

- [1] J. K. Lanyi in L. Ehrster (Hrsg.): *New Comprehensive Biochemistry*, Elsevier/North Holland, Amsterdam 1984, S. 315.  
[2] P. Hegemann, J. Tittor, A. Blanck, D. Oesterhelt in Y. Ovchinnikov (Hrsg.): *Retinal Proteins*, VNU Science Press, Utrecht, im Druck.  
[3] H. D. Lemke, D. Oesterhelt, *FEBS Lett.* 128 (1981) 255.  
[4] U. Fischer, D. Oesterhelt, *Biophysical J.* 28 (1979) 211.  
[5] K. Nakanishi, V. Balogh-Nair, M. Arnaboldi, T. Kazuo, B. Honig, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7945.  
[6] G. S. Harbison, S. O. Smith, J. A. Pardo, J. L. M. Courtin, J. Lugtenburg, J. Herzfeld, R. A. Mathies, R. G. Griffin, *Biochemistry* 24 (1985) 6955.  
[7] T. Schreckenbach, B. Walckhoff, D. Oesterhelt, *Eur. J. Biochem.* 76 (1977) 499.  
[8] R. van der Steen, P. L. Biesheuvel, R. A. Mathies, J. Lugtenburg, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6410.  
[9] B. Honig, A. D. Greenberg, U. Dinur, T. Ebrey, *Biochemistry* 15 (1976) 4593.  
[10] Darstellung von 5-Ethylretinal: N. Krause, *Dissertation*, Universität Braunschweig 1986.  
[11] E. Kölling, *Diplomarbeit*, Universität Braunschweig 1982.  
[12] D. Oesterhelt, W. Stoeckenius, *Methods Enzymol.* 31 (1974) 667.  
[13] T. Schreckenbach, D. Oesterhelt, *Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.* 36 (1977) 1810.  
[14] K. Fendler, W. Gärtner, D. Oesterhelt, E. Bamberg, unveröffentlicht.

## Synthese und Charakterisierung von Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]disilene\*\*

Von Satoru Masamune\*, Yuichi Eriyama und Takeshi Kawase

In den vergangenen Jahren gelang die Synthese mehrerer Ethenanaloga **I** von Elementen der vierten Hauptgruppe (E=Si, Ge, Sn)<sup>[1]</sup>. Von den vielen einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen weckte vor allem der deutliche Einfluß, den die Substituenten R auf die relative Stabilität von **I** und **Ia** haben, unser Interesse. Beispielsweise dissoziieren das Digermen **1** und das Distannen **2** in Lösung in das entsprechende (monomere) Germandiyyl **1a** bzw. Stannandiyyl **2a**<sup>[1j-m,2]</sup>, während die Tetraarylverbindungen **3** und **4** weder in Lösung noch in der Gasphase dissoziieren<sup>[1n-p]</sup>. Diese Befunde führten automatisch zu der Frage, wie es um die Stabilität des bis dahin unbekannten Disilens **5** verglichen mit **1** und **2** und dem bereits bekannten **6**<sup>[1f]</sup> bestellt ist.



1, **1a**: E=Ge, R=(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH

2, **2a**: E=Sn, R=(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH

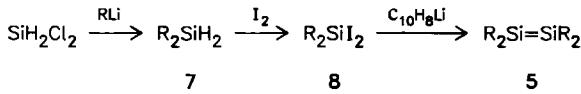
3: E=Ge, R=2,6-Diethylphenyl

4: E=Sn, R=2,4,6-Trisopropylphenyl

5, **5a**: E=Si, R=(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH

6: E=Si, R=2,6-Diethylphenyl

Wir beschreiben hier die Synthese von **5**, dem ersten Tetraalkyldisilen, das rein und kristallin erhalten werden konnte, und beantworten die oben gestellte Frage.



Schema 1. R=(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH.

Nach vielen vergeblichen Versuchen in unseren und in anderen Laboratorien, **5** zu synthetisieren, erwies sich nun

[\*] Prof. Dr. S. Masamune, Dr. Y. Eriyama, Dr. T. Kawase  
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) und der Kao Corporation (Japan) gefördert. Wir danken Professor S. Collins, University of Waterloo, Kanada, für hilfreiche Diskussionen.

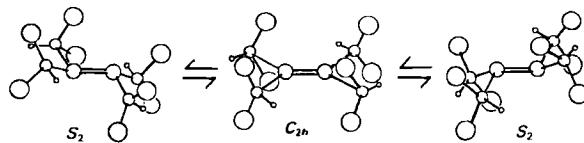
ein kurzer und direkter Weg mit einer vorteilhaften Wahl der Zwischenstufen als geeignet (Schema 1). Aus Dichlorsilan (3.4 M) in Diethylether/Pentan und 2.4 Äquivalenten (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CHLi<sup>[1j,3]</sup> (0.25 M) in Ether (30 min bei -78°C, dann 5 h bei 20°C) entsteht in 66% Ausbeute **7**<sup>[4]</sup>. Mit 2.3 Äquivalenten Iod (2 h bei 20°C, dann 24 h bei 100°C) wird **7** in die Diiodverbindung **8**<sup>[4]</sup> überführt (Ausbeute nach Umkristallisation: 37%).

Die reduktive Kupplung wurde nach dem Verfahren durchgeführt, das Weidenbruch et al.<sup>[5]</sup> zur Synthese von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan genutzt hatten. Allerdings muß immer – auch beim Aufarbeiten – Luft und Feuchtigkeit ausgeschlossen werden. Eine 0.42 M Lösung von **7** in Tetrahydrofuran (THF) wird bei -78°C zu einer 0.5 M Lösung von Lithium-dihydronaphthylid (2 Äquivalente) gegeben. Die Lösung wird 1 h bei -78°C, 2 h bei -45°C und 1 h bei 0°C gerührt. Nach Verdünnen mit Hexan wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Naphthalin wird bei 10<sup>-4</sup> Torr absublimiert. Der verbleibende feste Rückstand wird in Benzol gelöst, die Lösung in einer Trockenbox filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird aus Methylenhexan umkristallisiert. Man erhält hellgelbe Kristalle von **5** [Ausbeute: 40%, Fp=224–226°C (Zers.)]. Gelegentlich auftretende Verunreinigungen von **5** mit Spuren von LiI wurden durch Waschen mit MeOH entfernt.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von **5** sind mit einer Disilene-Struktur in Einklang:

- Massenspektrum (EI, 70 eV): *m/z* ber. für C<sub>28</sub>H<sub>76</sub>Si<sub>10</sub> 692.36398, gef. 692.36415; Hauptfragmente: *m/z* 692 (*M*<sup>+</sup>, 4.04%), 347 (*M*<sup>+</sup>/2+1, 100), 346 (*M*<sup>+</sup>/2, 38.87), 273 (*M*<sup>+</sup>/2 - Me<sub>3</sub>Si, 15.67). Es wurde kein Fragment mit *m/z* 1038, das einem Cyclotrimer entsprechen würde<sup>[6]</sup>, beobachtet.
- Elektronenspektrum (Methylenhexan, 20°C):  $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon)=393$  (12600), 357 (8600), 311 sh (2800), 224 nm (8300). Die molaren Extinktionskoeffizienten ε sind in einem Konzentrationsbereich von 5 · 10<sup>-3</sup> bis 5 · 10<sup>-5</sup> M konstant. Ein Vergleich mit den Spektren aller bekannten Disilene ergibt, daß die Bande bei λ=393 nm und ihre Intensität in dem für das Chromophor **5** erwarteten Bereich liegen<sup>[1a-i]</sup>.

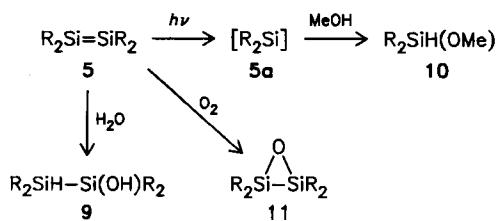
- <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): δ=0.18 (s, 2H; CH), 0.26 (s, 2H; CH), 0.37 (s, 36H; MeSi), 0.39 (s, 36H; MeSi). Obwohl diese chemischen Verschiebungen zwischen -50 und 100°C leicht temperaturabhängig sind, zeigen alle Spektren nur einen Signalsatz, was dafür spricht, daß in der Lösung nur eine Spezies vorliegt. Das Auftreten von mehr als einem Signal für die MeSi-Gruppen schließt eine (monomere) Verbindung [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>Si **5a** aus<sup>[7]</sup>. Die zwei Signale sowohl für die CH- als auch für die MeSi-Gruppen sind in Einklang mit einer schnellen Inversion von **5** zwischen zwei „trans“-verbogenen Konformeren (*S*<sub>2</sub>) über ein planares Konformer (*C*<sub>2h</sub>) (Schema 2)<sup>[8,9]</sup> oder mit einem in der *C*<sub>2h</sub>-Konformation eingefrorenen **5**.



Schema 2. Die Größe der Kreise symbolisiert die unterschiedlich großen Gruppen/Atome: Me<sub>3</sub>Si > Si > C > H.

**5** reagiert mit Wasser (THF/H<sub>2</sub>O 10/1) in 95% Ausbeute zum Hydrat **9** (Halbwertszeit von **5** bei 25°C 18 h,

bei 80°C 20 min)<sup>[10]</sup>. Dagegen ist **5** unerwarteterweise gegen MeOH stabil; es bleibt unverändert, selbst wenn es in einer THF/MeOH-Lösung 24 h auf 80°C erhitzt wird. (Daher kann LiI mit MeOH entfernt werden.) Bei Bestrahlung allerdings (Hanovia-Mitteldrucklampe, Pyrexfilter, in MeOH/Methylcyclohexan) dissoziert **5** sofort zu **5a**, das mit MeOH in 87% Ausbeute zu **10**<sup>[4]</sup> reagiert<sup>[11]</sup>. Einleiten von O<sub>2</sub> in eine Methylcyclohexanolösung von **5** ergibt in ca. 60–70% Ausbeute das Epoxid **11**<sup>[4]</sup> als Hauptprodukt<sup>[12]</sup>.



Da die Charakterisierung von **5** einen vorläufigen Abschluß erreicht hat, sind einige Anmerkungen und eine Zusammenfassung angebracht: 1. **5** ist das erste unter reduzierenden Bedingungen erhaltene Disilane. 2. Die Si,Si-Doppelbindung wird durch die Substituenten gut abgeschirmt, was sich in der Stabilität von **5** gegen MeOH manifestiert. 3. Anders als die Ge- und Sn-Analoga **1** bzw. **2** dissoziert **5** in Lösung nicht nachweisbar. Dies beruht offensichtlich darauf, daß die thermodynamische Stabilität der Si,Si-Doppelbindung groß gegenüber der der formalen Ge,Ge- und Sn,Sn-Doppelbindungen ist<sup>[13]</sup>. Diese Stabilität sollte sich in der Länge der Si=Si-Bindung und in der Größe des Biegewinkels zeigen. Daher wird derzeit eine Röntgen-Strukturanalyse von **5** durchgeführt.

Eingegangen am 26. Februar 1987 [Z 2117]

- [1] Synthesen und Röntgen-Strukturanalysen von Disilenen: a) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science (Washington DC)* **214** (1981) 1343; b) M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* **3** (1984) 793; c) S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1150; d) S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *Organometallics* **2** (1983) 1464; e) S. Masamune, H. Tobita, S. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6524; f) S. Masamune, S. Murakami, J. T. Snow, H. Tobita, *Organometallics* **3** (1984) 333; g) S. Murakami, S. Collins, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2131; h) H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 781; i) H. Matsamoto, A. Sakamoto, Y. Nagai, *ibid.* **1986**, 1768; Digermene: j) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268; k) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 480; l) T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551; m) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *ibid.* **1986**, 2387; n) S. Masamune, Y. Hanzawa, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6136; o) J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4191; Distannene: [l, m] p) S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6390.
- [2] Das <sup>119</sup>Sn-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** (149 MHz, [D<sub>6</sub>]Methylcyclohexan, Me<sub>4</sub>Sn als Standard) zeigt bei -90.7°C zwei Signale mit δ<sub>1</sub> = 735 und δ<sub>2</sub> = 750, jeweils mit einem Paar von Satelliten durch <sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn-Kopplung [<sup>1</sup>J<sub>A</sub>(<sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn) = 3317, <sup>1</sup>J<sub>A</sub>(<sup>119</sup>Sn-<sup>117</sup>Sn) = 1784 Hz]. Die relative Intensität der Satellitensignale beträgt jeweils ca. 3.5% [1p]. Daraus läßt sich folgern, daß **2** bei tiefen Temperaturen in Lösung zumindest teilweise dimer ist (L. R. Sita, S. Masamune, unveröffentlicht); vgl. [l, m].
- [3] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **11** (1981) 591.
- [4] Eigenschaften der neuen Verbindungen: **7**: MS: *m/z* 333 (*M*<sup>+</sup> – 15, 100%), 259, 73; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.23 (t, *J* = 4.2 Hz, 2H), 0.20 (s, 3H), -0.54 (t, *J* = 4.2 Hz, 2H). - **8**: Fp = 115–117°C; MS: *m/z* 584 (*M*<sup>+</sup> – 16), 473 (100%), 385, 273, 129, 73; <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol): δ = 1.07 (s, 2H), 0.37 (br. s, 3H). - **9**: Fp = 189–191°C (Zers.); MS: *m/z* 710 (*M*<sup>+</sup>), 679, 347 (100%); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.53 (br. s, 1H), 1.71 (s, 1H), 0.49 (s, 2H), 0.36 (s, 18H), 0.352 (s, 18H), 0.348 (s, 18H), 0.32

(s, 18H), -0.07 (br. s, 2H). - **10**: MS: *m/z* 363 (*M*<sup>+</sup> – 15), 73 (100%); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.91 (t, *J* = 3.5 Hz, 1H), 3.35 (s, 3H), 0.23 (s, 18H), 0.20 (s, 18H), -0.35 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H). - **11**: Fp = 294–302°C; MS: *m/z* 708 (*M*<sup>+</sup>), 565, 347, 73 (100%); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.38 (br. s, 72H), 0.13 (br. s, 2H), 0.06 (br. s, 2H).

- [5] a) A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **96** (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 302; b) M. Weidenbruch, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* **269** (1984) 231.

[6] Vgl. die reduktive Cyclisierung von Dihalogensilanen zu Cyclotrisilanen [1c, g-i, 5].

- [7] **7**, **8** und andere Verbindungen des Typs [(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> zeigen nur ein Singulett für die MeSi-Gruppen.

[8] **1** und **2** haben im Kristall *S*<sub>2</sub>-Symmetrie.

- [9] Die Energiedifferenz zwischen C<sub>2v</sub>- und D<sub>3h</sub>-Disilene ist klein: 2.6 (HF/6-31G\*), 0.3 (MP4SDTQ/6-31G\*/HF/6-31G\*) [a] B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. K. Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 270], 0.08 kcal/mol (HFR) [b] K. Ohta, E. R. Davidson, K. Morokuma, *ibid.* **107** (1985) 3466.

[10] Vgl. das Verhalten von **3** gegen EtOH [in]; siehe auch S. Collins, S. Murakami, J. T. Snow, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1281.

- [11] Photolyse anderer Disilene: S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7776.

[12] Vgl. M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1525.

- [13] Die berechnete Dissoziationsenergie für den Gasphasenprozeß H<sub>2</sub>E → EH<sub>2</sub> → 2H<sub>2</sub>E: beträgt ca. 30 kcal/mol für E = Ge, ca. 20 kcal/mol für E = Sn [1m] und 54 kcal/mol [9b] oder 62 kcal/mol für E = Si (B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. K. Jespersen, Y. Apeloig, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 260 und [9a]).

## Supraleitung – ein chemisches Phänomen?\*\*

Von Arndt Simon\*

Die Grundlage der geltenden Theorie der Supraleitung von Bardeen, Cooper und Schrieffer<sup>[1]</sup> besteht in der Annahme einer Paarung von Elektronen (Cooper-Paare), die durch deren spezielle Wechselwirkung mit dem Gitter des Supraleiters zustande kommt. Die Überwindung der Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen erfolgt indirekt über Elektron-Phonon-Kopplung: Zwischen einem Ion im Kristall und einem passierenden Elektron kommt es kurzzeitig zu einer Wechselwirkung, die die Schwingungen des Ions ändert. Die Wechselwirkung dieses Ions mit einem zweiten Elektron in seiner Nähe kann letztlich zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen beiden Elektronen führen. Man spricht vom Austausch eines virtuellen Phonons zwischen den Elektronen. Der supraleitende Grundzustand entspricht Paaren von Elektronen mit entgegengesetztem Spin und im Betrag gleichem, jedoch im Vorzeichen entgegengesetztem Wellenvektor (+*k*<sub>↑</sub>, -*k*<sub>↓</sub>). Alle Paare haben die gleiche Energie. Eine Energielücke trennt den Grundzustand von angeregten Zuständen, so daß keine kontinuierliche Impulsänderung möglich ist.

Dieses abstrakte Bild wie auch die chemische Natur der „klassischen“ Supraleiter – in der Regel handelt es sich um intermetallische Phasen – machen es schwer, das Phänomen Supraleitung mit elektronischen Eigenschaften bestimmter Elemente und den für diese Elemente spezifischen Bindungseigenschaften zu verknüpfen, zumal auch die Aussage, daß die Elektronen des Cooper-Paares Tausende von Ångström voneinander entfernt sein können, nicht zur Anschaulichkeit beiträgt. Mit der Entdeckung oxidischer Hochtemperatur-Supraleiter<sup>[2,3]</sup> eröffnen sich noch nicht absehbare Möglichkeiten der Anwendung, darüber hinaus für den Chemiker vielleicht auch erstmals anschauliche

[\*] Prof. Dr. A. Simon

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Teilweise vorgetragen auf der Int. Conf. Lanthanides Actinides (IGLA), Lissabon, 5. bis 10. April 1987.