

JOM 23274

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen

XLIX *. Disilane und ein Disilen mit unsymmetrischer Substitution an den Siliciumatomen

Manfred Weidenbruch, Andrea Pellmann, Youlin Pan, Siegfried Pohl und Wolfgang Saak

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, W-2900 Oldenburg (Deutschland)

Heinrich Marsmann

Fachbereich Chemie der Universität (GH) Paderborn, Warburger Straße 100, W-4790 Paderborn (Deutschland)

(Eingegangen den 1. Oktober 1992)

Abstract

Treatment of chlorobis(2,4,6-triisopropylphenyl)silane (Ar_2SiHCl) with lithium naphthalenide and subsequent addition of the chlorosilanes R_2SiHCl ($\text{R} = {}^i\text{Pr}$, ${}^t\text{Bu}$, Mes) gives the unsymmetrical disilanes $\text{R}_2\text{HSiSiHAr}_2$ which are smoothly converted into the 1,2-dichlorodisilanes **8–10**. The X-ray structure analysis of the 1,1-dimesityldisilane **10** reveals a staggered conformation with the chlorine atoms disposed in an *anti* orientation. Whilst the reductive chloride elimination from the 1,1-dialkyldichlorodisilanes **8** and **9** did not give the corresponding disilenes, the same reaction of **10** provided bright yellow crystals of 1,1-dimesityl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilene, the structure of which was confirmed by a complete NMR study.

Zusammenfassung

Umsetzung von Chlorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)silan (Ar_2SiHCl) mit Naphthalin/Lithium und nachfolgende Zugabe der Chlorosilane R_2SiHCl ($\text{R} = {}^i\text{Pr}$, ${}^t\text{Bu}$, Mes) ergibt die unsymmetrischen Disilane $\text{R}_2\text{HSiSiHAr}_2$, die glatt in die 1,2-Dichlordisilane **8–10** überführbar sind. Die Röntgenstrukturanalyse des 1,1-Dimesityldisilans **10** zeigt eine gestaffelte Konformation, in der die Chloratome die *anti*-Position einnehmen. Während die reduktive Chlorideliminierung aus den 1,1-Dialkyldichlordisilanen **8** und **9** nicht die entsprechenden Disilene liefert, führt die gleiche Umsetzung von **10** zu intensiv gelben Kristallen von 1,1-Dimesityl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilen, dessen Konstitution durch eine vollständige NMR-Untersuchung gesichert ist.

1. Einführung

Ogleich seit der Isolierung der ersten stabilen Disilene [2,3] kaum mehr als zehn Jahre vergangen sind, liegt schon eine umfangreiche Chemie dieser Verbindungsklasse vor [4]. Als gebräuchlicher Zugang zu den Disilenen haben sich die Photolysen von linearen Trisi-

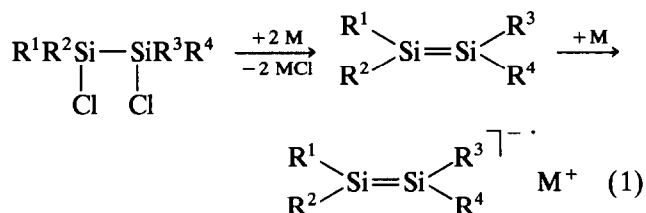
lanen oder, seltener angewandt, von Cyclotrisilanen erwiesen. Allerdings sind auf diesem Wege nur Disilene isolierbar, die zumindest eine Arylgruppe je Siliciumatom enthalten. Das erste und bisher einzige Tetraalkyldisilen, Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]disilen wurde durch reduktive Kupplung aus einem Diiodsilan gebildet [5].

Vor einer Reihe von Jahren hatten wir versucht, durch reduktive Halogeneliminierung aus 1,2-Dihalogenendisilanen symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Disilene zu erhalten. Tatsächlich führte die

Correspondence to: Professor M. Weidenbruch.

* XLVIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

Einwirkung von Alkalimetallen auf diese Disilane zu einer Umsetzung, die jedoch über das Ziel hinausschoß, da die intermediär gebildeten Disilene durch nochmaligen Einelektronen-Transfer in die bemerkenswert langlebigen Disilyl-Radikalanionen 1–4 übergeführt wurden [6–8] (Gl. (1)).



(1, $\text{R}^1-\text{R}^4 = \text{tBu}$;

2, $\text{R}^1-\text{R}^4 = \text{Mes}$;

3, $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{tBu}, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{Mes}$;

4, $\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{tBu}, \text{R}^2, \text{R}^4 = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$)

Kürzlich konnten Watanabe *et al.* zeigen, daß ausgehend vom sterisch überladenen Dichlorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)silan [9] oder von einem entsprechend substituierten 1,2-Dichlordisilan [10] luftstabilen Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilen zugänglich ist. Offensichtlich schirmen diese raumerfüllenden Gruppen die Si–Si-Doppelbindung so gut ab, daß eine weitere Elektronenübertragung unter Bildung von Radikalanionen erschwert ist. Deshalb haben wir nun versucht, einige unsymmetrische Disilane, die an einem Siliciumatom 2,4,6-Triisopropylphenylgruppen enthalten, zu synthetisieren und berichten über deren Darstellung, Halogenierung und die versuchte reduktive Chloreliminierung.

2. Ergebnisse und Diskussionen

Unsymmetrisch substituierte Disilene wurden bisher vornehmlich durch Cophotolyse zweier Trisilane mit unterschiedlichem Substitutionsmuster am mittleren Siliciumatom erhalten [4,11]. Allerdings werden bei dieser Methode auch die symmetrischen Disilene $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$ und $\text{R}'_2\text{Si}=\text{SiR}'_2$ mitgebildet, so daß die Reinisolierung nicht einfach sein dürfte. Hingegen sollte die reduktive Halogeneliminierung aus 1,2-Dichlordisilanen diese Trennprobleme vermeiden, allerdings unter der Voraussetzung, daß die gebildeten Disilene keine zusätzlichen Elektronenübertragungsreaktionen eingehen.

Der Syntheseweg für die 1,2-Dichlordisilane 8–10 ist in Gl. (2) zusammengefaßt. Zur Bildung der 1,2-Dihydridodisilane 5–7 ist es zweckmäßig, bei tiefen Temperaturen aus Chlorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)silan und Naphthalin/Lithium zunächst die entsprechende Silyllithiumverbindung zu bilden und diese nachfol-

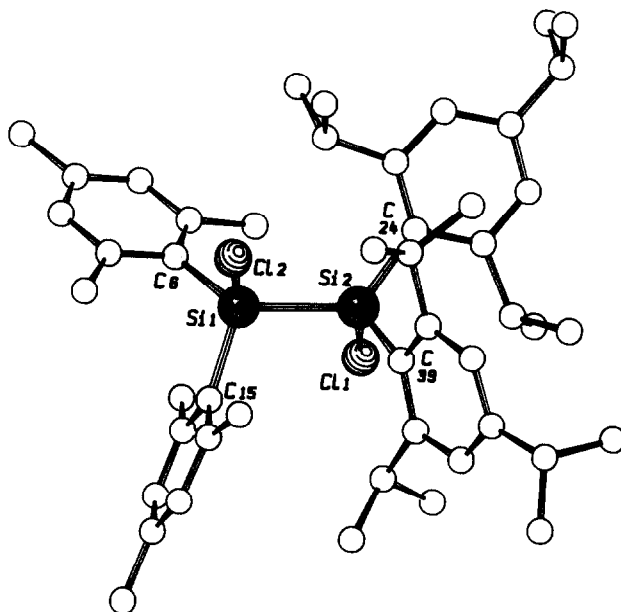
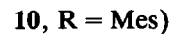
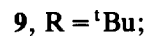
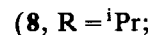
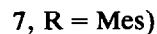
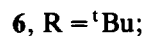
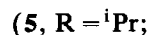
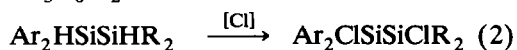
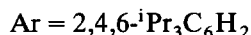
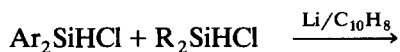


Abb. 1. Molekül von 10 im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

gend mit dem zweiten Chlorsilan umzusetzen. Auf diese Weise läßt sich die Bildung symmetrisch substituierter Disilane weitgehend unterdrücken. Während 5 und 6 mit Chlor problemlos die entsprechenden 1,2-Dichlordisilane 8 und 9 ergeben, führt die gleiche Umsetzung von 7 zur Ablösung der Mesitylgruppen. Dagegen liefert die Umsetzung mit *N*-Chlorsuccinimid [7,12] das Dichlordisilan 10 in befriedigender Ausbeute (Gl. (2)).



Um die sterische Überladung von 10 einordnen zu können, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung durchgeführt (Abb. 1, Tab. 1 und Tab. 2). Die Substituenten an den Siliciumatomen nehmen eine gestaffelte Anordnung ein mit einer *anti*-Orientierung der beiden Chloratome (Diederwinkel Cl–Si–Si–Cl ca. 180°). Dieses ist charakteristisch für Tetraaryldisilane, die eine ausgeprägte Präferenz für die *anti*-Konformation zeigen [13], wohingegen Tetraalkyldisilane die *gauche*-Anordnung bevorzugen [14,15]. Die Si–Si- und Si–C-Bindungslängen von 10 sind gegenüber den Einfachbindungslängen gedehnt und entsprechen etwa den Werten, die für 1,1-Di-*t*-butyl-2,2-dimesityldisilan beobachtet wurden [7]. Vermutlich haben *t*-Butyl- und

2,4,6-Triisopropylphenylgruppen in Verbindungen dieser Art einen vergleichbaren Raumbedarf.

Die versuchte reduktive Chloreliminierung aus den 1,1-Dialkyldisilanen **8** und **9** erbrachte nicht den ge-

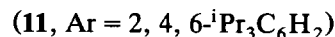
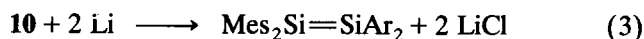
TABELLE 1. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (Standardabweichungen) von **10**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si(1)	2960(1)	4610(1)	7529(1)	43(1)
Si(2)	2044(1)	3145(1)	7284(1)	44(1)
Cl(1)	318(1)	3528(1)	7699(1)	70(1)
Cl(2)	4698(1)	4266(1)	7141(1)	58(1)
C(1)	1869(4)	6185(3)	6197(3)	48(2)
C(2)	1851(4)	7132(3)	5688(3)	54(2)
C(3)	2608(4)	7841(3)	5810(3)	55(2)
C(4)	3412(4)	7574(3)	6471(3)	55(2)
C(5)	3489(4)	6640(3)	6981(3)	48(2)
C(6)	2727(3)	5900(3)	6847(3)	44(1)
C(7)	901(4)	5527(3)	6067(3)	59(2)
C(8)	2553(5)	8879(3)	5251(3)	78(2)
C(9)	4432(4)	6468(3)	7677(3)	65(2)
C(10)	1862(4)	5290(3)	9106(3)	50(2)
C(11)	1758(4)	5430(3)	10018(3)	58(2)
C(12)	2559(4)	5002(4)	10648(3)	63(2)
C(13)	3426(4)	4409(4)	10346(3)	62(2)
C(14)	3564(4)	4218(3)	9456(3)	52(2)
C(15)	2782(4)	4682(3)	8806(3)	46(1)
C(16)	926(4)	5814(3)	8503(3)	66(2)
C(17)	2432(5)	5169(5)	11624(3)	95(3)
C(18)	4532(4)	3493(4)	9269(3)	70(2)
C(19)	2360(3)	3157(3)	5288(3)	45(1)
C(20)	2203(4)	2730(3)	4513(3)	53(2)
C(21)	1552(4)	1901(3)	4534(3)	51(2)
C(22)	1011(4)	1518(3)	5367(3)	51(2)
C(23)	1149(3)	1898(3)	6158(3)	47(1)
C(24)	1839(3)	2735(3)	6138(2)	42(1)
C(25)	3147(4)	4042(3)	5128(3)	51(2)
C(26)	4407(4)	3731(3)	4875(3)	64(2)
C(27)	2713(4)	4866(3)	4379(3)	65(2)
C(28)	1448(4)	1443(3)	3682(3)	63(2)
C(29)	773(5)	2117(4)	2977(3)	80(2)
C(30)	2623(5)	1138(4)	3286(4)	91(3)
C(31)	498(4)	1362(3)	7020(3)	58(2)
C(32)	871(5)	280(4)	7246(3)	80(2)
C(33)	-821(4)	1482(5)	6933(3)	89(2)
C(34)	2185(4)	1641(3)	8968(3)	52(2)
C(35)	2508(4)	690(3)	9384(3)	64(2)
C(36)	3326(4)	80(3)	9017(3)	65(2)
C(37)	3871(4)	487(3)	8191(3)	62(2)
C(38)	3572(4)	1423(3)	7731(3)	47(1)
C(39)	2665(4)	2010(3)	8085(2)	45(1)
C(40)	1343(5)	2226(4)	9518(3)	69(2)
C(41)	133(5)	1823(4)	9611(4)	99(3)
C(42)	1790(6)	2237(4)	10471(3)	105(3)
C(43)	3606(6)	-981(4)	9451(4)	92(3)
C(44)	3412(8)	-1192(5)	10454(5)	149(4)
C(45)	2920(7)	-1669(4)	9040(5)	134(4)
C(46)	4300(4)	1771(3)	6852(3)	53(2)
C(47)	5588(4)	1839(4)	7054(3)	69(2)
C(48)	4198(4)	1098(3)	6128(3)	69(2)

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) mit Standardabweichungen von **10**

Si(1)-Si(2)	239.6(2)	Si(1)-C(6)	189.6(4)
Si(1)-C(15)	191.9(4)	Si(1)-Cl(2)	210.4(2)
Si(2)-C(24)	191.1(4)	Si(2)-C(39)	192.6(4)
Si(2)-Cl(1)	211.5(2)		
C(6)-Si(1)-C(15)	109.2(2)	C(24)-Si(2)-C(39)	107.2(2)
C(6)-Si(1)-Cl(2)	101.5(1)	C(24)-Si(2)-Cl(1)	102.1(1)
C(15)-Si(1)-Cl(2)	111.4(1)	C(39)-Si(2)-Cl(1)	111.5(1)

wünschten Erfolg. In beiden Fällen war zwar das Eintreten einer Umsetzung feststellbar, die jedoch vornehmlich die Dihydridodisilane **5** und **6** ergab. Im Falle von **9** deuteten stark tieffeldverschobene Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum auf die Mitbildung des Disilens hin, allerdings war der Anteil an dieser Komponente zu klein, um eine Isolierung zu gestatten (Gl. (3)).



Anders verhält sich Disilan **10**, das bei der Umsetzung mit Lithium in Dimethoxyethan das Disilen **11** ergibt. **11** bildet intensiv gelbe, gut ausgebildete Kristalle, die sich allerdings für eine Röntgenstrukturanalyse als bisher ungeeignet erwiesen, da sie bei längerer Lagerung versprödeten. Die Konstitutionssicherung von **11** basiert daher auf einer vollständigen NMR-Untersuchung unter Einschluß zweidimensionaler ^1H , ^2H und ^13C -korrelierter NMR-Spektren.

Die wichtigsten Belege für das Vorliegen des Disilens **11** liefern die ^{29}Si -NMR-Daten. Es treten zwei Signale bei 57.86 und 59.40 ppm auf, die beide im Erwartungsbereich von Disilenen liegen. Ein Vergleich mit den Verschiebungswerten der symmetrisch substituierten Verbindungen Tetramesityldisilen ($\delta(^{29}\text{Si}) = 63.68 \text{ ppm}$ [2,11]) und Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilen ($\delta(^{29}\text{Si}) = 53.41 \text{ ppm}$ [9]) macht deutlich, daß der höhere Verschiebungswert vermutlich dem mesitylsubstituierten, der niedrigere dem 2,4,6-triisopropylphenylsubstituierten Siliciumatom zuzuordnen ist. Mit 160 Hz ist die $^1J(\text{SiSi})$ -Kopplungskonstante fast doppelt so groß wie die von Si-Si-Einfachbindungen in Organodisilanen [16] und fügt sich gut in die Reihe entsprechender Kopplungskonstanten von Disilenen ein, die zu 155–158 Hz ermittelt wurden [11].

3. Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: ^1H -NMR und ^{13}C -NMR (C_6D_6): Bruker AM 300 und AMX 300; ^{29}Si -NMR (C_6D_6): Bruker AMX 300; Massenspektren: Varian-MAT 212; IR-Spektren: Perkin-Elmer 1430; Elektronenspektren: Shimadzu

UV-260. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, W-5250 Engelskirchen, durch.

3.1. 1,1-Diisopropyl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilan (5)

Zu ca. 54 mmol Naphthalin/Lithium, die aus 7.0 g (55 mmol) Naphthalin und 0.38 g (54 mmol) Lithium in 250 ml THF (Tetrahydrofuran) gebildet worden waren, wurde bei -70°C eine Lösung von 11.55 g (24.5 mmol) Chlorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)silan in 50 ml THF getropft und das Gemisch 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 3.76 g (25 mmol) Chlor(diisopropyl)silan in 10 ml THF zugetropft, dann wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. THF wurde gegen Petrolether $40\text{--}60^{\circ}\text{C}$ ausgetauscht, ausgefallenes Lithiumchlorid abfiltriert, der Petrolether abdestilliert und Naphthalin durch Sublimation entfernt. Kristallisation aus Aceton bei -15°C ergab 3.9 g (29%) farblose Kristalle von 5, die bei Raumtemperatur in ein zähes Öl übergangen. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.14; 1.19; 1.20 (jeweils d, 48H); 1.40 (d, sept, 2H, $^3J(\text{CH}, \text{CH}_3)$ 6.8, $^3J(\text{CH}, \text{SiH})$ 3.4 Hz); 2.75 (sept, 2H, 3J 6.8 Hz); 3.55 (sept, 4H, 3J 6.8 Hz); 4.11 (d, t, 1H, $^3J(\text{SiH}, \text{CH})$ 3.4, $^3J(\text{SiH}, \text{SiH})$ 3.4 Hz); 5.78 (d, 1H, $^3J(\text{SiH}, \text{SiH})$ 3.4 Hz); 7.06 (s, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 12.44; 20.60; 21.50; 24.07; 24.63; 24.91; 34.58; 35.31; 122.05; 131.08; 150.31; 155.35. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -63.76 (Ar_2Si , $^1J(\text{Si}, \text{H})$ 174, $^2J(\text{Si}, \text{SiH})$ 8.5 Hz); -5.33 (R_2Si , $^1J(\text{Si}, \text{H})$ 182, $^2J(\text{Si}, \text{SiH})$ 6.4, $^2J(\text{Si}, \text{CH})$ 13 Hz). MS (CI, Isobutan): m/z 550 (M^+ , 17%); 347 ($\text{M}^+ - \text{Ar}$, 100). Gef.: C, 78.25; H, 11.18. $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{Si}_2$ (551.07) ber.: C, 78.47; H, 11.34%.

3.2. 1,1-Di-*t*-butyl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilan (6)

Wie oben beschrieben wurde aus 7.0 g (55 mmol) Naphthalin, 0.38 g (54 mmol) Lithium und 12.5 g (27 mmol) Chlorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)silan bei -70°C in 300 ml THF die Silyllithium-Verbindung gebildet. Hierzu wurden 4.85 g (27 mmol) Di-*t*-butylchlorsilan in 20 ml THF getropft, dann wurde das Gemisch wie oben angeführt aufgearbeitet. Kristallisation aus Ether ergab 12.0 g (80%) farblose Kristalle von 6, Fp. 125°C . $^1\text{H-NMR}$: δ 1.10 (breit, 24H); 1.17 (d, 12H, $^3J(\text{CH}_3, \text{CH})$ 6.9 Hz); 1.21 (s, 18H); 2.72 (sept, 2H), 3.57 (breit, 4H), 4.18 (d, 1H), 5.66 (d, 1H, $^3J(\text{SiH}, \text{SiH})$ 2.4 Hz); 7.40 (s, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 21.80; 24.02; 24.37; 25.15; 30.54; 34.50; 35.18; 122.30; 150.35; 155.51. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -62.02 (Ar_2Si , $^1J(\text{Si}, \text{H})$ 174, $^2J(\text{Si}, \text{SiH})$ 7.8 Hz); 8.23 (R_2Si , $^1J(\text{Si}, \text{H})$ 183, $^2J(\text{Si}, \text{SiH})$ 6.3 Hz). MS (CI, Isobutan): m/z 375 ($\text{M}^+ - \text{Ar}$, 100%). Gef.: C, 78.77; H, 11.30. $\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{Si}_2$ (579.12) ber.: C, 78.81; H, 11.49%.

3.3. 1,1-Dimesityl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilan (7)

Analog zur Bildung von 5 und 6 resultierte aus 3.2 g (25 mmol) Naphthalin, 0.18 g (25 mmol) Lithium und 5.26 g (11 mmol) Chlorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)silan bei -70°C in 300 ml THF nach Zugabe von 3.33 g (11 mmol) Chlordimesitylsilan und der oben angeführten Aufarbeitung ein farbloses Pulver, das bei der Kristallisation aus Ether 3.1 g (40%) farblose Kristalle von 7, Fp. $218\text{--}220^{\circ}\text{C}$, ergab. $^1\text{H-NMR}$ (wegen der bei Raumtemperatur auftretenden Rotationshinderungen um die Si-C-Bindungen wurde das Spektrum bei 363 K in Toluol- d_8 aufgenommen): δ 0.88 (d, 12H, 3J 6.6 Hz); 1.09 (d, 12H, 3J 6.6 Hz); 1.17 (d, 12H, 3J 6.9 Hz); 2.04 (s, 6H); 2.38 (s, 12H); 2.72 (sept, 2H, 3J 6.9 Hz); 3.40 (sept, 4H, 3J 6.6 Hz); 5.80 (d, 1H, 3J 9.1 Hz); 6.09 (d, 1H, 3J 9.1 Hz); 6.63 (s, 4H); ~ 6.8 (breit, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 20.96; 23.85; 34.11; 128.52; 130.54; 138.27; 145.06; 149.71. MS (CI, Isobutan): m/z 702 (M^+ , 10%); 499 ($\text{M}^+ - \text{Ar}$, 100). Gef.: C, 81.78; H, 10.05. $\text{C}_{48}\text{H}_{70}\text{Si}_2$ (703.27) ber.: C, 81.98; H, 10.03%.

3.4. 1,2-Dichlor-1,1-diisopropyl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilan (8)

Durch 3.65 g (6.6 mmol) 5 in 100 ml Petrolether ($40\text{--}60^{\circ}\text{C}$) wurde bei -60°C ein Chlorstrom bis zur bleibenden Grünfärbung geleitet. Abdestillieren des Lösungsmittels und Kristallisation aus Aceton ergab 2.5 g (61%) farblose Kristalle von 8, Fp. $89\text{--}92^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , 363 K): δ 1.1 (breit, 24H); 1.15 (d, 12H, 3J 6.8 Hz); 1.34 (d, 12H, 3J 7.3 Hz); 1.80 (sept, 2H, 3J 7.3 Hz); 2.75 (sept, 2H, 3J 6.8 Hz); 3.6 (breit, 4H); 7.0 (breit). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 16.65; 19.15; 19.92; 22.61; 23.90; 25.23; 27.08; 34.42; 37.05; 122.19; 123.84; 151.11. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -5.95 (Ar_2Si); 23.81 (R_2Si). MS (CI, Isobutan): m/z 618 (M^+ , 11); 583 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100). Gef.: C, 67.75; H, 9.41; Cl, 11.08. $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{Si}_2$ (619.96) ber.: C, 69.75; H, 9.76; Cl, 11.44%.

3.5. 1,1-Di-*t*-butyl-1,2-dichlor-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilan (9)

Analog zur Bildung von 8 ergaben 5.8 g (10 mmol) 6 5.5 g (85%) farblose Kristalle von 9, Fp. 89°C . $^1\text{H-NMR}$: δ -0.02 (d, 3H, 3J 6.6 Hz); 0.14 (d, 3H, 3J 6.6 Hz); 1.24 (m, 48H); 2.52 (sept, 1H); 2.78 (sept, 2H); 3.22 (breit, 1H); 3.40 (breit, 1H); 4.39 (sept, 1H); 6.64 (s, 1H); 6.84 (s, 1H); 6.89 (s, 1H); 7.05 (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 22.26; 22.91; 23.54; 23.62; 23.77; 24.41; 25.24; 25.50; 26.08; 28.48; 29.74; 30.93; 33.48; 33.91; 36.47; 36.94; 122.20; 122.49; 124.30; 133.14; 136.49; 150.07; 150.28; 153.27; 155.78. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -5.98 (Ar_2Si); 23.76 (R_2Si). MS (CI, Isobutan): m/z 617 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100). Gef.: C, 70.20; H, 9.98; Cl, 10.82. $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{Si}_2$ (648.01) ber.: C, 70.43; H, 9.96; Cl, 10.94%.

3.6. 1,2-Dichlor-1,1-dimesityl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilan (10)

In 100 ml Dimethoxyethan (DME) wurden 3.0 g (4.3 mmol) **7** und 3.0 g (22 mmol) *N*-Chlorsuccinimid **5** d unter Rückfluß erhitzt. DME wurde durch Petrolether (40–60°C) ersetzt, die unlöslichen Anteile wurden abfiltriert und der Petrolether abdestilliert. Kristallisation des Rückstands aus Ether ergab 1.14 g (38%) farblose Kristalle von **10**, Fp. 219°C. ¹H-NMR: δ 0.071 (d, 3H); 0.273 (d, 3H); 0.296 (d, 3H, ³J jeweils ~ 6.5 Hz); 1.096 (d, 3H); 1.105 (d, 3H); 1.147 (d, 3H); 1.161 (d, 3H); 1.193 (d, 3H); 1.203 (d, 3H); 1.207 (d, 3H, ³J ~ 6.5 Hz); 1.992 (s, 3H); 2.029 (s, 3H); 2.153 (s, 3H); 2.183 (s, 3H); 2.259 (s, 3H); 2.768 (s, 3H); 2.825; 2.904 (jeweils sept, 3H); 3.153 (sept, 1H); 3.167 (sept, 1H); 3.349 (sept, 1H); 6.605 (s, 1H); 6.708 (s, 1H); 6.767 (s, 1H); 6.823 (s, 2H); 6.888 (s, 1H), 6.907 (s, 1H); 7.051 (s, 1H). ¹³C-NMR: δ 20.93; 22.14; 22.47; 23.26; 23.49; 23.74; 25.22; 25.43; 25.69; 26.07; 26.35; 30.10; 33.00; 33.64; 34.05; 35.77; 37.04; 122.38; 122.63; 123.40; 123.79; 128.59; 129.42; 130.48; 130.76; 135.12; 139.10; 139.53; 142.94; 144.96; 146.13; 150.49; 150.82; 152.76; 154.91; 155.81; 156.34. MS (CI, Isobutan): *m/z* 651 (M⁺ – Mes, 100). Gef.: C, 72.96; H, 8.58; Cl, 8.86. C₄₈H₆₈Cl₂Si₂ (772.15) ber.: C, 74.67; H, 8.88; Cl, 9.18%.

3.7. 1,1-Dimesityl-2,2-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilen (11)

1.14 g (1.5 mmol) **10** wurden zusammen mit 0.021 g (3.0 mmol) fein verteiltem Lithium 24 h in 50 ml DME gerührt. DME wurde abdestilliert, der rotbraune Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und ausgefallenes Lithiumchlorid abfiltriert. Kristallisation der orangefarbenen Lösung bei –30°C ergab zunächst 0.45 g (40%) unumgesetztes **10**. Als zweite Fraktion resultierten 0.48 g (47%) gelbes **11**, Fp. 198°C. ¹H-NMR: δ 0.65 (d); 0.67 (d, jeweils ³J 6.5 Hz); 1.13 (d); 1.15 (d, jeweils ³J 6.5 Hz); 1.24 (d); 1.43 (d, jeweils ³J 6.5 Hz); 2.70 (sept); 2.81 (sept); 3.78 (sept); 4.64 (sept), 6.65 (s); 6.68 (s); 7.002 (s); 7.007 (s); 7.098 (s); 7.103 (s). ¹³C-NMR: δ 21.15; 23.91; 23.96; 24.03; 24.33; 24.40; 24.80; 24.91; 25.52; 26.27; 34.55; 36.88; 39.21; 121.35; 122.50; 128.41; 128.61; 133.37; 133.85; 138.92; 144.63; 144.80; 150.88; 154.88; 155.80. ²⁹Si-NMR: δ 57.86; 59.40 (¹J (SiSi) 159.5 Hz). MS (Feld-Desorption): *m/z* 700 (M⁺, 40). UV-VIS: ε 400 nm.

3.8. Röntgenstrukturanalyse von 10

Farblose Quader aus *n*-Hexan. Kristallgröße 0.6 × 0.5 × 0.45 mm, C₄₈H₆₈Cl₂Si₂; M_r = 772.15; *a* = 1151.6(1), *b* = 1365.6(1), *c* = 1487.8(1) pm; α = 80.48(1), β = 86.77(1), γ = 87.17(1)°. V = 2302.0(3) · 10⁶ pm³; Z = 2; *d*_{ber.} = 1.114 g cm⁻³; triklin; Raumgruppe P $\bar{1}$. Diffraktometer: Siemens AED2; Mo K α -Strahlung, Graphit-Monochromator; ω–2θ-Scan, 2θ_{max} = 45° in

h, ±*k*, ±*l*. Unabhängige Reflexe 7201, davon beobachtete [*F* > 4σ(*F*)] 5117, linearer Absorptionskoeffizient 0.22 mm⁻¹, keine Absorptionskorrektur. Programme: G.M. Sheldrick, SHELX-76 (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge, England 1976; Siemens SHELXTL PLUS. Verfeinerungen nach "Full-Matrix Least Squares". Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit konstanten isotropen *U*-Werten in die Verfeinerungen einbezogen. *F*_o/Parameter-Verhältnis: 10.9. *R* = 0.065; *R*_w = 0.074. Weitere Informationen zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56733, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, J. Hamann, K. Peters, H. G. von Schnering und H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.*, **441** (1992) 185.
- 2 R. West, M. J. Fink und J. Michl, *Science (Washington)*, **214** (1981) 1343.
- 3 S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally und J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 1150.
- 4 Übersichten: R. West, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 1231; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 1201; T. Tsumuraya, S. A. Batcheller und S. Masamune, *ibid.*, **109** (1991) 916 und **30** (1991) 902.
- 5 S. Masamune, Y. Eriyama und T. Kawase, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 601; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 584.
- 6 M. Weidenbruch, K. Kramer, A. Schäfer und J. K. Blum, *Chem. Ber.*, **118** (1985) 107.
- 7 M. Weidenbruch, K. Kramer, K. Peters und H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 601.
- 8 M. Weidenbruch und K.-L. Thom, *J. Organomet. Chem.*, **308** (1986) 177.
- 9 H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto und Y. Nagai, *Chem. Lett.*, (1987) 1341.
- 10 H. Watanabe, K. Takeuchi, K. Nakajima, Y. Nagai und M. Goto, *Chem. Lett.*, (1988) 1343.
- 11 H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, B. R. Adams und R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 4116.
- 12 M. J. S. Gyane, M. F. Lappert, P. I. Riley, P. Rivière und M. Rivière-Baudet, *J. Organomet. Chem.*, **202** (1980) 5.
- 13 S. G. Baxter, K. Mislow und J. F. Blount, *Tetrahedron*, **36** (1980) 605.
- 14 J. Nagy, S. Ferenci-Gresz, E. Hengge und S. Waldhör, *J. Organomet. Chem.*, **96** (1975) 199.
- 15 S. G. Baxter, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, J. F. Blount und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7795.
- 16 H. Marsmann, in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR Basic Principles and Progress*, Springer Verlag, Berlin, 1981, Vol. 17, S. 128.