

- [10] a) M. G. Kanatzidis, W. R. Dunham, W. R. Hagen, D. Coucouvanis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 356; b) W. Saak, G. Henkel, S. Pohl, *Angew. Chem.* 96 (1984) 153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 150; c) D. Coucouvanis, M. G. Kanatzidis, W. R. Dunham, W. R. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7998; d) M. G. Kanatzidis, W. R. Hagen, W. R. Dunham, R. K. Lester, D. Coucouvanis, *ibid.* 107 (1985) 953; e) M. G. Kanatzidis, A. Salifoglou, D. Coucouvanis, *ibid.* 107 (1985) 3358; f) M. G. Kanatzidis, A. Salifoglou, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2460; g) D. Coucouvanis, M. G. Kanatzidis, A. Salifoglou, W. R. Dunham, A. Simopoulos, J. R. Sams, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6863.
- [11] B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1023.
- [12] K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5496.
- [13] Analyse: ber. für  $(Et_4N)_3 \cdot 7 \cdot CH_3CN$ : C 38.50, H 7.22, N 5.13, S 20.56, Fe 15.35, Mo 8.79; gef.: C 38.06, H 6.80, N 4.73, S 19.73, Fe 15.16, Mo 8.57.
- [14] Kristallstrukturanalyse von  $(Et_4N)_3 \cdot 7 \cdot CH_3CN$  (die Werte in Klammern zeigen die Ergebnisse einer Strukturbestimmung über einen zweiten Datensatz, der mit einem unabhängig erhaltenen Kristall erstellt wurde):  $a = 16.557(5)$  [16.563(4)],  $b = 18.915(6)$  [18.879(6)],  $c = 17.110(6)$  [17.108(5)] Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; Raumgruppe  $Pbcm$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.35$  g cm $^{-3}$ ,  $\rho_{exp.} = 1.40$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 12.9$  cm $^{-1}$ ,  $\theta_{max} = 40^\circ$  ( $MOK_{\lambda} = 0.71069$  Å); unabängige Reflexe: 2620; verfeinert mit  $F^2 > 3\sigma(F^2)$ : 1290 [1376]; 198 Parameter,  $R = 0.0699$  [0.0733],  $R_w = 0.0647$  [0.0689]. Die in beiden Fällen geringe Zahl beobachteter Reflexe ist darauf zurückzuführen, daß es nicht möglich war, kristallographisch einwandfreie Kristalle zu erhalten. Diese Tatsache sowie die Fehlordnung von zwei der drei  $Et_4N^+$ -Ionen erklären die ziemlich hohen Temperaturfaktoren für einige Kohlenstoffatome. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53196, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [15] H. Beinert, A. J. Thompson, *Arch. Biochem. Biophys.* 222 (1983) 333.
- [16] a) I. Moura, J. J. G. Moura, E. Munck, V. Papaefthymiou, J. LeGall, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 349; b) K. K. Surerus, E. Munck, I. Moura, J. J. G. Moura, J. LeGall, *ibid.* 109 (1987) 3805.

## Einfache Wege zu Di-tert-butylsilandiyl: chemische, thermische und photochemische Erzeugung\*\*

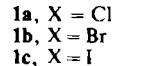
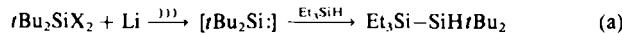
Von Philip Boudjouk\*, Upasiri Samaraweera,  
Ratnasabapathy Sooriyakumaran, Jerzy Chrisciel und  
Kevin R. Anderson

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

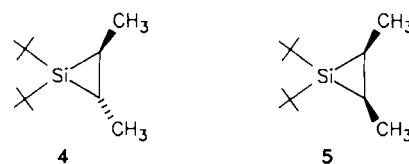
Obwohl die Chemie der Silandiyle gut entwickelt und das Interesse an ihr groß ist<sup>[1]</sup>, gibt es nur wenige einfache Methoden, diese Spezies in präparativem Maßstab zu erzeugen. Wir benötigten für unsere Forschungen eine Vielzahl von Methoden, Di-tert-butylsilandiyl **2** herzustellen, und berichten hier über drei einfache Wege, in hohen Ausbeuten zu diesem Intermediat, möglicherweise in einer komplexierten Form wie **8** zu gelangen<sup>[2]</sup>.

**2** wurde als Produkt der Photolyse von Hexa-tert-butylcyclotrisilan<sup>[3]</sup> und Di-tert-Butylsilyldiazid<sup>[4]</sup> vorgeschlagen. Wir fanden [Gl. (a)], daß, wenn Di-tert-butylchlorosilan **1a** und Lithium in THF in Gegenwart von Triethylsilan im Überschuß in einem Ultraschall-Reinigungsbad mit Ultraschall angeregt werden, das Produkt der Di-tert-butylsilandiyl-Insertion, 1,1,1-Triethyl-2,2-di-tert-butylsilan

**3**, in 60% Ausbeute entsteht<sup>[5]</sup>. Dasselbe Produkt wurde in ähnlichen Ausbeuten aus **1b** und **1c** erhalten. Dies ist das erste Beispiel einer metallunterstützten  $\alpha$ -Eliminierung von Dihalogensilanen in präparativem Maßstab.



Daraufhin interessierten wir uns für die Produkte, die aus **1a** und Lithium mit anderen Absangreagentien erhalten werden. Mit *trans*-Buten zum Beispiel wird 1,1-Di-tert-butyl-*trans*-2,3-dimethylsiliran **4** in 65–70% Ausbeute isoliert. Gaschromatographisch konnte kein *cis*-Isomer nachgewiesen werden. Wird *cis*-Buten verwendet, erhält man 1,1-Di-tert-butyl-*cis*-2,3-dimethylsiliran **5** ebenfalls in 65–70% Ausbeute<sup>[6]</sup>. Ein geringer Anteil **4** (<5%) wurde neben **5** nachgewiesen, was jedoch auf die Anwesenheit von 2–5% *trans*-Buten im verwendeten *cis*-Buten zurückgeführt wird.

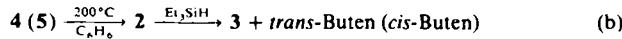


Die Silirane **4** und **5** (Tabelle 1) sind seltene Beispiele isolierbarer Silirane mit Wasserstoffsubstituenten an den Ring-Kohlenstoffatomen. Sie sind überraschend stabil, können destilliert werden (65°C/4 Torr) und reagieren nicht mit wasserfreiem Methanol, jedoch sehr leicht mit Wasser und Sauerstoff.

Tabelle 1. Charakteristische Daten der Verbindungen 4–7. 90 MHz-<sup>1</sup>H; 22.6 MHz-<sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren in  $C_6D_6$  ( $CDCl_3$  für 7) mit TMS als Standard.

4: <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 1.63$ (d, $J = 6$ Hz, 6 H, $CCH_3$ ), 1.23 (s, 18 H, $rBu$ ), 0.80 (m, 2 H, CH). – <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 16.66$ ( $CCH_3$ ), 17.4 ( $CCH_3$ ), 19.7 ( $C(CH_3)_2$ ), 30.9 ( $C(CH_3)_3$ ). – 79.5 MHz- <sup>29</sup> Si-NMR: $\delta = -43.92$ . – MS: $m/z$ 198 ( $M^+$ , 4%), 141 ( $(M^+ - rBu)$ , 15); korrekte C,H-Analyse des Methanol-Additionsprodukts
5: <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 1.55$ (d, $J = 6$ Hz, 6 H, $CCH_3$ ), 1.23 (m, 2 H, CH), 1.3, 1.13 (je s, je 9 H, $rBu$ ). – <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 10.02$ ( $CCH_3$ ), 10.22 ( $CCH_3$ ), 18.51, 20.7 ( $C(CH_3)_2$ ), 29.91, 31.47 ( $C(CH_3)_3$ ). – 79.5 MHz- <sup>29</sup> Si-NMR: $\delta = -53.21$ . – MS: $m/z$ 198 ( $M^+$ , 4%), 141 ( $(M^+ - rBu)$ , 13)
6: <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 1.13$ (s, 18 H, $rBu$ ), 0.36 (s, 18 H, $SiMe_3$ ). – <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 184.9$ ( $C=C$ ), 31.1 ( $C(CH_3)_3$ ), 28.0 ( $C(CH_3)_2$ ), 0.22 ( $SiMe_3$ ). – 59.6 MHz- <sup>29</sup> Si-NMR: $\delta = -12.78$ ( $SiMe_3$ ), -86.16 ( $Si(rBu)_2$ ). – MS: $m/z$ 312 ( $M^+$ , 64%), 297 ( $(M^+ - 15)$ , 11), 255 ( $(M^+ - rBu)$ , 76); korrekte C,H-Analyse des Methanol-Additionsprodukts
7: <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 1.33$ (s, 18 H, $C(CH_3)_2SiH$ ), 1.40 (s, 36 H, $rBu_2Si$ ), 4.00 (s, 2 H, SiH). – 17.9 MHz- <sup>29</sup> Si-NMR: $\delta = -35.77$ ( $Si(H)rBu$ ), 31.15 ( $rBu_2Si$ ). – MS: $m/z$ 456 ( $M^+$ , 400); korrekte C,H-Analyse für $C_{24}H_{50}Si$

Durch Thermolyse [200°C, Benzol, Bombenrohr; Gl. (b)] ergeben beide Silirane Di-tert-butylsilandiyl **2** und nur ein Buten. Das auf diese Weise erzeugte Silandiyl kann wiederum mit  $Et_3SiH$  als **3** abgefangen werden (72–84% Ausbeute).



Diese Reaktionen sind charakteristisch für ein Singulett-Silandiyl<sup>[7]</sup>. Alle verfügbaren experimentellen<sup>[8]</sup> und theo-

[\*] Prof. Dr. P. Boudjouk, U. Samaraweera, Dr. R. Sooriyakumaran, K. R. Anderson  
Department of Chemistry, North Dakota State University Fargo, ND 58105 (USA)

Dr. J. Chrisciel  
Institut für Polymerforschung der Technischen Universität PL-90-924 Lodz (Polen)

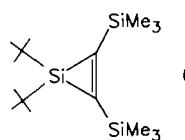
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US Air Force of Scientific Research (Grant No. 84-0008) gefördert. J. C. war als Visiting Research Fellow in Fargo. Die Autoren danken Herrn Prof. N. Woolsey für <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren von **6** und Herrn Prof. H. Sakurai für <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren von **7**.

retischen<sup>[9]</sup> Daten von Silandiylen deuten auf einen Singulett-Grundzustand hin, allerdings sollten große Substituenten an Silicium zu einer eher linearen Struktur führen, so daß die Energielücke zwischen Singulett- und Triplett-Zustand verschwinden könnte<sup>[9]</sup>.

Wenn **4** oder **5** in Methanol photolysiert werden (Rayonet, 254 nm, Hexan), erhält man in annähernd 70% Ausbeute Di-*tert*-butylmethoxysilan aus der Silandiyl-Insertion in die O-H-Bindung von Methanol [Gl. (c)]. Mit

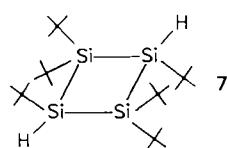


Triethylsilan als Abfangreagens wird nach der Photolyse **3** in 72–84% Ausbeute isoliert. In Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen ergab **2** wie erwartet<sup>[6]</sup> das Siliren **6** (Tabelle 1) in 90% Ausbeute.

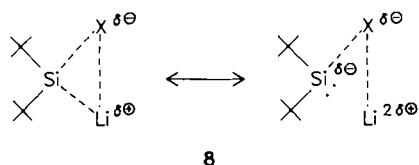


**4** und **5** sind die bislang einzigen photochemisch aktiven Alkylsilirane, was vielleicht der zusätzlichen Spannung zuzuschreiben ist, die dem Molekül durch die sterische Wechselwirkung zwischen den *tert*-Butylgruppen an Silicium und den Methylgruppen an den Kohlenstoffatomen auferlegt wird.

Wir haben auch die Produkte der Reaktionen von Lithium mit **1a**, **1b** und **1c** ohne Abfangreagens untersucht. Zu unserer Überraschung fanden wir, daß das Dichlorerivat **1a** andere Produkte bildet als **1b** und **1c**. Aus **1a** erhielten wir Tetra-*tert*-butyldisilan (65%) wie auch *Masamune*<sup>[10]</sup> und *Watanabe*<sup>[11]</sup>, aber darüber hinaus in 15% Ausbeute die neue Ringverbindung *trans*-1,1,2,3,3,4-Hexa-*tert*-butylcyclotetrasilan **7** (Tabelle 1). Dagegen ergibt **1b** in guten Ausbeuten (> 50%) reines Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan, das dem aus **1c** erhaltenen<sup>[3]</sup> entspricht.



Aus diesen vorläufigen Studien ist ersichtlich, daß Dihalogensilane bequeme Silandiylquellen sind, daß sich die aus den drei Dihalogendeniden **1a–c** erzeugten Silandiyle in ihrer Chemie unterscheiden und daß freie Silandiyle zumindest an einer oder zwei der drei Umsetzungen wohl nicht beteiligt sind. Wahrscheinlicher sind „silylenoide“ Spezies mit Strukturen wie **8**, bei denen das Halogen X eine wichtige Rolle für die Struktur und somit auch für die Reaktivität des Intermediats spielt.



Darüber hinaus legen diese Ergebnisse nahe, daß auch andere sterisch stark gehinderte Dihalogensilane mit Lithium umgesetzt werden können, um Silandiyle in präparativ nützlichen Mengen herzustellen.

### Arbeitsvorschrift

Eine Dispersion von 0.1 g (14.3 mmol) Lithium (30proz. in Mineralöl) und 1% Natrium wurde zum Entfernen des Mineralöls mit Hexan gewaschen und unter Stickstoff mit 5 mL wasserfreiem THF, 3.65 g (31.5 mmol) Triethylsilan und 1.5 g (7.1 mmol) **1a** versetzt. Nach 6 h Bestrahlung dieser Reaktionsmischung mit Ultraschall (Bransonic model 220, 55 kHz, 150 W) wurde das THF abdestilliert und durch Hexan ersetzt. Die hexanlösliche Fraktion wurde durch Filtration von Lithiumchlorid getrennt, und **3** wurde durch präparative Gaschromatographie in 60% Ausbeute isoliert.

Ein eingegangen am 16. Mai 1988 [Z 2759]

- [1] P. P. Gaspar in M. Jones, Jr., R. A. Moss (Hrsg.): *Reactive Intermediates*, Vol. 3, Wiley-Interscience, New York 1985.
- [2] Zum Teil vorgestellt auf dem *VIII Int. Symp. Organomet. Chem.* (St. Louis, 7.–12. Juni 1987), Mo. Abstract Nr. PAB-13.
- [3] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 302; siehe auch A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *ibid.* 99 (1987) 806 bzw. 26 (1987) 776.
- [4] K. M. Welsh, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [5] K. R. Anderson, *Dissertation*, North Dakota State University, Fargo, ND, USA 1984. Für einen Überblick über präparative Anwendungen von Ultraschallwellen in heterogenen Systemen siehe P. Boudjouk, *ACS Symp. Ser.* 333 (1987) 209.
- [6] Chemie und Eigenschaften der Silirane und Silirene wurden untersucht von D. Seyerth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 123, zit. Lit.
- [7] V. Tarterelli, M. Jones, Jr., S.-H. Wu, Z.-H. Li, *Organometallics* 2 (1983) 759.
- [8] A. Kasden, E. Herbst, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 541, zit. Lit.
- [9] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 114 (1985) 348, zit. Lit.
- [10] S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *Organometallics* 2 (1983) 1464.
- [11] H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama, K. Yoshizumi, Y. Nagai, *Organometallics* 3 (1984) 141.

### Mikrowellenspektrum und Struktur des Ethylen-Schwefeldioxid-Komplexes\*\*

Von Marabeth S. LaBarge, Kurt W. Hillig, II. und Robert L. Kuczkowski\*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Man kennt die Ethylen- und Schwefeldioxidkomplexe einer ganzen Reihe von Substanzen, weiß jedoch wenig über den Komplex, den C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und SO<sub>2</sub> miteinander bilden, obwohl er massenspektrometrisch schon nachgewiesen wurde<sup>[1,2]</sup>. Wir interessierten uns für die Struktur dieses C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · SO<sub>2</sub>-Komplexes, da er uns als ein geeignetes Modell für die frühen Stadien der klassischen Cycloaddition von Ozon an Ethylen erschien.

Aus dem Mikrowellenspektrum, dessen Interpretation hier vorgestellt wird, läßt sich ableiten, daß sich die Ebene des SO<sub>2</sub>-Moleküls über der des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Moleküls befindet, was auf eine Wechselwirkung zwischen den beiden π-Systmen hindeutet. Aufgrund der vorliegenden Daten kann nicht zwischen Strukturen, in denen sich die Sauerstoffatome näher an den beiden Kohlenstoffatomen befinden (Vorläufer von 1,3-Dioxa-2-thiacyclopantan) und solchen mit näherliegendem Schwefelatom (Vorläufer von Thiiran-dioxid), unterschieden werden. Die Daten enthalten im übrigen Hinweise auf ein Tunneln zwischen zwei äquivalenten Komplexstrukturen.

Das Spektrum wurde mit einem FT-Mikrowellenspektrometer<sup>[3]</sup> aufgenommen. Der Komplex entsteht bei der Entspannung eines Gasgemisches aus 1% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 1% SO<sub>2</sub>

[\*] Prof. Dr. R. L. Kuczkowski, M. S. LaBarge, K. W. Hillig  
Department of Chemistry, The University of Michigan  
Ann Arbor, MI 48109 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (CHE-8614340).