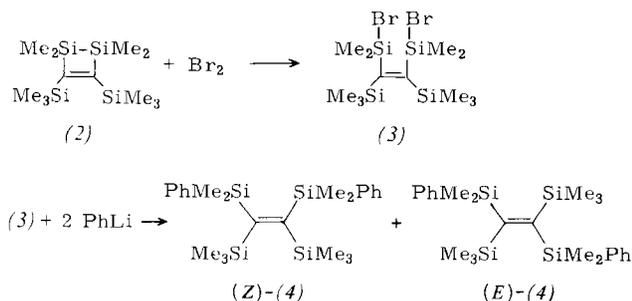


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Ungewöhnlich schnelle *cis-trans*-Isomerisierung eines tetrasilylierten Ethylens; Radikalentstehung während der Rotation^[1]

Von *Hideki Sakurai, Hiromi Tobita, Mitsuo Kira und Yasuhiro Nakadaira*^[*]

Wir haben bereits über Herstellung und einige Eigenschaften von Tetrakis(trimethylsilyl)ethylen (1) und verwandter Verbindungen einschließlich des Radikalanions und -kations von (1) berichtet^[2]. Hier beschreiben wir die schnelle *cis-trans*-Isomerisierung der tetrasilylierten Ethylene (4) und die Radikalentstehung während der Rotation um die Doppelbindung.



Schema 1

(Z)-1,2-Bis[dimethyl(phenyl)silyl]-1,2-bis(trimethylsilyl)ethylen (Z)-(4) wurde nach Schema 1 aus 1,1,2,2-Tetramethyl-3,4-bis(trimethylsilyl)-1,2-disila-3-cyclobuten (2)^[3] hergestellt. Die Reaktionsmischung enthält fast nur das (Z)-Isomer (NMR-Nachweis), doch nach 3 h, der Mindestzeit für die Trennung und Reinigung der Isomere durch Dünnschichtchromatographie bei Raumtemperatur, beträgt das Verhältnis (Z)-(4):(E)-(4) 90:10. Jedes der Isomere wandelt

[*] Prof. Dr. H. Sakurai, Dipl.-Chem. H. Tobita, Dr. M. Kira, Dr. Y. Nakadaira
Department of Chemistry, Faculty of Science
Tohoku University, Sendai 980 (Japan)

sich innerhalb von 3 d bei Raumtemperatur in die gleiche Mischung mit (Z):(E)=60:40 um.

$$(Z)-(4) \xrightleftharpoons[k']{k} (E)-(4)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten *k* und *k'* wurden bei 68 °C zu $3.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bzw. $5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Die Aktivierungsenergie beträgt 30 kcal mol⁻¹. Dieser bemerkenswert niedrige Wert weist auf ein räumlich stark überfülltes Olefin hin.

Interessanterweise läßt sich die *cis-trans*-Isomerisierung auch photochemisch initiieren. Bestrahlung sowohl von (Z)-(4) als auch von (E)-(4) mit einer 500W-Quecksilber-Hochdrucklampe (45 min, Raumtemperatur) führt zur Einstellung des Gleichgewichts mit (Z):(E)=40:60. Die photochemische Gleichgewichtskonstante unterscheidet sich aus noch unbekanntem Gründen von der thermischen.

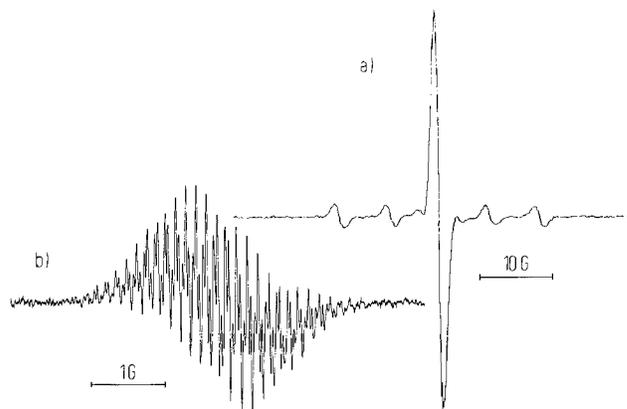
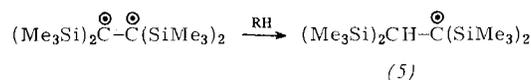
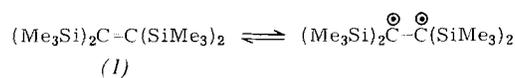


Abb. 1. ESR-Spektrum von (5). a) Gesamtspektrum, b) zentrale Linie, gedehnt.

(1), die Stammverbindung dieser Reihe, zeigt interessante Phänomene, die mit der sehr leichten Isomerisierung von (4) verwandt sind. Wenn unverdünntes (1) oder (1) in Decalin auf etwa 150 °C erhitzt wird, tritt ein starkes ESR-Signal des persistenten Radikals (5) auf (Abb. 1). Die spektralen Daten stimmen recht gut mit den Daten von Griller und Ingold^[4] (Werte in Klammern) für dieses Radikal überein: $a_{29\text{Si}} = 13.58$ (13.71) G, $a_{29\text{Si}} = 27.75$ (27.59) G, $a_{13\text{C}} = 4.8$ (4.88) G, $a_{\text{H}} = 1.4$ (1.35) G.



Offenbar ist (1) imstande, während der Rotation Wasserstoff zu abstrahieren.

Eingegangen am 2. April 1980 [Z 513]

[1] Chemie der Organosiliciumverbindungen, 139. Mitteilung. – 138. Mitteilung: H. Sakurai, K. Sasaki, A. Hosomi, Tetrahedron Lett. 1980, 2329.
[2] H. Sakurai, Y. Nakadaira, M. Kira, H. Tobita, Tetrahedron Lett., im Druck.
[3] H. Sakurai, T. Kobayashi, Y. Nakadaira, J. Organomet. Chem. 162, C43 (1978).
[4] D. Griller, K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 96, 6202 (1974).