

ANGEWANDTE CHEMIE

99. Jahrgang 1987

Heft 12

Seite 1231-1336

Chemie der Silicium-Silicium-Doppelbindung

Von Robert West*

Disilene, Verbindungen mit einer Silicium-Silicium-Doppelbindung, können als thermisch stabile, gelbe oder orangefarbene kristalline Verbindungen isoliert werden, wenn die Raumfüllung der an die Siliciumatome gebundenen Substituenten (Mesityl-, *tert*-Butyl etc.) ausreicht, um eine Polymerisation zu verhindern. Strukturelle und spektroskopische Untersuchungen belegen eine Reihe von Ähnlichkeiten zwischen den (3p-3p) π -Bindungen der Disilene und den (2p-2p) π -Bindungen der Olefine. Allerdings sind Disilene erheblich reaktiver als Alkene. Die Reaktionen der Disilene führen zu einer Vielzahl neuer Verbindungsklassen des Siliciums unter Einschluß drei- und viergliedriger Ringe, die neue Fragen zur chemischen Bindung aufwerfen.

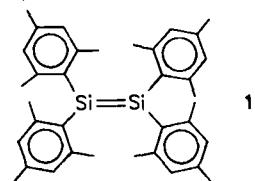
1. Einleitung

Die Fülle und Vielfalt der Organischen Chemie basiert nicht unerheblich auf der Fähigkeit des Kohlenstoffs, mit sich selbst oder mit anderen Elementen über Mehrfachbindungen verknüpft zu werden. Wegen der engen Verwandtschaft von Kohlenstoff und Silicium wurde schon früh angenommen, daß sich auch Silicium an Mehrfachbindungen beteiligen kann. Alle zu Beginn dieses Jahrhunderts unternommenen Versuche, Verbindungen mit doppelt gebundem Silicium herzustellen, blieben jedoch erfolglos. Sie führten vielmehr zu cyclischen Oligomeren oder zu Polymeren mit Einfachbindungen^[1]. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei anderen Hauptgruppenelementen der dritten und vierten Periode, besonders bei Phosphor und Arsen, erzielt^[2]. Diese Befunde führten zu der Ansicht, daß Mehrfachbindungssysteme mit Silicium oder anderen Hauptgruppenelementen höherer Perioden instabil sein sollten („Doppelbindungsregel“)^[3,4]. Die Schwäche von Mehrfachbindungen zwischen Elementen der dritten Periode wurde nach diesem Konzept mit deren großen Atomradien begründet, die nur eine geringe Überlappung benachbarter p-Orbitale zulassen sollten.

Gegen Ende der sechziger Jahre und in den siebziger Jahren verdichteten sich die Hinweise auf die Existenz

kurzlebiger Spezies, die Mehrfachbindungen zwischen Elementen der dritten Periode enthielten. In einem einzigen Jahr, 1981, wurde dann die Doppelbindungsregel durch die Isolierung von stabilen Molekülen mit P=P^[5], Si=C^[6] und Si=Si-Bindungen^[7] endgültig zu Grabe getragen^[8]. Als Schlüssel zur Synthese dieser Verbindungen erwiesen sich sperrige Substituenten, die eine Polymerisation verhinderten. Entsprechend war die erste isolierbare Verbindung mit einer Si=Si-Bindung Tetramesityldisilien 1. Das gleiche Prinzip wurde dann zur Synthese von Verbindungen mit anderen neuartigen Typen von Doppelbindungen, z. B. As=As^[8] und Ge=Ge-Bindungen^[9] sowie Si=N^[10] und Si=P-Bindungen^[11], genutzt.

Diese Übersicht beschäftigt sich vornehmlich mit stabilen Disilenen (Si=Si-Verbindungen), deren Chemie in den letzten sechs Jahren intensiv erforscht wurde^[12]. Erwähnt werden auch einige weniger stabile Disilene, die nur in Lö-



[*] Prof. Dr. R. West
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)

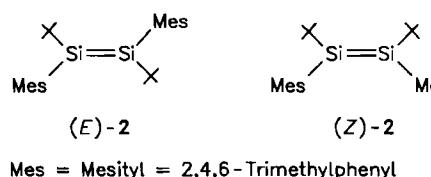
[*] Anmerkung der Redaktion: Zu dieser Thematik siehe einen Leserbrief von J. Goubeau (*Angew. Chem.* 98 (1986) 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1038).

sung erhalten wurden^[13]. Viele andere Disilene wurden in Argon- oder Kohlenwasserstoff-Matrizes isoliert^[14]. Die weniger stabilen Disilene sind ebenso wie andere Mehrfachbindungssysteme des Siliciums in einem umfassenden Übersichtsartikel beschrieben worden^[15]. Kürzlich erschien auch ein sehr nützlicher Fortschrittsbericht über Verbindungen mit Si=C-Bindungen^[16].

2. Si=Si- und C=C-Bindungen: Ein Überblick

Da nun Verbindungen mit Si=Si-Bindungen leicht zugänglich geworden sind, ist es faszinierend, ihre Eigenschaften mit denen der wohlbekannten Kohlenstoffanaloga, der Alkene, zu vergleichen.

Si-Si-Doppelbindungen sind merklich kürzer als normale Si-Si-Einfachbindungen. Diese Abnahme der Bindungslänge ist ganz ähnlich der Bindungsverkürzung, die beim Übergang von C-C- zu C=C-Bindungen beobachtet wird. In Disilenen können Abweichungen von der regulären planaren Struktur der Olefine auftreten, da die Si=Si-Bindung sehr viel flexibler gegenüber Verdrillungen ist als die C=C-Bindung. Disilene mit geeignetem Substitutionsmuster wie die Di-*tert*-butyldimesityl-Verbindungen **2** existieren als (*Z*)- und (*E*)-Stereoisomere, die zwar voneinander getrennt werden können, jedoch langsam thermisch isomerisieren. Die Barriere für die Rotation um die Si=Si-Bin-



dung beträgt nur etwa 70% des Wertes bei vergleichbaren Alkenen. In deutlichem Gegensatz zu den farblosen Alkenen sind die Disilene gelb oder orangefarben, was sich in Absorptionsbanden in den Elektronenspektren zwischen 400 und 470 nm widerspiegelt. Die im sichtbaren Teil des Spektrums liegenden Banden der Disilene sind $3\pi^* \leftarrow 3\pi$ -Übergängen zuzuordnen; die Energien betragen nur etwa die Hälfte des Wertes typischer Olefine, deren $2\pi^* \leftarrow 2\pi$ -Absorptionen im Vakuum-UV-Bereich liegen. Eine Deutung dieses Unterschiedes liefert ein grobes MO-Modell. Nach Abbildung 1 ist das π -Orbital von Disilenen energetisch deutlich höher, das π^* -Orbital dagegen merklich niedriger als die entsprechenden Orbitale von Alkenen.

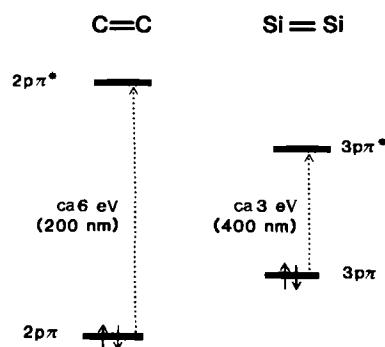


Abb. 1. Qualitatives MO-Diagramm mit Angabe relativer Energien für die π - und π^* -Niveaus von Alkenen und Disilenen.

Aus dem MO-Diagramm in Abbildung 1 ergibt sich, daß Disilene zugleich elektronenärmer und elektronenreicher als Alkene sind. Tatsächlich reagieren Disilene trotz der sterisch abschirmenden Substituenten bereitwillig mit einer Vielzahl sowohl nucleophil als auch elektrophil angreifender Reagentien und ebenso leicht mit Radikalen. Disilene gehen auch die typischen Additionsreaktionen von Alkenen ein. Zusätzlich beteiligen sie sich an vielen Umsetzungen, die bei Olefinen üblicherweise nicht beobachtet werden.

Obgleich die Reaktionsweisen von Disilenen nur lückenhaft bekannt sind, haben sie schon zu einer Reihe von Verbindungstypen bisher unbekannter Konstitution geführt. Beispiele hierfür sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

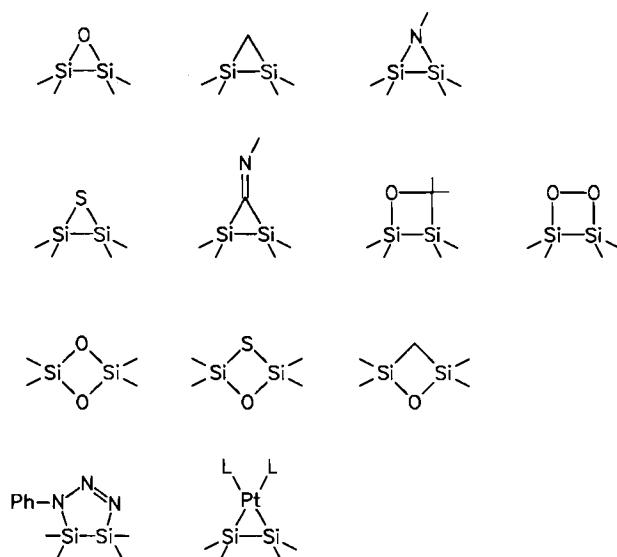
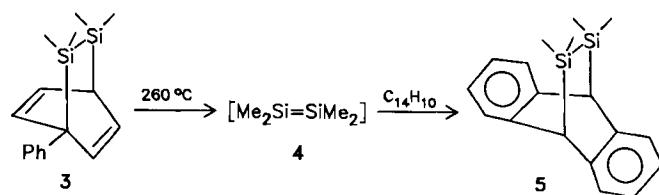


Abb. 2. Von Disilenen abgeleitete neue Verbindungstypen.

Zur Untersuchung und Charakterisierung von Disilenen und ihren Derivaten ist die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie von besonderer Bedeutung, ebenso wie es die ^{13}C -NMR-Spektroskopie für Alkene und andere Kohlenwasserstoffe ist. Disilene weisen stark entschirmte ^{29}Si -Resonanzsignale auf und zeigen zudem starke Anisotropien der chemischen Verschiebung, die allerdings nur an 1 als erstem Beispiel untersucht wurden. Ferner sind die $^1\text{J}_{\text{Si},\text{Si}}$ -Kopplungskonstanten bei Si=Si-Bindungen fast doppelt so groß wie bei Si-Si-Einfachbindungen. Für alle diese Beobachtungen finden sich enge Parallelen in den ^{13}C -NMR-Spektren von Olefinen.

3. Historisches: Die Entdeckung stabiler Disilene

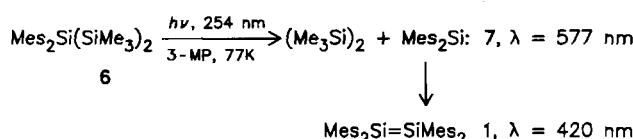
Der erste Hinweis auf kurzlebige Disilene wurde 1972 von Roark und Peddle geliefert^[17]. In einem inzwischen klassischen Experiment erhitzen sie die $\text{Me}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2$ -überbrückte Ausgangsverbindung 3 mit Anthracen und er-



hielten in hoher Ausbeute das Addukt **5**. Erklärbar war dieses Ergebnis über eine Retro-Diels-Alder-Reaktion von **3** unter Bildung von Tetramethyldisilen **4**, das dann an Anthracen in 9,10-Stellung addiert wird. Bedeutende Beiträge zur Chemie kurzlebiger Disilene wurden nachfolgend von Barton et al.^[18], Gaspar et al.^[19] und Sakurai et al.^[20,21] geliefert.

Unsere ersten Experimente zielten ebenfalls auf die Synthese von **4** hin, das wir zur Identifizierung in einer Argon-Matrix abzufangen hofften. Versuche zur Enthalogenierung von $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ oder von $\text{BrMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Br}$ verliefen jedoch ohne jeden Erfolg. Sollte irgendein Disilane gebildet worden sein, so war es nicht hinreichend langlebig, um in der Matrix abgefangen werden zu können. Wir richteten unsere Aufmerksamkeit daraufhin auf die Matrix-Isolierung zweifach koordinierter Siliciumverbindungen (Silandiyle, „Silylene“) und begannen unsere Untersuchungen mit dem photolytisch aus dem Sechsring $(\text{Me}_2\text{Si})_6$ erzeugten $\text{Me}_2\text{Si}^{[22]}$. Die bei 10 K in Argon glatt ablaufende Reaktion ermöglichte eine detaillierte spektroskopische Untersuchung des Dimethylsilandiyls^[22].

Bald wurde offensichtlich, daß die Photolyse von Polysilanen zur Erzeugung zahlreicher unterschiedlich substituierter Silandiyle genutzt werden kann und daß Verbindungen des zweifach koordinierten Siliciums nicht nur in Argon-Matrizes nahe 10 K sondern auch in Kohlenwasserstoff-Gläsern bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs haltbar sind^[14]. Beim Schmelzen der Matrix oder des Glases polymerisierten die meisten Silandiyle zu cyclischen oder linearen Polysilanen. Dimesitylsilandiyl verhielt sich jedoch anomal. Photolyse des Trisilans **6** in 3-Methylpentan (3-MP) bei 77 K ergab das intensiv blaue Silandiyl **7**. Beim Schmelzen des Kohlenwasserstoff-Glases resultierte eine gelbe Lösung, deren Reaktionen mit der Anwesenheit von **1**, das durch Dimerisierung von **7** gebildet worden



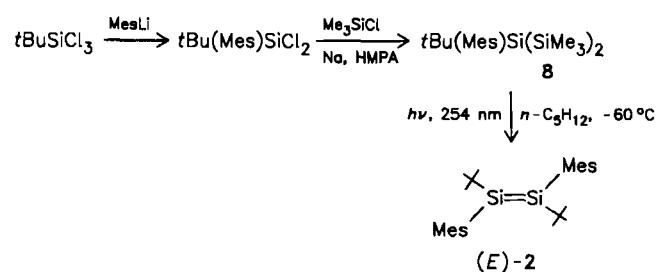
sein müßte, in Einklang waren. Abdestillieren des Lösungsmittels führte schließlich zur Isolierung von **1** als intensiv gelbem, kristallinem Feststoff. Es erwies sich dann, daß die Isolierung des Silandiyls gar nicht notwendig ist; die schlichte Photolyse von **6** in Kohlenwasserstoffen bei -60°C ergibt unmittelbar **1**, das in dem Maße aus der Lösung auskristallisiert, wie es gebildet wird^[23]. Spätere Versuche zeigten, daß beim Erwärmen Silandiyl-haltiger Matrices die Dimerisierung zu Disilenen gewöhnlich der erste Schritt der Polymerisation ist^[14].

4. Synthese und Eigenschaften stabiler Disilene

4.1. Photolyse linearer Trisilane (Methode A)

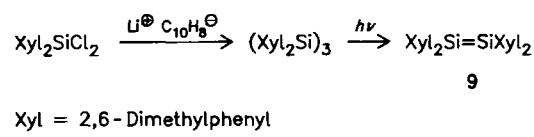
Eine allgemeine Methode zur Darstellung stabiler Disilene ist die UV-Bestrahlung von Verbindungen wie **6** bei 254 nm^[24]. Die als Ausgangsmaterial dienenden Trisilane können durch konventionelle Kupplungsreaktionen gewonnen werden. Veranschaulicht ist dieser Weg für die

Synthese des (*E*)-Isomers von 1,2-*Di-tert-butyl-1,2-dimesityldisilen (*E*)-**2** über die Photolyse von $t\text{Bu}(\text{Mes})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ **8** (HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid)^[23].*



4.2. Photolyse cyclischer Trisilane (Methode B)

Eine zweite allgemein anwendbare Methode zur Synthese stabiler Disilene wurde von Masamune et al. entwickelt^[25,26]. Photolyse von Cyclotrisilanen, die aus Dihalogensilanen mit sperrigen Alkyl- oder Arylresten und Naphthalin/Lithium zugänglich sind, ergibt ebenfalls Disilene. Das erste Beispiel hierzu war die Synthese des Disilens **9**^[27]. Vermutlich verläuft die Photolyse des Cyclotrisilans über die Bildung des Disilens **9** und des entsprechenden Silandiyls, dessen Dimerisierung die Disilenausbeute erhöht.



Die Methoden A und B sind zur Gewinnung instabiler und stabiler Disilene eingesetzt worden.

4.3. Enthalogenierung von Dihalogensilanen (Methode C)

Durch elektrochemische (potentiostatische) Reduktion und durch ultraschallinduzierte Enthalogenierung des entsprechenden Dichlorsilans mit Lithium^[28a] konnte **1** gleichfalls dargestellt werden. Jedoch scheint letzteres Verfahren ein ziemlich unreines Disilene zu liefern und hat deshalb keine breite Anwendung gefunden^[28b].

Die bisher bekannten stabilen Disilene sind in Tabelle 1 mit ihren ^{29}Si -NMR-Verschiebungswerten, den Absorptionsmaxima der Elektronenspektren und, soweit bekannt, den Si=Si-Bindungslängen zusammengestellt.

4.4. Photolytische [2+2]-Cycloreversionen

Wie kürzlich gezeigt wurde, eröffnet die Photolyse von Disilabicyclo[2.2.2]octadienen einen Zugang zu den nahezu stabilen Disilenen, Tetra-*tert*-butyl-^[29] und Tetraisopropyl-disilien^[30], dessen Bildung in Gleichung (a) wieder-

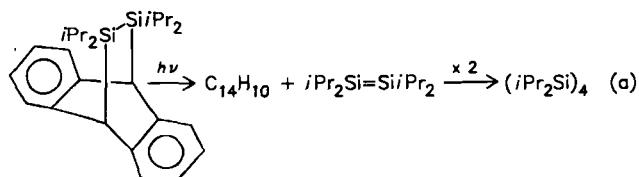
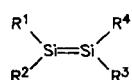


Tabelle I. Stabile Disilene [a].



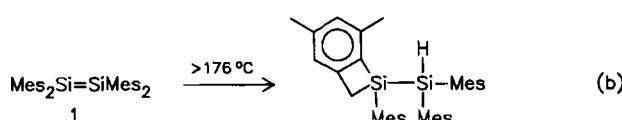
| Verb. | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Methode(n) | d (Si=Si) [pm] | $\delta(^{29}\text{Si})$ | λ_{\max} [nm] | Lit. |
|--------|----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|----------------|--------------------------|-----------------------|----------|
| 1 | Mes | Mes | Mes | Mes | A, C | 216.0 | 63.68 | 420 | [23] |
| (E)-2 | Mes | tBu | Mes | tBu | A, B | 214.3 | 90.3 | 400 sh, 338 | [23, 26] |
| (Z)-2 | Mes | tBu | tBu | Mes | [b] | | 94.7 | | [26, 31] |
| 9 | Xyl | Xyl | Xyl | Xyl | A, B | | 64.06 | 422, 340, 272 | [27, 30] |
| 10 | DEP | DEP | DEP | DEP | B | 214.0 | | | [25] |
| 11 | Mes | 1-Ad | Mes | 1-Ad | A | | 87.1 | 392 sh, 338 | [46] |
| (E)-12 | Mes | N(SiMe ₃) ₂ | Mes | N(SiMe ₃) ₂ | A | | 49.4 | 468, 362 | [31] |
| (Z)-12 | Mes | N(SiMe ₃) ₂ | N(SiMe ₃) ₂ | Mes | [c] | | 61.9 | 483, 351 | [31] |
| 13 | Mes | Mes | Xyl | Xyl | A | | 65.19, 62.56 | | [32] |
| (E)-14 | Mes | Xyl | Mes | Xyl | A | | 63.86 | | [30] |
| (Z)-14 | Mes | Xyl | Xyl | Mes | A | | 63.87 | | [30] |

[a] DEP = 2,6-Diethylphenyl; 1-Ad = 1-Adamantyl. [b] Durch UV-Bestrahlung des (E)-Isomers. [c] Durch thermische Isomerisierung des (Z)-Isomers.

gegeben ist. Wahrscheinlich kann die gleiche Methode auch zur Synthese bei Raumtemperatur stabiler Disilene eingesetzt werden.

4.5. Physikalische Eigenschaften der Disilene

Die stabilen Disilene sind blaßgelbe bis orangerote kristalline Festkörper von bemerkenswerter thermischer Stabilität. Einige Disilene zeigen ausgeprägt thermochromes Verhalten. Wird beispielsweise festes Tetramesityldisilien **1** erhitzt, so wechselt dessen Farbe von intensiv gelb über orange nach rot, bis es bei 176 °C zu einer roten Flüssigkeit schmilzt^[23]. Die Gründe für die Farbänderung sind nicht bekannt; wahrscheinlich resultiert sie aus temperaturabhängigen Konformationsänderungen, die den Si=Si-Chromophor beeinflussen^[33]. Wird die Probe schnell wieder abgekühlt, sind alle Farbänderungen reversibel. In der Schmelze hingegen zersetzt sich **1** ziemlich schnell nach Gleichung (b)^[34].



Andere Disilene weisen eine noch höhere thermische Stabilität auf; (*E*)-1,2-Bis-(1-adamantyl)-1,2-dimesityl-disilien **11** übersteht sogar kurzzeitiges Erhitzen auf 275 °C^[46].

5. Molekülstrukturen

Von **1**^[23] und (*E*)-**2**^[23] (Abb. 3) sowie von Tetrakis(2,6-diethylphenyl)disilien **10**^[25] liegen Röntgenstrukturanalysen vor. Mit 214 bis 216 pm (Tabelle I) sind die Si=Si-Bindungen dieser drei Verbindungen ungefähr 20 pm kürzer als die normale Si-Si-Einfachbindung. Die Abnahme der Bindungslänge ist absolut gesehen geringfügig größer als beim Übergang von C–C- zu C=C-Bindungen (ca. 18 pm).

Jedes der drei Moleküle zeigt eine etwas andere strukturelle Anordnung um die Si=Si-Bindung. In (*E*)-**2** liegen die beiden Siliciumatome und die vier hieran gebundenen Kohlenstoffatome in einer Ebene, eine Anordnung, die der normaler Olefine entspricht. Bei **10** ist die Anordnung um jedes Siliciumatom ebenfalls planar, jedoch sind die beiden Molekühlhälfte um 10° gegeneinander verdreht. Schließlich weist **1** neben einer geringen (6°) Verdrillung der Doppelbindung eine Pyramidalisierung der Bindungsgeometrie an den Siliciumatomen auf, was eine *anti*-Anordnung der Substituenten bewirkt. Das Ausmaß der Pyramidalisierung kann durch den Winkel von 18° ausgedrückt werden, den die C-Si-C-Ebenen mit dem Si-Si-Vektor bilden.

Die bei **1** und **10** beobachteten geringfügigen Abweichungen von der planaren Geometrie sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Rechnungen für H₂Si=SiH₂^[36a] und (CH₃)₂Si=Si(CH₃)₂^[36b], nach denen die

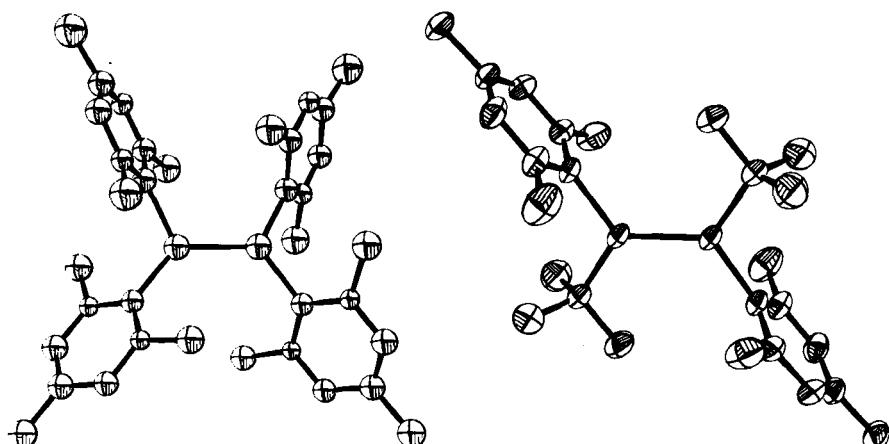


Abb. 3. Strukturen von Tetramesityldisilien **1** (links) und (*E*)-1,2-Di-*tert*-butyl(dimesityl)disilien (*E*)-**2** (rechts) im Kristall (ORTEPs).

Energiehyperfläche sehr flach ist sowohl in Bezug auf eine Antipyramidalisierung als auch auf eine Verdrillung um die Si-Si-Achse. Die geringen Unterschiede in der strukturellen Anordnung um die Doppelbindung von **1**, **(E)-2** und **10** können daher sowohl auf bevorzugte Packungen der Moleküle im Kristallgitter als auch auf eine Minde rung der sterischen Spannung zurückgeführt werden.

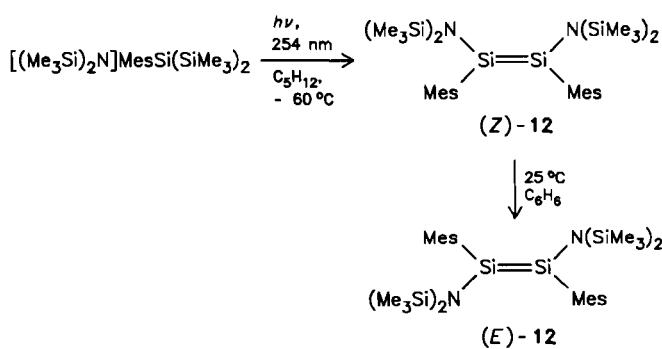
Bei **(E)-2** sind die beiden Phenylringe um 88° aus der Ebene der Silicium- und der an sie gebundenen Kohlenstoffatome gedreht. In dieser Konformation ist nur eine geringe Konjugation zwischen den aromatischen Ringen und der Si=Si-Bindung möglich. In **1** sind zwei der zueinander *cis*-ständigen aromatischen Ringe gleichsinnig ver dreht, so daß sie annähernd orthogonal zur Si=Si-Bindung stehen. Die beiden anderen Ringe sind jedoch fast coplanar mit der Ebene der Silicium- und der an sie gebundenen Kohlenstoffatome, so daß eine Konjugation mit der Si=Si-Bindung möglich ist. In **10** sind alle aromatischen Ringe relativ zur jeweiligen C-Si-Si-Ebene um 62° bis 64° ver dreht.

Während die hier beschriebenen Konformationen im Kristall vorliegen, sind in Lösung durchaus auch andere Konformationen möglich. Tatsächlich legen die temperaturabhängigen NMR-Spektren und die Emissionsspektren (siehe Abschnitt 7.1) von **1** die Koexistenz mehrerer Kon formere nahe.

6. Isomerie bei Disilenen

6.1. (E/Z)-Stereoisomere

Die Isolierung von *E*/*Z*-stereoisomeren Disilenen hat Untersuchungen zur Rotationsbarriere für die Drehung um die Silicium-Silicium-Doppelbindung ebenso ermöglicht wie orientierende Versuche zur Stereochemie dieser Reaktionen. In manchen Fällen liefert die Synthese von Disilenen überwiegend oder ausschließlich ein Stereoisomer. Beispielsweise ergibt die Photolyse des Trisilans **8** bei -60°C das thermodynamisch stabile *(E)*-Isomer (*E*)-**2**, das sich nahezu isomerenrein aus der Lösung abscheidet. Durch Belichtung einer Lösung von *(E)*-**2** mit $\lambda = 350\text{ nm}$ wird ein photostationärer Zustand mit einem *E*/*Z*-Verhältnis von 63:37 erreicht. Nach Beendigung der Belichtung findet eine langsame Umwandlung von *(Z)*-**2** in *(E)*-**2** statt, bis ein Gleichgewichtsgemisch der *(E*/*Z*)-Isomere im Verhältnis 99:1 erreicht ist^[31].



Beim Disilen **12** führt die Photolyse des Ausgangsmaterials zunächst zu dem weniger stabilen Isomer (*Z*)-**12**, das in 97% Isomerenreinheit aus der Photolyselösung auskri-

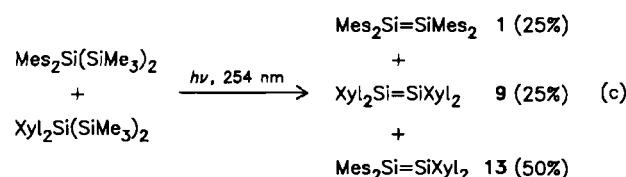
stallisiert. Beim erneuten Lösen geht (*Z*)-**12** langsam in das Gleichgewichtsgemisch [*(E*)-**12**/*(Z*)-**12** = 94/6] über, aus dem das reine *(E)*-Isomer durch Kristallisation erhalten werden kann.

Die *Z*/*E*-Umwandlung der Disilene **2** und **12** kann ^1H - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Aus Messungen der Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der Temperatur sind die Energien für die Rotationsbarrieren E_A bestimmt worden; für die (*Z*)-**2**/*(E*)-**2**-Umwandlung beträgt sie 131 kJ mol^{-1} ^[31, 35, 36]. Es ist sicherlich interessant, diesen Wert mit den – allerdings erheblich durch Substituenten beeinflußten – Rotationsbarrieren von C=C-Bindungen zu vergleichen. Während die Rotationsbarriere für $\text{DHC}=\text{CHD}$ 272 kJ mol^{-1} beträgt, kann ihr Wert bei einigen sterisch stark gehinderten Olefinen sogar unter den von **2** sinken^[36]. Ein vergleichbares Molekül ist vielleicht (*Z*)-Stilben mit einer Rotationsbarriere E_A von 179 kJ mol^{-1} , die 30% über dem Wert von (*Z*)-**2** liegt^[37].

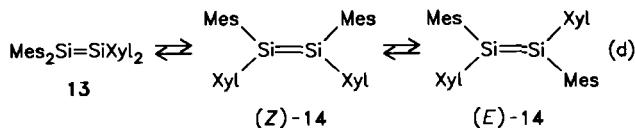
Die niedrigere Rotationsbarriere von (*Z*)-**12** ($E_A = 107\text{ kJ mol}^{-1}$) ist wohl auf Wechselwirkungen der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit dem Si=Si- π -System zurückzuführen, die möglicherweise eine Reduzierung der Si-Si-Bindungsstärke oder eine Senkung der Energie des Rotationsübergangszustands bewirken^[38]. Zusätzliche Daten über die Rotationsbarrieren von Disilenen sind unbedingt erforderlich.

6.2. 1,2-Wanderung von Arylgruppen

Kürzlich wurde das erste Disilen mit unterschiedlichem Substitutionsmuster an den beiden Siliciumatomen dargestellt. Cophotolyse zweier Trisilane ergab nach Gleichung (c) zunächst ein 1:2:1-Gemisch der Verbindungen **1**, **13** und **9**, dessen Zusammensetzung sich überraschend mit der Zeit änderte. Während die Anteile an **1** und **9** unverändert blieben, nahm der Anteil an **13** langsam zugunsten des Isomers $\text{Mes}(\text{Xyl})\text{Si}=\text{Si}(\text{Xyl})\text{Mes}$ **14** ab. Nach Gleichung (d) wird primär das Isomer (*Z*)-**14** gebildet, das



möglichweise zu einem *E*/*Z*-Gemisch isomerisiert. Im Gleichgewicht liegen ungefähr gleiche Anteile an **13**, (*Z*)-**14** und (*E*)-**14** vor^[30].



Bei dieser ungewöhnlichen Reaktion scheint es sich um eine dytropische Umlagerung^[39] unter gleichzeitiger intramolekularer Wanderung zweier σ -gebundener Arylgruppen entlang der Si=Si-Bindung zu handeln. Da 1,2-Arylwanderungen schneller als *Z*/*E*-Umlagerungen erfolgen, müssen sie über einen energieärmeren Übergangszustand ablaufen. Vermutlich finden bei allen Tetraaryldisilenen analoge

Umlagerungen statt, die jedoch nur in besonderen Fällen wie bei $13 \rightleftharpoons (Z)-14$ zu beobachten sind. Bei 2 und 12 laufen derartige Umlagerungen nicht ab; offensichtlich wandern *tBu*- und $(Me_3Si)_2N$ -Gruppen, zumindest unter den üblichen Bedingungen, nicht auf diese Weise.

7. Spektroskopie von Disilenen

7.1. UV/VIS-Spektroskopie

In Abbildung 4 sind die Absorptionsspektren dreier Disilene wiedergegeben^[40]. Die energieärmste Absorption von (*E*)-2, dessen Arylgruppen nicht mit der Si=Si-Bindung in Konjugation treten können, tritt bei 400 nm auf, einem Wert, der λ_{max} vieler Tetraalkydisilene gleicht^[41]. In Tetraaryldisilenen, bei denen eine Konjugation der Arylgruppen mit der Si=Si-Bindung möglich ist, erscheint die gleiche Bande bei 420 nm, und in den isomeren Disilenen mit $(Me_3Si)_2N$ -Gruppen ist sie sogar bis ca. 475 nm verschoben (Tabelle 1).

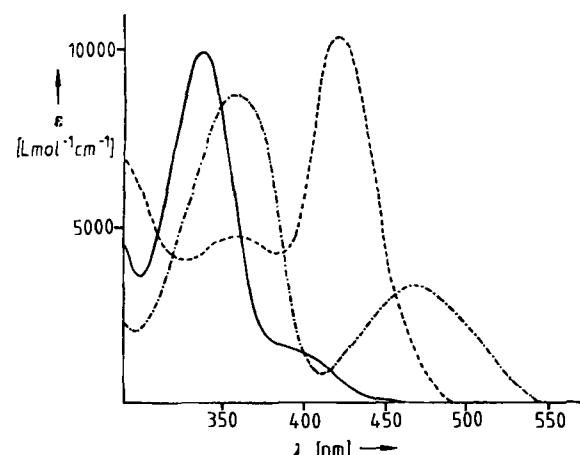


Abb. 4. Absorptionsspektren von 1 (---), (*E*)-2 (—) und (*E*)-12 (- - -).

Detaillierter sind die Absorptions- und Emissionsspektren von 1 untersucht worden^[33]. In einem Kohlenwasserstoff-Glas werden bei 77 K die in Abbildung 5 angeführten zusätzlichen Absorptionen beobachtet. In der gleichen Abbildung sind auch die Emissions- und Anregungsspektren

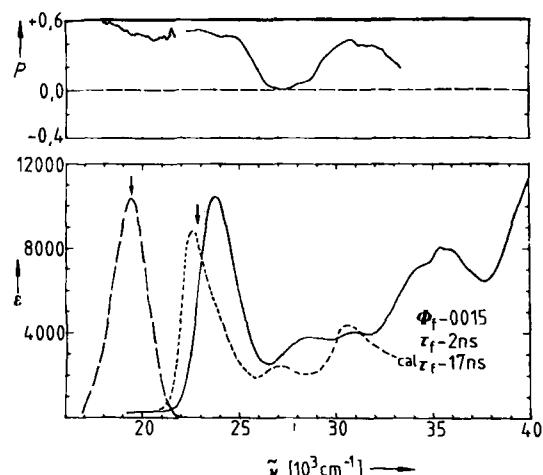


Abb. 5. Unten: Absorptions- (—), Emissions- (---) und Anregungsspektrum (—) von 1 in 3-Methylpentan bei 77 K. Oben: Polarisation des Absorptions- und Emissionsspektrums.

von 1 zusammen mit ihren Polarisationen dargestellt. Der gleiche Wert von 0.5 in beiden Spektren macht deutlich, daß der gleiche Elektronenübergang verantwortlich ist. Anregungs- und Absorptionsspektrum liegen dicht nebeneinander, das erstgenannte ist etwas langwellig verschoben. Darüber hinaus ist die Fluoreszenzlebensdauer mit 2 ns viel kürzer als der theoretisch aus der integrierten Intensität der langwelligsten Absorptionsbande errechnete Wert von 17 ns. Eine plausible Deutung dieser Anomalien kann in der Koexistenz mehrerer Konformere von 1 in Lösung gesehen werden, wobei nichtfluoreszierende Konformer(e) hauptsächlich für das Absorptionsspektrum verantwortlich sind, während das Emissionsspektrum durch geringe Mengen eines stark fluoreszierenden Isomers erzeugt wird. Ähnliche Effekte sind bei Stilben-Derivaten beobachtet worden^[42].

7.2. IR- und Raman-Spektroskopie

Die Schwingungsspektren von Disilenen sind noch nicht in allen Einzelheiten untersucht worden, jedoch sind nach Resonanz-Raman-Experimenten die Banden bei 539 cm^{-1} (1) und 525 cm^{-1} ((*Z*)-2) den Si=Si-Valenzschwingungen zuzuordnen^[43]. Entsprechend der erhöhten Si-Si-Bindungsstärke in den Disilenen liegen die Frequenzen um 30% höher als bei den Valenzschwingungen von Si-Si-Einfachbindungen.

7.3. NMR-Spektroskopie

Von besonderer Bedeutung zur Charakterisierung von Disilenen ist die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie. Die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen entsprechen einer starken Entschirrmung der Si-Kerne und überdecken einen Bereich von $\delta = 49$ bis 95 (siehe Tabelle 1). Auf eine ähnliche Entschirrmung weisen die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von Alkenen gegenüber denen von Alkanen hin. Das Festkörper- ^{29}Si -NMR-Spektrum von 1 zeigt aufgrund der Si=Si- π -Bindung eine sehr starke Anisotropie des ^{29}Si -chemischen Verschiebungstensors^[44]. Dagegen ist beim analog substituierten Disilan $\text{Mes}_2\text{HSiSiH}\text{Mes}_2$ (keine π -Bindung) die Anisotropie der ^{29}Si -chemischen Verschiebung gering. Die Verhältnisse ähneln denen in den ^{13}C -NMR-Spektren von Alkenen bzw. Alkanen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Hauptwerte der chemischen Verschiebungstensoren.

| Kern | Verbindung | σ_{11} | σ_{22} | σ_{33} |
|------------------|--|---------------|---------------|---------------|
| ^{29}Si | $\text{Mes}_2\text{Si=SiMes}_2$ | 180 | 27 | -15 |
| ^{29}Si | $\text{Mes}_2\text{HSi-SiH}\text{Mes}_2$ | -31 | -56 | -73 |
| ^{13}C | $\text{H}_2\text{C=CH}_2$ | 234 | 120 | 24 |
| ^{13}C | $\text{H}_3\text{C-CH}_3$ | 14 | 14 | 10 |

Auch die NMR-Kopplungskonstanten sind mit π -Bindungen in Disilenen in Einklang. Die direkte Kopplung $^1J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ wurde kürzlich für 13 zu 155 Hz ermittelt^[32], während typische Aryldisilane Werte von ca. 85 Hz aufweisen. In dieser Zunahme manifestiert sich ein ungleich höherer s-Charakter der σ -Bindung in Disilenen als in Disilanen, der mit einer angeneherten sp^2 -Hydridisierung der Si-Atome in Disilenen in Einklang ist^[45].

Die ^1H -NMR-Spektren von Disilenen bei Raumtemperatur entsprechen der Erwartung. Bei Temperaturerniedrigung zeigen **1**^[11a] und **13**^[25] Signalaufspaltungen, die auf das Einfrieren von Molekülbewegungen und vielleicht auch auf eine langsame Gleichgewichtseinstellung verschiedener Konformere hinweisen. Sicherlich sind weitere Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren notwendig.

7.4. Cyclovoltammetrie und ESR-Spektroskopie

Cyclovoltammetrische Messungen an Disilenen zeigen irreversible Einelektronen-Oxidations- und -Reduktionsvorgänge an. Ein typisches Voltammogramm ist in Abbildung 6 wiedergegeben, die Halbstufenpotentiale sind in Tabelle 3 angeführt. Erwartungsgemäß laufen sowohl Oxidationen als auch Reduktionen leichter als bei entsprechenden Alkenen ab^[46].

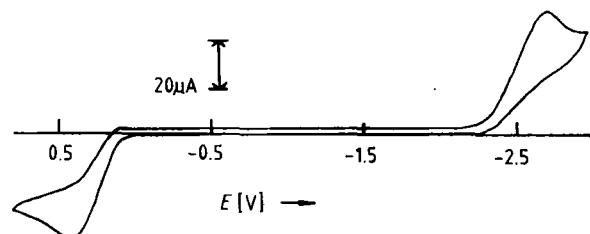


Abb. 6. Cyclovoltammogramm von MesAdSi=SiAdMes **11**.

Eine direkte Bildung von Radikalionen und -kationen aus Disilenen gelang bisher nicht, jedoch haben Weidenbruch et al. über ESR-Spektren indirekt erhaltener Disilene-Radikalionen berichtet^[47]. Reduktion von Tetra-*tert*-butyl-1,2-dichlorsilan oder der entsprechenden Dibromver-

Tabelle 3. Oxidations- und Reduktionspotentiale der Disilene RR'Si=SiR'R.

| R | R' | $E_{\text{red}}^{\text{p}} [\text{V}]$ [a] | $E_{\text{ox}}^{\text{p}} [\text{V}]$ [a] |
|----------|-------------|--|---|
| Mes | Mes | -2.12 | +0.38 |
| 2,6-Xyl | 2,6-Xyl | -2.03 | +0.47 |
| Bdmp [b] | Bdmp [b] | -2.20 | +0.48 |
| Mes | <i>t</i> Bu | -2.67 | +0.63 |
| Mes | 1-Ad | -2.64 | +0.36 |

[a] Bezogen auf die Standard-Kalomelektrode. [b] 4-*tert*-Butyl-2,6-dimethylphenyl.

bindung mit Alkalimetallen ergab ESR-Signale, die dem Radikalion $[\text{tBu}_2\text{Si}=\text{Si}\text{tBu}_2]^{\bullet\ominus}$ zugeordnet wurden. Sowohl Haupt- als auch ^{29}Si -Satellitensignale zeigen eine Hyperfeinaufspaltung, die der Wechselwirkung mit 36 äquivalenten Protonen entspricht und auf eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das gesamte Molekül hinweist (Abb. 7). Die analoge Reduktion von 1,2-Dichlortetramesitylsilan lieferte ein ESR-Spektrum ohne erkennbare Hyperfeinaufspaltung, das vom Anion $[\text{Mes}_2\text{Si}=\text{Si}\text{Mes}_2]^{\bullet\ominus}$ herrührt. Die Intensitäten der ^{29}Si -Satellitensignale bei der Radikalionen weisen auf gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an den beiden Siliciumatomen hin. Hingegen führte die Reduktion von $\text{tBu}_2\text{ClSi-SiClMes}_2$ mit Alkalimetallen zu einem ESR-Signal ohne Hyperfeinstruktur, dessen Satellitensignale auf die Wechselwirkung des Elektrons mit nur einem Siliciumatom und somit auf eine Lokalisierung des Elektrons im Radikalion $[\text{tBu}_2\text{Si}=\text{Si}\text{tBu}_2]^{\bullet\ominus}$ hindeuten^[48].

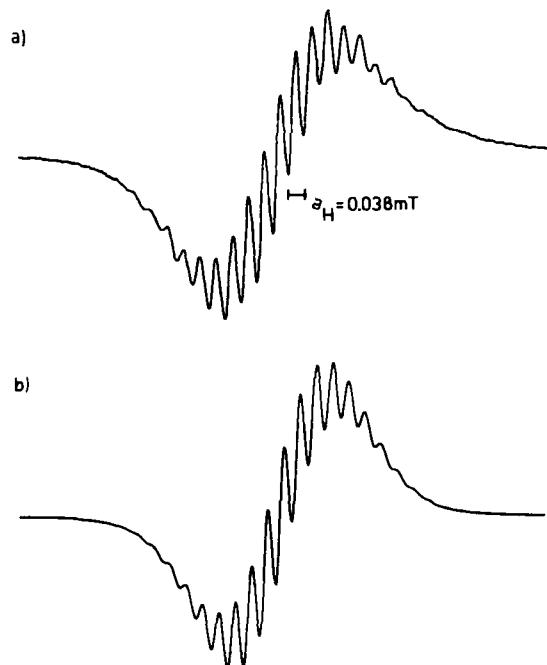
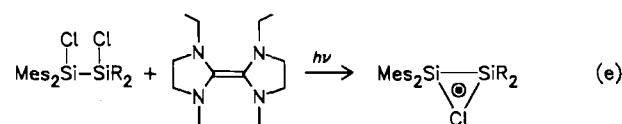


Abb. 7. a) Gemessene und b) simulierte Hauptbande im ESR-Spektrum des Tetra-*tert*-butyldisilane-Radikalions.

ciumatom und somit auf eine Lokalisierung des Elektrons im Radikalion $[\text{tBu}_2\text{Si}=\text{Si}\text{tBu}_2]^{\bullet\ominus}$ hindeuten^[48].

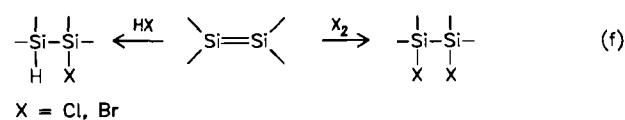
Bei der Photolyse von 1,2-Dichlorsilanen in Gegenwart elektronenreicher Amine konnten ESR-Signale registriert werden, die für chlorverbrückte Neutralradikale sprechen [Gl. (e)].



8. Disilienreaktionen

8.1. 1,2-Additionen

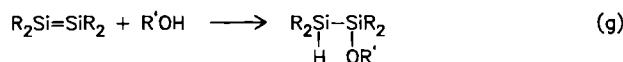
Wie Olefine addieren Disilene Halogenwasserstoffe^[34,49] und Halogene^[27,49]. Die HCl-Addition an (*E*)-2 führte zu einem 2.5:1-Gemisch aus den *meso*- und (*R,S*)-Diastereomeren, deren Bildung durch Rotation um die Si-Si-Achse während des Additionsvorgangs verständlich wird. Dagegen lieferte die Umsetzung mit Chlor (in Benzol) nur eines der beiden möglichen Stereoisomere, was darauf hinweist, daß hierbei keine Drehung um die Si-Si-Bindung erfolgt^[49] [siehe Gl. (f)]. Diese Ergebnisse sprechen für einen schritt-



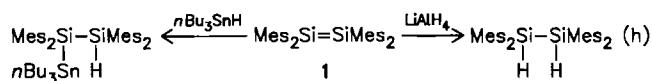
weisen Mechanismus über polare Zwischenstufen bei der HCl-Addition und für einen Reaktionsweg bei der Cl₂-Anlagerung über ein verbrücktes Radikal oder ein Chloro-

nium-Ion. Allerdings sind weitere Untersuchungen zum Mechanismus dieser Additionsreaktionen erforderlich.

Die Addition von Cl_2 an 1 nimmt in Alkanen einen anderen Verlauf; als Hauptprodukt entsteht $\text{Mes}_2\text{HSi-SiClMes}_2$, daneben findet radikalische Chlorierung des Alkans statt. Offensichtlich katalysiert das Disilicium die radikalische Chlorierung und reagiert dann mit dem freigesetzten Chlorwasserstoff.

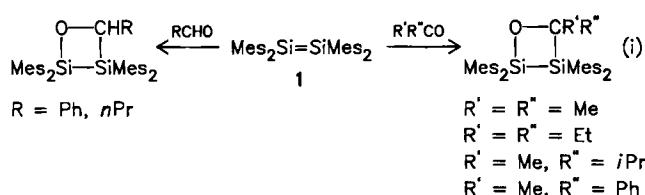


Anders als bei Olefinen läuft bei Disilenen eine bei Raumtemperatur langsame, bei 60 °C jedoch schnelle Addition von OH-Verbindungen an die Si=Si-Bindung ab [Gl. (g)]^[29,34]. Die Bildung eines 1:1-Stereoisomerengemisches bei der Addition von Alkoholen an (*E*)-2 spricht für einen schrittweisen Ablauf^[49]. – Über weitere 1,2-Additionen an 1 unter Einschluß von Umsetzungen mit *n*Bu₃SnH^[49] und LiAlH₄ wurde ebenfalls berichtet [Gl. (h)].

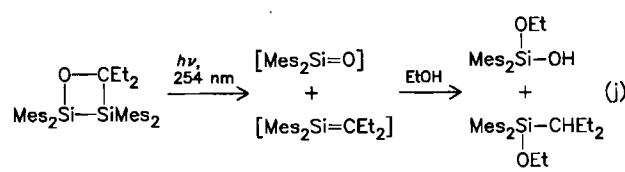


8.2. $[2+2]$ -Cycloadditionen

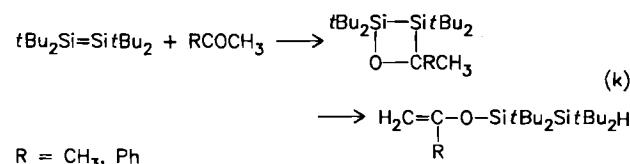
Tetramesityldisilene **1** reagiert mit Aldehyden und Ketonen zu 1,2,3-Oxadisiletanen [Gl. (i)]^[28,34].



Photolyse des 3-Pentanon-Adduktes von **1** in Gegenwart von Ethanol führt zu Spaltprodukten [Gl. (j)], die das intermediäre Auftreten von Silanonen und Silaethenen nahelegen^[50].

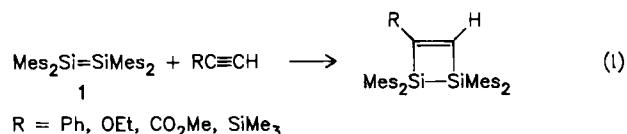


Die Addition von Tetra-*tert*-butyldisilen an Ketone liefert ebenfalls die entsprechenden 1,2,3-Oxadisiletane^[13c], von denen die Cycloaddukte mit Aceton und Benzophenon einer interessanten weiteren Umlagerung unterliegen [Gl. (k)].



Mit bestimmten 1-Alkinen gehen die Disilene bei Raumtemperatur langsame, in siedendem Benzol dagegen

schnelle [2 + 2]-Cycloadditionen ein^[49] [Gl. (I)]. Keine Reaktion wurde selbst unter verschärften Bedingungen zwischen dem Disilien **1** und den Alkinen $n\text{BuC}\equiv\text{CH}_n$,



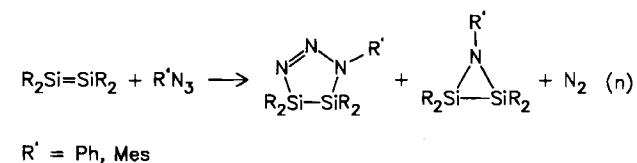
$\text{MeC}\equiv\text{CH}$, $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$, $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$ sowie $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ beobachtet. Die Bildung gleicher Anteile an diastereomeren Verbindungen bei der Addition von Phenylacetylen oder Ethinylethylether an (*E*)-2 macht deutlich, daß die Cycloadditionen nicht konzertiert ablaufen^[52]. Wahrscheinlicher ist ein Prozeß, der über offenketige, entweder diradikalische oder dipolare Zwischenstufen vonstatten geht^[53].

8.3. Andere Cycloadditionsreaktionen

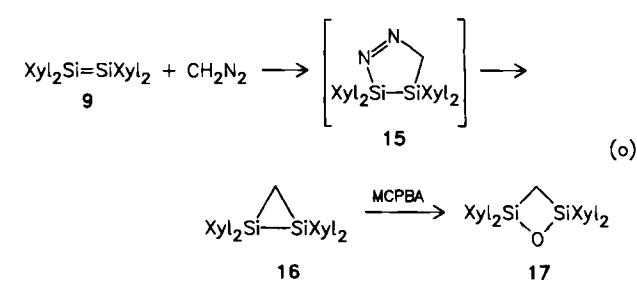
Diels-Alder-Reaktionen von Disilenen mit 1,3-Dienen sind bisher nicht beobachtet worden. So liefert etwa Tetra-*tert*-butyldisilen mit 1,3-Cyclohexadien ein [2 + 2]-, nicht jedoch ein [2 + 4]-Cycloadditionsprodukt^[51]. Allerdings reagieren sowohl dieses Disilien^[51] als auch 1^[28] mit Benzil im Sinne einer [2 + 4]-Addition [Gl. (m)].



Für [2 + 3]-Cycloadditionen gibt es nur ein eindeutiges Beispiel. Mit Arylaziden reagieren Disilene zu Dihydro-triazadisilolen und Azadisiliranen [Gl. (n)]^[54]. Diese

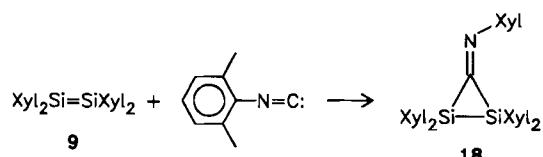


Verbindungen sind ebenso wie andere silylierte Diazene tieffarbig^[55]. Auch die Umsetzung von **9** mit Diazomethan sollte über ein [2 + 3]-Cycloadditionsprodukt (**15**) ablaufen [Gl. (o)], isoliert wird jedoch das Disilacyclopropan **16**, das mit *m*-Chlorperbenzoësäure (MCPBA) zum 1,2,4-Oxa-disiletan **17** oxidiert werden kann^[56].

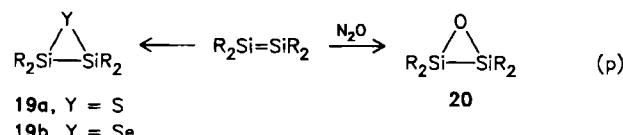


Es ist durchaus möglich, daß 16 durch unmittelbare Addition von Methylen an die Si=Si-Bindung resultiert. So gelang kürzlich die [2 + 1]-Cycloaddition eines carbenanalogen Moleküls an ein Disiloxan: Reaktion von 9 mit 2,6-

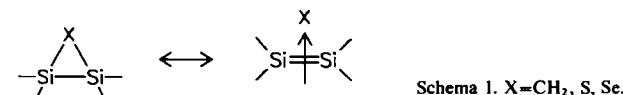
Dimethylphenylisocyanid ergab intensiv rote Kristalle des stabilen cyclischen Disilaketimins **18**^[57].



Mit Schwefel^[58], Selen und Sauerstoffatom-Transferreagentien wie N_2O oder Azoxybenzol^[59] ergeben die Disilene Dreiringe aus zwei Siliciumatomen und einem Chalkogenatom [Gl. (p)]. Von besonderem Interesse ist die

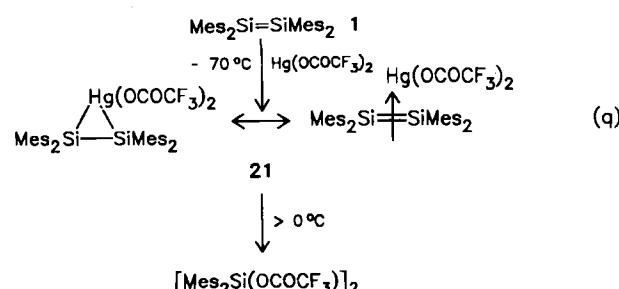


röntgenographisch ermittelte Struktur der Schwefelverbindung **19a**, die eine ungewöhnlich kurze Si–Si-Bindung (228.9 pm) aufweist (zum Vergleich: Si=Si 215, Si–Si 235 pm). Noch auffälliger ist die nahezu planare Koordination der Si-Atome durch jeweils zwei C- und ein Si-Atom, die sich in den Bindungswinkelsummen an den Si-Atomen von 357.4° widerspiegeln. Eine ähnliche Struktur hat das Disilacyclopropan **16** mit einem Si-Si-Abstand von 227.2 pm und Winkelsummen zwischen 357 und 358°. Diese Strukturparameter weisen eher auf eine sp^2 - als auf eine sp^3 -Hybridisierung der Si-Atome hin. Aufgrund der verbleibenden π -Bindungsanteile zwischen den Si-Atomen in **16** und **19** können diese Verbindungen sowohl als normale Cyclopropan-Analoga als auch als π -Komplexe aufgefaßt werden (Schema 1)^[60].

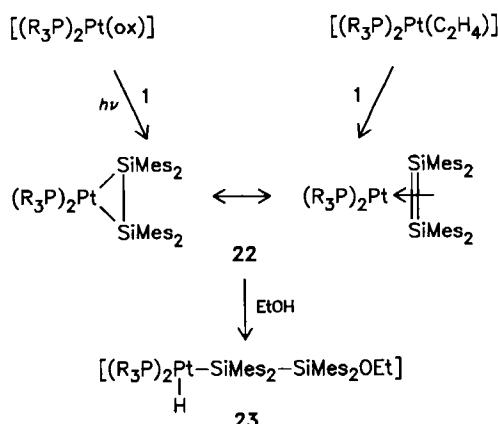


8.4. Metallkomplexe von Disilenen

Während Olefin-Metallkomplexe auf die berühmte Darstellung von Zeises Salz im Jahre 1827 zurückdatieren^[61], wurde die erste Synthese eines Disilene-Metallkomplexes erst 1986 wahrscheinlich gemacht^[62]. Bei -70°C reagiert **1** mit $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ zu dem NMR- und IR-spektroskopisch nachgewiesenen Komplex **21**^[62], dessen spektroskopische Daten entweder eine Dreiringstruktur oder die Struktur eines π -Komplexes nahelegen. Beim Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur zersetzt sich **21** zu einem 1,2-Bis(trifluoracetoxy)disilan [Gl. (q)].



Kürzlich konnten bei Raumtemperatur auch Übergangsmetallkomplexe von **1** isoliert werden^[63]. Photolyse von Bis(phosphan)platin(II)-oxalaten in Gegenwart von **1** liefert ein orangegelbes kristallines Produkt, bei dem es sich NMR- und anderen spektroskopischen Daten zufolge um den Disilene-Platinkomplex **22** handelt. Die gleiche Verbin-



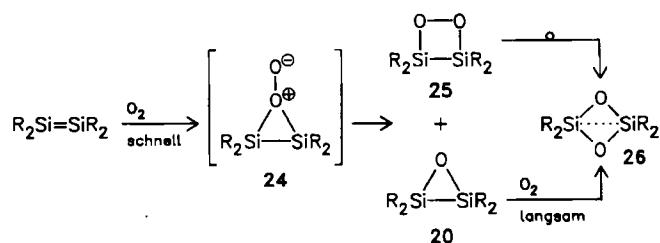
Schema 2. R = Et, Ph; ox = Oxalat.

dung resultiert bei der Einwirkung von Ethylenbis(phosphan)platin(0) auf **1**. Die Konstitution von **22** ergibt sich unter anderem aus der Umsetzung mit Ethanol, bei der die σ -gebundene Disilanyl-platinverbindung **23** erhalten wird (Schema 2).

8.5. Oxidation von Disilenen

Im festen Zustand reagieren Tetraaryldisilene wie **1** ziemlich schnell, stärker abgeschirmte Disilene wie **2** und besonders **11** dagegen langsam mit Luftsauerstoff (die Halbwertszeit für die Oxidation von **11** mit Luftsauerstoff beträgt viele Stunden)^[64]. Als Hauptprodukte resultieren in allen Fällen die neuartigen 1,3-Cyclodisiloxane^[*] **26**^[34,65]. Obgleich cyclische Siloxane bedeutende Zwischenprodukte der Silicon-Industrie sind und in großen Mengen hergestellt werden, waren bisher nur sechsgliedrige und größere Ringe bekannt.

Komplexe laufen die Oxidationen in Lösung ab^[59], bei denen zu Anfang schnell zwei Verbindungen gebildet werden; als Hauptprodukt entstehen die 1,2-Dioxetane **25** (ca. 80%) und als Nebenprodukte die Oxadisilirane **20**, die zu 1,3-Cyclodisiloxanen **26** langsam weiteroxidiert werden; **26** entsteht auch bei der langsamen intramolekularen Um-



[*] 1,3-Cyclodisiloxane sind nach den IUPAC-Regeln als 1,3-Dioxa-2,4-disiletane zu bezeichnen; in diesem Beitrag wird der Trivialname verwendet.

lagerung von **25**^[32,59]. Beide Reaktionswege zum Endprodukt **26** laufen stereospezifisch ab. So liefert (*E*)-**2**, unabhängig vom Weg, jeweils das *trans*-disubstituierte 1,3-Cyclodisiloxan.

1,2-Dioxetane werden bei der Einwirkung von Singulett-Sauerstoff auf Olefine mit sperrigen Substituenten gebildet. Da die analogen Siliciumverbindungen **25** aus Disilenen und Triplett-Sauerstoff entstehen, muß in diesem Falle zu irgendeinem Zeitpunkt der Reaktion eine Spinpaarung eintreten. Für die Umlagerung **25**–**26** gibt es keine Parallele in der Kohlenstoffchemie. 1,2-Dioxetane zerfallen unter Lumineszenz zu Carbonylverbindungen^[66]. Die Umwandlung **25**–**26** kann nicht über eine Silanon-Zwischenstufe $R_2Si=O$ ablaufen, da die gleiche Umlagerung auch in Ethanol erfolgt, das ein Silanon schnell abfangen würde. Die gleichzeitige Bildung von **20** und **25** zu Beginn der Oxidation läßt ein gemeinsames Zwischenprodukt wie etwa das Perepoxid **24** erwarten.

Während von **20** und **25** bisher keine Röntgenstrukturanalysen vorliegen, sind die ungewöhnlich interessanten Strukturen dreier 1,3-Cyclodisiloxane bekannt^[67]. Die Struktur der *trans*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-dimesityl-Verbindung ist in Abbildung 8 wiedergegeben. Mit einem Bereich von 86 bis 91° sind die Si–O–Si-Winkel innerhalb der fast planaren viergliedrigen Ringe sehr klein (Abb. 9) und bedingen eine enge Nachbarschaft der Siliciumatome. Ein Extremfall ist die Tetramesityl-Verbindung, in der der Si–Si-Abstand mit 230.6 pm wesentlich kürzer ist als die normale Si–Si-Einfachbindung (ca. 235 pm).

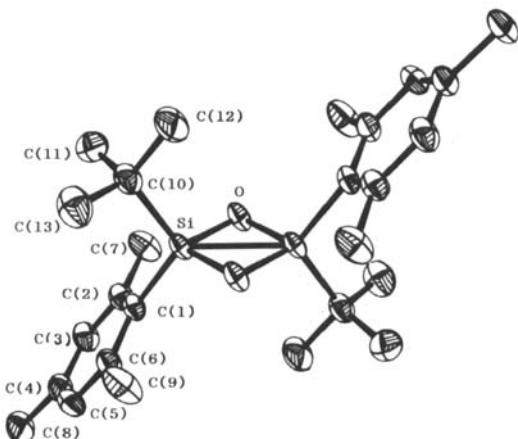


Abb. 8. Struktur von *trans*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-dimesitylcyclodisiloxan im Kristall (ORTEP).

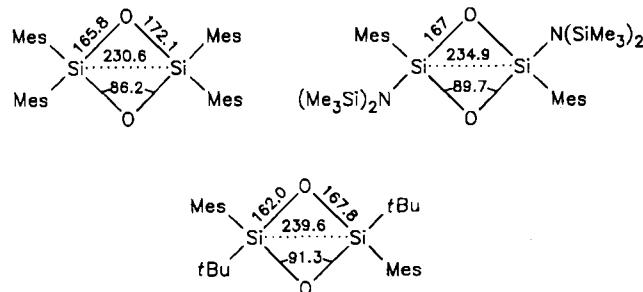


Abb. 9. Abstände [pm] und Winkel [°] in den Vierringen dreier 1,3-Cyclodisiloxane **26**.

Diese bemerkenswerten Strukturen werfen wichtige Fragen zur chemischen Bindung in den 1,3-Cyclodisiloxanen auf. So würde das Vorliegen einer kovalenten Einfachbin-

dung zwischen den Siliciumatomen zu einer Verarmung der Si–O-Bindungen an Elektronen führen. Tatsächlich sind diese Bindungen geringfügig länger als normale Siloxan-Bindungen (161–165 pm). Nach einem anderen Modell könnten die starken Abstoßungen zwischen den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome oder auch andere Faktoren die Siliciumatome in eine enge räumliche Nähe zwingen, ohne daß Si–Si-Bindungen auftreten.

Zur Frage von Struktur und Bindungen der (unbekannten) Stammverbindung (H_2SiO_2) sind eine Reihe theoretischer Arbeiten erschienen^[68–72], die überwiegend zu dem Schluß kommen, daß keine Bindung zwischen den Siliciumatomen besteht. Allerdings kann nach neueren Untersuchungen von *Grev* und *Schaefer*^[72] die Si–Si-Wechselwirkung als reine π -Bindung ohne σ -Anteil („unsupported pi-bond“) gedeutet werden. Einen Hinweis auf die Bindungsverhältnisse liefert die Kopplungskonstante $J_{Si, Si}$ des 1,3-Cyclodisiloxans $Mes_2Si(O)_2SiXy_2$ ^[32]. Der beobachtete Wert von 3.8 Hz liegt im Bereich der $^2J_{SiOSi}$ -Kopplungskonstanten offenkettiger Siloxane (1–5 Hz); demnach ist der s-Orbitalanteil für die Bindung zwischen den Siliciumatomen gering. Dieses Ergebnis ist sowohl mit dem Modell von *Grev* und *Schaefer* in Einklang als auch mit den anderen theoretischen Vorstellungen, die keine Bindung zwischen den Siliciumatomen vorschlagen.

9. Ausblick

Trotz der beträchtlichen Fortschritte, die in den sechs Jahren seit der Entdeckung stabiler Disilene gemacht wurden, bleibt noch ungleich mehr zu tun. Die Konformationen der Disilene in Lösung sind ebenso unverstanden wie ihr thermochromes Verhalten. Weitere Untersuchungen sind auch zur Frage von Struktur und Bindung in vielen der bekannten Disilenereaktionsprodukte erforderlich. Zudem sind noch zahlreiche Umsetzungen von Disilenen von potentiellem Interesse, z. B. die Reaktionen mit Carbenen, Carbanionen, Nitrosoverbindungen, Aminen, Iminen, Sulfoxiden und Sulfonen, Azoverbindungen und mit anderen 1,3-dipolaren Agentien. Ebenso ist auf Folgereaktionen vieler neuer Verbindungen, die sich von den Disilenen ableiten, bisher wenig Augenmerk gerichtet worden, und zum Mechanismus der Disilenereaktionen ist praktisch nichts bekannt. Das vermutlich große Gebiet der Disilene-Metallkomplexe wurde ebenfalls erst in Ansätzen bearbeitet. – Damit ist klar, daß die Chemie der Disilene noch in den Kinderschuhen steckt und noch viele interessante Entwicklungen zu erwarten sind.

Addendum

Zwei wichtige Ergebnisse der Disilene-Chemie, die erst nach Einreichung dieses Beitrags veröffentlicht wurden, seien noch kurz erwähnt: 1. Das sehr stabile Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilene wurde durch Umsetzung von Lithium-naphthalin mit dem entsprechenden Dichlordisilan dargestellt^[73]. 2. Das erste Tetraalkyldisilene, Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]disilene, wurde durch eine ähnliche Reaktion erhalten^[74].

Unterstützt wurden die hier beschriebenen eigenen Arbeiten vom Air Force Office of Scientific Research Air Force Systems Command, USAF (Kontrakt-Nr. F 49620-86-0010).

und von der National Science Foundation (Nr. CHE-8318820-02). Ganz besonderen Dank schulde ich meinen tüchtigen und ungemein fleißigen Mitarbeitern für die gemeinsamen Disiliciumuntersuchungen, Professor Josef Michl, neuerdings an der University of Texas at Austin, für die Zusammenarbeit und H. B. Yokelson für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Ein eingegangen am 24. Februar 1987 [A 646]
Übersetzt von Prof. Dr. Manfred Weidenbruch, Oldenburg

- [1] F. S. Kipping, *Proc. R. Soc.* 27 (1911) 143; *J. Chem. Soc.* 125 (1924) 2291; *Proc. R. Soc.* 159 (1937) 139.
- [2] Übersichten: A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389; A. H. Cowley, N. C. Norman, *Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986) 2.
- [3] P. Jutzi, *Angew. Chem.* 87 (1975) 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 232.
- [4] L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* 79 (1979) 529.
- [5] M. Yoshifushi, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
- [6] A. G. Brook, F. Abdessaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 191.
- [7] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science (Washington)* 214 (1981) 1343.
- [8] A. H. Cowley, J. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5506.
- [9] S. Collins, S. Murakami, J. T. Snow, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* 26 (1986) 1281.
- [10] N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1053.
- [11] C. N. Smit, F. M. Lock, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3011.
- [12] Frühere Übersichten zu Disiliciumen: a) R. West, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 163; b) R. West, M. J. Fink, M. J. Michalczik, D. J. De Young, J. Michl in H. Sakurai (Hrsg.): *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*. Ellis Horwood, Chichester, England 1985, S. 3ff; c) R. West, *Science (Washington)* 225 (1984) 1109.
- [13] Beispiele hierzu sind a) Tetraalkoxydisiliciumen: H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 781; b) Tetraakis(1-ethylpropyl)disilicium: S. Masamune, H. Tobita, S. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6524; c) Tetra-tert-butyl-disilicium: A. Schäfer, M. Weidenbruch, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 305; siehe auch [27] und [51].
- [14] M. J. Michalczik, M. J. Fink, D. J. De Young, C. W. Carlson, K. M. Welsh, R. West, J. Michl, *Silicon Germanium Tin Lead Compd.* 9 (1986) 75.
- [15] G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* 85 (1985) 470.
- [16] A. G. Brook, K. M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 179.
- [17] D. N. Roark, G. J. D. Peddle, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5837.
- [18] W. D. Wulff, W. F. Goure, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6236, zit. Lit.
- [19] R. T. Conlin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 868; Y.-S. Chen, P. P. Gaspar, *Organometallics* 1 (1982) 1410.
- [20] H. Sakurai, Y. Nakadaira, T. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 487; H. Sakurai, H. Sakaba, Y. Nakadaira, *ibid.* 104 (1982) 6156.
- [21] H. Sakurai, Y. Nakadaira, H. Sakaba, *Organometallics* 3 (1984) 1484; H. Sakurai, K. Sakamoto, M. Kira, *Chem. Lett.* 1984, 1379.
- [22] T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1845; C. A. Arrington, R. West, J. Michl, *ibid.* 105 (1983) 6176; C. A. Arrington, K. A. Klingensmith, R. West, J. Michl, *ibid.* 106 (1984) 525; G. Raabe, H. Vancik, R. West, J. Michl, *ibid.* 108 (1986) 677.
- [23] M. J. Fink, M. J. Michalczik, K. J. Haller, J. Michl, R. West, *Organometallics* 3 (1984) 793.
- [24] R. West, G. R. Gillette, H. B. Yokelson, *Inorg. Synth.*, im Druck; G. R. Gillette, H. B. Yokelson, R. West, *Organomet. React. Synth.*, im Druck.
- [25] S. Masamune, S. Murakami, J. T. Snow, H. Tobita, D. J. Williams, *Organometallics* 3 (1984) 3330.
- [26] S. Murakami, S. Collins, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2131.
- [27] S. Masamune, Y. Hanazawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1150.
- [28] a) P. Boudjouk, B.-H. Han, K. R. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4992; b) P. Boudjouk, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 798.
- [29] S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *Organometallics* 2 (1983) 1464.
- [30] H. B. Yokelson, J. Maxka, D. A. Siegel, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4239.
- [31] M. J. Michalczik, R. West, J. Michl, *Organometallics* 4 (1985) 826.
- [32] H. B. Yokelson, A. Millevolte, B. Adams, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4116.
- [33] M. J. Fink, R. West, J. W. Downing, H. J. Dewey, G. Radziszewski, J. Michl, unveröffentlicht.
- [34] M. J. Fink, D. J. De Young, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1070.
- [35] Ein niedriger Wert ist in [25] angegeben, der jedoch wegen der Messung der Geschwindigkeitskonstanten bei nur zwei Temperaturen vermutlich weniger genau ist.
- [36] a) Für PhMeSi=SiMePh wurde anhand der Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisierung des thermisch erzeugten Disilans eine Rotationsbarriere $> 108 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgeschätzt; siehe G. Olbrich, P. Potzinger, B. Reimann, R. Walsh, *Organometallics* 3 (1984) 1267; b) K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 537.
- [37] H.-O. Kalinowski, H. Kessler, *Top. Stereochem.* 7 (1973) 300.
- [38] Die geringe Beeinflussung der Geschwindigkeitskonstanten durch die Lösungsmittel polarität legt einen unpolaren Übergangszustand nahe. Aufgrund normaler Werte für die Frequenzfaktoren ist es unwahrscheinlich, daß am Isomerisierungsprozeß ein Tripletzustand beteiligt ist.
- [39] M. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 33.
- [40] M. J. Michalczik, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 821.
- [41] H. Watanabe, Y. Kougo, M. Kato, H. Kuwabara, T. Okawa, Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 3019.
- [42] E. Fischer, *J. Photochem.* 17 (1981) 331.
- [43] M. J. Fink, R. West, J. W. Downing, H. J. Dewey, J. G. Radziszewski, J. Michl, unveröffentlicht.
- [44] K. W. Zilm, M. J. Fink, D. M. Grant, R. West, J. Michl, *Organometallics* 2 (1983) 193.
- [45] a) Die $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ -Werte von Tetraaryldisiliciumen sind mit 90 Hz verglichen mit den Kopplungskonstanten von Alkylsilanen (ca. 50 Hz) sehr hoch und sprechen für eine sp^2 -Hybridisierung der Siliciumatome in den Disiliciumen, siehe hierzu [12a]; b) theoretische Berechnungen von $^1J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in Disilanen und Disiliciumen; G. Fronzoni, V. Galasso, *Chem. Phys.* 103 (1986) 29.
- [46] B. Shepherd, R. West, *Chem. Lett.*, im Druck.
- [47] M. Weidenbruch, K. Kramer, A. Schäfer, J. K. Blum, *Chem. Ber.* 118 (1985) 107.
- [48] M. Weidenbruch, K. Kramer, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 601.
- [49] D. J. De Young, M. J. Fink, J. Michl, R. West, *Main Group Met. Chem.* 1 (1987) 19.
- [50] D. J. De Young, R. Winslow, R. West, unveröffentlicht.
- [51] M. Weidenbruch, A. Schäfer, K. L. Thom, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1695.
- [52] D. J. De Young, R. West, *Chem. Lett.* 1986, 883.
- [53] Y. Nakadaira, R. Sato, H. Sakurai, *Chem. Lett.* 1985, 643.
- [54] G. R. Gillette, R. West, vorgetragen auf dem 19. Organosilicon Symposium, Baton Rouge, LA, USA, 26.-27. April 1985.
- [55] N. Wiberg, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 179.
- [56] S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7776.
- [57] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [58] R. West, D. J. De Young, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4942.
- [59] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [60] Für eine außerordentlich klare Darstellung der Bindungsverhältnisse in Dreiringen siehe: D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3800.
- [61] W. C. Zeise, *Poggendorffs Ann. Phys. Chem.* 9 (1827) 632.
- [62] C. Zybill, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 857.
- [63] E. K. Pham, R. West, unveröffentlicht.
- [64] B. Shepherd, R. West, unveröffentlicht.
- [65] M. J. Michalczik, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1525.
- [66] K. P. Kopecky, J. E. Filby, C. Mumford, P. A. Lockwood, J.-Y. Ding, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 1103.
- [67] M. J. Michalczik, M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* 5 (1986) 531.
- [68] M. O'Keeffe, G. V. Gibbs, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 876; 84 (1985) 4574.
- [69] S. M. Bachrach, A. Streitweiser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1186.
- [70] T. Kudo, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2589.
- [71] R. J. Bernstein, S. Scheiner, *Int. J. Quantum Chem.* 29 (1985) 1191.
- [72] R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987), im Druck.
- [73] H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nogai, *Chem. Lett.* 1987, 341.
- [74] S. Masamune, Y. Eriyama, T. Kawase, *Angew. Chem.* 99 (1987) 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 585.