

Supersilylierte Disilene, Cyclotri-, Cyclotetra- sowie Tetrahydrosilane ¹: Erzeugung, Strukturen, Bildungswege ²

Nils Wiberg ^{a,*}, Christian M.M. Finger ^a, Harald Auer ^a, Kurt Polborn ^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-80333 München, Germany

^b Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstraße 23, D-80333 München, Germany

Eingegangen den 12. Januar 1996

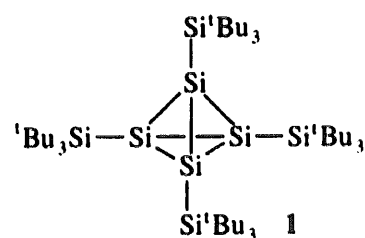
Abstract

In order to obtain mechanistic information about the reaction $2RBr_2Si-SiBr_2R$ (**5**) + $2RNa \rightarrow 2RBr + 2NaBr + R_4Si_4$ (**1**), leading at low temperatures to tetrasupersilyl-*tetrahydro*-tetrasilane ($R = Si^tBu_3 = \text{supersilyl}$) in high yields, **5** and RNa were caused to react in the presence of $PhC\equiv CPh$ which may work as a trap for disilenes $\rangle Si=Si \langle$ oder disilynes $-Si\equiv Si-$. The isolation of a [2 + 2]-cycloadduct (**8**) of *trans*- $RBrSi-SiBrR$ (**7**) and $PhC\equiv CPh$ proves the intermediate existence of the disilene (**7**). A cycloadduct of the disilyne $RSi\equiv SiR$ (**12**) and $PhC\equiv CPh$ is not found. Mechanistic indications of the transformation of **7** into **1** came from studies of the reaction of the disilane $RHBrSi-SiBrHR$ (**3**) with RNa at low temperatures, which leads to the cyclotrisilanes *cis,trans*-($SiHR$)₃ (**13**; 59 mol.%) and [$-SiHR-SiHR-SiR'R-$] (**14**, 5 mol.%; $R' = SiH_2R$) as well as to the cyclo-tetrasilanes *cis,cis,trans-*, *cis,trans,cis-* and *trans,trans,trans-*($SiHR$)₄ (**16**, **17** and **18**; 8, 25 and 3 mol.%). The strikingly high yields of **13** and **17** speak against an important participation of concerted dimerization of the disilene $RHSi=SiHR$ (**20**), which is obviously formed from **3** by way of $RHNaSi-SiBrHR$ (**19**) as a reaction intermediate. More plausible is an addition of **20** and **20** leading to [$SiHR-SiHR-SiHR-SiHR$]^{••} (**23**). The tetrasilane **23** may then transform into **14–18** or into **13** and the silylene $RHSi$ which dimerizes. The X-ray structures of **1**, **8**, **17** and **18** are discussed.

Keywords: Synthesis; Reactions; Silicon; Supersilyl; Disilanes; Disilenes; Tetrasilatetrahedrane; Cyclotrisilanes; Cyclo-tetrasilanes; 1,2-Disilylclobutenes; Crystal structures

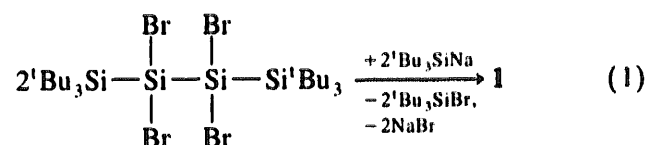
1. Einleitung

Kürzlich erhielten wir mit Tetrasupersilyl-*tetrahydro*-tetrasilan **1** erstmals eine Molekül-Verbindung mit einem Cluster aus vier an den Ecken eines Tetraeders lokalisierten Siliciumatomen [2]:



$Si^tBu_3 = \text{Tri-}tert\text{-butylsilyl} = \text{''Supersilyl''}$

Das Tetrahydrosilan **1** entsteht in über 50%iger Ausbeute gemäß Gleichung (1) durch Reaktion von Tetrabrom-1,2-disupersilyldisilan mit Supersilylnatrium in Tetrahydrofuran (THF):



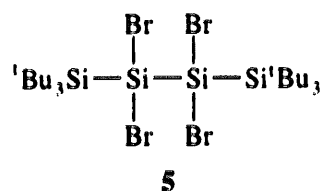
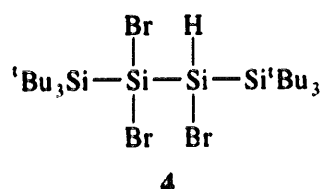
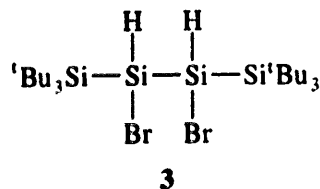
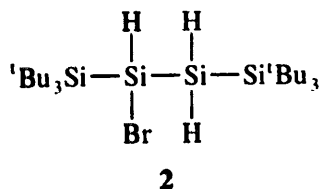
Der vergleichsweise glatte Verlauf der Umsetzung (**1**) warf u.a. folgende Frage auf: Wird **1** unter Entbromierung durch tBu_3SiNa auf dem Wege über das Disilen $^tBu_3Si-SiBr=SiBr-Si^tBu_3$ und das Disilin $^tBu_3Si-Si\equiv Si-Si^tBu_3$ in **1** überführt? Zur Beantwortung dieser Frage wurde Tetrabrom-1,2-disupersilyldisilan in Anwesenheit von Diphenylacetylen, einem Disilen- und wohl auch Disilin-Fänger [3], mit tBu_3SiNa reduziert. Um zudem andere mögliche Intermediate der Entbromierung von **5** aufzuspüren, studierten wir auch die Umsetzungen der – weniger weit reduzierbaren – teilbromierten Disupersilyldisilane **2–4**, die zunächst

* Corresponding author. Structures: K. Polborn.

¹ Dedicated to Professor Robert Corriu in recognition of his outstanding contributions to organosilicon chemistry.

² See Ref. [1].

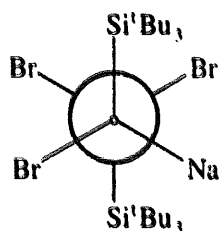
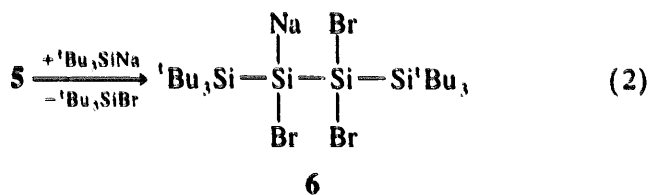
neben dem bereits erwähnten vollbromierten Derivat **5** durch vorsichtige Bromierung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ in Methylchlorid synthetisiert wurden [4].



2. Zur Reaktion von $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Si}_2\text{Br}_4$ (**5**) mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF

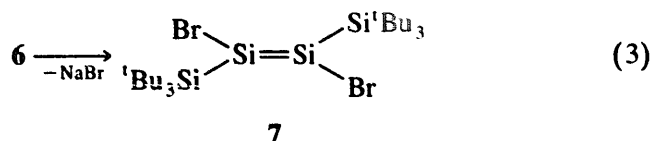
2.1. Über ein Zwischenprodukt der Bildung von **1**

Der erste Schritt der Bildung von **1** durch Einwirkung der doppelt-stöchiometrischen Menge ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ auf **5** in THF besteht nach unseren bisherigen Erkenntnissen [4] in einem Br/Na-Austausch gemäß Gleichung (2):

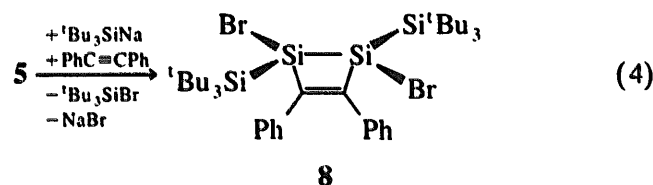


Newman-Projektion von **6**

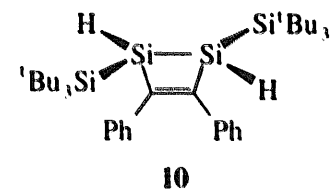
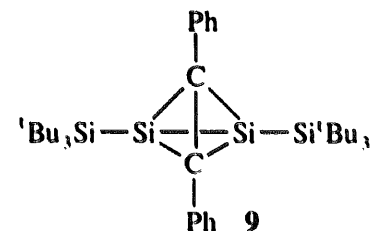
Die hierbei entstehende Silylnatrium-Verbindung **6**, der wohl aus sterischen Gründen eine Konformation mit *trans*-ständigen Supersilylgruppen zukommt (vgl. Newman-Projektion), muß dann unter NaBr-Eliminierung gemäß Gleichung (3) in *trans*-1,2-Dibrom-disupersilyldisilen (**7**) übergehen:



Um nachzuweisen, daß **7** eine Zwischenstufe der Bildung des Tetrahedrosilans **1** darstellt [5], wurde das Tetrabromdisilan **3** in THF mit zwei Äquivalenten ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in Anwesenheit von Diphenylacetylen als potentiellm Fänger für **7** enthalogeniert. Tatsächlich entsteht **1** unter diesen Bedingungen nur als Nebenprodukt in 4%iger Ausbeute; in größerer Menge bildet sich demgegenüber gemäß der Summengleichung (4) das 1,2-Disilacyclobuten-Derivat **8**, das sich als [2 + 2]-Cycloaddukt des Disilens **7** mit Diphenylacetylen interpretieren läßt:

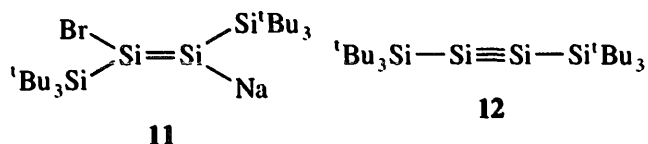


Laut Röntgenstrukturanalyse von **8** (s. unten) stehen die Brom- und die Supersilylsubstituenten des viergliedrigen ungesättigten Rings jeweils in *trans*-Stellung zueinander, was die angenommene *trans*-Konfiguration des Disilens **7** bestätigt. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß die Entbromierung von **8** mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ bisher noch nicht zum Tetraedran **9**, sondern nur zum 1,2-Disilacyclobuten **10** geführt werden konnte.



Während somit der erste Reaktionsabschnitt der Bildung von **1** aus **5** und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ mechanistisch geklärt werden konnte, ist der zweite Reaktionsabschnitt bisher noch unverstanden. Es könnte etwa die Einwirkung von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ auf das Disilen **7** unter erneutem Br/Na-

Austausch zur Silylnatrium-Verbindung **11** führen, welche möglicherweise unter NaBr-Eliminierung in das – seinerseits zu **1** dimerisierende – Disilin **12** überginge. Allerdings konnte bisher kein Reaktand aufgefunden werden, der durch "Abfangen" von **12** (etwa Bildung von **9** in Anwesenheit von Diphenylacetylen) die intermediäre Existenz des Disilins indirekt sichtbar gemacht hätte.



Die Bildung von **1** aus **7** könnte andererseits auch durch eine Dimerisierung von **7** zu einem Cyclotetrasilan oder durch eine Insertion von **7** in die SiNa-Bindung von zwischenzeitlich erzeugtem **6** oder **11** eingeleitet werden. Für solche Möglichkeiten spricht nicht nur der Befund, daß die Reaktion des Tetrabromdisilans **5** mit einer äquimolaren Menge $\text{Si}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF zu einer Vielzahl von – bisher nicht charakterisierten – Produkten führt, unter denen sich **1** nicht findet, sondern auch das Ergebnis der weiter unten näher besprochenen Reaktion des Dibromdisilans **3** mit $\text{Si}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF.

2.2. Zur Struktur von **1** und **8**

Die Art der Verknüpfung der vier $\text{Si}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Einheiten in **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse zunächst an orangefarbenen Mischkristallen der Zusammensetzung $2(\text{Si}^t\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Si}_4 \times (\text{Si}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2 \times \text{C}_6\text{D}_6$ ermittelt [2]. In der aufgefundenen komplexen kubischen Elementarzelle liegen zwei Paare unterschiedlicher Moleküle **1** vor; auch weist **1** in diesen Kristallen keine ideale Tetraedersymmetrie auf. Glücklicherweise konnten inzwischen von **1** auch orangefarbene, beim Erhitzen tiefrot werdende und bis 350°C nicht schmelzende Kristalle ohne Superdisilan $(\text{Si}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2$ isoliert werden, deren erheblich einfachere monokline Elementarzelle nur noch ein Molekül **1** sowie 1.5 Moleküle C_6D_6 enthält. Die in letzterem Falle ideal-tetraedrische Struktur von **1** (SiSiSi-Winkel 60.0°C) ist in Abb. 1 zusammen mit den wichtigsten Bindungsabständen und -winkeln wiedergegeben.

Die gefundenen SiSi-Abstände der Siliciumatome des Tetraeders sind mit durchschnittlich 2.35 \AA etwas länger, als sie für das unsubstituierte *tetrahedro*-Tetrasilan berechnet worden sind [8], entsprechen aber etwa der Länge normaler SiSi-Einfachbindungen. Die Sperrigkeit der Supersilylgruppen macht sich nur in einer geringfügigen Verlängerung der externen SiSi-Bindungen über den Normalabstand von 2.34 \AA um 0.03 \AA bemerkbar.

Der röntgenstrukturanalytisch aufgeklärte Bau der in Form farbloser, luftstabiler Kristalle erhältlichen Verbindung **8** ist, zusammen mit wichtigen Bindungsab-

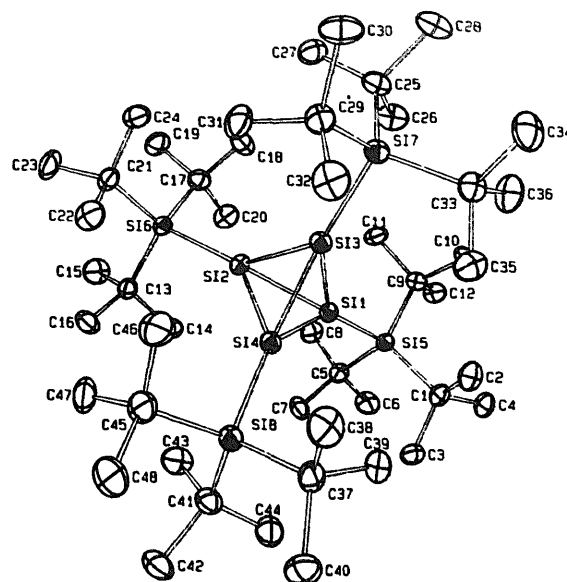


Abb. 1. Struktur des Moleküls **1** im Kristall $1 \times 1.5 \text{ C}_6\text{D}_6$ und verwendete Atomnumerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 30%; ohne H-Atome). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Molekül **1**: Si1–Si2 2.3472(13), Si1–Si3 2.3470(13), Si1–Si4 2.3638(13), Si1–Si5 2.3688(13), Si2–Si4 2.350(2), Si2–Si3 2.3482(13), Si2–Si6 2.3684(14), Si3–Si4 2.3502(13), Si3–Si7 2.3707(13), Si4–Si8 2.3677(14), Si–C 1.94 (Mittelwert). – Si2–Si1–Si3 60.03(4), Si2–Si1–Si4 59.84(4), Si3–Si1–Si4 59.85(4), Si2–Si1–Si5 144.16(5), Si3–Si1–Si5 144.32(5), Si4–Si1–Si5 145.87(5), Si1–Si2–Si4 60.43(4), Si1–Si2–Si3 59.98(4), Si4–Si2–Si3 60.03(4), Si1–Si2–Si6 144.31(5), Si4–Si2–Si6 144.57(5), Si3–Si2–Si6 145.05(5), Si1–Si3–Si2 59.99(4), Si1–Si3–Si4 60.43(4), Si2–Si3–Si4 60.02(4), Si1–Si3–Si7 145.20(5), Si2–Si3–Si7 144.41(5), Si4–Si3–Si7 144.33(5), Si2–Si4–Si3 59.95(4), Si2–Si4–Si1 59.73(4), Si3–Si4–Si1 59.72(4), Si2–Si4–Si8 144.32(5), Si3–Si4–Si8 144.41(5), Si1–Si4–Si8 145.84(5), C–Si–C 112.5 (Mittelwert).

ständen und -winkeln, in Abb. 2 wiedergegeben [5] (vgl. hierzu auch Lit. [3]).

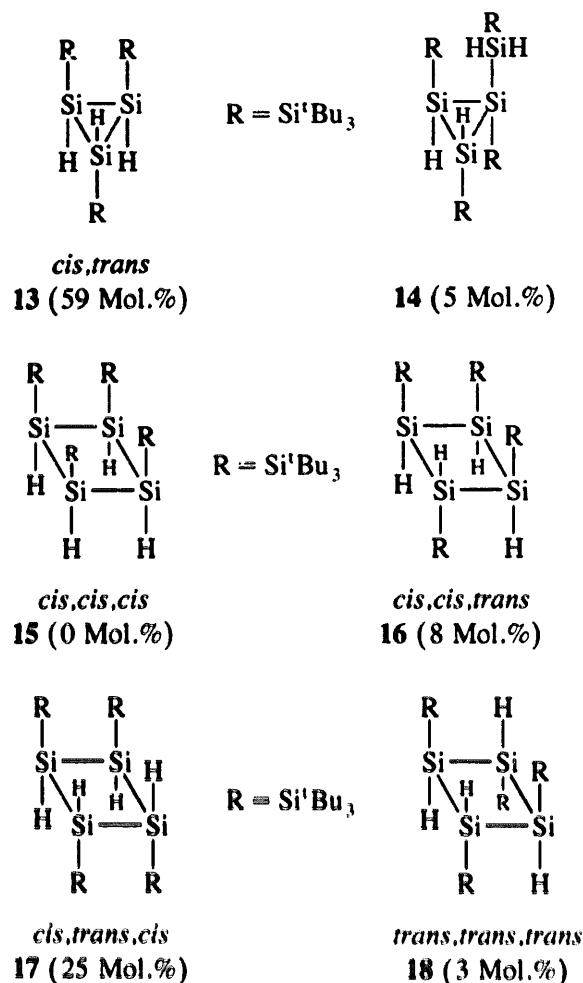
Ersichtlicherweise stehen die beiden Brom- sowie die Supersilylsubstituenten jeweils auf unterschiedlichen Seiten. Die C-Atome der beiden Phenylgruppen liegen andererseits in der Ebene des planaren zentralen Si_2C_2 -Rings. Die CC-Bindung des Disilacyclobutens ist mit 1.371 \AA wesentlich gegenüber einer CC-Einfachbindung verkürzt, die SiSi-Bindung wohl auf Grund der Sperrigkeit der Supersilylsubstituenten mit 2.399 \AA etwas länger als SiSi-Bindungen in anderen Si-haltigen viergliedrigeren Ringen (s. weiter unten).

3. Zur Reaktion von $(\text{Si}^t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Si}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ (**3**) mit $\text{Si}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF

3.1. Über die Produkte der Umsetzung von **3** mit $\text{Si}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$

Die Enthaloxygenierung des Dibromdisilans **3** mit einem Äquivalent $\text{Si}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF [9] führt zu den farblosen, kristallinen Cyclotrisilanen **13** und **14** sowie den eben-

falls farblosen, kristallinen Cyclotetrasilanen **16**, **17** und **18**. Das ebenfalls noch denkbare Cyclotetrasilan-Konfigurationsisomere **15** entsteht nicht.

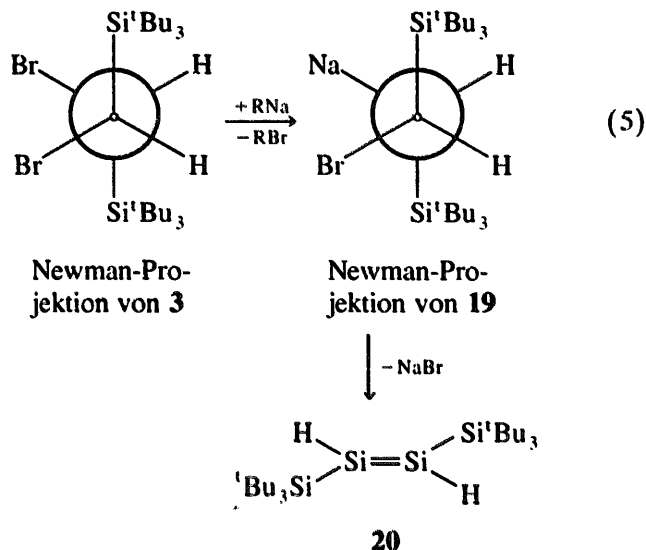


Die Konfigurationen der durch HPLC getrennten Reaktionsprodukte **13**, **14**, **16**, **17**, **18** wurden NMR-spektroskopisch (vgl. Exp. Teil) sowie in zwei Fällen (**16**, **17**) zusätzlich röntgenstrukturanalytisch (s. unten) geklärt. Die Verbindungen **13**, **16**, **17**, **18** stellen die ersten Beispiele für Cyclotri- und -tetrasilane dar, in welchen jedes Si-Atom im Ring ein H-Atom und eine Silylgruppe trägt; sie stehen hinsichtlich ihres Substitutionsgrades zwischen den bisher unbekanntem Cyclotrisilan- und Cyclotetrasilan-Muttersubstanzen $(\text{SiH}_2)_3$ und $(\text{SiH}_2)_4$ und den schon länger bekannten vollsubstituierten Cyclosilanen $(\text{SiRR}')_3$ und $(\text{SiRR}')_4$ [10].

Sowohl die Cyclotri- als auch die Cyclotetrasilane sind – wohl als Folge der sterischen Abschirmung der zentralen Siliciumcluster durch die sperrigen Supersilylgruppen – gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit inert. Sterisch weniger abgeschirmte Cyclosilane wie $(\text{SiR}_2)_3$ ($\text{R} = \text{CHEt}_2$) oder $(\text{SiMe}_2)_4$ zeigen demgegenüber Oxidationsempfindlichkeit. Die Cyclosilane **13**, **14**, **16** und **17** zersetzen sich beim Erhitzen sowohl in Lösung bei

120°C als auch im festen Zustande oberhalb 150°C [4], während das Konfigurationsisomere **18** mindestens bis 260°C thermostabil ist.

Die Bildung von Cyclotetrasilanen als Folge der Umsetzung von **3** mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ kann als Hinweis auf die intermediäre Existenz eines gemäß Gleichung (5) gebildeten Disilens **20** gedeutet werden. Da das eingesetzte Dibromdisilan **3** laut Röntgenstrukturanalyse [4] die nachfolgende, durch Newman-Projektion wiedergegebene Konfiguration hat, muß der Zwischenstufe der Disilenbildung die Konfiguration **19** und dem Disilen folglich *trans*-Konfiguration zukommen ($\text{R} = \text{Si}^t\text{Bu}_3$):



Für den postulierten Reaktionsablauf (5) spricht die Bildung von **7** aus Tetrabromdisilan **5** und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ (s.

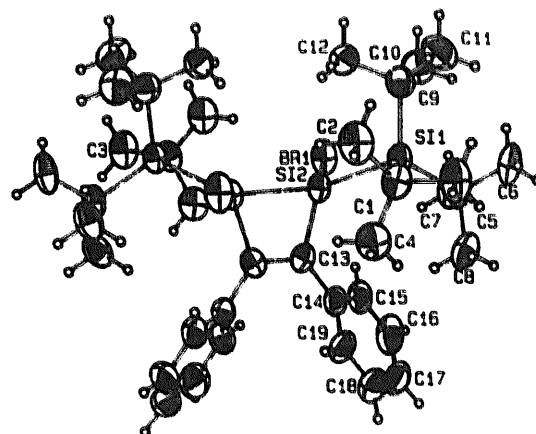


Abb. 2. Struktur des Moleküls **8** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 30%). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Molekül **8**: Br1–Si2 2.2829(11), Si1–Si2 2.4370(14), Si2–C13 1.884(4), Si2–Si2' 2.393(2), C13–C13' 1.371(4); Si–C 1.94 (Mittelwert). – C5–Si1–Si2 110.34(13), C9–Si1–Si2 105.49(12), C1–Si1–Si2 105.44(12), C13–Si2–Br1 105.94(11), C13–Si2–Si2' 74.17(11), Br1–Si2–Si2' 110.75(6), C13–Si2–Si1 121.80(11), Br1–Si2–Si1 105.32(5), Si2'–Si2–Si1 134.03(6), C(2)–C(1)–Si(1) 111.7(3), Si–C–Si 111.8 (Mittelwert).

oben), die quantitative Bildung der Silylnatrium-Verbindung ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-SiHNa-SiH}_2\text{-Si}^t\text{Bu}_3$ aus dem Monobromdisilan **2** und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ [4] sowie die durch Umsetzung des Dibromdisilans **3**, zuerst mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$, dann mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ bei tiefen Temperaturen (-100°C) erschlossene intermediäre Bildung von **19** [4]. Auch ließ sich das Disilan **20** durch Abfangen mit Diphenylacetylen bei 65°C indirekt sichtbar machen [4]. Die Unwirksamkeit von Ph_2C_2 bei $< 0^\circ\text{C}$ deutet auf den raschen Ablauf anderer "Abfangreaktionen" des reaktiven Intermediats **20** bei niedrigen Temperaturen. Für letztere Annahme spricht auch die Bildung des Cyclotrisilans **13** in vergleichsweise hoher Ausbeute bei 0°C (**14** stellt ein Konstitutionsisomeres der Konfigurationsisomeren **15–18** dar).

Die Dimerisierung von **20** könnte auf SUPRAFACIALEM Wege über **21** unter Bildung von **18** oder auf ANTARAFACIALEM Wege über **22** unter Bildung von **16** erfolgen:

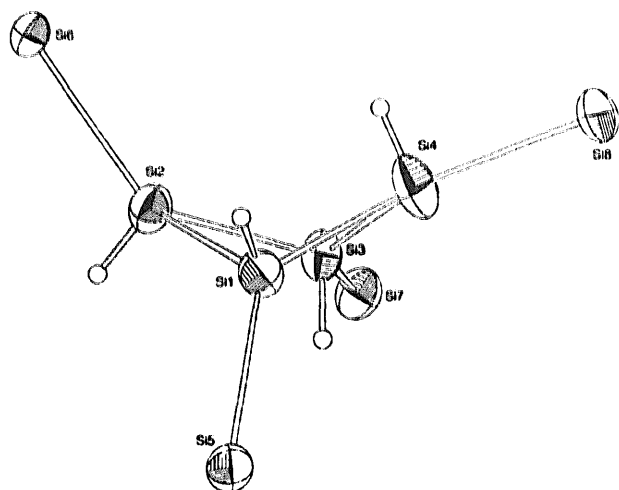
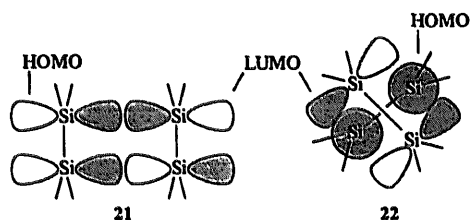
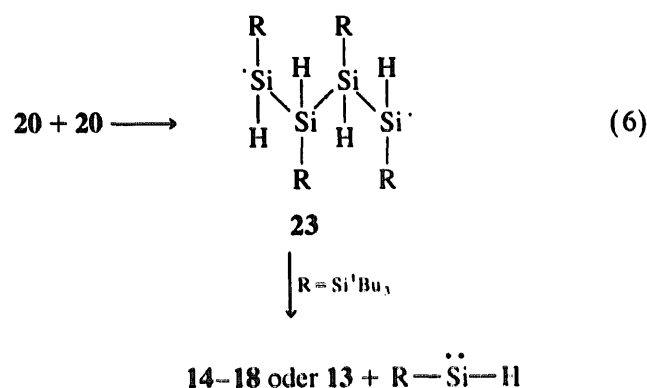


Abb. 3. Struktur des Moleküls **17** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 30%; ohne *tert*-Butylgruppen). Lediglich die Si-Lagen können mit hinreichender Genauigkeit angegeben werden. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Molekül **17**: Si1–Si4 2.348(4), Si1–Si2 2.417(3), Si1–Si5 2.427(3), Si2–Si3 2.379(3), Si2–Si6 2.428(3), Si3–Si4 2.383(4), Si3–Si7 2.401(3), Si4–Si8 2.402(3), Si–C 1.93 (Mittelwert). – Si4–Si1–Si2 84.01(11), Si4–Si1–Si5 133.5(2), Si2–Si1–Si5 120.34(13), Si3–Si2–Si1 83.47(11), Si3–Si2–Si6 133.47(13), Si1–Si2–Si6 121.37(13), Si2–Si3–Si4 84.09(12), Si2–Si3–Si7 132.18(13), Si4–Si3–Si7 141.07(13), Si1–Si4–Si3 84.88(11), Si1–Si4–Si8 132.5(2), Si3–Si4–Si8 140.6(2); C–Si–C 111.1 (Mittelwert).

Erstere Reaktion darf nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie [11] nicht im Zuge eines Synchronprozesses, sondern nur als energieaufwendiger Stufenprozess verlaufen. Der Ablauf letzterer zu **16** führender Reaktion ist andererseits nach den Orbitalsymmetrieregeln zwar erlaubt, aber aus sterischen Gründen sehr energieaufwendig und deshalb unwahrscheinlich. Tatsächlich entstehen ja die Cyclotetrasilane **16** und auch **18** nur untergeordnet neben dem Cyclotetrasilan **17**.

Nun wurde in anderem Zusammenhang bereits näher ausgeführt [7], daß ungesättigte Siliciumverbindungen leicht in polare Einfachbindungen wie etwa die SiNa-Bindung der Substanz **19** inserieren. Es entstünde im vorliegendem Falle das Tetrasilan $\text{RSiHNa-RSiH-RSiH-RSiHBr}$, das zu **13–18** weiterreagieren könnte. Wahr Scheinlicher ist eine Radikalstufendimerisierung von **20** zu **14–18**, wobei das zunächst gemäß Gleichung (6) gebildete Diradikal **23** zudem unter Eliminierung des – seinerseits dimerisierenden – silylens RSiH in **13** überginge.



3.2. Strukturen von **17** und **18** im Kristall

Der Bau der Cyclotetrasilane **17** und **18** wurde röntgenographisch aufgeklärt (Abb. 3 und 4). Allerdings ließen sich beide Strukturen nicht ausreichend verfeinern, da offensichtlich keine völlig isomerenreinen Kristalle von **17** und **18** aus C_6D_6 gezüchtet werden konnten (durch HPLC ließen sich **16**, **17**, **18** nicht vollständig voneinander trennen). Demgemäß sollten die Kristallstrukturanalysen nur als Beweise für die Konstitution der Verbindungen gewertet werden.

Zentrales Strukturelement beider Cyclotetrasilane ist ein nicht-ebener (gefalteter) viergliederiger Si_4 -Ring. Der wie folgt definierte Diederwinkel beträgt 51.3° für **17** und 16.0° für **18** und ist damit in ersterem Falle größer und in letzterem Falle kleiner als der für die Muttersubstanz $(\text{SiH}_2)_4$ berechnete Winkel von rund 27° [12] (laut ab-initio Kalkulation ist planares $(\text{SiH}_2)_4$ um 2.2 kJ mol^{-1} energiereicher als gefaltetes).

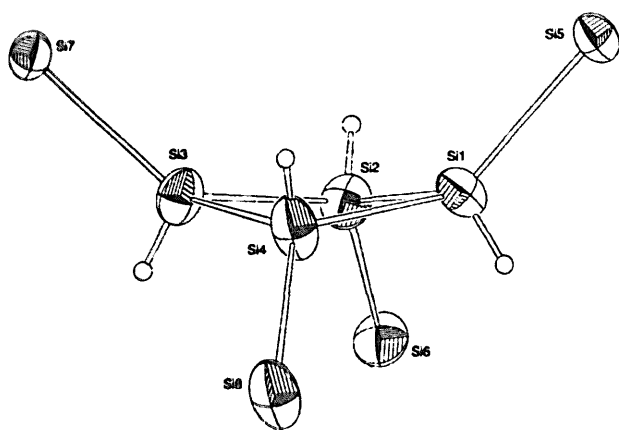


Abb. 4. Struktur des Moleküls **18** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 30%; ohne *tert*-Butylgruppen). Die Elementarzelle enthält ein vollständiges Molekül **18** (wiedergegeben) und zwei davon unabhängige halbe Moleküle **18** (nicht wiedergegeben). Lediglich die Si-Lagen können mit hinreichender Genauigkeit angegeben werden. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im wiedergegebenen Molekül **18**: Si1–Si2 2.410(6), Si1–Si4 2.423(6), Si1–Si5 2.436(5), Si2–Si3 2.438(6), Si2–Si6 2.442(5), Si3–Si4 2.402(6), Si3–Si7 2.437(6), Si4–Si8 2.451(5), Si–C 1.96 (Mittelwert). – Si2–Si1–Si4 89.5(2), Si2–Si1–Si5 123.6(2), Si4–Si1–Si5 123.7(2), Si1–Si2–Si3 89.2(2), Si1–Si2–Si6 123.2(2), Si3–Si2–Si6 125.4(2), Si4–Si3–Si2 89.3(2), Si4–Si3–Si7 124.8(2), Si2–Si3–Si7 125.9(2), Si3–Si4–Si1 89.7(2), Si3–Si4–Si8 123.9(2), Si1–Si4–Si8 123.4(3), C–Si–C 111.2 (Mittelwert).



Tatsächlich weisen offensichtlich alle Cyclotetrasilane mit zwei verschiedenen großen Substituenten an *jedem* Ringsiliciumatom gefaltete, ansonsten planare Si₄-Ringe auf [10]. Die hier vorgestellte Verbindung **17** hat dabei den größten Diederwinkel aller bisher untersuchten Cyclotetrasilane. Die vier Supersilylgruppen können sich durch diese extreme Ringfaltung so ausrichten, daß ihr Abstand zueinander maximal und vergleichbar groß wird. Interessanterweise beträgt der Abstand der Siliciumatome zweier Supersilylgruppen im besonders gefalteten Cyclotetrasilan **17** und im auffallend wenig gefalteten Cyclotetrasilan **18** gleichermaßen rund 6.1 Å. Die Ringfaltung wird somit in den vorliegenden Fällen erwartungsgemäß durch den Raumbedarf der Supersilylgruppen bestimmt.

Die SiSi-Bindungslängen im viergliedrigen Si₄-Ring liegen bei fast allen strukturell untersuchten Cyclotetrasilanen im Bereich von 2.37 bis 2.42 Å (vgl. Abb. 3 und 4 für **17** und **18**). Sie sind als Folge der raumerfüllenden Substituenten, welche zur Stabilisierung der Cyclotetrasilane notwendig sind, gegenüber den berechneten Werten für die Stammverbindung (rund

2.37 Å) etwas aufgeweitet. Eine bemerkenswerte Ausnahme stellt die Verbindung Si₄H('Bu)₇, dar [10], bei der die SiSi-Bindungen der Si'Bu₂–Si'Bu₂-Einheiten mit 2.54 Å extrem lang sind (die längste, in 'Bu₃Si–Si'Bu₃ verwirklichte SiSi-Bindung beträgt 2.697 Å [13]). Dementsprechend ließ sich (Si'Bu₂)₄ im Unterschied zu (Si'Bu₂)₃ bisher nicht synthetisieren [10].

4. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Wasser durchgeführt. Die Synthese von ('Bu₃Si)₂Si₂H₄ erfolgte nach Literaturvorschrift [2], bezüglich der Bromierung von ('Bu₃Si)₂Si₂H₄ vgl. [4].

Die NMR-Spektren wurden mit Multikerninstrumenten Jeol FX 90Q, Jeol GSX 270 und Jeol GSX 400 aufgenommen (¹H: 89.55 bzw. 270.17 bzw. 399.78 MHz; ²⁹Si: 17.75 bzw. 53.67 bzw. 79.31 MHz; ¹³C: 22.49 bzw. 67.94 bzw. 100.53 MHz). ²⁹Si-¹H-COSY-NMR-Spektrum: Meßfrequenz (¹H) 270.17 MHz; spektrale Breite 11013.2 Hz; 4096 Punkte in *t*₂; 64 Inkremente in *t*₁; zero-filling auf 8192 in *t*₂; sinebell in *t*₁ und *t*₂. ¹H-¹H-NOESY-NMR-Spektrum: Meßfrequenz 399.78 MHz; spektrale Breite 3501.4 Hz; 4096 Punkte in *t*₂; 256 Inkremente in *t*₁; zero-filling auf 8192 in *t*₁ und *t*₂; sinebell in *t*₁ und *t*₂. – Die Produkttrennungen erfolgten durch HPLC mit einem Gerät 600 der Firma Waters (Säule 21.2 mm × 250 mm; Füllung Zorbax C18; Fluß 21 ml min⁻¹; Detektion: UV bei 223 nm, Refraktometrie). – Die Molmassen sowie Zusammensetzungen der isolierten Verbindungen wurden anhand der Masse und des Isotopenmasters der M⁺- und Bruchstück-Peaks massenspektrometrisch (CH 7 der Firma Varian; MAT 95Q der Firma Finnigan) überprüft. Bei Substanzen mit großen Massen wurde statt einer Messung durch electron impact (EI) eine solche mit fast atom bombardement (FAB) durchgeführt.

4.1. Darstellung von **1** durch Enthalogenierung von **5** mit 'Bu₃SiNa

Man löst 428 mg (0.553 mmol) **5** in 50 ml THF, kühlt die Lösung auf –20°C und tropft hierzu innerhalb von 10 Min. 1.12 mmol 'Bu₃SiNa in THF. Laut ²⁹Si-NMR einer von THF befreiten Probe in C₆D₆ Bildung von **1** und 'Bu₃SiBr [14]. Nach Abdampfung aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan im Vakuum und Lösen des Rückstands in 8–10 ml heißem 'BuOMe kristallisieren bei Raumtemperatur 144 mg (0.158 mmol, 57%) **1** aus.

4.1.1. Tetrakis(tri-*tert*-butylsilyl)tetrahydro-tetrasilan (**1**)

Thermochrome, bei Raumtemperatur orangefarbene Kristalle, Zers. ab 342°C. – UV-vis (Isooctan): λ [nm]

(ϵ) = 210 (75870), 235 (70891), 310 (19867), 451 (3583). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): δ = 1.354 (s; 4 $^1\text{Bu}_3\text{Si}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): δ = 32.16 (12 Me_3C); 24.68 (12 Me_3C). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (INEPT, C_6D_6 , $e\text{TMS}$): δ = 53.07 (4 $^1\text{Bu}_3\text{Si}$); –244.7 (Si_4). – Gef.: C, 63.53; H, 12.28. $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{Si}_8$ (908.7) ber.: C, 63.33; H, 11.97%. MS (FAB): m/z 909 (100%; M^+); 710 (57%; $\text{M}^+ - ^1\text{Bu}_3\text{Si}$); 682 (72%; $(^1\text{Bu}_3\text{Si-Si})_3^+$).

4.2. Darstellung von **8** durch Enthologenierung von **5** mit $^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in Anwesenheit von Diphenylacetylen

Zu 1.08 g (1.39 mmol) **5** und 2.22 g (12.5 mmol) Diphenylacetylen in 100 ml THF tropft man bei -20°C innerhalb von 60 Min. 2.84 mmol $^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF. Laut $^{29}\text{Si-NMR}$ einer von THF befreiten Probe in C_6D_6 Bildung von $^1\text{Bu}_3\text{SiH}$, $^1\text{Bu}_3\text{SiOH}$, und $^1\text{Bu}_3\text{SiBr}$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben [14]), darüber hinaus von **8** und **1**. Nach Abkondensation aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan im Vakuum und Lösen des Rückstandes in einem heißen Gemisch aus 8 ml $^1\text{BuOMe}$ und 2 ml MeOH kristallisieren bei Raumtemperatur 163 mg (0.206 mmol, 15%) **8** aus.

4.2.1. 1,2-Dibrom-3,4-diphenyl-1,2-bis(tri-tert-butylsilyl)-1,2-disilacyclobuten-3 (**8**)

Farblose Kristalle, Zers. ab 124°C . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): δ = 1.286 (s; 2 $^1\text{Bu}_3\text{Si}$); 6.92–6.99/7.37–7.39/7.50–7.52 (m/m/m; 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , $i\text{TMS}$): δ = 166.1 (C=C); 140.9/128.0/127.8/126.9 (*i/o/m/p*-C von 2 Ph); 31.75 (6 Me_3C); 24.33 (6 Me_3C). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (INEPT, $e\text{TMS}$, CDCl_3): δ = 20.75 (2 $^1\text{Bu}_3\text{Si}$); 5.62 (2 SiBr). – $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{Si}_4\text{Br}_2$ (793.1). – MS (FAB): m/z 735 (100%; $\text{M}^+ - ^1\text{Bu}$); 713 (23%; $\text{M}^+ - \text{Br}$); 515 (76%).

4.3. Synthese von **10** durch Enthologenierung von **8** mit $^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$

Zu 47 mg (0.059 mmol) **8** in 10 ml siedendem THF tropft man innerhalb von 10 Min. 0.204 mmol $^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 5 ml THF und rührt anschließend 60 Min. in der Siedehitze und weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur (das ursprünglich braune Gemisch ist dann nur noch blaßgelb gefärbt). Laut $^{29}\text{Si-NMR}$ einer von THF befreiten Probe in C_6D_6 Bildung von $^1\text{Bu}_3\text{SiH}$ (14 Flächen-%), $^1\text{Bu}_3\text{SiBr}$ (25%), $^1\text{Bu}_3\text{Si-Si}^1\text{Bu}_3$ (34%) (Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben [14]), darüber hinaus **10** (11%) sowie Reste von **8** (16%). Nach Abkondensation aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan im Vakuum erfolgt die Vorreinigung des Rückstandes durch Vakuumsublimation. Die Fraktion bis 40°C im Ölpum-

pumpenvakuum enthält $^1\text{Bu}_3\text{SiH}$ und $^1\text{Bu}_3\text{SiBr}$, die Fraktion bis 90°C im Quecksilberdiffusionspumpenvakuum $^1\text{Bu}_3\text{Si-Si}^1\text{Bu}_3$ und **10**. Der verbleibende Sublimationsrückstand besteht im Wesentlichen aus **8**. Die weitere Reinigung von **10** erfolgte durch präparative HPLC mit $\text{MeOH}/^1\text{BuOMe} = 85/15$ als mobiler Phase: Retentionszeiten 39 Min ($^1\text{Bu}_3\text{Si-Si}^1\text{Bu}_3$, 76%), 49 Min (**10**, 24%).

4.3.1. 3,4-Diphenyl-1,2-bis(tri-tert-butylsilyl)-1,2-disilacyclobuten-3 (**10**)

Farbloser Feststoff, Zers. ab 78°C . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): δ = 1.206 (s; 2 $^1\text{Bu}_3\text{Si}$); 5.099 (s; 2 SiH); 6.89–7.07 (m; 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , $i\text{TMS}$): δ = 162.5 (C=C); 142.3/128.1/127.5/125.7 (*i/o/m/p*-C von 2 Ph); 31.19 (6 Me_3C); 23.62 (6 Me_3C). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (INEPT, $e\text{TMS}$, C_6D_6): δ = 15.66 (2 $^1\text{Bu}_3\text{Si}$); –56.06 (2 SiH). – $\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{Si}_4$ (646.1). – MS (FAB): m/z 646 (30%; M^+); 631 (18%; $\text{M}^+ - \text{Me}$); 575 (100%; $\text{M}^+ - \text{Me} - \text{C}_4\text{H}_8$).

4.4. Enthologenierung von **3** mit $^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$

Man löst 245 mg (0.397 mmol) **3** in 10 ml THF, kühlt die Lösung auf -78°C , tropft innerhalb von 30 Min. 0.80 mmol $^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 10 ml THF zu und erwärmt das Gemisch in 4 Stunden langsam auf Raumtemperatur. Nach Abkondensation aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abziehen von Pentan im Vakuum erfolgt eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des in C_6D_6 gelösten Rückstands. Es liegen $^1\text{Bu}_3\text{SiH}$ (Hydrolyseprodukt von überschüssigem $^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$) [14] und $^1\text{Bu}_3\text{SiBr}$ (31%, bezogen auf die Gesamtfläche aller $^1\text{Bu}_3\text{Si}$ -Signale ohne $^1\text{Bu}_3\text{SiH}$) sowie $(^1\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{Si}_2\text{H}_4$ (1%) [2], **13** (35%), **14** (4%), **16** (6%), **17** (21%), **18** (2%) vor. Nach Abkondensation des Lösungsmittels und Lösen des Rückstands in 3 ml $^1\text{BuOMe}$ erfolgt die Trennung durch HPLC mit $\text{MeOH}/^1\text{BuOMe} = 70/30$ als mobiler Phase: Retentionszeiten u.a. 22 Min (**13**; Ausbeute 32 mg, 0.05 mmol, 32%, bezogen auf eingesetztes **3**), 49 Min (**14**), 52 Min (**17** und **18** [15]), 55 Min (**16**).

4.4.1. *cis,trans*-1,2,3-Tris(tri-tert-butylsilyl)cyclotrisilan (**13**)

Farbloser Feststoff, Zers. ab 157°C . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): δ = 1.322 (s; 3 $^1\text{Bu}_3\text{Si}$); 2.585 (AB_2 ; $^1J_{\text{SiH}} = 9.86$ Hz; SiH); 2.771 (AB_2 ; $^1J_{\text{SiH}} = 9.86$ Hz; 2 SiH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): δ = 31.98 (9 Me_3C); 24.33 (9 Me_3C). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (INEPT, C_6D_6 , $e\text{TMS}$): δ = 29.08/29.08/23.73 (s/s/s; 3 $^1\text{Bu}_3\text{Si}$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (INEPT, C_6D_6 , $e\text{TMS}$): δ = –153.3 (d; $^1J_{\text{SiH}} = 169.0$ Hz; 2 SiH); –161.2 (d; $^1J_{\text{SiH}} = 173.9$ Hz; SiH). – Gef.: C, 62.33; H, 12.56. $\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{Si}_6$ (685.6) ber.: C, 63.07; H, 12.35%. – MS

(EI): $m/z = 684$ (63%; M^+); 485 (100%; $M^+ - ^1\text{Bu}_3\text{Si}$); 427 (59%); 284 (74%); 227 (25%).

4.4.2. *cis,trans*-1,2,3-Tris(tri-*tert*-butylsilyl)-1-[(tri-*tert*-butylsilyl)silyl]cyclotrisilan (14)

Farbloser Feststoff. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$, siehe Anmerkung): $\delta = 1.333/1.360/1.383/1.405$ (s/s/s/s; 4 $^1\text{Bu}_3\text{Si}$); 2.891 (dvd; $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz; $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz; SiH); 3.116 (d; $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz; SiH); 3.670 (d; $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz; HSiH); 4.048 (dvd; $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz; $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz; HSiH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 32.77/32.19/32.08/31.92$ (12 Me_3C); 24.92/24.53/24.21/24.17 (12 Me_3C). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (INEPT, C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 33.89/31.47/30.27/25.59$ (4 $^1\text{Bu}_3\text{Si}$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (INEPT, C_6D_6 , $e\text{TMS}$, siehe Anmerkung): $\delta = -83.32$ (tvt; $^1J_{\text{SiH}} = 162.8$ Hz; $^3J_{\text{SiH}} = 7.2$ Hz; SiH₂); -132.9 (dvd; $^1J_{\text{SiH}} = 166.5$ Hz; $^2J_{\text{SiH}} = 9.7$ Hz; SiH); -146.3 (d; $^1J_{\text{SiH}} = 164.2$ Hz; SiH). – Anmerkung: Ein $^{29}\text{Si-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Experiment einer Probe, die 14 neben 16, 17 und 18 enthielt, erlaubte eine Zuordnung der Protonenverschiebungen zu der jeweiligen Siliciumverschiebung einer Gruppierung $-\text{SiH}_n\text{R}_{2-n}$ von 14. Daraus ergibt sich, daß die beiden Protonen am Ring die Verschiebungen von $\delta(^1\text{H}) = 2.891$ und $\delta(^1\text{H}) = 3.116$ aufweisen und an die Siliciumatome mit den Signallagen $\delta(^{29}\text{Si}) = -132.9$ und $\delta(^{29}\text{Si}) = -146.3$ gebunden sind. Die

Lagen der beiden protonenträgenden Ringsiliciumatome sind wie bei allen Cyclotrisilanen stark zu hohem Feld verschoben. (Die chemische Verschiebung für das nicht protonenträgende innere Silicium-atom konnte nicht gefunden werden.) Die als Ringsubstituent fungierende Silylgruppe $^1\text{Bu}_3\text{Si-SiH}_2-$ weist eine $^{29}\text{Si-NMR}$ -Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -83.32$ auf; die zugehörigen Protonensignale der beiden diastereotopen Protonen haben chemische Verschiebungen von $\delta(^1\text{H}) = 3.670$ und $\delta(^1\text{H}) = 4.048$. – Ein $^1\text{H-}^1\text{H-NOESY-NMR}$ -Experiment (Abb. 5) ermöglichte die genaue Zuordnung aller gemessener NMR-Signale von 14 mit Ausnahme der $^{29}\text{Si-}$ und $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der Supersilylgruppen. Das bezüglich der Ringebene *cis* zu $^1\text{Bu}_3\text{Si-SiH}_2-$ stehende Proton H_B zeigt infolge der räumlichen Nähe zu einem der beiden diastereotopen Protonen H_C bzw. H_D einen Crosspeak, während das *trans* zum Silylsubstituenten stehende Proton H_A zu keiner solchen Wechselwirkung fähig ist. Damit ergibt sich aus dem Crosspeak 1 die Zuordnung des Signals bei $\delta(\text{H}_B) = 2.891$ für H_B und folglich aus dem $^{29}\text{Si-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektrum die Zuordnung der $^{29}\text{Si-NMR}$ -Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = -132.9$ für Si(2). Dadurch erhält man für H_A und Si(3) die Zuordnung $\delta(\text{H}_A) = 3.116$ und $\delta(^{29}\text{Si}(3)) = -146.3$. Die anderen beiden Crosspeaks zeigen die Wechselwirkungen der sich räumlich nahestehenden Protonen H_A/H_B (Cross-

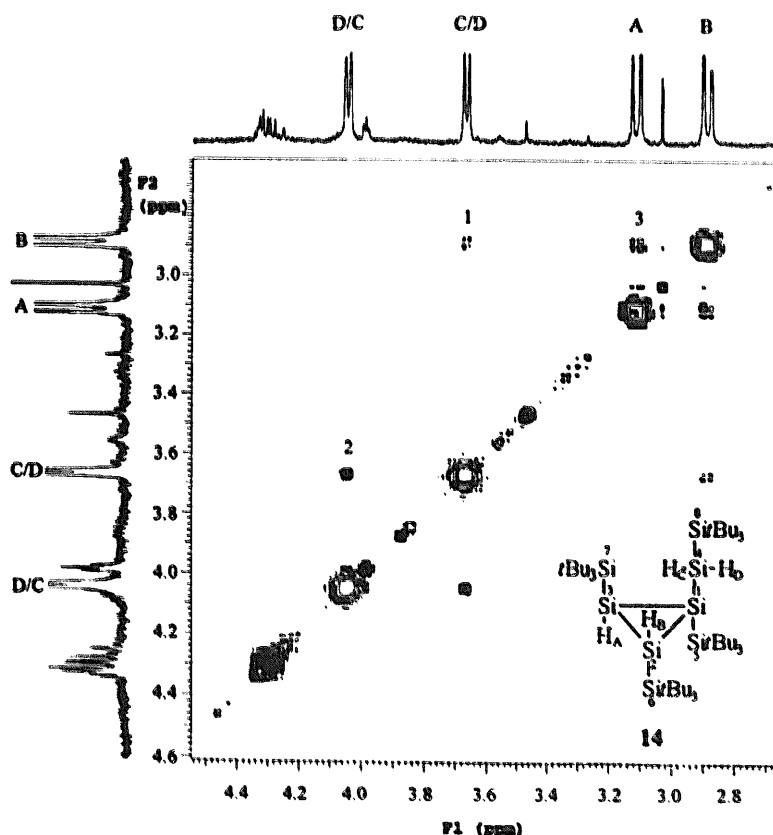


Abb. 5. $^1\text{H-}^1\text{H-NOESY-NMR}$ -Spektrum von 14 (Ausschnitt).

peak 3) bzw. H_C/H_D (Crosspeak 2). Diese Crosspeaks bestätigen die durch das ^{29}Si - ^1H -COSY-NMR-Spektrum getroffene Zuordnung, liefern jedoch keine neuen Strukturinformationen.

4.4.3. *cis,cis,trans-1,2,3,4-Tetrakis(tri-tert-butylsilyl)cyclotetrasilan (16)*

Farblosler Feststoff. – ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.340/1.348/1.348/1.414$ (s/s/s/s; 4 $^1\text{Bu}_3\text{Si}$); 4.262 (tvd; $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz; $^4J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz; SiH); 4.710 (dvd; $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz; $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz; 2 SiH); 4.941 (tvd; $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz; $^4J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz; SiH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 32.77/32.66/32.16$ (12 Me_3C); 25.64/25.02/24.49 (12 Me_3C). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (IN-

EPT, C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 29.43/27.71/27.71/26.26$ (s/s/s/s; 4 $^1\text{Bu}_3\text{Si}$). – ^{29}Si -NMR (INEPT, C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = -53.24$ (dvd; $^1J_{\text{SiH}} = 159.1$ Hz; $^2J_{\text{SiH}} = 16.8$ Hz; 2 SiH); -80.13 (d; $^1J_{\text{SiH}} = 161.1$ Hz; SiH); -92.94 (d; $^1J_{\text{SiH}} = 128.6$ Hz; SiH). – ^{29}Si - ^1H -COSY-NMR (C_6D_6 , TMS): $-53.26(\text{Si})/4.710(\text{H})$; $-80.13(\text{Si})/4.262(\text{H})$; $-92.94(\text{Si})/4.941(\text{H})$.

4.4.4. *cis,trans,cis-1,2,3,4-Tetrakis(tri-tert-butylsilyl)cyclotetrasilan (17)*

Farblosler Feststoff, Zersetzung ab 195°C . – ^1H -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.335/1.397$ (s/s; 4 $^1\text{Bu}_3\text{Si}$); 3.981 (AA'BB'; $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz; 2 SiH); 4.319 (AA'BB'; $^3J_{\text{HH}}$

Tabelle 1

Ausgewählte Parameter der Röntgenstrukturanalyse von 1, 8, 17 und 18

	1	8	17	18
Summenformel	$\text{C}_{57}\text{H}_{117}\text{Si}_8$	$\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{Si}_4$	$\text{C}_{48}\text{H}_{112}\text{Si}_8$	$\text{C}_{48}\text{H}_{112}\text{Si}_8$
Molmasse (g mol^{-1})	1027.23	793.07	914.10	914.10
Temp. [K]	293(2)	293(2)	293(2)	296(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71069	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P21/c$	$Pbcn$	$P21/n$	$C222_1$
a [Å]	3.361(4)	22.454(7)	13.597(2)	24.8568(2)
b [Å]	6.658(6)	15.733(3)	22.754(3)	9.5766(7)
c [Å]	30.378(8)	11.724(2)	21.194(5)	25.7946(2)
α [deg]	90.00(2)	90.00(2)	90.00(2)	90.000(1)
β [deg]	91.30(2)	90.00(2)	95.64(2)	90.000(1)
γ [deg]	90.00(2)	90.00(2)	90.000(13)	90.000(1)
Volumen [Å ³]	6759(4)	4142(2)	6526(2)	25054.8(5)
Z	4	4	4	16
Dichte (ber.)	1.009 g cm^{-3}	1.272 g cm^{-3}	0.930 g cm^{-3}	0.969 g cm^{-3}
Abs. koeff.	0.190 mm^{-1}	2.097 mm^{-1}	0.190 mm^{-1}	0.198 mm^{-1}
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	n.a.	0.6278/0.9999	0.9213/0.9978	n.a.
$F(000)$	2284	1672	2048	8192
Kristallgröße [mm ³]	0.23 × 0.33 × 0.53	0.20 × 0.37 × 0.53	0.27 × 0.47 × 0.47	0.10 × 0.33 × 0.40
θ -Bereich zur Datensammlung [deg]	2.01–22.97	2.35–22.96	2.03–22.98	0.97–23.27
Index-Bereiche	$-14 \leq h \leq 14$ $0 \leq k \leq 18$ $0 \leq l \leq 33$	$0 \leq h \leq 24$ $0 \leq k \leq 17$ $0 \leq l \leq 12$	$0 \leq h \leq 14$ $0 \leq k \leq 24$ $-23 \leq l \leq 23$	$-13 \leq h \leq 27$ $40 \leq k \leq 43$ $28 \leq l \leq 27$
Zahl der Reflexe	9580	2875	9470	41943
Zahl der unabhängigen Reflexe	[$R(\text{int}) = 0.0116$]	[$R(\text{int}) = 0.0000$]	[$R(\text{int}) = 0.0435$]	[$R(\text{int}) = 0.0738$]
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4	Siemens SMART-CCD
Verwendetes Computerprogramm	SHELXL-93 [17]	SHELXL-93 [17]	SHELXL-93 [17]	SHELXL-93 [17]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Param./Restraints	586/0	208/0	541/0	1010/576
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0466	0.0277	0.1455	0.1603
$wR2$	0.1304	0.1124	0.4150	0.3828
$R1$ (alle Daten)	0.0681	0.0379	0.1717	0.2204
$wR2$	0.1417	0.1386	0.4369	0.4534
Restelektronendichte	1.004 und $-0.180 \text{ e \AA}^{-3}$	0.248 und $-0.165 \text{ e \AA}^{-3}$	2.672 und $-0.894 \text{ e \AA}^{-3}$	1.503 und $-0.853 \text{ e \AA}^{-3}$

= 7.0 Hz; 2 SiH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 32.59/32.03$ (12 Me_3C); 24.75/24.51 (12 Me_3C). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 29.01/28.38$ (s/s; 4 $^t\text{Bu}_3\text{Si}$). – ^{29}Si -NMR (INEPT, C_6D_6 , eTMS): $\delta = -72.93$ (d; $^1J_{\text{SiH}} = 160.5$ Hz; 2 SiH); -86.91 (dvd; $^1J_{\text{SiH}} = 142.2$ Hz; $^2J_{\text{SiH}} = 17.2$ Hz; 2 SiH); $-^{29}\text{Si}-^1\text{H}$ -COSY-NMR (C_6D_6 , TMS): 29.01(Si)/1.335(H); 28.38(Si)/1.397(H); $-72.93(\text{Si})/4.319(\text{H})$; $-86.91(\text{Si})/3.981(\text{H})$. – MS (FAB): m/z 912 (5%; M^+); 713 (100%; $\text{M}^+ - ^1\text{Bu}_3\text{Si}$); 655 (40%).

4.4.5. *trans,trans,trans-1,2,3,4-Tetrakis(tri-tert-butylsilyl)cyclotetrasilan (18)*

Farbloser Feststoff, Schmp. $> 260^\circ\text{C}$ [15]. – ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.356$ (s; 4 $^t\text{Bu}_3\text{Si}$); 4.429 (s; 4 SiH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 32.66$ (12 Me_3C); 25.15 (12 Me_3C). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (INEPT, C_6D_6 , eTMS): $\delta = 29.67$ (s; 4 $^t\text{Bu}_3\text{Si}$). – ^{29}Si -NMR (INEPT, C_6D_6 , eTMS): $\delta = -73.38$ (d; $^1J_{\text{SiH}} = 163.7$ Hz; 4 SiH). – Gef.: C, 62.42; H, 12.13. $\text{C}_{48}\text{H}_{112}\text{Si}_8$ (914.1) ber.: C, 63.05; H, 12.36%. – MS (FAB): m/z 911 (9%; $\text{M}^+ - \text{H}$); 855 (7%; $\text{M}^+ - ^1\text{Bu}$); 712 (100%; $\text{M}^+ - ^1\text{Bu}_3\text{SiH}$); 655 (65%); 512 (87%).

4.5. Kristallstrukturen von 1, 8, 17 und 18

Einige wichtige Daten der Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 1, 8, 17 und 18 sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenfelden-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404754 (1), CSD-404755 (8), CSD-404752 (17) und CSD-404753 (18), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Unser Dank gilt Herrn Dr. K. Karaghiosoff für die freundliche Hilfestellung bei der Messung und Interpretation von 2D-NMR-Spektren sowie Herrn Dr. G. Munninghoff und Herrn Dr. E. Hovestreydt von der Firma Siemens, Karlsruhe, für die Röntgenstrukturuntersuchung am Siemens-SMART-CCD-Refraktometer und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Untersuchungen mit Sach- und Personalmitteln.

Literatur und Bemerkungen

- [1] 107. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. 106. Mitteilung: N. Wiberg und S. Wagner, *Z. Naturforsch.*, im Druck. Zugleich: Sterisch überladene Siliciumverbindungen, 9. Mitteilung. 8. Mitteilung: N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt und H. Schwenk, *Angew. Chem.*, 108 (1996) 110; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 65.
- [2] N. Wiberg, Ch.M.M. Finger und K. Polborn, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1140; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1034.
- [3] J. Belzner, H. Ihmels, B.O. Kneisel und R. Herbst-Irmer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 1989 und dort zit. Lit.
- [4] N. Wiberg, H. Auer und K. Polborn, Veröffentlichung in Vorbereitung; N. Wiberg, H. Auer, Ch.M.M. Finger und K. Polborn, in N. Auner and J. Weiss (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry III*, VCH, Weinheim, 1997.
- [5] Auszugsweise vorgetragen im Rahmen des "X. International Symposium on Organosilicon Chemistry" in Poznan (Poland), 1993 [6] sowie der "II Münchener Silicontage" in München (Germany), 1994 [7].
- [6] N. Wiberg, in B. Marciniec und J. Chojnowski (Hrsg.), *Progress in Organosilicon Chemistry*, Gordon and Breach, Amsterdam, 1995, S. 19.
- [7] N. Wiberg, in N. Auner und J. Weis (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry II*, VCH, Weinheim, 1996.
- [8] S. Nagase, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 340; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 329.
- [9] Man setzt – wegen meist erfolgreicher geringfügiger Hydrolyse von $^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$ bei Umfülloperationen – einen Überschuss an $^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$ ein.
- [10] *Cyclotrisilane*: T. Tsumuraya, S.A. Batcheller und S. Masamune, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 916; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 902 und dort zit. Lit. – *Cyclotetrasilane*: (a) S. Kyushin, M. Kawabata, H. Sakurai, H. Matsumoto, M. Miyake, M. Sato und M. Goto, *Organometallics*, 13 (1994) 795 und dort zit. Lit.; (b) M. Weidenbruch, E. Kroke, S. Pohl, W. Saak und H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.*, 499 (1995) 229; (c) S. Kyushin, H. Sakurai und H. Matsumoto, *J. Organomet. Chem.*, 499 (1995) 235; (d) M. Unno, H. Shioyama, M. Ida und H. Matsumoto, *Organometallics*, 14 (1995) 4004.
- [11] R.B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 797; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 781.
- [12] A.F. Sax, *Chem. Phys. Lett.*, 127 (1986) 163.
- [13] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon und K. Peters, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 100; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 79.
- [14] M. Weidenbruch und W. Peter, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 670; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 642.
- [15] Durch Reaktion von $^1\text{Bu}_3\text{Si}-\text{SiHCl}_2$ mit Mg/MgBr_2 in THF bei 65°C entstehen ($^1\text{Bu}_3\text{Si}$) $_2\text{SiH}_2$ (3 Mol.%), $^1\text{Bu}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-$ $^1\text{Bu}_3\text{Si}$ (36 Mol.%), $^1\text{Bu}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-$ $^1\text{Bu}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-$ $^1\text{Bu}_3\text{Si}$ (36 Mol.%) [16]. 16 und 18 könne wie oben beschrieben, weitestgehend durch HPLC getrennt werden. So erhaltenes Cyclotetrasilan 18 diene für NMR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen.
- [16] Ch.M.M. Finger, *Dissertation*, München, 1995.
- [17] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93. Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, 1993.