

SILICIUMVERBINDUNGEN MIT STARKEN INTRAMOLEKULAREN STERISCHEN WECHSELWIRKUNGEN

XXIV *. CYCLOHEXYLSUBSTITUIERTE DISILANE: DARSTELLUNG UND REAKTIONEN VON DISILENYL-RADIKALANIONEN, 2,3:5,6-DIBENZO-7,8-DISILABICYCLO[2.2.2]OCTA-2,5-DIENEN UND EINES CYCLOTETRASILANS **

MANFRED WEIDENBRUCH* und KARL-LUDWIG THOM

Fachbereich Chemie der Universität, Carl-von-Ossietzky-Strasse 9–11, D-2900 Oldenburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. Dezember 1985)

Summary

Treatment of 1,2-di-*t*-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-dichlorodisilane (**5b**) with excess lithium yields the long-lived radical anion $t\text{-Bu}(\text{Cy})\text{Si}=\text{Si}(\text{Cy})t\text{-Bu} \dot{\ominus}$, which has been characterized by its ESR spectra. Reaction of **5** as well as 1,1,2-tetracyclohexyl-1,2-dihalodisilanes (**6**) with lithium in the presence of anthracene gives 7,8-tetraorganyl-2,3:5,6-dibenzo-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dienes which can be cleaved photochemically forming the corresponding cyclotetrasilanes. In the presence of phenylacetylene **5** and **6** react with lithium to give the 1,2-bis(phenylethynyl)-substituted disilanes and 3,4,5,6-tetra-*t*-butyl-3,4,5,6-tetracyclohexyl-2-phenyl-3,4,5,6-tetrasilacyclohexen-1, respectively. The latter compound is also obtained by phenylacetylene insertion into 1,2,3,4-tetra-*t*-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilane.

Zusammenfassung

Einwirkung von überschüssigem Lithium auf 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-dichlorodisilan (**5b**) liefert das langlebige Radikalanion $t\text{-Bu}(\text{Cy})\text{Si}=\text{Si}(\text{Cy})t\text{-Bu} \dot{\ominus}$, das ESR-spektroskopisch charakterisiert wird. Die Umsetzungen von **5** und von 1,1,2-Tetracyclohexyl-1,2-dihalogendisilanen (**6**) mit Lithium in Gegenwart von Anthracen ergeben die 7,8-Tetraorganyl-2,3:5,6-dibenzo-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene, die photochemisch unter Bildung der entsprechenden Cyclotetrasilane gespalten werden. In Gegenwart von Phenylacetylen reagieren **5** und **6** mit Lithium zu den 1,2-Bis(phenylethynyl)disilanen und zu 3,4,5,6-Tetra-*t*-butyl-3,4,5,6-tetra-

* Mitteilung XXIII, siehe Ref. 1.

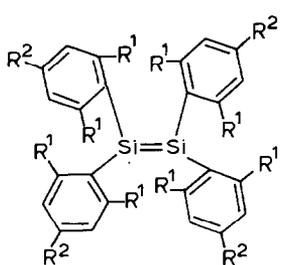
** Herrn Professor Rolf Appel zum 65. Geburtstag am 25.2.1986 gewidmet.

cyclohexyl-2-phenyl-3,4,5,6-tetrasilacyclohexen-1, das auch bei der Insertion von Phenylacetylen in 1,2,3,4-Tetra-*t*-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan resultiert.

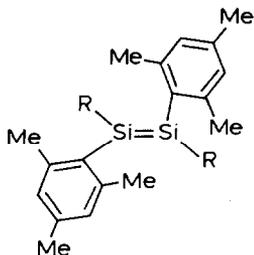
Einführung

Die bisher dargestellten bei Raumtemperatur stabilen Disilene sind durch das Vorliegen mindestens einer Arylgruppe je Siliciumatom charakterisiert [2]. Während die Tetraaryldisilene **1** und die *E*-Dimesityldisilene **2** unbegrenzt haltbar sind, lagert sich das *Z*-Disilen **3a** langsam in **2a** um. Tetra-*t*-butyldisilen **4** schliesslich ist trotz der optimalen Abschirmung der Si=Si-Bindung nur wenige Stunden bei Raumtemperatur beständig und geht durch intermolekulare Abstraktionsreaktionen in die entsprechenden Disilane über.

Die Nichtexistenz stabiler tetraalkylsubstituierter Disilene ist wohl auf die durch die Art der Liganden bewirkte unterschiedliche Verdrillung der Si=Si-Bindung zurückzuführen. So können sich die scheibenförmigen Arylgruppen in **1** und **2a** so anordnen, dass eine maximale Torsion der Si=Si-Bindung von 10° resultiert [5,9]. Die kugelförmigen *t*-Butylliganden hingegen sollten durch nichtbindende H...H Kontakte eine weitaus stärkere Verdrillung der Doppelbindung in **3** und besonders in **4** bewirken und so zu einer erhöhten Reaktivität führen.



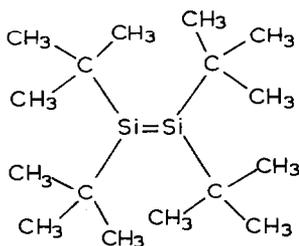
(**1a**, $R^1 = R^2 = \text{Me}$ [3];
1b, $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}$ [4];
1c, $R^1 = \text{Et}, R^2 = \text{H}$ [5])



(**2a**, $R = t\text{-Bu}$ [6];
2b, $R = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ [6])



(**3a**, $R = t\text{-Bu}$ [6];
3b, $R = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ [6])

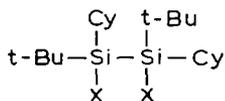


(**4**, [7, 8])

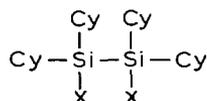
Wir haben deshalb versucht, je eine *t*-Butylgruppe durch die etwas weniger raumerfüllende und zudem konformativ bewegliche Cyclohexylgruppe zu ersetzen und berichten hier über die reduktive Enthalo-genierung cyclohexylsubstituierter Disilane mit dem Ziele der Isolierung oder Abfangung der gebildeten Disilene.

Ergebnisse und Diskussion

Die 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-dihalogendisilane (**5**) lassen sich problemlos durch schrittweise Alkylierung von Trichlorsilan, Kupplung zum Disilan durch eine Wurtz-analoge Synthese und einen Wasserstoff-Halogen austausch gewinnen. Da die Reaktivität von Mono- und Disilanen nicht nur durch die Art der Organylliganden, sondern, wie etwa die Beispiele Di-*t*-butyldichlorsilan [8,11] und Di-*t*-butyldiiodsilan [10] zeigen, auch durch die Art der Abgangsgruppen geprägt sein kann, haben wir neben dem Dichlorderivat (**5b**) auch die Dibrom- und Diioddisilane (**5c,d**) hergestellt.



- (**5a**, X = H ;
5b, X = Cl ;
5c, X = Br ;
5d, X = I)

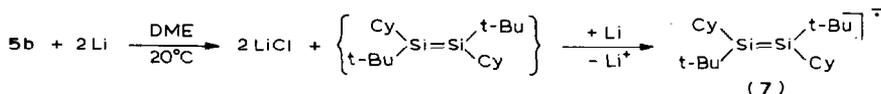


- (**6a**, X = H ;
6b, X = Cl ;
6c, X = I)

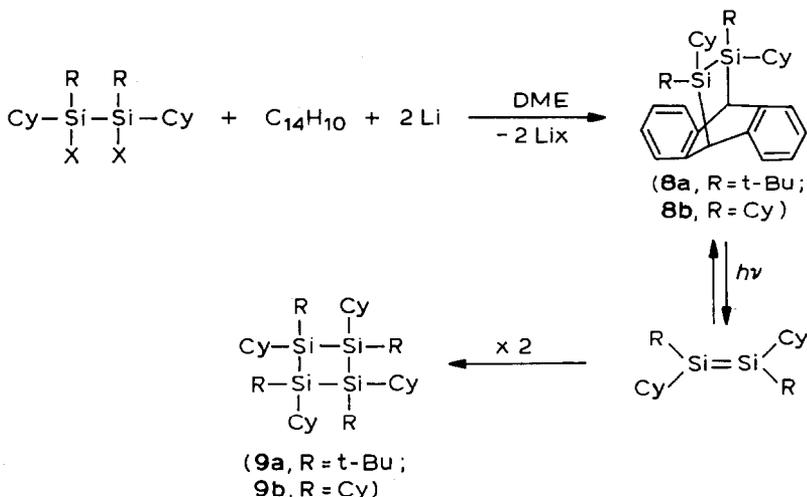
Cy = Cyclohexyl

Zusätzlich haben wir die Tetracyclohexyldisilane (**6b,c**) synthetisiert und mit in die Untersuchungen einbezogen, um so in den Reihen der *t*-Butyl- und Cyclohexyldisilane den Einfluss der Raumerfüllung auf das Reaktionsverhalten feststellen zu können.

Bei der Umsetzung von **5b** mit überschüssigem Lithium in Dimethoxyethan (DME) entstand bei Raumtemperatur ein langlebiges Radikal, dessen ESR-Spektrum mit der Konstitution des Disilanylradikalanions (**7**) gut vereinbar ist. Neben dem Hauptsignal bei $g = 2.0033$ treten zwei ^{29}Si -Satellitensignale auf mit einer Intensität im Vergleich zum Hauptsignal von 0.092/1. Dies weist auf eine gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des radikalischen Elektrons an beiden Siliciumatomen hin.



Die Kopplungskonstante a_{Si} 4.98 mT fügt sich gut in die Reihe der bisher nachgewiesenen Disilanylradikalanionen ein und ist deutlich kleiner als in Silanyl- bzw. Disilanylradikalen [12,13]. Entsprechend der reduzierten Abschirmung der Si-Si-Bindungen in **6** gelang es nicht, unter den gleichen Bedingungen aus **6b** ein langlebiges Radikalanion zu erzeugen.



SCHEMA 1

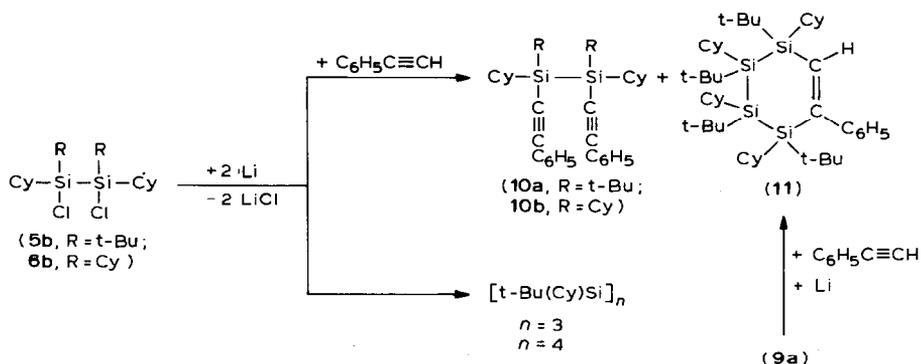
Zur weiteren Sicherung des oben als Zwischenstufe postulierten Disilens haben wir die Enthalogenerung von **5b**, **5d** und von **6b**, **6c** mit Lithium in Gegenwart von Anthracen durchgeführt und konnten in allen Fällen die 2,3:5,6-Dibenzo-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene (**8**) als Abfangprodukte in mässigen Ausbeuten isolieren (Schema 1).

Beim photochemisch induzierten Retrodienprozess sollte aus **8** neben Anthracen das jeweilige Disilen resultieren, dessen [2 + 2]Cyclodimerisation [14,15] nach Schema 1 die nachgewiesenen Cyclotetrasilane (**9**) ergibt.

Ein weiteres Verfahren zum Abfangen von Disilenen besteht in der photochemisch initiierten oder Palladiumsalz-katalysierten Umsetzung mit Acetylenen zu den 1,2-Disilacyclobutenen [16,17]. Obgleich thermische Reaktionen zwischen Acetylenen und Disilenen ebenso wie die entsprechenden Olefinumsetzungen verboten sein sollten, haben wir versucht, die intermediär bei der reduktiven Halogeneleminierung aus **5** bzw. **6** resultierenden Disilene mit Phenylacetylen abzufangen, da derartige Reaktionen nicht unbedingt synchron ablaufen müssen. So konnte kürzlich gezeigt werden, dass *Z*- und *E*-1,2-Dimethyl-1,2-diphenyldisilen mit Phenylacetylen bei 300°C schrittweise über radikalische Zwischenstufen die Disilacyclobutene ergeben [18].

Bei der thermischen Enthalogenerung von **5b** bzw. **6b** mit Lithium in Gegenwart von Phenylacetylen bildeten sich jedoch überraschend die 1,2-Bis(phenylethynyl)disilane (**10**) und im Falle von **5b** zusätzlich nach Schema 2 das 3,4,5,6-Tetrasilacyclohexen (**11**).

Die Mitbildung von **11** kann am besten über eine Enthalogenerung von **5**, gefolgt von einer [2 + 2]Cycloaddition zum Cyclotetrasilan **9a** und einer Zweiatom-Insertion in den Vierring zum Tetrasilacyclohexen **11** gedeutet werden. Zur Stützung dieses Reaktionsablaufs haben wir versucht, das 1,2,3,4-Tetra-*t*-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan (**9a**) aus **5b** und Lithium herzustellen. Tatsächlich resultiert auch hierbei **9a**, das Hauptprodukt bildet jedoch, ausgehend von einem Disilan überraschend, das 1,2,3-Tri-*t*-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan. Über die Chemie



SCHEMA 2

dieses Dreirings werden wir getrennt berichten. Umsetzung von **9a** mit Lithium und Phenylacetylen führt dann glatt zu **11**.

Die Insertion von Acetylenen in Cyclotetrasilane [19] oder in 1,2-Disilacyclobutane [20] ist nicht ungewöhnlich, erforderte jedoch bisher die Anwesenheit von Bis(triphenylphosphan)palladiumdichlorid, während in den hier vorgestellten Fällen die Reaktionen unkatalysiert ablaufen. So reagiert etwa das noch stärker gespannte Hexa-*t*-butylcyclotrisilan nur photochemisch oder Palladium-katalysiert, nicht jedoch thermisch mit Acetylenen und Ketonen [17].

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte. $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ (in C_6D_6 , soweit nichts anderes vermerkt): Bruker WP 80; Massenspektren (70 eV): Varian MAT 212; IR-Spektren: Beckman 4220; ESR-Spektren: Bruker ER-200d (Messungen im X-Band). HPLC-Analysen und präparative Trennungen wurden mit dem Shimadzu-Gerät LC 4A vorgenommen. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, Engelskirchen, durch.

1,2-Di-*t*-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan (5a)

Bei -60°C wurde zu einer Lösung von 1 mol Cyclohexylmagnesiumchlorid in 200 ml Ether eine Lösung von 135.5 g (1.00 mol) Trichlorsilan in 100 ml Ether getropft und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach dem Abtrennen des Magnesiumsalzes und des Ethers wurden durch fraktionierende Destillation 104 g (57% Ausbeute) Cyclohexyldichlorsilan, Kp. $60-61^\circ\text{C}/20$ mbar, erhalten. 102 g (0.56 mol) dieses Silans, gelöst in 100 ml Petrolether $40-60^\circ\text{C}$, wurden langsam zu 0.56 mol *t*-Butyllithium in Pentan gegeben und das Gemisch 6 h unter Rückfluss erhitzt. Fraktionierende Destillation lieferte 95 g (83%) *t*-Butylcyclohexylchlorsilan, Kp. $91-92^\circ\text{C}/20$ mbar. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.05 (s, 9H); 1.10 bis 1.95 (m, 11H); 4.30 (s, 1H). IR (cm^{-1}): ν (SiH) 2145. Zu einer Schmelze von 7.86 g (0.20 mol) Kalium in 200 ml siedendem Cyclohexan wurden 41 g (0.20 mol) *t*-Butylcyclohexylchlorsilan getropft, das Gemisch weitere 12 h unter Rückfluss erhitzt und danach das Kaliumchlorid und das Lösungsmittel abgetrennt. Fraktionierende Destillation des Rückstands ergab 27.8 g (82%) **5a**, Kp. $124-126^\circ\text{C}/0.05$ mbar. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.05 (s, 18H); 1.0 bis 2.0 (m, 22H); 3.45 (s, 2H). IR (cm^{-1}): ν (SiH) 2070; MS: m/z 338 (M^+ , 4%); 281 (12); 199 (68).

1,2-Di-t-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-dihalogendisilane

5b: Bei -60°C wurde in eine Lösung von 16.9 g (50 mmol) **5a** in 100 ml Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$) Chlor bis zur bleibenden Grünfärbung eingeleitet, das Gemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und das Lösungsmittel und überschüssiges Chlor im Vakuum abgetrennt. Es resultierten 18.1 g (89%) **5b**, Fp. $85-86^{\circ}\text{C}$ (Isopropanol). $^1\text{H-NMR}$: δ 1.15 (s, 18H); 1.05 bis 2.25 (m, 22H); MS: m/z 406 (M^+ , 4); 349 (9); 267 (22). Gef.: C, 58.85; H, 9.77; Cl, 17.34. $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{Si}_2$ (407.61) ber.: C, 58.93; H, 9.89; Cl, 17.40%.

5c: Zu einer Lösung von 10.2 g (30 mmol) **5a** in 50 ml Tetrachlormethan wurde bei -40°C eine Lösung von 9.6 g (60 mmol) Brom in 20 ml des gleichen Solvens getropft und das Gemisch wie oben angeführt aufgearbeitet. Erhalten wurden 11.9 g (80%) **5c**, Fp. $123-124^{\circ}\text{C}$ (Petrolether $40-60^{\circ}\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$: δ 1.25 (s, 18H); 1.05 bis 2.50 (m, 22H); MS: m/z 496 (M^+ , 4); 439 (33); 357 (30). Gef.: C, 48.35; H, 8.05; Br, 32.35. $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{Si}_2$ (496.52) ber.: C, 48.38; H, 8.12; Br, 32.18%.

5d: 43.7 g (172 mmol) Iod wurden mit 29 g (86 mmol) **5a** in 300 ml Hexan 3 d unter Rückfluss erhitzt, überschüssiges Iod mit Antimonpulver entfernt, die Lösung von den ausgefallenen Feststoffen abdekantiert und über Al_2O_3 (Fa. Woelm, W200 neutral) filtriert. Fraktionierende Kristallisation ergab 36.6 g (72%) **5d**, Fp. $144-146^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.3 ($2 \times$ s, 18H); 1.0 bis 2.75 (m, 22H). MS: m/z 590 (M^+ , 13); 533 (62); 451 (51). Gef.: C, 40.62; H, 6.67; I, 43.15. $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{I}_2\text{Si}_2$ (590.52) ber.: C, 40.68; H, 6.83; I, 42.98%.

1,1,2,2-Tetracyclohexyl-1,2-dihalogendisilane

Tetracyclohexyldisilan (**6a**) wurde entsprechend der Angabe von Mislow et al. [21] aus Dicyclohexylchlorosilan [22] und Kalium hergestellt. Durch Verlängerung der Reaktionszeit von 2 auf 48 h konnte die Ausbeute von 21.7 [21] auf 77% gesteigert werden.

6b: Analog der Synthese von **5b** resultierten aus 9.4 g (24 mmol) **6a** bei -60°C 9.7 g (88%) **6b**, Fp. $94-95^{\circ}\text{C}$ (Isopropanol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.8 bis 2.5 (m); MS: m/z 458 (M^+ , 13); 375 (3); 293 (6); 228 (100). Gef.: C, 62.62; H, 9.50; Cl, 15.47. $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Si}_2$ (459.69) ber.: C, 62.71; H, 9.65; Cl, 15.42%.

6c: Erhitzen von 10.1 g (26 mmol) **6a** mit 13.2 g (52 mmol) Iod in 250 ml n-Heptan ergab nach 3 d (Aufarbeitung wie bei **5d**) 10.9 g (66%) **6c**, Fp. $195-198^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.75 bis 2.30 (m). MS: m/z 642 (M^+ , 6); 559 (3); 515 (41). Gef.: C, 45.03; H, 6.88; I, 39.68. $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{I}_2\text{Si}_2$ (642.59) ber.: C, 44.86; H, 6.90; I, 39.50%.

7,8-Di-t-butyl-7,8-dicyclohexyl-2,3:5,6-dibenzo-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (8a)

Zu einer Lösung von Anthracen/Lithium, gebildet aus 2.3 g (13 mmol) Anthracen und 0.17 g (25 mmol) Lithium in 50 ml DME, wurde eine Suspension von 2.5 g (6.2 mmol) **5b** in 20 ml DME getropft, das Gemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das DME gegen Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$) ausgetauscht. Nach dem Abtrennen der Salze ergab die Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$) als Laufmittel neben unumgesetztem **5b** und 1,2-Di-t-butyl-1,2-dicyclohexyldisilan 0.56 g (18%) farblose Kristalle von **8a**, Fp. $291-293^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.8 (s, 18H); 0.75 bis 2.4 (m, 22H); 4.15 (s, 2H); 6.8 bis 7.3 (m, 8H); MS: m/z 514 (M^+ , 8); 457 (32), 375 (22); 336 ($\text{RR}'\text{Si}=\text{SiR}'\text{R}^+$, 60). Gef. C, 79.18; H, 9.62. $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Si}_2$ (514.94) ber.: C, 79.30; H, 9.79%.

Die analog durchgeführte Umsetzung von 3.0 g (5.0 mmol) **5d** ergab 0.35 g (13%) **8a**.

7,7,8,8-Tetracyclohexyl-2,3:5,6-dibenzo-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (8b)

Entsprechend der Synthese von **8a** wurden 2.6 g (15 mmol) Anthracen, 0.20 g (29 mmol) Lithium und 3.4 g (7.4 mmol) **6b** in 70 ml DME umgesetzt. Chromatographische Auftrennung an einer Kieselgelsäule mit Petrolether (40–60°C)/Isopropanol im Verhältnis 20/1 lieferte unumgesetztes **6b**, Tetracyclohexyldisilan und 1.4 g (33%) farblose Kristalle von **8b**, Fp. 245–247°C. ¹H-NMR: δ 0.5 bis 2.2 (m, 44H); 4.2 (s, 2H); 6.8 bis 7.2 (m, 8H). MS: *m/z* 566 (*M*⁺, 26); 388 (*R*₂Si=Si*R*₂⁺, 100); 306 (40); 224 (59). Gef.: C, 80.37; H, 9.47. C₃₈H₅₄Si₂ (567.02) ber.: C, 80.49; H, 9.60%.

Analog wurden aus 2.6 g (4.0 mmol) **6c** 0.60 g (26%) **8b** erhalten.

Umsetzung von 5b mit Lithium und Phenylacetylen

Es wurden 3.0 g (7.4 mmol) **5b** mit 1.0 g (14.4 mmol) Lithium in 50 ml THF umgesetzt und, nachdem das Lithium in ca. 5 h abreagiert hatte, hierzu 0.75 g (7.4 mmol) Phenylacetylen in 20 ml THF getropft und das Gemisch 12 h bei 20°C gerührt. Nach der Abtrennung des Lithiumchlorids und des THF wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Petrolether (40–60°C) als Laufmittel aufgetrennt. Neben **5a** resultierten als 2. Fraktion 0.39 g (14%) 3,4,5,6-Tetra-*t*-butyl-3,4,5,6-tetracyclohexyl-2-phenyl-3,4,5,6-tetrasilacyclohexen-1 (**11**), Fp. (Isopropanol/Pentan) 245–250°C. ¹H-NMR: δ 1.38; 1.41; 1.46 (je s, *t*-Bu); 1.2 bis 2.4 (m, Cy); 6.9 (s, 1H); 7.1–7.6 (m, 5H). MS: *m/z* 774 (*M*⁺, EI: fehlt; CI: 77%); 718 (2); 661 (31). Gef.: C, 74.12; H, 11.17. C₄₈H₈₆Si₄ (775.55) ber.: C, 74.34; H, 11.18%.

Nach wenig 1,2-Di-*t*-butyl-1-chlor-1,2-dicyclohexyl-2-(phenylethynyl)disilan (MS-Nachweis) wurden als 4. Fraktion 0.89 g (21%) 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-dicyclohexyl-1,2-bis(phenylethynyl)disilan (**10a**), Fp. (Pentan) 155°C, erhalten. ¹H-NMR: δ 1.45 (s, 18H); 1.0 bis 2.8 (m, 22H); 6.8 bis 7.6 (m, 10H). ¹³C-NMR: δ (C≡C) 93.2; 110.7. IR (cm⁻¹): ν (C≡C) 2160. MS: *m/z* 538 (*M*⁺, 46); 481 (14); 399 (71); 317 (100). Gef.: C, 80.11; H, 9.26. C₃₆H₅₀Si₂ (538.96) ber.: C, 80.22; H, 9.35%.

1,1,2,2-Tetracyclohexyl-1,2-bis(phenylethynyl)disilan (10b)

Analog der vorstehenden Umsetzung ergaben 5.0 g (11 mmol) **6b**, 0.15 g (22 mmol) Lithium und 1.1 g (11 mmol) Phenylacetylen neben Tetracyclohexyldisilan 2.04 g (32%) **10b**, Fp. 174°C. ¹H-NMR: δ 1.0 bis 2.5 (m, 44H); 6.8 bis 7.7 (m, 10H). ¹³C-NMR: δ (C≡C) 91.8; 110.6. IR (cm⁻¹): ν (C≡C) 2185. MS: *m/z* 590 (*M*⁺, 25); 507 (7); 425 (52); 343 (100). Gef.: C, 81.22; H, 9.26. C₄₀H₅₄Si₂ (591.04) ber.: C, 81.29; H, 9.21%.

1,2,3,4-Tetra-t-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan (9a) und 1,2,3-Tri-t-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan

5.0 g (12.3 mmol) **5b** wurden mit 0.17 g (24.6 mmol) Lithium in 50 ml THF 18 h unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Dabei war ein Farbwechsel von gelb über rot nach orange zu beobachten. Das THF wurde gegen Petrolether 40–60°C ausgetauscht, ausgefallenes Lithiumchlorid abfiltriert und der nach Abdestillation

des Lösungsmittels verbleibende Rückstand fraktionierend aus Toluol kristallisiert. Zunächst kristallisierten farblose Kristalle von **9a**, Fp. 285–290°C. ¹H-NMR: δ 1.42 (s, 27H); 1.52 (s, 9H); 1.0 bis 2.5 (m, 44H). MS: *m/z* 615 (*M*⁺ – 57, 53); 559 (41); 533 (82); 477 (98). Gef.: C, 71.21; H, 11.86; Si, 16.55. C₄₀H₈₀Si₄ (673.42) ber.: C, 71.34; H, 11.98; Si, 16.68%. Als zweite Fraktion resultierten farblose Kristalle von 1,2,3-Tri-*t*-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan, Fp. 260–265°C, Analysendaten ähnlich **9a**. ¹H-NMR: δ 1.31 (s, 9H); 1.36 (s, 18H); 1.1 bis 2.1 (m, Cy). MS: 505 ([*M* + 1]⁺, CI: 100%); 504 (*M*⁺, EI: 50%); 457 (8); 365 (20). Molare Masse (osmometrisch in Cyclohexan): 512 g mol⁻¹. C₃₀H₆₀Si₃ ber.: 505 g mol⁻¹. Ausbeute an beiden Ringen: 2.1 g (51%).

Photolysen von **8**

0.30 g (0.53 mmol) **8b** wurden in 70 ml *n*-Hexan 20 h bei Raumtemperatur bestrahlt und der nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand durch präparative HPLC (Polygosil-Säule, *n*-Heptan als Elutionsmittel) aufgetrennt. Neben unumgesetztem **8b** und Anthracen resultierten geringe Mengen an Octacyclohexylcyclotetrasilan (**9b**). ¹H-NMR: δ 0.8 bis 2.0 (m). MS: *m/z* 776 (*M*⁺, 41); 693 (4); 611 (21); 529 (74).

Die analog vorgenommene Belichtung von **8a** ergab neben Anthracen wenig **9a**, das durch den Vergleich mit der authentischen Probe charakterisiert wurde.

Experimentelles zur Bildung des Disilylradikal-Anions **7** [23]

Zu einer Lösung von 5 mg **5b** in 0.4 ml THF wurde ein Überschuss an Lithium gegeben, das Röhrchen unter Schutzgas abgeschmolzen und zum Start der Reaktion 1 h in ein Ultraschallbad getaucht. Die ESR-spektroskopische Untersuchung der rotbraunen Lösung bei Raumtemperatur zeigte das Vorliegen von Radikalen an, für die folgende Parameter ermittelt wurden: *g* 2.0033, *a*_{Si} 4.89 mT. Intensitätsverhältnis Hauptsignal zu den Satelliten: 1/0.092. Die mittlere Lebensdauer bei Raumtemperatur betrug 12 h.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, B. Flintjer und A. Schäfer, Silicon, Germanium, Tin, Lead Comp., 1 (1986), im Druck.
- 2 Übersichten: R. West, Pure and Appl. Chem., 56 (1984) 163; A.H. Cowley, Polyhedron, 3 (1984) 389; R. West, Science, 225 (1984) 1109; G. Raabe und J. Michl, Chem. Rev., 85 (1985) 419.
- 3 R. West, M.J. Fink und J. Michl, Science, 214 (1981) 1343.
- 4 S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally und J.F. Blount, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 1150.
- 5 S. Masamune, S. Murakami, J.T. Snow, H. Tobita und D.J. Williams, Organometallics, 3 (1984) 333.
- 6 M.J. Michalczyk, R. West und J. Michl, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 821; Organometallics, 4 (1985) 826.
- 7 M. Weidenbruch, A. Schäfer und K.-L. Thom, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1695.
- 8 S. Masamune, S. Murakami und H. Tobita, Organometallics, 2 (1983) 1464.

- 9 M.J. Fink, M.J. Michalczyk, K.J. Haller, R. West und J. Michl, *Organometallics*, 3 (1984) 793.
- 10 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 302.
- 11 H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama und Y. Nagai, *Organometallics*, 3 (1984) 141.
- 12 M. Weidenbruch, K. Kramer, A. Schäfer und J.K. Blum, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 107 und dort zit. Literatur.
- 13 M. Weidenbruch, K. Kramer, K. Peters und H.G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 601.
- 14 Y.-S. Chen und P.P. Gaspar, *Organometallics*, 1 (1982) 1410.
- 15 H. Matsumoto, T. Arai, H. Watanabe und Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 724.
- 16 M.J. Fink, D.J. DeYoung, R. West und J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1070.
- 17 A. Schäfer, M. Weidenbruch und S. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 305.
- 18 Y. Nakadaira, R. Sato und H. Sakurai, *Chem. Lett.*, (1985) 643.
- 19 C.W. Carlson und R. West, *Organometallics*, 2 (1983) 1801.
- 20 D. Seyferth, E.W. Goldman und J. Escudié, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) 337.
- 21 S.G. Baxter, D.A. Dougerthy, J.P. Hummel, J.F. Blount und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7795.
- 22 F. Metras und J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 1423.
- 23 K. Kramer, aus der geplanten Dissertation, Universität Oldenburg.