

daß Isobutan entsteht. Unter diesen Bedingungen wird hingegen protoniertes Methylcyclopropan (Zwischenstufe oder Übergangszustand) vom Hydrid-Donor *n*-Pentan abgefangen, bevor es sich wieder zum primären Kation umwandeln kann, aus dem dann Isobutan entstünde.

Eingegangen am 13. August 1981,
in veränderter Fassung am 21. Oktober 1982 [Z 409]

- [1] a) M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, J. Rosenfield, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 53; b) M. Saunders, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer in P. De Mayo: *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 1, Academic Press, New York 1980, Kap. 1.
[2] a) M. Saunders, J. Rosenfield, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7756; b) M. Saunders, E. L. Hagen, *ibid.* 90 (1968) 2436.
[3] a) D. M. Brouwer, E. L. Mackor, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 147; b) D. M. Brouwer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 87 (1968) 210.
[4] a) G. J. Karabatsos, F. M. Vane, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 729; b) wir nehmen an, daß das Scrambling ein unimolekularer Prozeß ist, da in deuterierten Supersäuren kein H/D-Austausch stattfindet. Das *tert*-Butyl-Kation wurde auch nicht zum Isobutylen deprotoniert, das unter den Reaktionsbedingungen ein Dimer oder Oligomere ergeben hätte.
[5] D. M. Brouwer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 87 (1968) 1435.

Starke Verzerrung der Tetraedergeometrie bei einem Spirosilicat: Molekülstruktur von Bis(tetramethylethylendioxy)silan

Von Dietmar Schomburg*

Siliciumverbindungen sind meistens am Si-Atom vierfach koordiniert und zeigen nur geringe Abweichungen von der Tetraedergeometrie. Meyer und Nagorsen berichteten über Hinweise auf planar tetrakoordiniertes Silicium in Bis(*o*-phenylendioxy)silan^[1a]. Mit einem semiempirischen MO-Verfahren (MNDO) wurde für Siliciumverbindungen ein erheblich kleinerer Energieunterschied zwischen tetraedrischer und planarer Struktur berechnet als für entsprechende Kohlenstoffverbindungen, beim erwähnten Kieselsäureester bliebe danach aber die Tetraederstruktur noch um 32.9 kcal/mol bevorzugt^[1b]. Es wurde angenommen, daß eine weitere Stabilisierung der planaren Struktur durch pseudooktaedrische Koordination über Silicium-Elektronendonator-Wechselwirkung zustandekommen sollte^[1].

Als Beweis für die Existenz von Verbindungen mit planar tetrakoordiniertem Silicium kann nur eine vollständige Strukturanalyse gelten. Für Bis(ethylendioxy)silan hatten MNDO-Rechnungen eine ähnliche Energiedifferenz zwischen tetraedrischer und planarer Struktur ergeben wie für die ungesättigte Verbindung (34.4 kcal/mol)^[1c]. Daher erschien die Röntgen-Strukturanalyse seines permethylierten Derivates reizvoll.

Die nach Frye^[2] hergestellte Titelverbindung kristallisiert in der Raumgruppe C₂/c^[3] mit Z=4. Das Molekül zeigt kristallographische C₂-Symmetrie, wobei die Symmetrieachse durch das Si-Atom und die Mitte der C—C-Bindungen der Ringe verläuft (Fig. 1).

Die Bindungsgeometrie am Siliciumatom ist verzerrt tetraedrisch. Der Winkel von 88.3° zwischen den Ebenen durch O(1), Si, O(1)' und durch O(2), Si, O(2)' zeigt aber, daß keine signifikante Planarisierung stattgefunden hat. Die starke Verzerrung wird durch den Einbau des Si-Atoms in die fünfgliedrigen Ringe verursacht. Die endocyclischen OSiO-Winkel sind um ca. 11° kleiner als der Tetraederwinkel, und auch die OCC-Winkel der Ringe sind deutlich kleiner. Während die Si—O-Bindungslängen

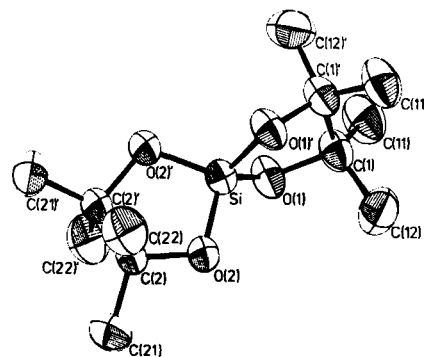


Fig. 1. Struktur von Bis(tetramethylethylendioxy)silan im Kristall.

	Ring I	Ring II
Bindungslängen [Å]		
Si—O	1.622(3)	1.628(3)
O—C	1.477(5)	1.475(5)
C—C	1.544(10)	1.567(10)
C—C _{Me}	1.524(6), 1.539(8)	1.517(7), 1.548(8)
Bindungswinkel [°]		
C—O—Si	109.1(2)	109.4(3)
O—C—C	103.7(4)	104.1(4)
O—C—C _{Me}	105.7(4), 108.0(4)	105.9(4), 108.0(4)
C _{Me} —C—C _{Me}	112.3(4)	113.0(4)
O—Si—O (endocycl.)	98.3(2)	98.8(2)
O—Si—O (exocycl.)		114.1(2), 116.3 (2)

nicht signifikant von vergleichbaren Werten abweichen^[4a], sind die C—O-Abstände auffällig lang (vgl. den Mittelwert 1.476 Å z. B. mit 1.427 Å in CH₃OH^[4b]). Die fünfgliedrigen Ringe zeigen „twist“-Konformation, wobei die Ringkohlenstoffatome 0.30–0.31 Å von der durch Si und seine Nachbaramatome gebildeten Ebene entfernt sind.

Die starke Verzerrung der Bindungen am Silicium und am Kohlenstoff ist wahrscheinlich der Grund für die Stabilität von Verbindungen des pentakoordinierten Siliciums, in denen das Zentralatom Mittelpunkt eines Tetraoxaspiro[4.4]octan-Systems ist^[5].

Eingegangen am 10. August 1981,
in veränderter Fassung am 25. Oktober 1982 [Z 411]

- [1] a) H. Meyer, G. Nagorsen, *Angew. Chem.* 91 (1979) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 551; vgl. auch J. D. Dunitz, *ibid.* 92 (1980) 1070 bzw. 19 (1980) 1033; G. Nagorsen, H. Meyer, *ibid.* 92 (1980) 1071 bzw. 19 (1980) 1034; b) E. U. Würthwein, P. v. R. Schleyer, *ibid.* 91 (1979) 588 bzw. 18 (1979) 553; c) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907.
[2] C. L. Frye, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2496.
[3] Kristalle durch Sublimation; *a* = 15.353(10), *b* = 10.695(2), *c* = 11.825(6) Å, β = 130.33(3)°, ρ_{ber} = 1.168 g/cm³; 774 Reflexe (M_{OK} , $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$), *R* = 0.058.
[4] a) Vgl. z. B. Si—O 1.64(3) in Si(OCH₃)₄; M. Yokoi, Y. Ueda, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 1414; b) P. Venkateswarlu, W. Gordy, *ibid.* 23 (1955) 1200.
[5] C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1205; D. Schomburg, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 195.

Ein neuer Zugang zu Thiocarbonyl-Verbindungen**

Von Ernst Schaumann*, Ulrich Wriede und Gerd Rühler

Für die Umwandlung einer Carbonyl- in eine Thiocarbonyl-Funktion werden Reagentien empfohlen, die in der

[*] Dr. D. Schomburg
Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

[*] Prof. Dr. E. Schaumann, U. Wriede, G. Rühler
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.