gauche*- $R^*HBrSi-SiBrHR^*/0.7$ mmol $C_{14}H_{10}$ in 10 ml THF bei $-78^\circ C$ und Erwärmung auf Raumtemperatur enthält die Reaktionslösung kein Cycloaddukt **3**, sondern nur die Thermolyseprodukte **4a–4e** des über $R^*HBrSi-SiNaHR^*$ gebildeten Intermediats $R^*HSi-SiHR^*$ (vgl. Section 7.2.1). — (iii) $R^*HBrSi-SiBrHR^*/Na/Heptan/100^\circ C/Anthracen$. — (iv) 0.015 g (0.024 mmol) $R^*HBrSi-SiBrHR^*$ werden in einem evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr 4 h in Benzol bei $165^\circ C$ mit etwas Natrium und 0.086 g (0.45 mmol) Anthracen umgesetzt. Laut NMR hat sich dann **3** in 50% iger Ausbeute neben anderen Produkten (z.B. 10% $R^*H_2Si-SiH_2R^*$) gebildet. Isolierung von **3** durch HPLC (mobile Phase 70% $CH_3CN/30\%$ *t*BuOMe). Retentionszeit: 16 min (**3**).

7.2.6. Umsetzung von *gauche*- $R^*HBrSi-SiBrHR^*$ mit NaR^* in Anwesenheit von Triethylsilan

Nach Zutropfen von 0.10 mmol NaR^* in 10 ml THF zu 0.05 mmol *gauche*- $R^*HBrSi-SiBrHR^*/0.6$ mmol Et_3SiH in 10 ml THF bei $-78^\circ C$ oder von 0.15 mmol NaR^* in 5 ml THF zu 0.14 mmol $R^*HBrSi-SiBrHR^*/0.6$ mmol Et_3SiH in 10 ml siedendem THF enthalten die auf Raumtemperatur gebrachten Reaktionslösungen nur die Thermolyseprodukte **4a–4e** des über $R^*HBrSi-SiNaHR^*$ gebildeten Intermediats $R^*HSi-SiHR^*$ (vgl. Section 7.2.1).

7.2.7. Umsetzung von *gauche*- $R^*HHSi-SiHalHR^*$ ($Hal = Br, I$) mit Na

Zu 2 g fein geschnittenem Na in 25 ml siedendem Heptan wird eine Lösung von 0.043 g (0.070 mmol) *gauche*- $R^*HBrSi-SiBrHR^*$ in 25 ml Heptan (**A**) bzw. von 0.021 g (0.030 mmol) *gauche*- $R^*HHSi-SiHR^*$ in 10 ml Heptan (**B**) getropft. Nach 2 h Reaktionszeit filtriert man unlösliche Anteile ($NaHal$; Na) von der Reaktions-

lösung ab und ersetzt das Solvens Heptan durch C_6D_6 . Laut NMR enthält dann die Lösung die Cyclosilane **4a–4e**: Flächen der 1H -NMR-Signale aller Si^tBu_3 -Gruppen von **4a/4b/4c/4d/4e** = $5/6/7/3/16/9\%$ (**A**) bzw. $<1/72/ <1/21/7\%$ (**B**); Molverhältnis **4a:4b:4c:4d:4e** ca. $2:22:1:5:3$ (**A**) bzw. $<1:10:1:3:1$ (**B**).

7.3. Enthalogenierung von $R^*HBrSi-SiBr_2R^*$;

Reaktionen von

$R^*HBrSi-SiNaBrR^*/R^*HNaSi-SiBr_2R^*$ und von $R^*_4Si_4H_2$ (**5**)

7.3.1. Umsetzung von $R^*HBrSi-SiBr_2R^*$ mit NaR^*

Zu 0.458 g (0.658 mmol) $R^*HBrSi-SiBr_2R^*$ in 25 ml THF ($-78^\circ C$) werden 1.3 mmol NaR^* in 5 ml THF getropft. Beim Erwärmen der orangegelben Reaktionslösung auf Raumtemperatur beobachtet man ab ca. $-20^\circ C$ eine Farbaufhellung (bei Raumtemperatur hellgelb). Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 20 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Ersatz von Pentan durch 2 ml Toluol erhält man bei $-78^\circ C$ 0.069 g (0.076 mmol; 23%) eines Gemischs aus *endo,exo*- und *endo,endo*- $1,2,3,4$ -Tetrasupersilyl-bicyclo[1.1.0]tetrasilan (**5a** und **5b**) im Molverhältnis ca. $2:1$. Bei Raumtemperatur lagert sich **5b** langsam — bis zu einem Gleichgewicht von **5a:5b** ca. $10:1$ — in **5a** um. Die Isomere ließen sich bisher nicht durch präparative HPLC trennen (Retentionszeiten $30/29$ min in 60% MeOH/ 40% *t*BuOMe, 33 min in 50% $CH_3CN/50\%$ *t*BuOMe). — Charakterisierung eines Gemischs aus **5a** und **5b**: Farblose, hydrolyseunempfindliche, mäßig luftempfindliche, in organischen Solvenzien lösliche Festsubstanz, Zersetzung ab $155^\circ C$. — **5a**: 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.349/1.379/1.387$ (s/s/s; $Si^tBu_3/Si^tBu_3/2Si^tBu_3$), 2.884 (d; $^4J_{HH} = 0.9$ Hz; SiH), 3.837 (d; $^4J_{HH} = 0.9$ Hz; SiH). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.34/24.60/24.89$ ($3CMe_3/3CMe_3/6CMe_3$), $32.09/32.47/32.51$ ($3CMe_3/3CMe_3/6CMe_3$). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -127.68$ (SiH ; bei 1H -Kopplung: d von d mit $^1J_{SiH} = 168.2$ Hz und $^3J_{SiH} = 13.5$ Hz), -102.15 (SiH ; bei 1H -Kopplung: d von d mit $^1J_{SiH} = 162.2$ Hz und $^3J_{SiH} = 25.1$ Hz), $26.89/33.75/39.85$ ($Si^tBu_3/Si^tBu_3/2Si^tBu_3$). — IR (KBr): $\delta = 2103.0$ cm^{-1} (SiH). MS: $m/z = 910$ (M^+ ; 5%), 853 ($M^+ - tBu$; 3%), 711 ($M^+ - Si^tBu_3$; 100%), 682 ($M^+ - Si^tBu_3 - 29$; 70%); darüber hinaus werden Peaks für ein um 2 O-Atome reicheres bicyclo-Tetrasilan **5** aufgefunden [942 ($M(O_2)^+$; 25%), 885 ($M(O)_2^+ - 57$; 3%), 743 ($M(O)_2^+ - Si^tBu_3$; 30%)]. — **5b**: 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.346/1.412$ (s/s; $2Si^tBu_3/2Si^tBu_3$), 4.790 (s; $2SiH$). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 24.55/25.45$ ($6CMe_3/6CMe_3$), $32.43/32.51$ ($6CMe_3/6CMe_3$). $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -125.00$ ($2SiH$; bei 1H -Kopplung: d mit $^1J_{SiH} = 160.2$ Hz), $26.38/31.96$

(2*Sit*Bu₃/2*Sit*Bu₃). MS: vgl. Section 5. — *Anmerkungen*: (1) *endo,endo*- und *exo,exo*-**5** lassen sich NMR-spektroskopisch nicht unterscheiden. Laut ab-initio Berechnungen ist aber *exo,exo*-**5** deutlich energiereicher als *endo,endo*-**5** (am energieärmsten ist *endo,exo*-**5**, die Gleichgewichtshauptkomponente, s. oben). — (2) Führt man die Reaktion von R*HBrSi–SiBr₂R* mit NaR* in THF in Anwesenheit von Diphenylacetylen bzw. von Triethylsilan wie oben beschrieben durch (Molverhältnis Disilan zu PhC≡CPh bzw. Et₃SiH ca. 1:10 bzw. 1:50), so erhält man **5a** und **5b** wiederum im Molverhältnis ca. 2:1. Hinweise auf Produkte von R*HSi–SiBrR* mit Diphenylacetylen bzw. Triethylsilan ergaben sich nicht. — (3) Erwärmt man R*HBrSi–SiNaBrR* (aus R*HBrSi–SiBr₂R* und NaR* im Molverhältnis 1:1) in Anwesenheit von DMB, so bildet sich das [4 + 2]Cycloaddukt von R*HSi–SiBrR* und DMB [farblos; δ(¹H, C₆D₆) = 1.282/1.317 (s/s; 2*Sit*Bu₃), 1.991 (m; HSiCH₂), 2.247/2.590 (d/d; ²J_{HH} = jeweils 13.8 Hz; BrSiCH₂), 1.864/1.880 (s/s; 2CCH₃), 4.058 (m; SiH); δ(¹³C, C₆D₆) = 20.25/31.48 (2SiCH₂), 22.49/23.16 (CH₃/CH₃), 23.95/25.00 (3CMe₃/3CMe₃), 32.00/32.08 (3CMe₃/3CMe₃); δ(²⁹Si; C₆D₆) = 13.66/23.14 (2*Sit*Bu₃); *m/z* = 616/618 (M⁺; 4%), 559/561 (M⁺–*t*Bu; 73%)]. In Abwesenheit von DMB entsteht ein Verbindungsgemisch.

7.3.2. Umsetzung von R*HBrSi–SiBr₂R* mit NaR* und HBr bzw. MeOH

Nach Zugabe von 0.20 mmol NaR* in 0.4 ml THF zu 0.10 mmol R*HBrSi–SiBr₂R* in 50 ml THF (–78°C), Aufkondensieren von HBr (Überschuß) und Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur haben sich — laut NMR — *gauche*-R*HBrSi–SiBrHR* und R*H₂Si–SiBr₂R* im Molverhältnis ca. 9:1 gebildet (Identifizierung der Produkte durch Vergleich mit authentischen Proben [2]). Anmerkung: Die Protolyse von R*HBrSi–SiNaBrR* mit MeOH führt zu R*H(MeO)Si–Si(OMe)HR* als Folge der Reaktion der primär gebildeten Produkte R*HBrSi–SiHBrR* und NaOMe.

7.3.3. Thermolyse von R*₄Si₄H₂ (**5**)

5b entsteht gemäß Vorschrift (Section 7.4.1) in ca. 30%iger Ausbeute neben 70% **5a**. Darüber hinaus bildet es sich gemäß Vorschrift (Section 7.5) in 100%iger Ausbeute im Zuge der Protolyse des aus dem Tetraederan R*₄Si₄ (**1**) mit Natriumnaphthalenid NaC₁₀H₈ in THF bei –100°C zugänglichen Disilandiids R*₄Si₄Na₂, wobei sich **5b** dann bei Raumtemperatur langsam, (2) Wochen in Benzollösung in **5a** bis zu einem Molverhältnis **5a**:**5b** ca. 10:1 umlagert. Das Gemisch aus ca. 91% **5a** und 9% **5b** zersetzt sich ab ca. 100°C in Lösung unter Eliminierung von R*H [19] in ein hellgrünes, in organischen Solvenzien unlösliches Produkt.

7.3.4. Iodierung von R*₄Si₄H₂ (**5**)

Zu 0.028 g (0.031 mmol) **5a/5b** (Molverhältnis 4:1) in 10 ml Heptan (–78°C) werden 0.016 g (0.062 mmol) I₂ in 20 ml Heptan getropft. Das nach Erwärmung der rotbraunen Reaktionslösung auf Raumtemperatur und Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile (u.a. 0.03 mmol I₂) erhaltene hellbraune Pulver besteht — laut analytischer — HPLC in 60%MeOH/40%*t*BuOMe — aus Produkten mit den Retentionszeiten 23 min (Flächenverhältnis 11%; laut NMR **6a**), 24 min (4%; **6d**), 26 min (15%; **6b**), 31 min (49%; **6c**), 35 min (17%; **6e** und **6f** im Molverhältnis 2:1). Bei einem nach 28 min nachweisbaren Produkt (4%) könnte es sich um ein Dioxid von **5** handeln dessen Existenz als Verunreinigung in **5** massenspektrometrisch nachgewiesen wurde (s. oben). Die Trennung des Produktgemischs durch präparative HPLC in 60%MeOH/40%*t*BuOMe lieferten die Fraktionen I (52% **6a**, 28% **6d**, 15% **6b**, 5% **6c**), II (3% **6a**, 2% **6d**, 67% **6b**, 9% **5(O)**₂, 17% **6c**, 2% **6e/6f**), III 3% **5(O)**₂, 94% **6c**, 3% **6e/6f**; Kristalle von **6c** aus CH₂Cl₂ für Röntgenstrukturanalyse), IV (10% **6c**, 90% **6e/6f**). Die Charakterisierung der farblosen, festen Cyclotrisilane **6a** und **6b** sowie Cyclotetrasilane **6c–6f** erfolgte NMR-spektroskopisch durch Signalvergleich der NMR-Spektren der Fraktionen I–IV. — **6a**: ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 1.320/1.346/1.376/1.409 (s/s/s/s; *Sit*Bu₃/*Sit*Bu₃/*Sit*Bu₃/*Sit*Bu₃), 4.955/6.109 (s/s; SiH/SiH). — **6b**: ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 1.397/1.413/1.427/1.449 (s/s/s/s; *Sit*Bu₃/*Sit*Bu₃/*Sit*Bu₃/*Sit*Bu₃), 5.123/5.472 (jeweils d mit ⁴J_{HH} = 5.3 Hz; SiH/SiH). — **6c**: ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 1.435/1.449/1.509 (s/s/s; 2*Sit*Bu₃/*Sit*Bu₃/*Sit*Bu₃), 6.073/7.210 (jeweils d mit ⁴J_{HH} = 3.8 Hz; SiH/SiH). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 25.21/25.94/26.79 (3CMe₃/3CMe₃/6CMe₃), 33.53/33.61/33.75 (6CMe₃/3CMe₃/3CMe₃). — ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, *e*TMS): δ = –45.91 (SiH; bei ¹H-Kopplung: d von d mit ¹J_{SiH} = 146.7 Hz und ³J_{SiH} = 6.1 Hz), –26.64 (SiH; bei ¹H-Kopplung: d mit ¹J_{SiH} = 149.6 Hz), 5.51 (2Si), 35.76/39.63/46.58 (2*Sit*Bu₃/*Sit*Bu₃/*Sit*Bu₃). Analyse (C₄₈H₁₁₀I₂Si₈, M_r = 1165.9): Ber. C 49.45, H 9.51; gef. C 49.39, H 9.89. Röntgenstrukturanalyse: vgl. Abb. 2 (Kristalle aus CH₂Cl₂). — **6d**: ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 1.434/1.501/1.509 (s/s/s; *Sit*Bu₃/2*Sit*Bu₃/*Sit*Bu₃). — **6e**: ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 1.386/1.568 (s/s; 2*Sit*Bu₃/2*Sit*Bu₃), 5.356 (s; 2SiH). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = (12CMe₃), 33.54/34.17 (6CMe₃/6CMe₃). — ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, *e*TMS): δ = –62.92 (2SiH), (2Si), 33.68/45.72 (2*Sit*Bu₃/2*Sit*Bu₃). **6f**: ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 1.461/1.476 (s/s; 2*Sit*Bu₃/2*Sit*Bu₃), 6.66 (s; 2SiH). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = ?? (6CMe₃/6CMe₃), 33.58/33.76 (6CMe₃/6CMe₃). — ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, *e*TMS): δ = ? (2SiH), (2Si), 37.02/41.11 (2*Sit*Bu₃/2*Sit*Bu₃).

7.3.5. Entiodierung von $R^*Si_4H_2I_2$ (**6**)

(i) Zugabe von 0.02 mmol NaR* in 2 ml THF zu 0.01 g (0.01 mmol) **6c** (vgl. Section 7.4.4, Fraktion III) in 10 ml THF führt bei Raumtemperatur — laut NMR (s. oben) — zu **5a** (verunreinigt mit wenig **5b**) sowie zu R*I [19]. — (ii) Zugabe von 0.02 mmol NaR* in 0.04 ml THF zu 0.008 g (0.008 mmol) **6e/6f** (vgl. Section 7.4.4, Fraktion IV) in 0.5 ml C₆D₆ führt bei Raumtemperatur — laut NMR (s. oben) — zu **5a** und **5b** (Molverhältnis ca. 1:1) neben R*I [19].

7.4. Enthalo-genierung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$; Reaktionen von $R^*Br_2Si-SiNaBrR^*$, $R^*BrSi-SiBrR^*$ und R^*Si_4

7.4.1. Umsetzung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ mit Na

2.15 g (2.78 mmol) $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ werden in 50 ml siedendem *n*-Heptan 5 h mit ca. 1 g zerkleinertem Na umgesetzt. Man filtriert von Ungelöstem ab und eluiert 5 mal mit je 50 ml Heptan (jeweils aufschlänmen, abzentrifugieren). Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile vom Filtrat und den Eluaten erhält man nach Umkristallisieren des Rückstands aus Benzol 0.655 g (0.720 mmol; 52%) reines Tetrasupersilyl-*tetrahydro*-tetrasilan (**1**). Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [3,4]. (ii) Bezüglich der Bildung von **1** aus $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ und NaR* vgl. Ref. [3,4].

7.4.2. Umsetzung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ mit NaR* (Molverhältnis 1: > 2)

Zu 0.015 g (0.019 mmol) $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ werden bei -196°C 0.095 mmol NaR* in 0.6 ml [*D*₈]-THF getropft. Nach Erwärmen auf -25°C enthält die dunkelgelbe Lösung nach 17 h Reaktionszeit — laut NMR bei -25°C — neben unumgesetztem NaR* ausschließlich das Tetrahedran **1** [3,4]. — Anmerkung: Bezüglich der rascher erfolgenden Bildung von **1** bei höheren Temperaturen (zwecks Präparation des Tetrahedrans) vgl. Ref. [3,4].

7.4.3. Umsetzung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ mit NaR* (Molverhältnis 1:1)

Zu 0.031 g (0.040 mol) $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ (-78°C) werden 0.040 mmol NaR* in 0.6 ml [*D*₈]-THF getropft. Die Lösung enthält — laut NMR — nach Erwärmen auf -25°C neben R*Br [17] praktisch nur $R^*Br_2Si-SiNaBrR^*$ [¹H-NMR (C₄D₈O, -25°C ; iTMS): $\delta = 1.265/1.389$ (s/s; Si*t*Bu₃/Si*t*Bu₃); ²⁹Si{¹H}-NMR (C₄D₈O, -25°C , eTMS): $\delta = 6.17/15.20$ (Si*t*Bu₃/Si*t*Bu₃)]. Nach Erwärmung auf 0°C enthält die Lösung nach einer bzw. drei Wochen mindestens 13 neue, bisher nicht identifizierte Produkte neben 50% bzw. < 5% des ursprünglich gelösten Disilanids $R^*Br_2Si-SiNaBrR^*$. — Anmerkungen: (1) Die Zersetzung des Disilanids in die erwähnten Folgeprodukte ist bei 57°C spätestens nach 1/2 h abgeschlossen. — (2)

Zugabe von NaR* zu dem Produktgemisch führt nicht zum Tetrahedran **1**.

7.4.4. Umsetzung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ mit NaR* und HCl bzw. Me₂SO₄

(i) Nach Zutropfen von 0.130 mmol NaR* in 5 ml THF zu 0.100 g (0.129 mmol) $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ in 25 ml THF (-78°C), dann Zugabe von 0.523 mmol Me₃NHCl oder Aufkondensieren von 0.4 mmol HCl enthält die auf Raumtemperatur erwärmte Lösung neben R*Br [19] das Disilan $R^*Br_2Si-SiBrHR^*$ [2]. — Anmerkung: Die Protolyse von $R^*Br_2Si-SiNaBrR^*$ mit MeOH führt zu $R^*Br_2Si-Si(OMe)HR^*$ [2] als Folge der Reaktion der primär gebildeten Produkte $R^*Br_2Si-SiBrHR^*$ und NaOMe. — (ii) Nach Zutropfen von 0.821 mmol NaR* in 3 ml THF und dann 0.95 ml (10 mmol) Me₂SO₄ zu 0.636 g (0.821 mmol) $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ in 1 ml THF (-78°C) enthält die Reaktionslösung nach Erwärmen auf Raumtemperatur neben R*Br [19] praktisch nur $R^*Br_2Si-SiBrMeR^*$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [2]).

7.4.5. Umsetzung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ mit Na in Anwesenheit von Benzophenon

Zu 0.142 g (0.772 mmol) Ph₂CO und 0.2 g zerkleinertem Na in 50 ml *n*-Heptan (100°C) werden nach 1 h Reaktionszeit 0.300 g (0.387 mmol) $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ in 10 ml *n*-Heptan getropft. Laut NMR nach 10 h Reaktionszeit enthält die Lösung dann *trans*- und wohl zudem *cis*-1,2-Dibrom-4,4-diphenyl-1,2-disupersilyl-3-oxa-1,2-disilacyclobuten (*trans*-, *cis*-**7**) im Molverhältnis 5:1. Nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile und Aufnehmen löslicher Anteile des Rückstands in 10 ml Pentan wird der verbleibende Rest durch präparative HPLC mit 70%MeOH/30%*t*BuOMe getrennt. Retentionszeiten 11 min (*cis*-**7**), 12 min (0.037 g, 0.047 mmol, 8% *trans*-**7**). *Trans*-**7**: Farbloser Feststoff, Schmp. 256–256.5°C. — ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.259/1.393$ (s/s; Si*t*Bu₃/Si*t*Bu₃), 6.91/7.02/7.11/7.25/7.79/8.03 (jeweils m; H von 2Ph). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 24.78/25.24$ (3CMe₃/3CMe₃), 32.14 (6CMe₃), 101.54 (CO), 126.27/126.47/127.27/127.34/127.90/128.07/145.75/147.72 (C von 2Ph). — ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = 18.60/28.43$ (Si*t*Bu₃/Si*t*Bu₃), 36.33/54.19 (SiBr/SiBr). Röntgenstrukturanalyse: vgl. Abb. 2 (Kristalle aus Pentan). — *Cis*-**7** (?): ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 1.020/1.452$ (Si*t*Bu₃/Si*t*Bu₃), mehrere Multipletts im Bereich 7–8 (H von 2Ph). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): $\delta = 24.51/25.23$ (3CMe₃/3CMe₃), 32.30 (6CMe₃), 98.66 (CO), mehrere Signale im Bereich 125–150 (C von 2Ph). — ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): $\delta = 15.25/36.16$ (Si*t*Bu₃/Si*t*Bu₃), 26.09/52.38 (SiBr/SiBr). — Anmerkung: *Trans*-**7** zersetzt sich selbst bei 200°C in 20 h praktisch nicht.

7.4.6. Umsetzung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ mit Na bzw. NaR^* in Anwesenheit von Diphenylacetylen

(i) 0.054 g (0.070 mmol) $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$, 1 g Na und 0.040 g (0.22 mmol) Ph_2C_2 werden in 30 ml *n*-Heptan 4 h auf 100°C erhitzt. Laut NMR haben dann 42% des Disilans zum Tetraedran **1** und zu 1,2-Dibrom-3,4-diphenyl-1,2-disupersilyl-1,2-disilacyclobuten-3 (**8**) (Identifizierung und Röntgenstrukturanalyse in Ref. [4]). im Molverhältnis 2:1 reagiert. Anmerkung: Unter gleichen Reaktionsbedingungen reagiert Anthracen nicht zu **3**. (ii) Zu 1.08 g (1.39 mmol) $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ und 2.22 g (12.5 mmol) Ph_2C_2 in 100 ml THF (–20°C) werden 2.84 mmol NaR^* in 10 ml THF getropft. Die auf Raumtemperatur erwärmte Lösung enthält dann — laut NMR — neben R^*Br [19] das Tetraedran **1** [4] und Disilacyclobuten **8** im Molverhältnis 1:4.

7.4.7. Umsetzung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ mit NaR^* in Anwesenheit von Triethylsilan

Zu 0.065 g (0.084 mmol) $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ und 1.0 ml (6.3 mmol) Et_3SiH in 25 ml THF (–78°C) werden 0.09 mmol NaR^* in 5 ml THF getropft und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Laut NMR enthält diese nach Ersatz von THF durch C_6D_6 neben R^*Br [19] überwiegend 1,1-Dibrom-1,2-disupersilyl-2-triethylsilyldisilan (**9**) und in kleinerer Menge das gemäß (Section 7.5.3) entstehende Verbindungsgemisch. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren von Pentan erfolgt die Trennung des Rückstands durch präparative HPLC mit 70%MeOH/30%*t*BuOMe (**9** erscheint nach 19 min). Farblose Festschmelze: 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.120$ (m; A-Teil eines A_3B_2X -Spinsystems, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz; $3CH_2CH_3$), 1.216 (m; B-Teil eines A_3B_2X -Spinsystems; $^3J_{HH} = 7.3$ Hz und $^4J_{HH} = 0.3$ Hz; $3CH_2CH_3$), 1.299/1.411 (s/s; Si^tBu_3/Si^iBu_3), 4.272 (t; X-Teil eines A_3B_2X -Spinsystems; $^4J_{HH} = 0.3$ Hz; SiH). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 8.13/8.83$ ($3CH_2CH_3/3CH_2CH_3$), 24.30/26.60 ($3CMe_3/3CMe_3$), 32.67 ($6CMe_3$). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -84.48$ (SiH; bei 1H -Kopplung: d mit $^1J_{SiH} = 147.9$ Hz), 18.58/39.10 (Si^tBu_3 am SiH/SiBr₂), 26.10 (SiBr₂; bei 1H -Kopplung: d mit $^2J_{SiH} = 10.5$ Hz),? (SiEt₃).

7.4.8. Umsetzung von $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ mit NaR^* in Anwesenheit von DMB

(i) Zu 0.100 g (0.129 mmol) $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ in 8.5 ml THF (–78°C) werden zunächst langsam 0.13 mmol NaR^* in 2.5 ml THF getropft (Bildung einer gelben Lösung von $R^*Br_2Si-SiNaBrR^*$ in THF), dann 0.3 ml (2.7 mmol) DMB in 2 ml THF. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Lösung — laut NMR — (C_6D_6) 23% **14**, 38% **15** und 39% **16** (Halogen jeweils Br, Molverhältnis ca. 1:1.7:1.7). Die Produkttrennung erfolgte durch HPLC (mobile Phase

85%MeOH/15%*t*BuOMe). Retentionszeiten: 31 min (**16**), 38 min (**14**), 52 min (**15**). *Trans*-1,2-Dibrom-3-methyl-3-(*cis*-2-propenyl)-*trans*-1,2-disupersilyl-1,2-disilacyclobutan (**14**): Farblose Festschmelze. — 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.336/1.404$ (s/s; Si^tBu_3/Si^iBu_3), 1.936/3.064 (d/d; $^2J_{HH} = 15.1/15.1$ Hz; CH/CH von SiCH₂), 1.876/2.077 (s/s; CCH₃/CCH₃), 4.915/5.061 (breit; =CH/=CH von =CH₂). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 22.96$ (CCH₃), 25.08/25.09 ($3CMe_3/3CMe_3$), 26.04/29.45 (CH₃/CH₃), 31.83 (SiCH₂), 32.23/32.26 ($3CMe_3/3CMe_3$), 110.39 (=CH₂), 151.61 (=C<). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 17.27/23.40$ (Si^tBu_3/Si^iBu_3), 13.16 (BrSiCH₂),? (BrSiC). — MS: $m/z = 637/639/641$ ($M^+ - tBu$; 19%), 416/418 ($M^+ - tBu_3SiBr$; 30%). — *Trans*-1,2-dibrom-4,5-dimethyl-*trans*-1,2-disupersilyl-1,2-disila-4-cyclohexen (**15**): Farblose Festschmelze: 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.371$ (s; $2Si^tBu_3$), 1.837 (s; 2 CH₃), 2.448 (breit; 2CH₂). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.02$ (2CH₃), 30.75 ($2SiCH_2$), 25.10/32.32 ($6CMe_3/6CMe_3$), 125.30 (=C<). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -2.73$ ($2Si^tBu_3$), 22.09 ($2Si^iBu_3$). — MS: $m/z = 694/696/698$ (M^+ ; 1%), 637/639/641 ($M^+ - tBu$; 28%), 416/418 ($M^+ - tBu_3SiBr$; 81%). 1,2-Dibrom-5-methyl-4-methylen-1,2-disupersilyl-5-hexen (**16**): Farblose Festschmelze. 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.319/1.337$ (s/s; Si^tBu_3/Si^iBu_3), 1.975 (s; CH₃), 3.009/3.084 (d/d; $^2J_{HH} = 14.1/14.1$ Hz, CH/CH von SiCH₂), 4.894 (s; SiCH), 5.061/5.312/5.365/5.459 (breit; =CH/=CH/=CH/=CH von 2CH₂). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 21.69$ (CH₃), 26.15 (SiCH₂), 25.03/25.09 ($3CMe_3/3CMe_3$), 32.04/32.31 ($3CMe_3/3CMe_3$), 114.17/114.60 (=CH₂=CH₂), 143.95/144.67 (=C</=C<). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -37.13$ (SiHBr), 2.76 (SiBr), 17.51/25.45 (Si^tBu_3/Si^iBu_3). MS: $m/z = 637/639/641$ ($M^+ - tBu$; 42%), 416/418 ($M^+ - tBu_3SiBr$; 71%). (ii) Setzt man $R^*Br_2Si-SiBr_2R^*$ mit NaR^* in Gegenwart von DMB wie unter (i) beschrieben, bei Raumtemperatur um, so bildet sich — laut NMR — (C_6D_6) 23% **14**, 36% **15** und 41% **16** (Halogen jeweils Brom, Molverhältnis ca. 1:1.6:1.8).

7.4.9. Oxidation von R_4Si_4 mit Sauerstoff

Festes Silatetraedran R_4Si_4 (**1**) wird von trockener Luft bei Raumtemperatur praktisch nicht, bei erhöhten Temperatur bis 120°C zunehmend rasch und in Lösung bei Raumtemperatur sehr langsam (in Monaten) in Silatetraedranoxide $R_4Si_4O_n$ (**1(O)_n**; *n* insbesondere 2, 4, 6 laut MS) übergeführt. Die Trennung eines in Lösung erhaltenen Gemischs erfolgte durch präparative HPLC in 50%CH₃CN/50%*t*BuOMe. Retentionszeiten 25 min [hellorange-farbene, nicht identifizierte Festschmelze mit 4 Si^tBu_3 -Gruppen; 33 Flächenprozent], 30 min [**1(O)₂** ≡ **12b**, 55%], 32 min [**1**; 14%]. 1,2,4,6-Tetrasupersilyl-3,5-dioxa-tricyclo[2.2.0^{2,6}]hexasilan **12b**: Farbloser Feststoff. — 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS):

$\delta = 1.313/1.333/1.417$ (s/s/s; $\text{Si}t\text{Bu}_3/\text{Si}t\text{Bu}_3/2\text{Si}t\text{Bu}_3$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 24.08/24.32/24.54$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$), $31.58/31.90/32.22$ ($3\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$). — $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 7.35/25.96/34.32$ ($\text{Si}t\text{Bu}_3/2\text{Si}t\text{Bu}_3/\text{Si}t\text{Bu}_3$). — MS: $m/z = 941$ (M^+ ; 100%), 885 ($\text{M}-t\text{Bu}^+$; 8%), 742 ($\text{M}^+-\text{Si}t\text{Bu}_3$; 14%). — *Anmerkungen*: (1) Nach fünfminütigem Erwärmen von **1** mit dem Heißluftgebläse in Anwesenheit trockener Luft besteht das Produkt laut NMR und MS zu 25% aus **1** und 75% aus **12b**. (2) Nach zweitägigem Erwärmen von orangegebem **1** auf 120°C in Anwesenheit trockener Luft enthält das nunmehr farblose Produkt laut NMR und MS weder **1** noch **12b**, dafür aber $\text{I}(\text{O})_4$, $\text{I}(\text{O})_6$, $\text{I}(\text{O})_7$ und $\text{I}(\text{O})_8$.

7.4.10. Oxidation von R^*Si_4 mit Iod

Vgl. hierzu Ref. [15].

7.4.11. Reduktion von R^*Si_4 mit Natriumnaphthalenid

Zu 0.018 g (0.20 mmol) **1** (vgl. Section 7.5.1) in 15 ml THF (-100°C) werden 0.047 mmol $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ in 5 ml THF getropft und dann anschließend 0.2 ml MeOH zur Reaktionslösung gegeben (Entfärbung der tiefbraunen Suspension). Laut NMR enthält die auf Raumtemperatur erwärmte Lösung nach Ersatz von THF durch C_6D_6 dann praktisch nur das *endo,endo*-Bicyclotetrasilan **5b** (vgl. Section 7.4).

7.5. Enthalogenerierung von $\text{R}^*\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{R}^*$ sowie $\text{R}^*\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiBrClR}^*$

7.5.1. Umsetzung von $\text{R}^*\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{R}^*$ mit NaR^* in Ab- und Anwesenheit von DMB

(i) Zu 0.033 g (0.055 mmol) $\text{R}^*\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{R}^*$ in 10 ml THF (-30°C) werden 0.06 mmol NaR^* in 20 ml THF getropft (Eduktmolverhältnis 1:1). Die Lösung nimmt beim Erwärmen auf Raumtemperatur eine rote Farbe an und enthält dann laut NMR (Ersatz von THF durch C_6D_6) Tetrasupersilyl-tetrahedro-tetrasilan **1** (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [3,4]) neben R^*Cl [19] und unumgesetztem Edukt. Molverhältnis **1** zu Edukt ca. 1:2 — *Anmerkungen*: 1) Die nicht erwärmte Reaktionslösung (-30°C) enthält nach Zugabe von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ nur das Edukt $\text{R}^*\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{R}^*$ neben R^*H [19]. (2) Setzt man in der oben beschriebenen Weise $\text{R}^*\text{BrClSi}-\text{SiClBrR}^*$ mit NaR^* um, so bilden sich R^*Br (aber kein R^*Cl), **1** und eine Vielzahl bisher nicht identifizierter Produkte (vgl. Section 7.5.2). (ii) Setzt man wie unter (i) beschrieben $\text{R}^*\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{R}^*$ mit NaR^* in Anwesenheit von DMB (Molverhältnis 1:1:20) um, so verbleibt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 66°C (Siedepunkt von THF) das Disilan unumgesetzt. In beiden Fällen reagiert somit DMB rascher als $\text{R}^*\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_2\text{R}^*$ mit NaR^* .

7.5.2. Umsetzung von $\text{R}^*\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiBrClR}^*$ mit NaR^* in Anwesenheit von DMB

Zu 0.192 g (0.300 mmol) $\text{R}^*\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiBrClR}^*$ in 20 ml THF (-78°C) werden zunächst langsam 0.30 mmol NaR^* in 6 ml THF getropft (Bildung einer gelben Lösung von $\text{R}^*\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiNaClR}^*$ in THF), dann 0.4 ml (3.5 mmol) DMB in 2 ml THF. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Lösung — laut NMR — (C_6D_6) 25% **14**, 46% **15** und 29% **16** (Halogen jeweils Chlor, Molverhältnis ca. 1:2:1). Die Produkttrennung erfolgte durch HPLC (mobile Phase 85%MeOH/15%*t*BuOMe). Retentionszeiten: 30 min (**16**), 34 min (**14**), 46 min (**15**). *Trans*-1,2-dichlor-3-methyl-3-(*cis*-2-propenyl)-*trans*-1,2-disupersilyl-1,2-disilacyclobutan (**14**): Farblose Festsubstanz. — ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.299/1.325$ (s/s; $\text{Si}t\text{Bu}_3/\text{Si}t\text{Bu}_3$), $1.847/2.847$ (d/d; $^2J_{\text{HH}} = 14.9/14.9$ Hz; CH/CH von SiCH_2), $1.934/1.963$ (s/s; $\text{CCH}_3/\text{CCH}_3$), $4.941/5.083$ (breit; =CH/=CH von =CH₂). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 23.11/28.80$ (CH_3/CH_3), 23.40 ($>\text{C}<$), $24.62/24.64$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), $31.93/32.09$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), 36.60 (SiCH_2), 110.67 (=CH₂), 150.81 (=C<). — $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 16.42/21.92$ ($\text{Si}t\text{Bu}_3/\text{Si}t\text{Bu}_3$), 28.55 (ClSiCH_2), ? (ClSiC). — MS: $m/z = 606/608$ (M^+ ; 1%), $549/551$ (M^+-tBu , 22%), $372/374$ ($\text{M}^+-t\text{Bu}_3\text{SiCl}$, 41%). Röntgenstrukturanalyse: vgl. Abb. 3 (Kristalle aus Diethylether; Diastereomeres mit Propenyl in *cis*-Stellung zu Cl). — *Trans*-1,2-dichlor-4,5-dimethyl-*trans*-1,2-disupersilyl-1,2-disila-4-cyclohexen (**15**): Farblose Festsubstanz: ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.333$ (s; $2\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.830 (s; 2CH_3), 2.35 (m; 2CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 22.93$ (2CH_3), $24.75/32.09$ ($6\text{CMe}_3/6\text{CMe}_3$), 31.85 (2SiCH_2), 124.54 (=C<). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 7.16$ (2SiCl), 21.04 ($2\text{Si}t\text{Bu}_3$). — MS: $m/z = 606/608$ (M^+ ; 3%), $549/551$ (M^+-tBu ; 44%), $372/374$ ($\text{M}^+-t\text{Bu}_3\text{SiCl}$; 91%). 1,2-Dichlor-5-methyl-4-methylen-1,2-disupersilyl-5-hexen (**16**): Farblose Festsubstanz. ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.297/1.324$ (s/s; $\text{Si}t\text{Bu}_3/\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.948 (s; CH_3), $2.847/2.943$ (d/d; $^2J_{\text{HH}} = 14.5/14.5$ Hz, CH/CH von SiCH_2), $5.068/5.264/5.345/5.353$ (breit; =CH/=CH/=CH/=CH von $2 =\text{CH}_2$), 5.495 (s; SiH). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 21.44$ (CH_3), 28.10 (SiCH_2), $24.70/24.76$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), $31.83/32.15$ ($3\text{CMe}_3/3\text{CMe}_3$), $114.47/114.65$ (=CH₂/=CH₂), $143.77/144.34$ (=C</=C<). — $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = -22.33$ (SiHCl), 20.39 (SiCl), $17.80/23.86$ ($\text{Si}t\text{Bu}_3/\text{Si}t\text{Bu}_3$). — MS: $m/z = 606/608$ (M^+ ; 1%), $549/551$ (M^+-tBu ; 30%), $372/374$ ($\text{M}^+-t\text{Bu}_3\text{SiCl}$; 41%).

7.5.3. Umsetzung von $\text{R}^*\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiBrClR}^*$ mit NaR^* in Abwesenheit von DMB

(i) Zu 0.112 g (0.175 mmol) $\text{R}^*\text{Cl}_2\text{Si}-\text{SiBrClR}^*$ in 20 ml THF (-78°C) werden 0.17 mmol NaR^* in 5 ml

THF getropft. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und Ersatz von THF durch C_6D_6 enthält die Reaktionslösung laut NMR **13** (51% der Summe der Si^tBu_3 -Signalflächen), Gemische anderer Verbindungen (16%; enthalten laut HPLC jeweils 4 Si^tBu_3 Gruppen; wohl Isomere von **13**), R^*Br (33%). Die Trennung erfolgte durch HPLC in 50% CH_3CN /50% $tBuOMe$. Retentionszeit: 23 min (0.032 g, 0.030 mmol, 34% **13**). Farbloses Pulver 1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 1.390/1.461$ (s/s; $2Si^tBu_3/2Si^tBu_3$). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 27.75/33.27/33.83$ ($12CMe_3/6CMe_3/6CMe_3$). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $eTMS$): $\delta = 32.40/46.47$ ($2SiCl/2SiCl$), $39.64/51.84$ ($2Si^tBu_3/2Si^tBu_3$). — MS: $m/z = 815/817$ ($M^+ - R^*Cl$; 15%), $757/759$ ($M^+ - R^*Cl - tBu$; 4%); $681/683$ ($M^+ - R^*Cl - C_3H_6 - Cl - C_4H_8$; 75%), $581/853$ ($M^+ - 2R^*Cl$; 70%), $516/518$ ($M^+ - R^*Cl - R^* - C_3H_6 - C_4H_8$; 30%), $482/484$ ($M^+ - 2R^*Cl - C_3H_6 - C_4H_8$; 100%). Röntgenstrukturanalyse: Vgl. Lit. [19] (blaßgelbe Rhomben aus Benzol). (ii) Setzt man $R^*Cl_2Si - SiClBr^*$ mit NaR^* wie unter (i) beschrieben um und versetzt die Reaktionslösung mit CF_3CO_2H bzw. mit NaR^* , so enthält diese nach Erwärmen auf Raumtemperatur $R^*Cl_2Si - SiClHR^*$ bzw. $R^*_4Si_4$ (**1**) (Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben [2, 3, 4]). (iii) Tropft man zu 0.015 g (0.014 mmol) **13** in 10 ml THF (25°C) 0.05 mmol NaR^* in 3 ml THF, so enthält die Reaktionslösung nach 20 h — laut NMR — (C_6D_6) nur **1** und R^*Cl .

7.6. Enthalo-genierung von $R^*I_2Si - SiI_2R^*$

7.6.1. Umsetzung von $R^*I_2Si - SiI_2R^*$ mit NaR^*

(Molverhältnis 1: > 2)

Zu 0.013 g (0.014 mmol) $R^*I_2Si - SiI_2R^*$ in 25 ml THF ($-78^\circ C$) werden 0.08 mmol NaR^* in 10 ml THF getropft. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur enthält die orangegelbe Lösung laut NMR (Ersatz von THF durch C_6D_6) neben R^*I [19] ausschließlich Tetra-supersilyl-tetrahedro-tetrasilan **1** (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [3,4]). Molverhältnis R^*I zu **1** ca. 4:1. — Anmerkungen: (1) Auch in Pentan (gelbe Reaktionslösung) läßt sich **1**, wie beschrieben, synthetisieren. — (2) Beläßt man $R^*I_2Si - SiI_2R^*$ und 2 NaR^* längere Zeit bei $-78^\circ C$ in THF und protolysiert anschließend bei $-78^\circ C$, so enthält die Lösung ebenfalls **1** (vgl. Section 7.7).

7.6.2. Umsetzung von $R^*I_2Si - SiI_2R^*$ mit NaR^*

(Molverhältnis 1: < 2)

Zu 0.033 g (0.034 mmol) $R^*I_2Si - SiI_2R^*$ in 25 ml THF ($-78^\circ C$) werden 0.048 mmol NaR^* in 2 ml THF getropft (Molverhältnis Edukt zu NaR^* 1:1.4). Nach Erwärmung auf Raumtemperatur enthält die orangefarbene Lösung — laut NMR — (Ersatz von THF durch C_6D_6) als supersilylgruppenhaltige Stoffe neben

R^*I [19] im wesentlichen nur das Tetrahedran **1** [3,4] und *cis,trans*-2,3-Diiod-1-diiodsupersilylsilyl-1,2,3-trisupersilylcyclotrisilan **13** (Flächenverhältnis der Summe aller tBu_3Si -Gruppen für **1** und **13** im 1H -NMR ca. 1:1). Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile erfolgte die Trennung des Rückstands durch präparative HPLC in 50% CH_3CN /50% $tBuOMe$: Retentionszeiten (Signalflächenverhältnis) 5–11 min (30%, Verbindungen mit bis zu $2R^*$ -Gruppen), 25–29 min (43%, im Zuge der Trennung gebildete Oxide von **1**), 31 min (25%, **13** und das Monoxid von **1** im Molverhältnis 9:1), 31–32 min (2%, **13** und **1**). Charakterisierung von **13**: Farbloses Pulver. — 1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 1.323/1.414/1.424/1.471$ (s/s/s/s; $Si^tBu_3/Si^tBu_3/Si^tBu_3/Si^tBu_3$). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 23.58/25.42/26.09$ ($3CMe_3/6CMe_3/3CMe_3$), $31.67/31.83/32.70/33.13$ ($3CMe_3/3CMe_3/3CMe_3/3CMe_3$). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $eTMS$): $\delta = 2.49/2.64/27.57/28.15$ ($Si^tBu_3/Si^tBu_3/Si^tBu_3/Si^tBu_3$),? (4 Si; wegen zu kleiner Konzentration nicht bestimmt). — Anmerkung: Fügt man zu einer Lösung von **13** in THF NaR^* in THF, so bildet sich ein Gemisch bisher nicht identifizierter Verbindungen, aber kein Tetrahedran **1**. (ii) Zu 0.085 g (0.088 mmol) $R^*I_2Si - SiI_2R^*$ in 25 ml THF ($-78^\circ C$) werden 0.088 mmol NaR^* in 10 ml THF getropft (Molverhältnis Edukt zu NaR^* 1:1). Nach langsamem Erwärmen (A) bzw. raschem Erwärmen, (B) auf Raumtemperatur enthält die Reaktionslösung — laut NMR — (C_6D_6) neben R^*I [19] als supersilylgruppenhaltige Produkte nur das Edukt $R^*I_2Si - SiI_2R^*$, das Tetrahedran **1** und das Cyclotrisilan **13** im Molverhältnis ca. 5:3:2 (A) bzw. 5:2:9.

7.6.3. Umsetzung von $R^*I_2Si - SiI_2R^*$ bzw. $R^*I_2Si - SiI_3$ mit NaR^* und CF_3CO_2H bzw. $MeOH$

(i) Man tropft zu 0.022 g (0.022 mmol) $R^*I_2Si - SiI_2R^*$ in 10 ml THF ($-110^\circ C$) 0.011 mmol NaR^* in 2 ml THF (Molverhältnis Edukt zu NaR^* 2:1), beläßt die Lösung dann 3 h bei $-78^\circ C$ und fügt schließlich 0.1 ml CF_3CO_2H zu (augenblicklich Entfärbung der orangegelben Lösung). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Lösung — laut NMR — (Ersatz von THF durch C_6D_6) neben R^*I [19] und $R^*I_2Si - SiI_2R^*$ nur $R^*I_2Si - SiHIR^*$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [2]). Molverhältnis letzterer beiden Verbindungen ca. 1:1. Anmerkungen: (1) Zum gleichen Ergebnis gelangt man nach 90 minütigem Belassen der Lösung bei $-40^\circ C$ vor der Protolyse mit CF_3CO_2H . (2) Versetzt man ein Gemisch aus äquimolaren Mengen $R^*I_2Si - SiI_2R^*$ und $R^*I_2Si - SiI_3$ mit einer der Menge von $R^*I_2Si - SiI_3$ äquimolaren Menge NaR^* (THF, $-78^\circ C$), so enthält die Lösung nach Protonierung mit CF_3CO_2H kein Disilan $R^*I_2Si - SiIHR^*$. (ii) Man tropft zu 0.019 g (0.020 mmol) $R^*I_2Si - SiI_2R^*$ in 10 ml THF ($-110^\circ C$) 0.31

Tabelle 1

Ausgewählte Parameter zu den Röntgenstrukturanalysen der in Zeile 1 wiedergegebenen Verbindungen (vgl. Schemata 4–6)

	6c × 1/2CH ₂ Cl ₂	7	14 (Hal = Cl)
Formel	C ₄₈ H ₁₁₀ I ₂ Si ₈	C ₃₇ H ₆₄ Br ₂ O ₂ Si ₄	C ₃₀ H ₆₄ Cl ₂ Si ₄
M _r	1208.34	797.06	608.08
System	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgr.	C2	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a (Å)	23.198(7)	9.248(2)	8.5647(7)
b (Å)	13.451(4)	18.836(3)	16.249(1)
c (Å)	21.768(6)	23.823(8)	26.250(2)
β (°)	110.97(3)	94.83(3)	103.03(1)
V (Å ³)	6343(3)	4135(2)	3559(2)
Z	4	4	4
ρ (g cm ⁻³)	1.265	1.280	1.135
μ (mm ⁻¹)	1.214	2.103	0.31
F(000)		1680	1336
Bereiche (°)	−24 ≤ h ≤ 22 0 ≤ k ≤ 14 0 ≤ l ≤ 22	0 ≤ h ≤ 10 −22 ≤ k ≤ 0 −28 ≤ l ≤ 28	−9 ≤ h ≤ +9 −18 ≤ k ≤ 17 −29 ≤ l ≤ 29
2θ (°)	4.84–44.08	4.32–49.94	3.18–47.88
Reflexe unabh.	4203 4076	7722 7239	20091 5435
(R _{int})	0.0930	0.0315	0.0757
beob. (c)	2863	4988	3720
GOOF	1.048	1.089	0.920
R ₁ (c)	0.0921	0.0494	0.0469
wR ₂	0.2410	0.0925	0.1039
Elektr. dichte	1.711/	0.420/	1.373/
(max/min) (e Å ⁻³)	−0.994	−0.409	−0.420

mmol NaR* in 2 ml THF (Molverhältnis Edukt zu NaR* 1:1.5), beläßt die Lösung dann 3.5 h bei −78°C und fügt schließlich 0.1 ml CF₃CO₂H zu. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Lösung — laut NMR — C₆D₆ neben R*I [19] die Produkte R*I₂Si–SiIHR*, R*Si₄ (**1**) und R*Si₄O (**12a**; Hydrolyseprodukt des wohl als Zwischenprodukt gebildeten Cyclo-tetrasilens **10**) im Molverhältnis 5:2:1 aber kein R*I₂Si–SiI₂R*. Anmerkungen: (1) Alles NaR* reagiert, da die Protolyse nicht zu R*H [19] führt. (2) Man findet unter den Protolyseprodukten zudem das Disilan R*HISi–SiIHR* in deutlicher Menge. Herkunft ist zum Teil auf anwesendes R*HISi–SiI₂R* in eingesetztem Edukt R*I₂Si–SiI₂R* zurückzuführen (Protolyse intermediär gebildeten Disilanids R*HISi–SiNaR*), zum Teil noch unerklärbar. (3) Setzt man wie vorstehend beschrieben R*I₂Si–SiI₂R* mit der 1.5fachen Menge NaR* in THF um, so enthält die Lösung nach 3.5 h Reaktionszeit bei −35°C nach der Methanolyse neben R*I [19] die Produkte R*I₂Si–SiI₂R*, R*I₂Si–SiIHR*, R*HISi–SiIHR* und **1** im Molverhältnis 7:9:2:7.

7.6.4. Umsetzung von R*I₂Si–SiI₂R* mit NaR* in Anwesenheit von Diphenylacetylen oder Triethylsilan

Zu 0.007 g (0.007 mmol) R*I₂Si–SiI₂R* und 0.050 g (0.28 mmol) Ph₂C₂ bzw. 0.15 ml (1 mmol) Et₃SiH in 10 ml THF (−78°C) werden 0.007 mmol NaR* in 1 ml

THF getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Lösung — laut NMR — (Ersatz von THF durch C₆D₆) die in Section 7.7 beschriebenen Produkte; Ph₂C₂ und Et₃SiH greifen nicht in die Reaktion ein.

7.6.5. Umsetzung von R*I₂Si–SiI₂R* mit NaR* in Anwesenheit von DMB

Zu 0.102 g (0.106 mmol) R*I₂Si–SiI₂R* und 0.3 ml (2.7 mmol) DMB in 10 ml THF (RT) werden langsam 0.11 mmol NaR* in 3 ml THF getropft. Die Lösung enthält laut NMR (C₆D₆) 39% **15**, 14% **16**, 31% R*I₂Si–SiI₂R* und 16% **1** (Halogen jeweils Iod, Molverhältnis ca. 2.8:1:2.2:1.1; Identifizierung von **1** [3]). Die Produkttrennung erfolgte durch HPLC (mobile Phase 55% MeOH/45% *t*BuOMe). Retentionszeiten: 7 min (**16**), 9 min R*I₂Si–SiI₂R*, 10 min (**15**), 14 min (**1**). — *Trans*-1,2-diod-4,5-dimethyl-*trans*-1,2-disupersilyl-1,2-disila-4-cyclohexen (**15**): Farblose Festsubstanz: ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.411 (s; 2Si*t*Bu₃), 1.825 (s; 2CH₃), 2.60 (m; 2CH₂). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.04 (2CH₃), 28.84 (2SiCH₂), 25.64/32.83 (6CMe₃/6CMe₃), 126.80 (=C <). — ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = −30.48 (2SiI), 22.77 (2Si*t*Bu₃). — MS: *m/z* = 790 (M⁺; 1%), 733 (M⁺−*t*Bu; 27%), 464 (M⁺−*t*Bu₃SiI, 100%). 1,2-Diod-5-methyl-4-methylen-1,2-disupersilyl-5-hexen (**16**): Farblose Festsubstanz: ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.349/1.353 (s/s; Si*t*Bu₃/Si*t*Bu₃), 1.971 (s; CH₃), 3.047/3.306 (d/d; ²J_{HH} = 14.4/14.4 Hz, CH/CH von SiCH₂), 4.315 (s; SiH), 5.034/5.324/5.382/5.627 (breit; =CH/=CH/=CH/=CH von 2 =CH₂). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 22.15 (CH₃), 22.96 (SiCH₂), 25.38/25.70 (3CMe₃/3CMe₃), 32.40/32.61 (3CMe₃/3CMe₃), 113.91/115.01 (=CH₂=CH₂), 145.35/145.37 (=C < / =C <). — ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = −21.56 (SiH), n.b. (SiI), 16.31/26.70 (Si*t*Bu₃/Si*t*Bu₃). — MS: *m/z* = 733 (M⁺−*t*Bu; 23%), 464 (M⁺−*t*BuSiI; 80%). — *Anmerkung*: Die Bildung von **1** ließe sich wohl durch einen sehr großen Überschuß an DMB vollständig unterdrücken.

7.7. Kristallstrukturen der Verbindungen **6c**, **7** und **14** (Hal=Cl)

Für die Strukturbestimmung von **6c** und **7** wurde ein Mach 3 Gerät der Fa. Nonius, für **14** ein Stoe IPDS mit Flächendetektor genutzt. Die Strukturösungen und Verfeinerungen erfolgten im Falle von **6c** und **7** SHELX-86 und SHELXL-93 im Falle von **14** mit SHELXL-97, jeweils direkte Methoden mit voller Matrix gegen *F*². Die Nichtwasserstoffatome sind in anisotroper Beschreibung verfeinert, H-Atome in berechneten Lagen und mit dem riding model in die Verfeinerung einbezogen. Die Strukturen von **6c**, **7** und **14** geben die Abb. 1–3 wieder, kristallographische Details faßt Tabelle 1 zusammen.

8. Supplementary material

Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der Verbindungen wurden als, supplementary publication No. CCDC-140843 (**6c**), CCDC-140136 (**7**), CCDC-146565 (**14**, Hal=Cl) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.camm.ac.uk or www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

Literatur

- [1] 138. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Zugleich 23. Mitteilung über sterisch überladene Verbindungen des Siliciums. 137. (22.) Mitteilung: Ref. [2]. Darüber hinaus 58. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen des Siliciums. 57. Mitteilung: N. Wiberg, T. Passler, S. Wagner, *J. Organomet. Chem.* 598 (2000) 304.
- [2] N. Wiberg, H. Auer, W. Niedermayer, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* 612 (2000) 141.
- [3] N. Wiberg, Ch.M.M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* 105 (1993) 1140. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1034.
- [4] N. Wiberg, Ch.M.M. Finger, H. Auer, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* 521 (1996) 377.
- [5] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, K. Polborn, *Eur. J. Inorg. Chem.* in Vorbereitung; bezüglich vorläufiger Publikationen vgl. Ref. [7,8].
- [6] N. Wiberg, in: B. Marciniec, J. Chojnowski (Hrsg.), *Progress in Organosilicon Chemistry*, Gordon and Breach, Amsterdam 1995, S. 19. N. Wiberg in: N. Auner, J. Weis (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry II*, VCH, Weinheim 1996, S. 367. N. Wiberg, H. Auer, Ch.M.M. Finger, K. Polborn, in: N. Auner, J. Weis (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry II*, VCH, Weinheim 1998, S. 296. N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, H. Nöth, J. Knizek, D. Fenske, G. Baum in: N. Auner, J. Weis (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry IV*, Wiley-VCH, Weinheim 2000, S. 93.
- [7] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* 163 (1997) 217.
- [8] Reviews über Disilene: [a] R. West, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1231; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1201. [b] W.S. Sheldrick, in: S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, vol. 1, Wiley, Chichester 1989, s. 227. [c] H. Sakurai, in: S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, vol. 1, Wiley, Chichester, 1989. [d] G. Raabe, J. Michl in: S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, vol. 1, Wiley, Chichester, 1989, s. 1015. [e] T. Tsumuraya, S.A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* 103 (1991) 916; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 909. [f] M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* 130 (1994) 275. [g] R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* 39 (1996) 231. [h] M. Kaftory, M. Kapon, M. Botoshansky in: Z. Rappoport, Y. Apeloig (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, vol. 2, Wiley, Chichester, 1998, s. 181. [i] Y. Apeloig, M. Nakash, *Organometallics* 17 (1998) 1260, 2307. [k] M. Weidenbruch in: Z. Rappoport, Y. Apeloig (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 3, Wiley, Chichester, 2001.
- [9] N. Wiberg, S. Wagner, S.-K. Vasisht, K. Polborn, *Can. J. Chem.* 78 (2000) 1412.
- [10] N. Wiberg, T. Passler, S. Wagner, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* 598 (2000) 292.
- [11] T. Tsumuraya, S.A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* 103 (1991) 916; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 902; vgl. auch A. Sekiguchi, S. Nagase, in: Z. Rappoport, Y. Apeloig (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Wiley, Chichester 1998, S. 119–152.
- [12] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* 109 (1997) 2612; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 2503.
- [13] N. Wiberg, H. Auer, Veröffentlichung in Vorbereitung; vgl. hierzu Ref. [16].
- [14] N. Wiberg, H. Auer, J. Maruszyk, unveröffentlicht.
- [15] N. Wiberg, H. Auer, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem.* 110 (1998) 3030; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 2868; N. Wiberg, H. Auer, K. Polborn, M. Veith, V. Huch, in: N. Auner, J. Weis (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry IV*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, S. 124.
- [16] N. Wiberg, W. Niedermayer, *Z. Naturforsch.* 55b (2000) 406.
- [17] H. Nöth, M. Suter, unveröffentlicht.
- [18] N. Wiberg, W. Niedermayer, *J. Organomet. Chem.* vorgeschlagen (2001).
- [19] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* 542 (1997) 1.