

# Verbindungen mit Si-Si-, Ge-Ge- und Sn-Sn-Doppelbindungen sowie gespannte Ringsysteme mit Si-, Ge- und Sn-Gerüsten

Von Takeshi Tsumuraya, Scott A. Batcheller und Satoru Masamune\*

Professor Emanuel Vogel gewidmet

Als Höhepunkte auf dem Gebiet der Organoelementchemie der schwereren Elemente der vierten Hauptgruppe (Gruppe 14 des Periodensystems) in den 80er Jahren gelten die Darstellung und vollständige Charakterisierung dreier Verbindungsklassen, deren Existenz bis dahin aufgrund ihrer Reaktivität für nicht möglich gehalten wurde. Hierbei handelt es sich um 1) die dreigliedrigen Ringsysteme Cyclotrisilan, -trigerman und -tristannan, 2) Moleküle mit Element-Element-Doppelbindungen einschließlich Disilen, Digermen und Distannen sowie 3) gespannte Polycyclen mit einem Gerüst aus den schwereren Elementen der 4. Hauptgruppe, z. B. Bicyclo[1.1.0]tetrasilan, Hexagermaprisman und Octasilacuban. Die meisten dieser Verbindungen sind durch sperrige Substituenten stabilisiert. Die Verbindungen ermöglichten Untersuchungen über die Veränderungen physikalischer und chemischer Eigenschaften in Abhängigkeit vom Element und den Substituenten sowie über die thermische und photochemische Reaktivität dieser Systeme, wobei zweiwertige Carben-Analoga nachgewiesen wurden. Parallel zu den experimentellen Arbeiten wurden an nahezu allen im Beitrag diskutierten Stammverbindungen Rechnungen durchgeführt. Einige Polycyclen weisen den Weg zu Verbindungen mit einer Element-Element-Dreifachbindung.

## 1. Einleitung

Die vergangene Dekade war für die Organoelementchemie der schwereren Elemente der Gruppe 14 eine Zeit wesentlicher und aufregender Fortschritte. Moleküle, von denen man glaubte, sie existierten nur als reaktive Zwischenstufe, z. B. zweiwertige Carben-Analoga, konnten vollständig charakterisiert werden<sup>[1]</sup>. Auch Doppelbindungssysteme mit diesen Elementen konnten synthetisiert werden<sup>[2]</sup>. Darüber hinaus sind nun viele Verbindungen mit kleinen und hochgespannten Ringgerüsten aus diesen Elementen zugänglich<sup>[3]</sup>. Neben den rein präparativen Aspekten ist wohl am wichtigsten, daß unser Verständnis der Bindung in diesen Systemen wesentlich vertieft werden konnte.

Wir begannen uns mit der Chemie der schwereren Elemente der Gruppe 14 ( $E = \text{Si, Ge, Sn}$ ) im Jahre 1980 zu beschäftigen und erweiterten damit unser früheres Arbeitsgebiet (gespannte Carbocyclen wie Cyclobutadien<sup>[4]</sup>). Alle Ergebnisse, die seitdem von uns und anderen Arbeitsgruppen erhalten worden sind, zeigen ganz deutlich, daß sich 1) die Chemie der dreigliedrigen Ringe  $(R_2E)_3$  eng an die Chemie der entsprechenden Doppelbindungssysteme  $R_2E=ER_2$  und Carben-Analoga  $R_2E$  anlehnt, sich 2) die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Systeme in Einklang mit theoretischen Vorhersagen systematisch von Si über Ge zu Sn verändern und sich 3) aus diesen Elementen gespannte polycyclische Verbindungen mit außergewöhnlichen, und im Vergleich zu den Kohlenstoff-Analoga oftmals unerwarteten Eigenschaften aufbauen lassen. Dieser Beitrag skizziert die Grundprinzipien dieser Chemie, wobei Überschneidungen mit anderen Übersichtsartikeln über 1) E-E-Doppelbindungssysteme als reaktive Zwischenstufen<sup>[1d, 2d, e, 5]</sup>, 2) Doppelbindungssysteme von Si und Ge zu anderen Elementen<sup>[2d-f]</sup> und 3) die theoretischen Aspekte von Disilenen und kleinen Organosilicium-Ringen<sup>[6]</sup> gering sind.

## 2. Organoelementchemie von Si, Sn und Ge vor 1980

### 2.1. Cyclopolsilane und Disilene

Der erste Versuch zur Darstellung eines Disilens  $R_2Si=SiR_2$  geht auf *Kipping* und das Jahr 1911 zurück<sup>[7]</sup>. Die Behandlung von Dichlorethylphenylsilan **1a** mit Natrium im Sinne einer Wurtz-Kupplungsreaktion ergab eine Verbindung, die man für 1,2-Diethyl-1,2-diphenyldisilen **2a** hielt. Im Jahre 1921 berichteten *Kipping* und *Sands* über eine ähnliche Reaktion mit Dichlordiphenylsilan **1b**. Anstelle des erwarteten Tetraphenyldisilens **2b** entstand ein Produkt, das durch quantitative Analysen über Iod-Absorption als Cyclopolsilan-Derivat identifiziert wurde<sup>[8]</sup>. In den 60er Jahren wurde schließlich von *Gilman* et al.<sup>[9]</sup> nachgewiesen, daß es sich bei dem Reaktionsprodukt aus **1b** und Natrium um eine Mischung aus  $(Ph_2Si)_n$  mit  $n = 4-6$  handelt. Dieses Ergebnis war in Einklang mit dem von *Burkhard* aus dem Jahre 1949, der Dodecamethylcyclohexasilan **3** bei der Umsetzung von Dichlordimethylsilan mit Natrium isolieren und als erstes Peralkylcyclopolsilan eindeutig charakterisieren konnte<sup>[10]</sup>. Solche Resultate stellten die Existenzfähigkeit stabiler Disilene mehr und mehr in Frage.

Später entdeckten dann *Kumada* und *Ishikawa*, daß die Photolyse von **3** mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe unter fortgesetzter Abspaltung von Dimethylsilylen **6** zwei der niedrigeren Homologen, Cyclopentasilan **4** und Cyclotetrasilan **5**, liefert (Schema 1)<sup>[11]</sup>. Hexamethylcyclotrisilan **7**, das erwartete Produkt aus der Ringverkleinerung von **5**, bildete sich bei dieser Photolysereaktion nicht; stattdessen wurde eine Si-Si-Bindung homolytisch gespalten. Das entstandene Diradikal reagierte unter Aufnahme von H-Atomen aus dem Lösungsmittel zum linearen Tetrasilan **8**.

Durch Enthalo-genierung der entsprechenden Dichlorsilane (oder seltener der  $\alpha,\omega$ -Dihalogenpolsilane) mit Alkali- oder Erdalkalimetallen wurden in der Folgezeit viele Cyclopolsilane der Zusammensetzung  $(R^1R^2Si)_n$  mit  $R^1, R^2 = \text{Alkyl- oder Aryl}$  und  $n \geq 4$  dargestellt<sup>[12]</sup>. Die Ringgröße der so erhaltenen Cyclopolsilane hängt von der Art der

[\*] Prof. Dr. S. Masamune, Dr. T. Tsumuraya, Dr. S. A. Batcheller  
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)



Im Jahre 1969 wiesen *Peddle* et al. eine Tetramethyldisilen-Zwischenstufe bei der Thermolyse der Verbindungen **9** und **10** durch Diels-Alder-Reaktion mit Anthracen unter Bildung von **11** nach<sup>[17]</sup>. Diese Pioniertat entfachte aufs Neue das Interesse an Disilenen. In rascher Folge erschienen mehrere Veröffentlichungen, die die Existenz von Disilenen als reaktive Zwischenstufen erhärteten<sup>[18, 19]</sup>. 1979 berichteten *Sakurai* et al., daß die Thermolyse der Disilen-Vorstufen **12a, b** in Gegenwart von Anthracen Addukte lieferte, bei



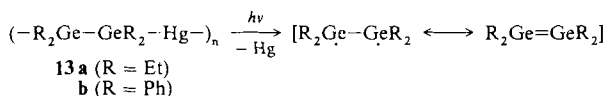
*Takeshi Tsumuraya, 1962 in Ibaraki, Japan, geboren, studierte an der Universität von Tsukuba, wo er bei W. Ando 1990 mit einer Arbeit über Organoelementverbindungen der 4. Hauptgruppe promovierte. Seither ist er als Postdoktorand bei S. Masamune am MIT tätig, wo er sich mit Germaniumchemie und neuerdings mit katalytischen Antikörpern beschäftigt.*

The reaction scheme illustrates the thermal conversion of 9-phenyl-9-silolene (10) to 11. Structure 10 is a bicyclic silolene with a phenyl group and a dimethylsilyl group. It undergoes a thermal reaction ( $\Delta$ ) to form a dimethylsilene intermediate,  $[\text{Me}_2\text{Si}=\text{SiMe}_2]$ . This intermediate then reacts with a benzene ring (indicated by  $\text{A}$ ) to form 11, which is a tricyclic silole derivative. Below this, a general reaction is shown for substituted silolenes 2a and 2b. Structure 2a has  $\text{R} = \text{Me}$  and  $\text{R}' = \text{Ph}$ , while 2b has  $\text{R} = \text{Ph}$  and  $\text{R}' = \text{Me}$ . These also undergo a thermal reaction ( $\Delta$ ) to form a substituted dimethylsilene intermediate,  $[\text{Me}=\text{Si}(\text{R})=\text{Si}(\text{R}')]$ , which then reacts with a benzene ring ( $\text{A}$ ) to form a substituted silole derivative.

Schema 2. A = Anthracen.

1973 wiesen *Satgé et al.* und *Mazerolles et al.* auf eine Digermen-Zwischenstufe hin<sup>[23]</sup>: Die Photolyse der Digermylquecksilberverbindungen **13a, b** könnte Digermene oder äquivalente Spezies liefern, die sich mit 2,3-Butandion oder Dienen abfangen ließen (Schema 3). *Lappert et al.* berichteten 1976 über die Darstellung von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]germanium(II) **14a**, eines stabilen Dialkylgermylens, das

*Scott A. Batcheller, 1961 in Cincinnati geboren, studierte an der Universität von Miami in Florida (bis 1983) und am MIT, wo er 1989 bei S. Masamune mit einer Arbeit über Si- und Ge-Dreiringverbindungen und Doppelbindungssysteme promovierte. Er ist jetzt in der Firma EM Science, einer Tochter von E. Merck, Darmstadt, in Cincinnati tätig.*



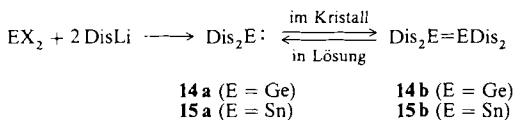
Schema 3.

im Kristall als Digermen **14b**<sup>[\*]</sup> vorliegt. Dies wurde 1984 durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Schema 4)<sup>[24]</sup>.

### 2.3. Cyclopolystannane und Distannene

1852 stellte Löwig durch Behandlung von Ethyliodid mit einer Natrium-Zinn-Legierung eine Verbindung her, die anfangs für eine Organozinn(II)-Verbindung gehalten wurde<sup>[25]</sup>. Dieses „Diethyl-Zinn“, und auch „Diphenyl-Zinn“ wurden in der Folgezeit auf den unterschiedlichsten Wegen erhalten. Neumann et al. wiesen nach, daß diese Verbindungen Mischungen aus geraden und verzweigten Polymerketten sind, die unter anderem auch die cyclischen Systeme (Et<sub>2</sub>Sn)<sub>5</sub> bzw. (Ph<sub>2</sub>Sn)<sub>n</sub> mit n = 5 oder n = 6 enthielten<sup>[26]</sup>. Bis 1980 waren mehrere Cyclopolystannane (R<sub>2</sub>Sn)<sub>n</sub> mit n ≥ 4 charakterisiert<sup>[27]</sup>.

Lappert et al. isolierten 1973 Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinn(II) **15a**, eine Dialkylzinn(II)-Verbindung, und wiesen durch Röntgenstrukturanalyse nach, daß diese Verbindung in kristalliner Form dimer als Distannen **15b** vorliegt<sup>[24a, b, d, e, 28]</sup>. **15b** ist das erste strukturell charakterisierte Element-Element-Doppelbindungssystem mit einem Element der Gruppe 14. Das Interesse an dieser Verbindung ließ jedoch nach, als man entdeckte, daß sie in Lösung und in der Gasphase monomer vorliegt (Schema 4). **15b** wird daher als



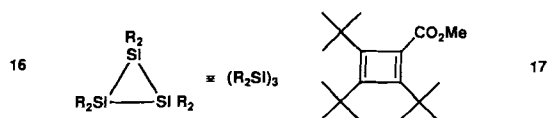
Schema 4. X = Cl oder N(TMS)<sub>2</sub>

ein formales Dimer des Stannylen angesehen und nicht als eine Verbindung mit echter Doppelbindung. Solche Verbindungen werden in Abschnitt 5 diskutiert.

### 3. Verfahren zur Synthese reaktiver Verbindungen

Vor 1980 glaubte man, Cyclotrisilane wie **16** seien wegen der ausgeprägten Reaktivität dieser gespannten Verbindungen präparativ nicht zugänglich. Im Laufe unserer Untersuchungen über Cyclobutadiene in den 70er Jahren waren wir mit einer ähnlichen Situation konfrontiert. Die Synthese und Charakterisierung der Cyclobutadien-Derivate gelang schließlich doch, nachdem wir wie in **17** sperrige Substituenten am Ring eingeführt hatten. So kann eine Dimerisierung vermieden und ein Angriff anderer Reagentien unterbunden werden<sup>[4, 29]</sup>. Die Übertragung dieses einfachen Konzepts

[\*] Abkürzungen: Dis = Bis(trimethylsilyl)methyl; Dmp = 2,6-Dimethylphenyl; Mes = Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl); Dep = 2,6-Diethylphenyl; Nep = Neopentyl; Cy = Cyclohexyl; Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl; Phen = 9-Phenanthryl; Dip = 2,6-Diisopropylphenyl; *p*-Tol = *p*-Tolyl; Dmt = 4-*tert*-Butyl-2,6-dimethylphenyl; Dit = 4-*tert*-Butyl-2,6-diisopropylphenyl; 1-Ad = 1-Adamantyl; TMS = Trimethylsilyl; Tsi = Tris(trimethylsilyl)methyl.



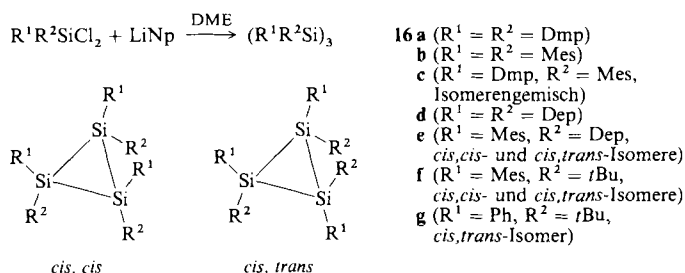
auf die Chemie der schwereren Elemente der Gruppe 14 und die zufällige Entdeckung, daß **16** photochemisch in die entsprechenden Disilene umgewandelt werden kann, bildeten die Grundlage für all die vielen Syntheseerfolge, über die im folgenden berichtet wird.

## 4. Cyclotrisilane, -germane und -stannane

### 4.1. Synthesen

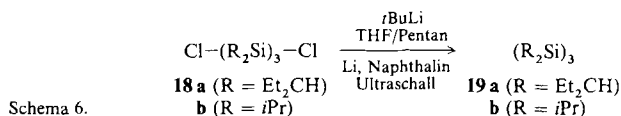
#### 4.1.1. Cyclotrisilane

Mit 2,6-Dimethylphenyl-Gruppen als Substituenten am Silicium und den „richtigen“ Reaktionsbedingungen gelang es uns im Herbst 1981 erstmals, ein Cyclotrisilan-Derivat zu isolieren<sup>[30]</sup>. Die Reduktion von Dichlorbis(2,6-dimethylphenyl)silan durch Naphthalinlithium (LiNp) führte in 10 % Ausbeute zu Hexakis(2,6-dimethylphenyl)cyclotrisilan **16a**. Diese Verbindung weist lange Si-Si-Abstände auf, ist inert gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit (was sehr bemerkenswert ist, da bei kleinen Substituenten, z. B. R = CH<sub>3</sub>, sogar Cyclotetrasilane (R<sub>2</sub>Si)<sub>4</sub> bereitwillig mit Sauerstoff reagieren<sup>[11]</sup>), und zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dynamisches Verhalten – alles Hinweise darauf, daß die sterische Abschirmung des Cyclotrisilangerüsts von **16a** sehr ausgeprägt ist. Auf ähnliche Weise konnten seitdem viele hexaaryl- und trialkylarylsubstituierte Cyclotrisilane wie **16b–g** dargestellt werden (Schema 5)<sup>[31]</sup>.



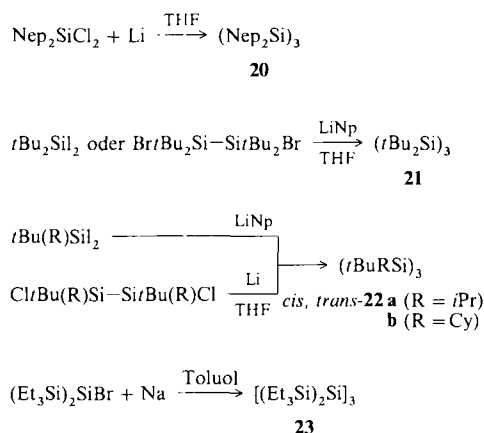
Schema 5.

Wir nahmen an, daß die Arylsubstituenten in **16a** die elektronische Struktur des Cyclotrisilangerüsts erheblich stören. Um diese Komplikation auszuschalten, synthetisierten wir auch peralkylsubstituierte Derivate. Den Zugang zu diesen Systemen fanden wir in der reduktiven Cyclisierung der 1,3-Dichlorhexaalkyltrisilane **18a, b**, die in 80–90 % Ausbeute zu den Verbindungen **19a, b** führt (Schema 6)<sup>[32]</sup>. Im Unterschied zur Synthese von **16a** wurde eine spezielle Kombination von Reduktions- und Lösungsmitteln verwendet. Davon unabhängig erhielten Nagai et al. 1983 bei der Umsetzung von Dichlordineopentylsilan mit Lithium die Verbin-



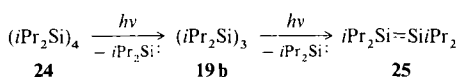
Schema 6.

dung **20** (Schema 7)<sup>[33]</sup>. Weidenbruch et al. konnten 1984 das schon lange erhoffte Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan **21** aus Di-*tert*-butyldiiodsilan oder 1,2-Dibromtetra-*tert*-butyldisilan mit Naphthalinlithium herstellen<sup>[34]</sup>. Interessanterweise läuft diese Reaktion glatt ab, obwohl sich die sperrigen Substituenten sehr nahe kommen müssen, was sich in extrem langen Si-Si- und Si-C-Bindungen in **21** widerspiegelt. Er-



Schema 7.

setzt man eine der *tert*-Butylgruppen an jedem Siliciumatom durch die sterisch weniger anspruchsvollen Isopropyl- oder Cyclohexyl-Reste, so bilden sich je nach den Reaktionsbedingungen entweder die Cyclotrisilane **22a** bzw. **22b** oder Cyclotetrasilane<sup>[35]</sup>. Vor kurzem wurde über die Reaktion von 2,2-Dibromhexaethyltrisilan mit Natrium das Persilylcyclotrisilan **23** dargestellt<sup>[36]</sup>.

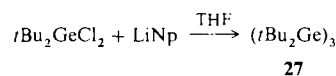
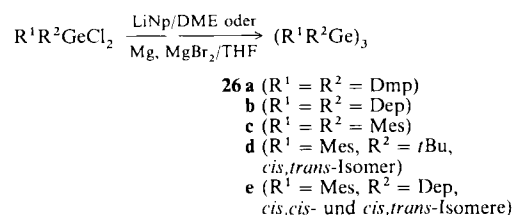


Schema 8.

Die Bestrahlung von Octaisopropylcyclotetrasilan **24** ergibt offensichtlich das lediglich UV-spektroskopisch ( $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ ) charakterisierte Hexaisopropylcyclotrisilan **19b**<sup>[37]</sup>. Bei längerer Photolysedauer soll aus **24** schließlich das Disilan **25** entstehen (Schema 8).

#### 4.1.2. Cyclotrigermane

1982 isolierten wir Hexakis(2,6-dimethylphenyl)cyclotrigerman **26a**, das erste Cyclotrigerman. Wir erhielten es in 17% Ausbeute und mit weitgehend der gleichen Strategie, wie sie für die Synthese des Cyclotrisilans **16a** entwickelt worden war<sup>[38]</sup>. Auch die Cyclotrigermane ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{Ge}$ )<sub>3</sub> mit  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 2,6$ -Diethylphenyl (**26b**),  $\text{R}^1 = \text{tert}$ -Butyl,  $\text{R}^2 = \text{Mesityl}$  (*cis,trans*-**26d**) und  $\text{R}^1 = \text{Mesityl}$ ,  $\text{R}^2 = 2,6$ -Diethylphenyl (*cis,cis*- und *cis,trans*-**26e**) konnten so dargestellt werden (Schema 9)<sup>[31c, 39]</sup>. Mit einer von Ando und Tsumuraya verbesserten Synthesemethode (Magnesium als Reduktionsmittel) wurde neben **26a**, **b**, **d** auch **26c** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Mes}$ ) hergestellt<sup>[40]</sup>. 1988 gelang Weidenbruch et al. die Darstellung von Hexa-*tert*-butylcyclotrigerman **27** durch Reduktion von Di-*tert*-butyldichlorgerman mit Naphthalin-

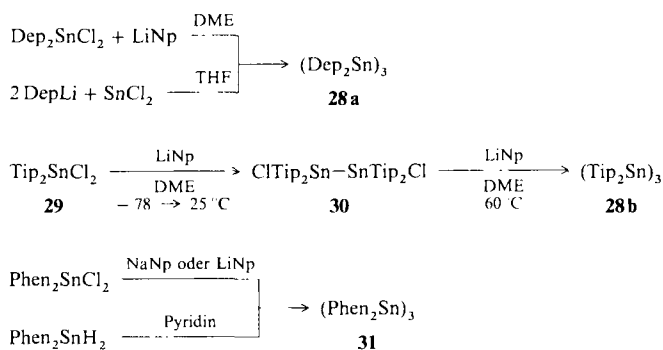


Schema 9.

lithium<sup>[41]</sup>. Dies ist bis heute das einzige Peralkylcyclotrigerman.

#### 4.1.3. Cyclotristannane

1983 konnte **28a**, das erste Cyclotristannan, mit derselben Strategie, die schon bei der Darstellung der ersten Cyclotrisilane und Cyclotrigermane zum Erfolg führte, synthetisiert werden (Schema 10)<sup>[42]</sup>. **28a** ist auch aus 2,6-Diethylphenyllithium und Zinn(II)-chlorid zugänglich<sup>[43]</sup>. Bei der Darstellung von Hexakis(2,4,6-triisopropylphenyl)cyclotristannan **28b**<sup>[44]</sup> konnte eine interessante Beobachtung gemacht werden. Die Reaktion von Dichlorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)stannan **29** mit Naphthalinlithium führte, wie in Schema 10 zu sehen, zum Distannan **30**. Die weitere Behandlung von **30** mit dem gleichen Reduktionsmittel bei 60°C (in Abwesenheit des Dichlorids **29**) ergab **28b**. Bei der letztgenannten Reaktion stellt sich offensichtlich ein Gleichgewicht zwischen **28b** und dem korrespondierenden Distannan ein (siehe Abschnitt 5.1.3).



Schema 10.

1984 berichteten Neumann und Fu über die Darstellung von Hexa-9-phenantrylcyclotristannan **31**<sup>[45a]</sup>. Sie gingen dabei sowohl von  $\text{Phen}_2\text{SnCl}_2$  als auch von  $\text{Phen}_2\text{SnH}_2$  (Phen = 9-Phenantryl) aus. Auch „Di(9-phenantryl)zinn“-Verbindungen, die bereits viel früher aus 9-Phenantrylmagnesiumbromid und Zindichlorid<sup>[45b]</sup> dargestellt worden waren, enthalten **31**<sup>[45c]</sup>.

## 4.2. Molekülstrukturen

### 4.2.1. Theoretische Studien

Seit der Synthese des Cyclotrisilans **16a** hat es nicht an Rechnungen an der Stammverbindung  $(\text{H}_2\text{Si})_3$  gefehlt<sup>[6, 46]</sup>.

Der vorausgesagte Si-Si-Abstand von 2.33–2.34 Å ist etwas kürzer als der in Cyclotetrasilan ( $\text{H}_2\text{Si}$ )<sub>4</sub> (2.37–2.38 Å) und in Disilan  $\text{H}_3\text{Si-SiH}_3$  (2.35 Å)<sup>[6, 46, 47]</sup>. Die berechnete Spannungsenergie in ( $\text{H}_2\text{Si}$ )<sub>3</sub> ist mit 36–41 kcal mol<sup>-1</sup> wesentlich höher als in ( $\text{H}_2\text{Si}$ )<sub>4</sub> (16–17 kcal mol<sup>-1</sup>). Dagegen sind die entsprechenden drei- und viergliedrigen carbocyclischen Systeme beinahe gleich stark gespannt (Spannungsenergie ca. 27 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[48]</sup>. Ähnliches gilt für Cyclotrigerman und -stannan. Für ( $\text{H}_2\text{Ge}$ )<sub>3</sub> wird ein kürzerer Ge-Ge-Abstand (2.448 Å) als für ( $\text{H}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub> (2.462 Å) erwartet. Die Spannungsenergie von ( $\text{H}_2\text{Ge}$ )<sub>3</sub> errechnet sich zu 44.6 kcal mol<sup>-1</sup> und ist damit erheblich höher als von ( $\text{H}_2\text{Ge}$ )<sub>4</sub> (13.5 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[49]</sup>. Für die Sn-Sn Bindungslänge in ( $\text{H}_2\text{Sn}$ )<sub>3</sub> wird ein Wert von 2.80 Å vorausgesagt, während für ( $\text{H}_2\text{Sn}$ )<sub>4</sub> 2.81 Å berechnet werden<sup>[46a]</sup>.

#### 4.2.2. Experimentelle Studien

Bislang wurden sechs Cyclotrisilane (**16a**, *cis,trans*-**16f**, *cis,cis*-**16f**, **20**, **21** und **22b**), vier Cyclotrigermane (**26a**, **26b**, *cis,cis*-**26e**, **27**) und ein Cyclotristannan (**28a**) strukturell charakterisiert. In Tabelle 1 sind ausgewählte Strukturdaten sowie berechnete Bindungslängen für die Stammverbindungen zusammengefaßt.

In allen dreigliedrigen Ringsystemen liegt im Kristall ein gleichseitiges oder nahezu gleichseitiges Dreieck aus Si-, Ge- oder Sn-Atomen vor, dessen Kanten länger sind als für die entsprechenden Stammverbindungen vorausgesagt (siehe 4.2.1). Die Aufweitung der Bindungslängen ist wahrscheinlich auf die sterische Überladung durch die sperrigen Substituenten zurückzuführen.

#### 4.3. Physikalische Eigenschaften

##### 4.3.1. Elektronenspektren

Die Absorptionsmaxima der Peralkylcyclotrisilane liegen oberhalb 300 nm (Tabelle 2). Im Vergleich dazu liegen die Maxima ähnlich substituierter linearer Trisilane, z. B. von **18a**, **b** und den entsprechenden Hydriden, unterhalb 300 nm.

Sogar die Absorptionsmaxima der langkettigen linearen Peralkylpolysilane  $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Me}$  ( $n = 10\text{--}24$ ), die im Vergleich zu den kürzerkettigen Analoga eine Rotverschiebung aufweisen, liegen alle unterhalb 300 nm<sup>[12e–h, 51]</sup>. Die Extinktionsmaxima von **19b** und **20** sind gegenüber den Extinktionen der Cyclotetrasilane mit den gleichen Substituenten ebenfalls bathochrom verschoben<sup>[12a, 52]</sup>. Dies ist in Einklang damit, daß sich auch die Absorptionsmaxima innerhalb anderer Reihen von Cyclopolysilanen mit abnehmender Ringgröße (von neun- zu viergliedrigen Ringen) hin zu längeren Wellenlängen verschieben<sup>[3d, 12e–h]</sup>.

Tabelle 2. Charakteristische Absorptionsbanden von Cyclotrisilanen ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}$ )<sub>3</sub>.

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\lambda_{\text{max}}$ (log $\epsilon$ ) [nm]	Lit.
<b>19a</b>	Et <sub>2</sub> CH	Et <sub>2</sub> CH	304 (2.4), 328 (2.5)	[32]
<b>19b</b>	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	299 (sh, 2.5), 323 (sh, 2.4)	[31 d]
<b>21</b>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	340, 390	[34 a]
<b>20</b>	Nep	Nep	310 (2.5)	[33 a]
<b>16a</b>	Dmp	Dmp	260 (4.6), 344 (sh, 3.0)	[30]
<b>16b</b>	Mes	Mes	262 (4.7), 348 (sh, 3.0)	[31 d]
<b>16c</b>	Mes	Dmp	265 (4.6), 342 (sh, 3.0)	[31 d]
<b>16d</b>	Dep	Dep	267 (4.6), 353 (2.6), 387 (2.5)	[31 a]
<i>cis,cis</i> - <b>16e</b>	Mes	Dep	267 (4.9), 290 (4.6), 351 (2.9), 380 (2.8)	[31 c]
<i>cis,trans</i> - <b>16e</b>	Mes	Dep	267 (4.6), 290 (4.3), 329 (2.6), 382 (2.4)	[31 c]
<i>cis,cis</i> - <b>16f</b>	Mes	<i>t</i> Bu	263 (4.3), 379 (2.7), 412 (2.7)	[31 b]
<i>cis,trans</i> - <b>16f</b>	Mes	<i>t</i> Bu	261 (4.5), 334 (3.0), 363 (3.0)	[31 b]
<b>23</b>	Et <sub>3</sub> Si	Et <sub>3</sub> Si	335 (3.1)	[36]

Diese bathochrome Verschiebung in den Elektronenspektren der Peralkylcyclotrisilane liegt aller Wahrscheinlichkeit nach an den schwächeren  $\sigma$ -Bindungen im gespannten Ring und der Delokalisierung über die  $\sigma$ -Orbitale. Zusätzlich resultieren aus der Abstoßung zwischen den sperrigen Substituenten lange und schwache Si-Si-Bindungen. Mit zunehmender Größe der Substituenten verschieben sich die Absorptionsmaxima der Cyclotrisilane in der Reihenfolge **19b** < **19a** < **21** nach Rot. Die arylierten Cyclotrisilane absorbieren ebenfalls unterhalb 330 nm (Tabelle 2). Cyclotrigermane und Cyclotristannane absorbieren sehr stark oberhalb 300 nm (Tabelle 3).

Tabelle 1. Ausgewählte Strukturparameter von Cyclotrisilanen, -germanen und -stannanen ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{E}$ )<sub>3</sub>.

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	E	$d(\text{E-E})$ [Å]	$d(\text{E-C})$ [Å]	Lit.
<b>16a</b>	Dmp	Dmp	Si	2.375, 2.442, 2.425	1.90–1.93	[30]
<i>cis,cis</i> - <b>16f</b>	Mes	<i>t</i> Bu	Si	2.425, 2.428, 2.431	1.92–1.93 für Si-C <sub>aryl</sub> , 1.97 für Si- <i>t</i> Bu	[50]
<i>cis,trans</i> - <b>16f</b>	Mes	<i>t</i> Bu	Si	2.395, 2.413, 2.441	1.92–1.94 für Si-C <sub>aryl</sub> , 1.93–1.97 für Si- <i>t</i> Bu	[50]
<b>20</b>	Nep	Nep	Si	2.386, 2.367, 2.386 (A) [a] 2.414, 2.378, 2.414 (B) [a]	1.89–1.92 1.91–1.93	[33 b]
<b>21</b>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Si	2.551, 2.551, 2.551	1.970	[34 a]
<i>cis,trans</i> - <b>22b</b>	Cy	<i>t</i> Bu	Si	2.442, 2.419, 2.442	1.905–1.926	[35 b]
	H	H	Si	2.33–2.34 [b]		
<b>26a</b>	Dmp	Dmp	Ge	2.543, 2.543, 2.537	1.977–2.015	[38]
<b>26b</b>	Dep	Dep	Ge	2.590, 2.590, 2.590	2.00	[31 c]
<i>cis,cis</i> - <b>26e</b>	Dep	Mes	Ge	2.531, 2.534, 2.564	1.982–2.006	[31 c]
<b>27</b>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Ge	2.563, 2.563, 2.563	2.056	[41]
	H	H	Ge	2.45 [b]		
<b>28a</b>	Dep	Dep	Sn	2.870, 2.856, 2.854	2.167–2.203	[42]
	H	H	Sn	2.80 [b]		

[a] Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle (A und B). [b] Berechnete Werte.

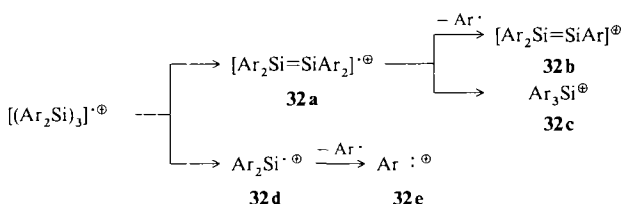
Tabelle 3. Charakteristische Absorptionsbanden von Cyclotrigermanen und -tristannanen ( $R^1R^2E$ )<sub>3</sub>.

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	E	$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ ) [nm]	Lit.
<b>26a</b>	Dmp	Dmp	Ge	265 (4.7)	[38]
<b>26b</b>	Dep	Dep	Ge	272 (4.7), 309 (sh)	[39]
<b>26c</b>	Mes	Mes	Ge	268 (4.7), 310 (sh)	[40]
<i>cis,trans</i> - <b>26d</b>	Mes	<i>t</i> Bu	Ge	247 (4.6), 339 (3.3)	[39b]
<i>cis,cis</i> - <b>26e</b>	Mes	Dep	Ge	270 (4.6), 308 (4.1)	[31c]
<i>cis,trans</i> - <b>26e</b>	Mes	Dep	Ge	270 (4.6), 308 (4.1)	[31c]
<b>28a</b>	Dep	Dep	Sn	295 (4.7) [a]	[42]
<b>28b</b>	Tip	Tip	Sn	300 (4.7) [a]	[44]

[a] Die Absorptionsbanden reichen bis in den sichtbaren Bereich.

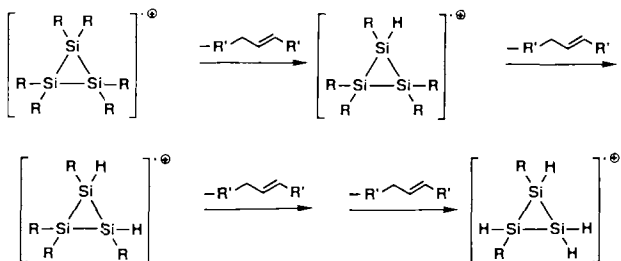
### 4.3.2. Massenspektren

Die Fragmentierungsschemata der Elektronenstoßionisation (EI)-Massenspektren der Peralkyl- und Perarylcyclotrisilane sind charakteristisch und eindeutig<sup>[31d]</sup>. Die Molekülpeaks ( $M^{\oplus}$ ) der Perarylcyclotrisilane sind entweder sehr intensitätsschwach oder sie fehlen ganz; der intensivste Peak ist dem Radikalkation des Tetraaryldisilens **32a** zuzuordnen, das aus dem Molekül-Ion  $M^{\oplus}$  durch Freisetzung von Diarylsilylenkation entsteht<sup>[30]</sup>. Andere charakteristische Bruchstücke sind das 1,1,2-Triaryldisilylenyl-Kation **32b**, das Triarylsilyl-Kation **32c**, das Diarylsilylen-Radikalkation **32d** und das Monoarylsilylenyl-Kation **32e** (Schema 11).



Schema 11. Massenspektrometrische Fragmentierung von Perarylcyclotrisilanen.

Dagegen sind die Molekülpeaks der Peralkylcyclotrisilane typischerweise intensiv<sup>[32]</sup>. Hier scheint der Hauptzerfallsweg die Abspaltung eines Alkylsubstituenten als entsprechendes Alken zu sein, wobei der dreigliedrige Ring offensichtlich intakt bleibt (Schema 12). Die Massenspektren von Trialkyltriarylcyclotrisilanen vereinen Merkmale beider Spektrentypen<sup>[31b]</sup>.



Schema 12. Massenspektrometrische Fragmentierung der Peralkylcyclotrisilane **19a, b**.

Die EI-Massenspektren von Cyclotrigermanen und -stannanen zeigen ähnliche Tendenzen<sup>[38, 42]</sup>.

### 4.3.3. NMR-Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der meisten bekannten arylsubstituierten Dreiringe sind temperaturabhängig. Dies deutet auf eine gehinderte Rotation der Benzolringe um die M-C<sub>Ar</sub>-Bindungsachse hin<sup>[30, 38, 42]</sup>. Wie in Tabelle 4 zu sehen, erscheinen die <sup>29</sup>Si-NMR-Signale von Cyclotrisilanen bei relativ hohem Feld. Im Falle alkyl-<sup>[33a]</sup> und arylsubstituierter<sup>[53]</sup>

Tabelle 4. <sup>29</sup>Si-NMR-chemische Verschiebungen in Cyclotrisilanen ( $R^1R^2Si$ )<sub>3</sub>.

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\delta(^{29}\text{Si})$	Lit.
<b>16d</b>	Dep	Dep	−50.8	[53]
<i>cis,cis</i> - <b>16e</b>	Mes	Dep	−52.69	[31c]
<b>20</b>	Nep	Nep	−81.68	[53]
<i>cis,trans</i> - <b>16g</b>	Ph	<i>t</i> Bu	−33.42, −37.33	[54]
<b>23</b>	Et <sub>3</sub> Si	Et <sub>3</sub> Si	−174.38	[36]

Cyclotrisilane liegen die chemischen Verschiebungen zwischen  $\delta = -30$  und  $\delta = -80$  und im Falle des persilylierten Cyclotrisilans **23** bei  $\delta = -174.38$ <sup>[36]</sup>. Die <sup>1</sup>J<sub>29Si,29Si</sub>-Kopplungskonstante kann bei den Cyclotrisilanen bis auf 24.1 Hz<sup>[54]</sup> abnehmen, die typischen <sup>1</sup>J-Werte nicht deformierter Si-Si-Bindungen liegen dagegen im Bereich von 55–70 Hz<sup>[54, 55]</sup>. Diese Beobachtungen passen zu der Annahme, daß die Größe von <sup>1</sup>J mit dem s-Charakter des an der Ringbindung beteiligten Silicium-Orbitals korreliert. Eine weitere Diskussion erfolgt in den Abschnitten 5.3.2 und 9.1.

Die <sup>119</sup>Sn-NMR-chemischen Verschiebungen der Cyclotristannane **28a** und **28b** ( $\delta = -416.5$  bzw.  $\delta = -378.9$ ) sind ebenfalls ein deutlicher Hinweis auf abgeschirmte Sn-Kerne<sup>[42, 44]</sup>. Sowohl die <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren von **28a** als auch von **28b** weisen <sup>117</sup>Sn-<sup>119</sup>Sn-Satellitensignale mit einer relativen Intensität von ca. 7.4% im Vergleich zum Hauptsignal auf (Abb. 1). Dies ist nur mit dem Vorliegen von Cyclotristannan-Strukturen zu erklären (Herleitung in Abschnitt 9.2)<sup>[44]</sup>.

### 4.3.4. Elektrochemische Eigenschaften

Die cyclovoltammetrisch bestimmten Oxidationspotentiale der Peralkylcyclotrisilane **20** und **21** sind mit 0.44 V (vs.

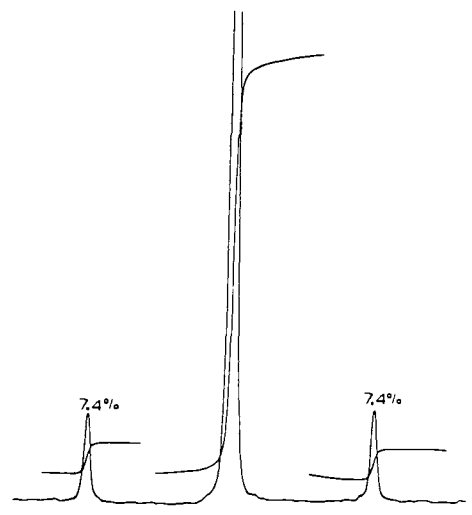
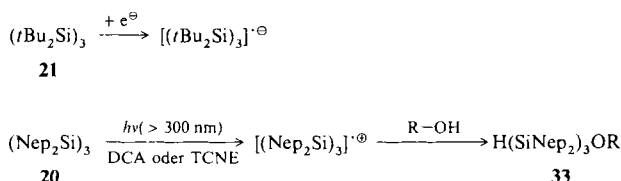


Abb. 1. 100.74 MHz-<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Cyclotristannans **28b** in [D<sub>4</sub>]Methylcyclohexan.

SCE in CH<sub>3</sub>CN) und 0.84 V (vs. SCE in DME) ungewöhnlich niedrig, vergleicht man sie mit den Oxidationspotentialen der Cyclopolsilane (R<sub>2</sub>Si)<sub>n</sub> mit n ≥ 4 die in CH<sub>3</sub>CN im Bereich von 0.94–1.48 V (vs. SCE)<sup>[3c, 57]</sup> liegen. Auch die Oxidationspotentiale der Cyclotrigermane **26b** und **26c** sind relativ niedrig (0.80 V (vs. SCE) bzw. 0.72 V (vs. SCE)<sup>[58]</sup>.

Ähnlich wie andere Cyclopolsilane kann das Cyclotrisilan **21** leicht in das Radikalanion überführt werden, das ESR-spektroskopisch unter 200 K nachgewiesen werden kann (Schema 13)<sup>[3c]</sup>. Nagai et al. zeigten, daß die Ringöff-



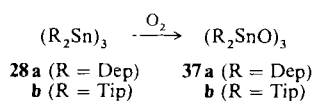
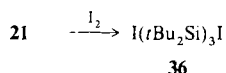
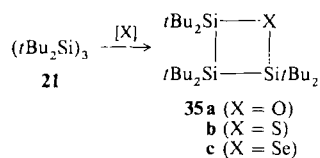
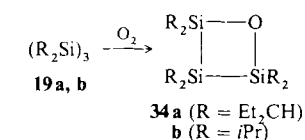
Schema 13. DCA = 9,10-Dicyananthracen, TCNE = Tetracyanethylen.

nung von **20** durch elektronenübertragende Reagentien gefördert wird, wobei man nach Quenchen mit Ethanol das lineare Produkt **33** erhält (Schema 13)<sup>[59]</sup>.

## 4.4. Chemische Eigenschaften

### 4.4.1. Oxidation und vergleichbare Reaktionen

Obwohl die meisten Cyclotrisilane und Cyclotrigermane gegen Luftsauerstoff inert sind, wird das sterisch wenig abgeschirmte Cyclotrisilan **19a** beim Stehen an Luft bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage langsam in das entsprechende Oxatrisiletan **34a** umgewandelt (Schema 14)<sup>[32]</sup>. **19b**



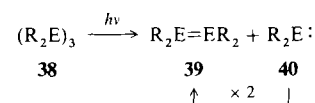
Schema 14. [X] = O<sub>2</sub>, DMSO, *m*-CPBA, S<sub>8</sub> und Se.

wird unter ähnlichen Bedingungen sofort zu den entsprechenden Mono- und Dioxa-Verbindungen oxidiert (Si<sub>3</sub>O bzw. Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>). **21** ist im Kristall gegenüber Luftsauerstoff inert,

reagiert jedoch in Lösung mit Sauerstoff, Dimethylsulfoxid (DMSO) oder *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) zum Oxatrisiletan **35a**<sup>[60]</sup>. Auch Schwefel und Selen reagieren mit **21** zu entsprechenden viergliedrigen Heterocyclen. **21** reagiert mit Iod glatt zum strukturell charakterisierten 1,3-Diodtrisilan **36**, das mit 2.581 und 2.644 Å ungewöhnlich lange Si-Si-Bindungen aufweist<sup>[61]</sup> (längste Si-Si-Bindung: 2.70 Å in Hexa-*tert*-butyldisilan<sup>[62]</sup>). Im Kristall sind die Cyclotristannane **28a** und **28b** luftstabil, in Lösung werden sie jedoch durch Luftsauerstoff zu den entsprechenden Cyclotristannoxanen **37a** bzw. **37b** oxidiert<sup>[42, 44]</sup>.

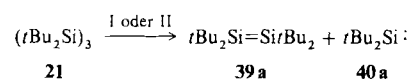
### 4.4.2. Umwandlung von Dreiringverbindungen in Doppelbindungssysteme und Carben-Analoga

Unter den vielen Reaktionen, die die Dreiringe **38** eingehen, ist die durch Bestrahlung induzierte Ringöffnung unzweifelhaft die aufregendste. Dabei entstehen die Doppelbindungssysteme **39** und die Carben-Analoga **40**, die ihrerseits in Lösung zu **39** dimerisieren (Schema 15)<sup>[3a]</sup>. Cyclotri-



Schema 15. E = Si, Ge, Sn.

germane und Cyclotristannane wandeln sich auch thermisch in Digermene bzw. Distannene um<sup>[31c, 44, 63]</sup>. Die Palladium-katalysierte Zersetzung von Cyclotrisilan ergibt ebenfalls Disilen und Silylen<sup>[64]</sup>. Weidenbruch et al. berichteten über Reaktionen von Di-*tert*-butylsilylen **40a** und Tetra-*tert*-butyldisilen **39a**. Beide Verbindungen wurden photolytisch oder über Palladium-katalysierte Zersetzung aus **21** hergestellt (Schema 16) (siehe Abschnitt 5.6.1)<sup>[3c, 64–67]</sup>. Die



Schema 16. I: *hν*; II: [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], Δ

Überführung der Dreiringe **38** in die Doppelbindungssysteme **39** und vice versa erwies sich als Reaktion von zentraler Bedeutung. Auf diese Chemie wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

## 5. Disilene, -germene und -stannene

Drei Übersichtsartikel zur Disilen-Chemie sind kürzlich erschienen<sup>[2a, d, e]</sup>. Wie bereits in der Einleitung angemerkt, soll sich der Inhalt dieses Abschnittes mit diesen Übersichtsartikeln möglichst wenig überschneiden. Die Schwerpunkte unserer Betrachtung sind daher etwas anders gelagert.

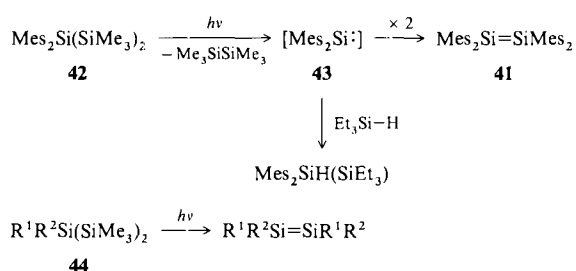
### 5.1. Synthesen

Stabile Disilene, Digermene und Distannene lassen sich meist über die gleichen Reaktionen darstellen. Am häufig-

sten sind 1) Dimerisierung der Carben-analogen Silylene, Germylene und Stannylene 2) photochemische Umwandlung der entsprechenden Dreiringe und 3) reduktive Kuppelung, wahrscheinlich über  $\beta$ -Eliminierungen. Zur besseren Übersicht soll die nachfolgende Diskussion über die Synthese dieser Doppelbindungssysteme nach der Methode geordnet erfolgen.

### 5.1.1. Dimerisierung von Silylenen, Germylenen und Stannylene

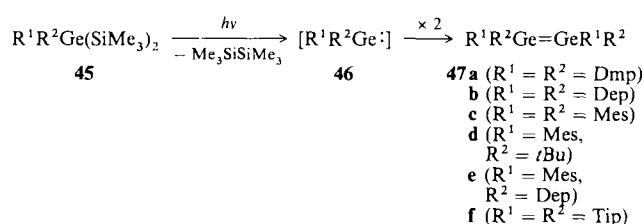
1981 isolierten *West, Fink* und *Michl* Tetramesityldisilen **41**, das erste Disilen-Derivat. Es entstand bei der Photolyse des linearen Trisilans **42**, die zunächst das divalente Zwischenprodukt Dimesitylsilylen liefert, das zu **41** dimerisiert (Schema 17)<sup>[68]</sup>. Das blaue Silylen **43** selbst konnte bei der



Schema 17. Mindestens einer der Reste  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  ist eine Arylgruppe.

Photolyse des Trisilans **42** in einem 3-Methylpentan-Glas bei  $-196^\circ\text{C}$  beobachtet werden ( $\lambda_{\text{max}}$  liegt bei 577 nm). Beim Tempern des Glases kann es z. B. mit Triethylsilan abgefangen werden. In Abwesenheit solcher Reagentien dimerisiert **43** beim Tempern zum Disilen **41**. Seitdem ist die Photolyse eines linearen Trisilans der allgemeinen Zusammensetzung **44** zu einer allgemein anwendbaren Methode zur Darstellung stabiler Disilene herangereift<sup>[2a, 69]</sup>.

1973 und 1976 (also noch vor der oben beschriebenen Darstellung von Disilenen) berichteten *Lappert et al.* über die Synthese des Dialkylstannylens **15a** und des Dialkylgermylens **14a** aus der Reaktion von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$  mit zweiwertigen Zinn- bzw. Germaniumverbindungen (Schema 4)<sup>[24, 28]</sup>. Im Kristall liegen sowohl **15a** als auch **14a** als zentrosymmetrische Dimere **15b** bzw. **14b** vor. Der Element-Element-Abstand in den Dimeren liegt in etwa im Bereich üblicher Bindungslängen (siehe Abschnitt 5.2.2)<sup>[24a-c, e]</sup>. Dennoch sind sowohl **15b** als auch **14b** in Lösung zum großen Teil, wenn nicht sogar vollständig, zu den entsprechenden Monomeren **15a** bzw. **14a** dissoziiert. Dies wurde anhand der Reaktivität entsprechender Lösungen nachgewiesen (siehe Abschnitte 5.6.2.1 und 5.6.3)<sup>[1g, 24c]</sup>.

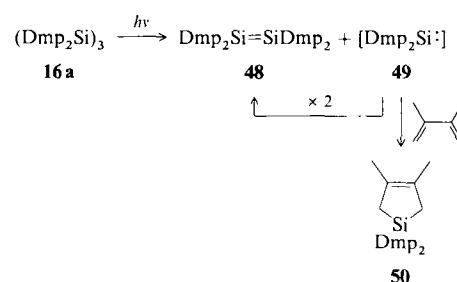


Schema 18.

Die Methode, die *West* zur Synthese stabiler Disilen-Derivate einsetzte, ist auch zur Darstellung einiger Digermene geeignet<sup>[70-72]</sup>. Die Bestrahlung der Bis(trimethylsilyl)germane **45** mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe lieferte die entsprechenden Germylen-Derivate **46**, die zu den Digermenen **47a-f** dimerisierten (Schema 18).

### 5.1.2. Photolyse von Cyclotrisilanen, -germanen und -stannanen

Bei unserer Synthese des ersten Cyclotrisilan-Derivats **16a** im Jahre 1981 entdeckten wir, daß die Photolyse von **16a** beinahe quantitativ das entsprechende Disilen, Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)disilen **48**, liefert (Schema 19)<sup>[\*]</sup><sup>[30]</sup>. Ein



Schema 19.

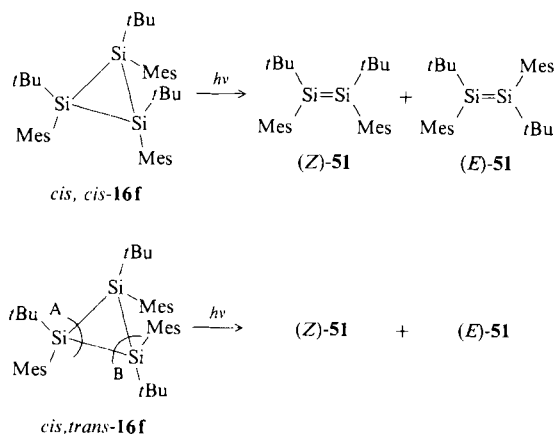
Äquivalent Cyclotrisilan **16a** liefert bei der Photolyse zuerst ein Äquivalent Disilen **48** und ein Äquivalent Silylen **49**. Aus letzterem entstehen durch Dimerisierung zusätzlich 0.5 Äquivalente Disilen **48**. Durch Abfangen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien konnte das Cycloaddukt **50** erhalten werden. Somit war die Bildung des Silylens **49** während der Photolyse von **16a** bestätigt<sup>[73]</sup>. Die Photolyse von Cyclotrisilanen wurde seitdem zur Synthese einer Vielzahl stabiler und auch wenig stabiler Disilene angewendet<sup>[31-34, 36]</sup>.

1984 berichteten wir, daß sowohl bei der Photolyse des 1,2,3-Tri-*tert*-butyl-1,2,3-trimesitylcyclotrisilans *cis,cis*-**16f** als auch des Isomers *cis,trans*-**16f** die isomeren Disilene (*Z*)-**51** und (*E*)-**51** entstehen, allerdings in unterschiedlichen Mengenverhältnissen<sup>[31b]</sup>. Dieses Ergebnis legt nahe, daß die Photolyse der Cyclotrisilane unter Retention am Silicium im Disilen-Fragment abläuft. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß bei *cis,trans*-**16f** die in Schema 20 angedeutete Ringöffnung entsprechend Weg A gegenüber Weg B um den Faktor vier bevorzugt ist<sup>[\*\*]</sup>. Weg B könnte deshalb favorisiert sein, weil die Si-Si-Bindung zwischen den beiden *cis*-ständigen Mesitylgruppen in *cis,trans*-**16f** mit 2.441 Å länger (und damit schwächer) ist als die beiden anderen Si-Si-Bindungen (2.395 Å und 2.413 Å)<sup>[50]</sup>.

[\*] Bei der Durchführung der Synthese von **48** war das Disilen-System unbekannt (Die Mitteilung, in der **48** erstmals beschrieben wurde, wurde am 7. Dezember 1981 vorgelegt) [30]. Uns als Neulingen auf diesem Arbeitsgebiet war nicht bekannt, daß die Mitteilung von *West* [68] über die Synthese des Tetramesityldisilens **41** zu diesem Zeitpunkt bereits im Druck war.

[\*\*] Das beobachtete Produktverhältnis (*Z*):(*E*) = 7.1:1 im Falle von *cis,cis*-**16f** stimmt gut mit dem berechneten Mengenverhältnis von 6.9:1 überein. Der Berechnung lag das beobachtete Produktverhältnis (*Z*):(*E*) = 1.6:1 aus der Silylendimerisierung bei kinetisch kontrolliertem Reaktionsverlauf zugrunde. Unter der Annahme, daß Weg A gegenüber Weg B bei *cis,trans*-**16f** um den Faktor vier bevorzugt wird, errechnet sich ein Produktverhältnis von 0.39:1. Dies stimmt ebenfalls gut mit dem beobachteten Verhältnis von 0.38:1 überein. Das (*Z*):(*E*)-Verhältnis bei einer Ringöffnung nach dem Zufallsprinzip errechnet sich zu 0.75:1; bei ausschließlicher Ringöffnung nach Weg A nur zu 0.26:1.

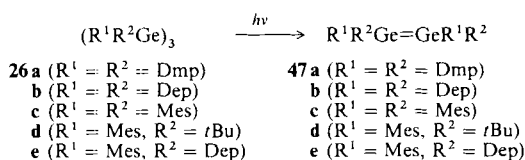




Schema 20. Oben: (Z)-51:(E)-51 = 7.1:1. Unten: (Z)-51:(E)-51 = 0.38:1.

1982 wurde zum erstenmal das Spektrum eines Digermen-Derivats in Lösung veröffentlicht. Es handelte sich hierbei um Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)digermen **47a**, das bei der Photolyse des Cyclotrigerman **26a** gebildet worden war<sup>[38]</sup>. Das Digermen **47a** konnte nicht isoliert werden, da **26a** nur langsam zu **47a** reagiert und dieses sich dann photolytisch zersetzt. Mittlerweile ist bekannt, daß **26a** und **47a** in einem photoinduzierten Gleichgewicht stehen und das Verhältnis Cyclotrigerman/Digermen in komplizierter Weise von der Struktur der Substituenten abhängt.

Dagegen verläuft die photochemische Umwandlung von Hexakis(2,6-diethylphenyl)cyclotrigerman **26b** zum Digermen **47b** mit einer Ausbeute von über 90 % glatt<sup>[39]</sup>. **47b** war somit das erste isolierbare Digermen, das seine Struktur in Lösung beibehält (Schema 21). Dies wurde sowohl anhand



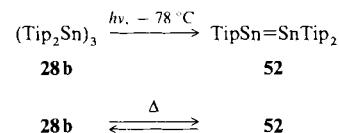
Schema 21.

der physikalischen Eigenschaften als auch anhand der Reaktionsprodukte aus der Lösung (siehe unten) bewiesen<sup>[39, 58, 74, 75]</sup>. Auf ähnliche Weise liefern auch andere Cyclotrigermane die entsprechenden Digermene, jedoch verläuft nur die Photolyse von **26b** so eindeutig, daß ein reines Digermen erhalten wird. Dies steht im deutlichen Gegensatz zur äußerst gut funktionierenden Umwandlung von arylierten Cyclotrisilanen zu den entsprechenden Disilenen (siehe oben)<sup>[3a]</sup>.

Die Bestrahlung der 1,2,3-Trimesityl-1,2,3-tris(2,6-diethylphenyl)cyclotrigermane *cis,cis*- und *cis,trans*-**26e**, liefert ein Gemisch der isomeren Digermene (Z)- und (E)-**47e**. Das Isomerenverhältnis hängt von den eingesetzten Cyclotrigermanen ab<sup>[31c]</sup>. Der stereochemische Verlauf der Photolysen scheint dem der analogen Disilene zu ähneln.

Diese Synthesestrategie konnte 1985 auf die Zinn-Analoge ausgeweitet werden (Schema 22)<sup>[44]</sup>. Die photochemische Umwandlung von **28a** in das entsprechende Distannen gelang zwar nicht, dafür lieferte die Bestrahlung von **28b** bei  $-78^\circ\text{C}$  quantitativ das Distannen **52**, dessen Struktur

$^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (Abschnitt 9.2). Die thermische Umwandlung von **52** in **28b** verläuft bei  $-78^\circ\text{C}$  so langsam, daß die Isolierung und Charakterisierung von **52** möglich ist (siehe nachfolgender Abschnitt).



Schema 22.

Wie schon angedeutet, hängt die Ausbeute bei der photochemischen Umwandlung der Dreiringe **38** (1.0 Äquivalent) in die Doppelbindungssysteme **39** (1.5 Äquivalente, Schema 15) stark von E und dessen Liganden ab<sup>[3a]</sup>. Um **38** möglichst vollständig in **39** umzuwandeln, müssen mit zunehmender Größe der Elemente auch die Substituenten sperriger werden. In der Reihe  $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$  müssen erfahrungsgemäß Tetrakis(2,6-dimethylphenyl), Tetrakis(2,6-diethylphenyl) bzw. Tetrakis(2,6-diisopropylphenyl) eingesetzt werden.

### 5.1.3. Thermolyse von Cyclotrisilanen, -germanen und -stannanen

Cyclotrisilane wandeln sich thermisch nicht in Disilene um, wohl aber Cyclotrigermane und -stannane<sup>[31c, 44, 63]</sup>. Beispielsweise konnte nachgewiesen werden, daß die Cyclotrigermane **26b**, **c** und **e** in Lösung und bei bzw. oberhalb  $80^\circ\text{C}$  sich zu einem geringen Teil in die entsprechenden Digermene umwandeln<sup>[31c, 63]</sup>. In Gegenwart von Abfang-Reagentien entstehen bei der Thermolyse von **26c** in hoher Ausbeute Produkte, die aus Reaktionen mit Digermen und/oder Germen stammen<sup>[63]</sup>. Kürzlich wurden bei diesen Temperaturen Gleichgewichtskonstanten für die Umwandlung von Cyclotrigermane in Digermene bestimmt<sup>[76]</sup>.

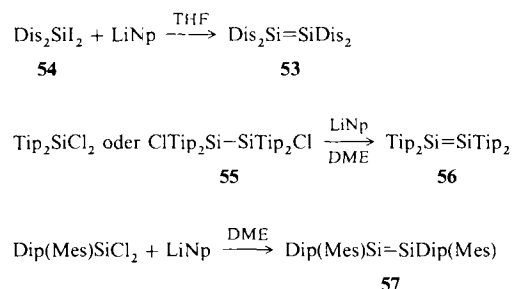
Das Cyclotristannan **28b** und das Distannen **52** können glatt ineinander überführt werden<sup>[44]</sup>. Diese Reaktion verläuft bei tiefen Temperaturen ( $-78^\circ\text{C}$ ) sehr langsam, bei höheren Temperaturen ( $90^\circ\text{C}$ ) jedoch schnell. Bei und unterhalb  $0^\circ\text{C}$  liegt im Gleichgewicht fast ausschließlich **28b** ( $>99.9\%$ ) vor, bei  $90^\circ\text{C}$  jedoch auch ein beträchtlicher Anteil an **52** (Schema 22).

### 5.1.4. Reduktive Kupplung und Eliminierungsreaktionen

Die Synthese von Doppelbindungssystemen über reduktive Kupplung ergänzt den Syntheseweg über die Photolyse von Dreiringen in idealer Weise. Mit dieser Methode werden im allgemeinen Doppelbindungssysteme mit größeren Substituenten dargestellt, als sie am entsprechenden Dreiring eingeführt werden können<sup>[\*]</sup>. 1987 synthetisierten wir über die reduktive Kupplung des Diiodsilan-Derivats **54** mit

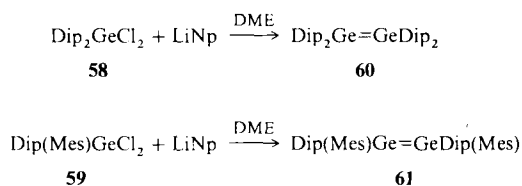
[\*] 1982 wurde von einer Direktsynthese des Tetramesityldisilens **41** (mit ca. 90 % Rohausbeute) berichtet [77]. Dieses sollte sich bei der Beschallung von Dichlordimesitylsilan und Lithium in THF bilden oder auch durch elektrochemische Reduktion von Dichlordimesitylsilan zugänglich sein. Jedoch führten sämtliche Versuche, diese Ergebnisse zu reproduzieren, sowohl bei uns als auch bei anderen Arbeitsgruppen, jedesmal fast ausschließlich zur Bildung des entsprechenden Cyclotrisilans **16b** (Ausbeute 50–60 %).

Naphthalinlithium in THF Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]disilen **53** (Schema 23). Mit **53** konnte auch erstmals ein stabiles Tetraalkyldisilen isoliert werden<sup>[78]</sup>. Unabhängig davon wiesen Nagai et al. nach, daß sowohl die reduktive Kupplung von Dichlorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)silan als auch die reduktive Eliminierung des entsprechenden 1,2-Dichlordisilans **55** mit Naphthalinlithium zum stabilen Disilen **56**<sup>[79]</sup> führt. Auf ähnliche Weise konnten von uns in guter Ausbeute die isomeren Disilene (*Z*)- und (*E*)-**57** dargestellt werden<sup>[80]</sup>.



Schema 23.

Die Umsetzung der 2,6-Diisopropylphenyl-substituierten Dichlorgerman-Derivate **58** und **59** mit Naphthalinlithium führt direkt zu den entsprechenden Digermenen **60** bzw. **61** (Schema 24)<sup>[80, 81]</sup>. **61** ist als das erste und einzige isolierte

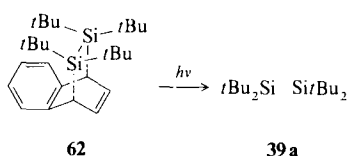


Schema 24.

Digermen des Typs  $\text{RR}'\text{Ge}=\text{GeRR}'$ , an dem Messungen zur Aktivierungsenergie für die (*Z*)-(*E*)-Isomerisierung bei Digermenen möglich waren, von weitreichender Bedeutung (siehe Abschnitt 5.4)<sup>[80]</sup>.

### 5.1.5. Photochemische Retro-Diels-Alder Reaktion

Das sterisch gehinderte Tetra-*tert*-butyldisilen **39a** kann durch Tieftemperaturphotolyse aus 2,3-Benzo-7,7,8,8-tetra-*tert*-butyl-7,8-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien **62** erhalten werden. **62** entsteht bei der Reaktion von Di-*tert*-butyl-dichlorsilan mit Naphthalinlithium (Schema 25)<sup>[82]</sup>. Das Disilen **39a** ist thermisch instabil, die Halbwertszeit bei Raumtemperatur beträgt nur wenige Stunden. Es konnte in einer Reinheit bis zu etwa 40 % erhalten werden.



Schema 25.

## 5.2. Molekülstrukturen

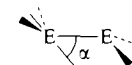
### 5.2.1. Theoretische Studien

In den letzten Jahren erschienen zahlreiche theoretische Studien zur Geometrie der Stammverbindung  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$  **63** im Grundzustand<sup>[83]</sup>. Tabelle 5 ist zu entnehmen, daß die Rechnungen, die auf unterschiedlichen Methoden beruhen, in der Frage der Grundzustandskonformation von **63** zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Dies gilt vor allem für

Tabelle 5. Berechnete Strukturparameter für Disilen  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$  **63**.

$d(\text{Si}=\text{Si})$ [Å]	$\alpha$ [°]	Methode	Basissatz	Lit.
2.1575	0.0	SCF	TZ	[83 a]
2.15	0.0	SCF	d(Si)	[83 b]
2.102	12.9	SCF	4-31G	[83 c]
2.150	[a]	CI/SCF	3-21G	[83 d]
2.127	0.0	SCF	DZP	[83 e]
2.165	25.7	MP2	6-31G**	[83 f]
2.171	0.0	CEPA	DZP	[83 g]
2.134	11.2	SCF	6-31G*	[83 h]
2.127	15.6	MCSCF	DZP	[83 i]
2.108	1.1	SCF	TZP	[83 j]
2.116	0.0	MP4/SCF	6-31G*	[83 k]
2.192	38.5	SCF	TZP	[83 l]
2.164	17	MP2	PZ + 2P	[83 m]
2.236	36.3	CASSCF	6-31G**	[83 n]
2.125	11.4	SCF	DZP	[83 o]

[a] Nicht angegeben,  $\alpha$  siehe Formel I.



die Größe des Faltungswinkels  $\alpha$ . Die ausgeprägte Abhängigkeit der berechneten Größe des Winkels  $\alpha$  von den Basissätzen könnte Ausdruck einer flachen Potentialmulde auf der Energiehyperfläche für die Änderung des Winkels  $\alpha$  im Disilen **63** sein. Die aufwendigste Rechnung ergibt einen sehr großen Faltungswinkel von  $36^\circ$ <sup>[83 n]</sup>.

Im Gegensatz zum Disilen hängen die berechneten Geometrien von Digermen,  $\text{H}_2\text{Ge}=\text{GeH}_2$  **64** und Distannen  $\text{H}_2\text{Sn}=\text{SnH}_2$  **65** kaum von den Basissätzen oder der Rechenmethode (Tabelle 6) ab. Theoretische Studien an **64** mit unterschiedlichen Basissätzen sagen eine *trans*-abgewinkelte Geometrie, mit einer relativ kurzen Ge=Ge Bindungslänge von 2.27–2.33 Å und einem großen Faltungswinkel  $\alpha$  von  $34$ – $40^\circ$  voraus. Entsprechend wurde für die Stammverbindung Distannen **65** eine Sn-Sn-Bindungslänge von ca. 2.7 Å und ein noch größerer Faltungswinkel von  $41$ – $49^\circ$  berechnet.

Tabelle 6. Berechnete Strukturparameter für  $\text{H}_2\text{E}=\text{EH}_2$ : Digermen **64** (E=Ge) und Distannen **65** (E=Sn).

E	$d(\text{E}=\text{E})$ [Å]	$\alpha$ [°] [a]	Methode	Basissatz	Lit.
Ge	2.325	38.9	CI	ECP + DZP	[84 a]
Ge	2.272	36.2	RHF	DZ	[84 b]
Ge	2.30	40	RHF		[24 c]
Ge	2.307	38.1	HF	ECP + 21G	[84 e]
Ge	2.270	34.6	SCF	DZP	[83 o]
Ge	2.315	36.5	SCF	DZP	[84 f]
Sn	2.71	46	RHF		[24 e]
Sn	2.6866	48.2	SCF/MP2		[84 d]
Sn	2.702	41.0	HF(SCF)	DZP	[84 e]
Sn	2.717	48.9	SCF	DZP	[84 f]

[a] Zur Definition von  $\alpha$  siehe Tabelle 5.

Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so nimmt mit steigendem Atomgewicht für  $\text{H}_2\text{E}=\text{EH}_2$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) die Stabilität der *trans*-abgewinkelten Form im Vergleich zur planaren Form zu<sup>[\*]</sup>. Auch der Faltungswinkel  $\alpha$  wächst kontinuierlich. Im Fall von Ge und Sn wird die Destabilisierung der E-E- $\sigma(\text{a}_g)$ -Bindung durch die Stabilisierung des höchsten besetzten  $\pi(\text{b}_u)$ -Orbitals, das mit dem E-E- $\sigma^*$ -Orbital gemischt ist, in der *trans*-abgewinkelten Konformation überkompensiert<sup>[24e]</sup>. Der Mischungsgrad der Orbitale und damit die Größe des Winkels  $\alpha$  hängt von der Energiedifferenz zwischen dem  $\pi(\text{b}_u)$ - und dem E-E- $\sigma^*$ -Orbital ab. Diese Energiedifferenz wird mit steigendem Atomgewicht von E kleiner.

### 5.2.2. Experimentelle Studien

Bislang wurden fünf Disilen-Derivate, drei Digermen-Derivate und ein Distannen-Derivat strukturell charakterisiert. Wichtige Strukturparameter sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7. Ausgewählte Strukturparameter von Doppelbindungssystemen des Typs  $\text{R}^1\text{R}^2\text{E}=\text{ER}^1\text{R}^2$

Verb.	E	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	d(E=E) [Å]	Faltungswinkel $\alpha$ [°]	Torsionswinkel [°]	Lit.
<b>41</b> [a]	Si	Mes	Mes	2.16 (0.92) [c]	18	12	[90 b]
<b>41</b>	Si	Mes	Mes	2.14 (0.91)	10, 13	3	[90 b]
<b>(E) 51</b>	Si	Mes	<i>t</i> Bu	2.14 (0.91)	0	0	[69 a]
	Si	Mes	1-Ad	2.14 (0.91)	3	0	[69 d]
	Si	Dep	Dep	2.14 (0.91)	0	10	[69 a]
	Si	Tip	Tip	2.14 (0.91)	0	3	[79 a]
<b>47b</b>	Ge	Dep	Dep	2.21 (0.90)	12	10	[39, 80]
<b>(Z) 61</b> [b]	Ge	Mes	Dip	2.30 (0.93)	36	7	[80]
<b>14b</b>	Ge	Dis	Dis	2.35 (0.96)	32	0	[24 e]
<b>15b</b>	Sn	Dis	Dis	2.77 (1.00)	41	0	[24 e]

[a] Kristall enthält Toluol. [b] Kristall enthält THF. [c] Werte in Klammern: Verhältnis von Doppelbindungslänge zu Einfachbindungslänge (Si-Si: 2.35, Ge-Ge: 2.46, Sn-Sn: 2.78 Å).

Charakteristisch für Disilene sind die folgenden strukturellen Eigenschaften: 1) Im Vergleich zu den bekannten, nicht deformierten Si-Si-Einfachbindungen (Länge ca. 2.35 Å) sind die Si=Si-Bindungslängen kürzer (2.14–2.16 Å) und 2) sind die Disilen-Hälften im allgemeinen planar (Abweichung ca. 0°) und gegeneinander nicht oder nur wenig verdreht. Nur das Disilen **41** weist Faltungswinkel von 10 und 13° auf<sup>[90b]</sup>. Die geringfügigen Unterschiede zwischen **41** und anderen Disilenen könnten darauf hindeuten, daß die Potentialmulde für die *Trans*-Abwinkelung auf der Energiehyperfläche sehr flach ist.

In allen drei Digermenen liegen *trans*-abgewinkelte Doppelbindungen vor. Die Faltungswinkel werden mit steigender Belastung größer. Die Ge=Ge-Bindungslängen wachsen

[\*] Dies ist in Einklang mit der wachsenden Energiedifferenz zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand von  $\text{EH}_2$ . Im Gegensatz zu  $\text{CH}_2$ , das im Grundzustand als Triplett mit  $^3\text{B}_1$ -Symmetrie vorliegt [85], weist  $\text{EH}_2$  mit  $\text{E} = \text{Si}$  [86],  $\text{Ge}$  [86 c, 87], bzw.  $\text{Sn}$  [86 c, 87, 88] Singulett-Grundzustände mit  $^1\text{A}_1$ -Symmetrie auf. Die Energielücke ( $\Delta E_{\text{ST}}$ ) zwischen dem  $^1\text{A}_1$ - und dem  $^3\text{B}_1$ -Zustand wächst in der Reihenfolge  $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ . Es wurde eine einfache Regel vorgeschlagen, mit der das Auftreten einer *trans*-Verzerrung über eine Funktion von  $\Delta E_{\text{ST}}$  bei den Carben-Analoga und der Energie  $E_{\pi, \pi^*}$  der Doppelbindung vorausgesagt werden kann [89].

auch an, wenn die Pyramidalisierung an Ge zunimmt. Bei den Verbindungen **(Z)-61**<sup>[80]</sup> und **14b**<sup>[24e]</sup> erzwingen offensichtlich die im Vergleich zu **47b**<sup>[39]</sup> relativ voluminösen Liganden eine verlängerte Ge-Ge-Bindung. Hier gewinnt die Mischung des höchsten besetzten  $\pi(\text{b}_u)$ - mit dem Ge-Ge- $\sigma^*$ -Orbital an Bedeutung, was sich darin äußert, daß bei **(Z)-61** und **14b** die *trans*-abgewinkelte Konformation bevorzugt ist. Die Kristallstrukturen von **(Z)-61** und **14b** (Lapperts Digermen) ähneln einander sehr. **14b** liegt jedoch nur im Kristall als Dimer vor, in Lösung dissoziiert es zum entsprechenden Gertylen **14a**<sup>[24e]</sup>. **(Z)-61** dagegen behält seine Struktur bei<sup>[80]</sup>. Die niedrige Dissoziationsenergie von **14b** hängt daher offensichtlich nicht direkt mit seiner Konformation zusammen.

Im Distannen **15b**<sup>[24e]</sup> weist die Sn=Sn-Bindung einen Faltungswinkel von 41° auf. Die Bindungslänge ist vergleichbar mit der einer durchschnittlichen Sn-Sn-Einfachbindung; die oben diskutierten Effekte treten somit verstärkt auf. In Tabelle 7 ist eindeutig zu erkennen, daß der Faltungswinkel  $\alpha$  in der Reihenfolge Si, Ge, Sn zunimmt und die Verkürzung der Bindungslängen E=E in den Doppelbindungssystemen im Vergleich zu E-E-Einfachbindungen in der gleichen Reihenfolge weniger ausgeprägt ist<sup>[3a]</sup>.

### 5.3. Physikalische Eigenschaften

#### 5.3.1. Elektronenspektren

Alle stabilen Doppelbindungssysteme sind gelb bis rot. Die Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren liegen zwischen 390 und 500 nm. In Tabelle 8 sind die Lagen der Absorptionsbanden für alle bekannten, stabilen Doppelbin-

Tabelle 8. Charakteristische Absorptionsbanden von Doppelbindungssystemen des Typs  $\text{R}^1\text{R}^2\text{E}=\text{ER}^1\text{R}^2$ .

Verb.	E	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Bemerkungen	$\lambda_{\text{max}}$ (log $\epsilon$ ) [nm]	Lit.
<b>39a</b>	Si	Nep	Nep		400	[33 a]
	Si	$\text{Et}_2\text{CH}$	$\text{Et}_2\text{CH}$		390	[32]
	Si	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu		305(3.7), 433(3.4)	[82]
	Si	Dis	Dis		357(3.9), 393(4.1)	[78]
<b>(E)-51</b>	Si	Mes	<i>t</i> Bu	(E)-Isomer	400sh, 338	[69 b]
<b>48</b>	Si	Dmp	Dmp		340(3.4), 422(3.8)	[30]
<b>41</b>	Si	Mes	Mes		343(3.8), 420(4.0)	[68]
	Si	Mes	Dep	Mischung aus (E, Z)	345(4.0), 426(4.3)	[31 c]
<b>(Z)-57</b>	Si	Dep	Dep		354(4.0), 426(4.2)	[31 a]
	Si	Dip	Mes	vermutlich (Z)	336(4.0), 430(4.3)	[80]
	Si	Tip	Tip		347(4.0), 432(4.2)	[79 a]
	Si	Mes	1-Ad	(E)-Isomer	338, 394sh	[69 d]
<b>56</b>	Si	Mes	NTMS <sub>2</sub>	(E)-Isomer	351(3.7), 483(3.7)	[69 c]
	Si	Mes	NTMS <sub>2</sub>	(Z)-Isomer	372(3.9), 468(3.5)	[69 c]
	Si	$\text{Et}_3\text{Si}$	$\text{Et}_3\text{Si}$		430	[36]
<b>47a</b>	Ge	Dmp	Dmp		408(3.9)	[38]
<b>47c</b>	Ge	Mes	Mes		406	[71]
<b>47d</b>	Ge	Mes	<i>t</i> Bu	Mischung aus (Z, E)	378	[39 b]
<b>47e</b>	Ge	Mes	Dep	Mischung aus (Z, E)	412(3.6–4.0)	[31 c]
<b>(Z)-61</b>	Ge	Dip	Mes	(Z)-Isomer	412(4.6)	[80]
<b>47b</b>	Ge	Dep	Dep		412(3.9)	[39]
<b>47f</b>	Ge	Tip	Tip		305(4.0), 418(4.5)	[81]
<b>60</b>	Ge	Dip	Dip		418(4.6)	[81]
<b>14b</b>	Ge	Dis	Dis	[a]	302(3.2), 414(3.0)	[24 b]
<b>52</b>	Sn	Tip	Tip		494(4.6)	[44]
<b>15b</b>	Sn	Dis	Dis	[a]	332(3.0), 495(2.8)	[24 b]

[a] Diese Verbindungen gehen in Lösung in das entsprechende Carben-Analoga über.

dungssysteme zusammengefaßt. Die Absorptionen bei den längsten Wellenlängen wurden, wie im vorangegangenen Abschnitt besprochen, jeweils einem Elektronenübergang zwischen modifizierten  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitalen zugeordnet. Im Vergleich zu Ethenen weisen die Extinktionsmaxima eine beträchtliche Rotverschiebung auf.

Während die Absorptionsmaxima der Tetraalkyldisilene (ausgenommen das des Tetra-*tert*-butyl-Derivats **39a**) bei ungefähr 400 nm liegen, sind die Absorptionsmaxima der Tetraaryldisilene um 20–30 nm nach Rot verschoben. Ursache könnte ein schwacher Konjugationseffekt sein. Die Dialkyldiaryldisilene und die Tetraalkyldisilene zeigen ziemlich ähnliche Absorptionsmaxima, obwohl die ersteren Arylgruppen tragen. Möglicherweise sind die Benzolringe so angeordnet, daß keine Konjugation möglich ist<sup>[69a, d]</sup>. Das unerwartet hoch gelegene Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\text{max}} = 433 \text{ nm}$ ) des Disilens **39a** rührt möglicherweise von einer beträchtlichen, durch sterische Abstoßung hervorgerufene Verdrillung der Si-Si-Doppelbindung her<sup>[82]</sup>. Gegenüber den Absorptionslagen der Disilene sind die der Digermene leicht nach Blau verschoben, während die der Distannen eine beträchtliche Rotverschiebung zeigen. Anzumerken bleibt, daß bei Digermenen die Lage der Absorptionsbanden für die Übergänge mit der geringsten Energie kaum von der Konformation abhängt.

Bei Lapperts Distannen **15b** sind die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  konzentrations- und temperaturabhängig, wobei für die Absorption bei 332 nm  $\epsilon$  mit zunehmender Verdünnung zunimmt, bei 495 nm hingegen mit der Verdünnung abnimmt<sup>[56, 78]</sup>. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die beiden Absorptionsmaxima zwei verschiedenen Spezies zugeordnet werden können. Entsprechend der ähnlichen Lage der beiden Absorptionsbanden für die energieärmsten Übergänge im Falle von **15b** und **52** und Ergebnissen von Tieftemperatur- $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Messungen (nächster Abschnitt) kann die Absorption bei 495 nm der dimeren Form zugeschrieben werden, obwohl diese spektroskopischen Daten auch anders interpretiert werden könnten.

### 5.3.2. NMR-Spektren

Die  $^{13}\text{C}$ -Kerne in Alkenen sind gegenüber denen in Alkanen deutlich entschirmt; ähnliches gilt auch für die  $^{29}\text{Si}$ -Kerne in Disilenen und Disilanen. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebungen in Disilenen reichen von  $\delta = 49$  bis 95 (gegen TMS)<sup>[2a, 68, 69, 79a]</sup>. Das  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrum des Tetramesityldisilens **41** soll eine dem  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von Ethen vergleichbare Anisotropie aufweisen. Dies deutet auf ähnliche elektronische Strukturen der Si=Si- und der C=C-Bindungen hin<sup>[91]</sup>. Der  $^1J_{^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}}$ -Wert beträgt in Disilenen 155–158 Hz, ist also gegenüber den typischen  $^1J_{^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}}$ -Werten für ungespannte Si-Si-Einfachbindungen um beinahe das Doppelte vergrößert<sup>[\*][92]</sup>. Dies deutet darauf hin, daß die an der Si=Si-Bindung beteiligten Orbitale des Siliciums größeren s-Anteil aufweisen, was in Einklang mit der Annahme  $\text{sp}^2$ -hybridisierter Si-Atome in Disilenen ist.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Signal des Distannens **52** ( $\delta = 427.3$ , gegen  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ) liegt in einem für stark entschirmte Sn-Atome

typischen Bereich. Dieses Signal wird von zwei Satellitensignalen flankiert, die von einer Zinn-Zinn-Kopplung stammen ( $^1J_{^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}} = 2930 \text{ Hz}$ ; relative Intensitäten der Satellitensignale, bezogen auf das Hauptsignal, 3.8%). Solche Satellitensignale sind charakteristisch für Strukturen mit zwei direkt gebundenen Zinnatomen (Abschnitt 9.2)<sup>[44]</sup>. Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von Lapperts Distannen **15b** zeigt bei  $-90.7^\circ\text{C}$  bei  $\delta = 735$  und 750 zwei Signale mit  $^{119}\text{Sn}$ - $^{117}\text{Sn}$ -Satellitensignalen ( $\delta = 735$ :  $^1J_{^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}} = 3317 \text{ Hz}$ ,  $\delta = 750$ :  $^1J_{^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}} = 1784 \text{ Hz}$ ; relative Intensitäten etwa 3.5% des entsprechenden Hauptsignals)<sup>[56, 78, 94]</sup>. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß **15b** in Lösung bei tiefen Temperaturen zumindestens teilweise dimer vorliegt. Eine deutliche Anisotropie konnte auch im  $^{119}\text{Sn}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von **15b** beobachtet werden<sup>[94]</sup>.

### 5.3.3. IR- und Raman-Spektren

Die Raman-Schwingungsfrequenzen der Si=Si-Streckschwingungen liegen für die Disilene **41** und (*Z*)-**51** bei 529 bzw. 525  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[2a, 68]</sup>. Diese Frequenzen sind gegenüber denen entsprechender Schwingungen von Si-Si-Einfachbindungen um ca. 30% erhöht, was als weiteres Indiz auf den (zumindest teilweisen) Doppelbindungscharakter der Si-Si-Bindung in Disilenen gewertet werden kann.

Tetramethyldigermen wurde in einer Argon- oder Stickstoffmatrix bei 5 K isoliert und IR- und Raman-spektroskopisch charakterisiert<sup>[93]</sup>. Die beobachteten Frequenzen stimmen gut mit den berechneten Werten für ein *trans*-abgewinkeltes Digermen ( $C_{2h}$ -Symmetrie) mit  $d(\text{Ge}=\text{Ge}) = 2.30 \text{ \AA}$  und einem Faltungswinkel von  $\alpha = 37^\circ$  überein. Die Raman-Bande für  $\nu_{\text{Ge}=\text{Ge}}$  liegt mit 404  $\text{cm}^{-1}$  deutlich höher als die entsprechende Bande für  $\text{Me}_3\text{Ge-GeMe}_3$ . Dies deutet auf einen gewissen Doppelbindungscharakter der Ge-Ge-Bindung im Digermen hin.

### 5.3.4. Elektrochemische Eigenschaften

Das elektrochemische Verhalten von Tetraaryldisilenen und Dialkyldiaryldisilenen wurde cyclovoltammetrisch untersucht. Alle Verbindungen lassen sich irreversibel oxidieren und reduzieren<sup>[96]</sup>. Die beiden Disilentypen zeigen sehr ähnliche Oxidationspotentiale (0.38 bis 0.54 V, vs. SCE), jedoch sind die Reduktionspotentiale der Tetraaryldisilene ( $-2.03$  bis  $-2.20 \text{ V}$ , vs. SCE) deutlich niedriger als die der Arylalkyldisilene ( $-2.66$  und  $-2.64 \text{ V}$  vs. SCE). Dies könnte darin begründet sein, daß bei den Tetraaryldisilenen die Energie des LUMO wegen der Wechselwirkung der  $\pi^*$ -Orbitale des Disilens mit den  $\pi^*$ -Orbitalen der Arylsubstituenten abgesenkt ist. Aus kristallographisch ermittelten Strukturparametern kann abgeleitet werden, daß diese Wechselwirkung bei Diaryldialkyldisilenen am schwächsten ist<sup>[69a, d]</sup>.

### 5.4. Die Energie der $\pi$ -Bindung in Si-Si-, Ge-Ge- und Sn-Sn-Doppelbindungssystemen

Zur gezielten Darstellung eines (*E*)- oder (*Z*)-Stereoisomers vom Typ  $\text{R}^1\text{R}^2\text{E}=\text{ER}^1\text{R}^2$  ( $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ ) muß die für eine

[\*] Ab-initio-Rechnungen für die Stammverbindung Disilen sagten mit 183.6 Hz für  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$  einen etwas größeren Wert voraus [93].

Tabelle 9. Kinetische Parameter für die (*E-Z*)-Isomerisierung von Doppelbindungssystem  $R^1R^2E=ER^1R^2$ .

Verb.	E	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\Delta H_{E-Z}^*$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S_{E-Z}^*$ [cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{E-Z}^*$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S_{E-Z}^*$ [cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	Lit.
51	Si	Mes	<i>t</i> Bu	23	-8 bis -12	28	-13 bis -17	[31 b]
51	Si	Mes	<i>t</i> Bu	31 (33) [a]	+11 (+19) [a]			[69 c]
57	Si	Mes	Dep	26	-4	27	-2	[80]
	Si	Mes	Dip	26	-5	27	-2	[80]
	Si	Mes	1-Ad	28 (27) [a]	+5 (+3) [a]	27 (27) [a]	-4 (-4) [a]	[69 d]
	Si	Mes	NTMS <sub>2</sub>	25	0			[69 c]
61	Ge	Mes	Dip	22	-5	20	-10	[80]

[a] Die Daten von West wurden mit der Eyring-Gleichung umgerechnet, unter Verwendung der bei der höchsten und bei der niedrigsten Temperatur gemessenen Geschwindigkeitskonstanten.

thermische (*E-Z*)-Isomerisierung benötigte Aktivierungsenergie gemessen werden können. Dieser Betrag wird normalerweise der  $\pi$ -Bindungsenergie der E-E-Doppelbindung gleichgesetzt. Mehrere (*Z*)- und (*E*)-konfigurierte Disilene und Digermene konnten bisher isoliert und die Geschwindigkeiten für deren thermische (*E-Z*) Isomerisierung in der üblichen Weise gemessen werden<sup>[31 b, c, 69 c, d, 80]</sup>. Diese Isomerisierungsreaktionen folgen Geschwindigkeitsgesetzen erster Ordnung. Die charakteristischen kinetischen Parameter sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Bei allen bekannten Disilenen des Typs  $R^1R^2Si=SiR^1R^2$  sind die (*E*)-Isomere die stabileren. Im Falle des Digermens **61** ist dagegen das (*Z*)-Isomer das stabilere<sup>[80]</sup>.

Die Isomerisierungsreaktion verläuft ausschließlich über die Rotation um die E-E-Doppelbindung und nicht über thermische Dissoziations-Rekombinationsreaktionen. In Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien, einem wirksamen Abfangreagens für Silylene und Germylene, wurden weder die Isomerisierungsgeschwindigkeiten beeinflusst noch Abfangprodukte beobachtet, auch nicht bei einer langen Reaktionsdauer und Temperaturen, bei denen die Isomerisierung innerhalb einiger Stunden abgeschlossen ist. Interessanterweise verläuft die (*E-Z*)-Isomerisierung des Digermens **47e** nicht nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Dies deutet darauf hin, daß bei den weniger sterisch gehinderten Digermenen noch ein anderer Isomerisierungsmechanismus als der einer einfachen Rotation um die Ge-Ge-Doppelbindung existiert.

Die Aktivierungsenthalpien für die (*E-Z*)-Isomerisierungen der Disilene liegen mit Ausnahme des Disilens **51**<sup>[\*]</sup> zwi-

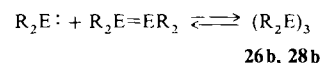
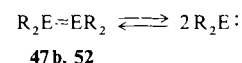
schen 25 und 28 kcal mol<sup>-1</sup>. Aus einer thermochemischen Analyse der (*E-Z*)-Isomerisierung von  $PhMeSi=SiPhMe$  **66** wurde für die  $\pi$ -Bindungsenergie ein Wert von mehr als  $26 \pm 5$  kcal mol<sup>-1</sup> berechnet. **66** wurde von Sakurai et al. (Abschnitt 2.1) als ein Zwischenprodukt erhalten. Dieser Wert paßt gut zu den kinetischen Daten der thermischen (*E-Z*)-Isomerisierung (Tabelle 9). Es soll angemerkt werden, daß die Aktivierungsenthalpie der Digermen-Isomerisierung etwas niedriger als die der Disilen-Isomerisierung ist. Neuere Rechnungen ergaben für die Stammverbindungen Disilen und Digermen Doppelbindungsenergien von etwa 25 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[83 o, 99]</sup>. Angesichts der beträchtlichen Größe der Substituenten der verwendeten Derivate stimmen Theorie und Experiment recht gut überein.

Die Dissoziationsenergie der Sn-Sn-Doppelbindung ist offensichtlich sehr klein. Experimente zur Bestimmung der kinetischen Parameter der (*Z-E*)-Isomerisierung eines Distannens stehen noch aus.

## 5.5. Dissoziationsenergien

Ab-initio-Rechnungen für die Stammverbindungen  $H_2E=EH_2$  sagen E=E-Dissoziationsenergien für E = Si von ca. 52–58<sup>[83 h, o]</sup>, für E = Ge von 30–45<sup>[24 e, 83 o, 84 a]</sup> und für E = Sn von 22–28 kcal mol<sup>-1</sup> voraus<sup>[24 e, 84 d]</sup>. Diese Werte stehen im Gegensatz zu der hohen Stabilität von C-C-Doppelbindungen und sind wesentlich kleiner als die Dissoziationsenergien von E-E-Einfachbindungen<sup>[24 e, 100]</sup>. Kürzlich erschienen experimentelle Daten, die die berechneten Werte stützen.

Obwohl Disilene längere Zeit bei Temperaturen bis zu 170°C stabil sind, wandeln sich das Digermen **47b** und das Distannen **52** thermisch leicht um (Schema 26)<sup>[31 c, 44]</sup>. So



Schema 26. **47b, 26b**: E = Ge, R = Dep; **52, 28b**: E = Sn, R = Tip.

geht **47b**, das bei Raumtemperatur und tiefer stabil ist, oberhalb 80°C langsam in das Cyclotrigerman **26b** über. Das bei -78°C kinetisch stabile Distannen **52** wird dagegen, wie erwähnt, bereits bei 0°C glatt in **28b** überführt (Schema 22).

Der einfachste Mechanismus für die direkte Umwandlung eines Doppelbindungssystems in den entsprechenden Dreiring verläuft über eine anfängliche, geschwindigkeitsbestimmende Dissoziation des Doppelbindungssystems in zwei Carben-analoge Einheiten. Jedes dieser Carben-Analoga kann dann mit einem zweiten Doppelbindungssystem zum Dreiring reagieren. Vorläufige kinetische Studien deuten darauf hin, daß die Dissoziationsenthalpie von **47b** im Höchstfall etwa 30 kcal mol<sup>-1</sup> beträgt<sup>[76]</sup>. Die Dissoziationsenthalpie der Sn=Sn-Bindung für die etwa 20 kcal mol<sup>-1</sup> geschätzt werden, ist somit deutlich geringer als die der Ge=Ge-Bindung. Genaue kinetische Parameter sind jedoch noch nicht bekannt.

Die geringen Dissoziationsenergien von Lapperts Digermen **14b** und Distannen **15b** scheinen vor allem auf der

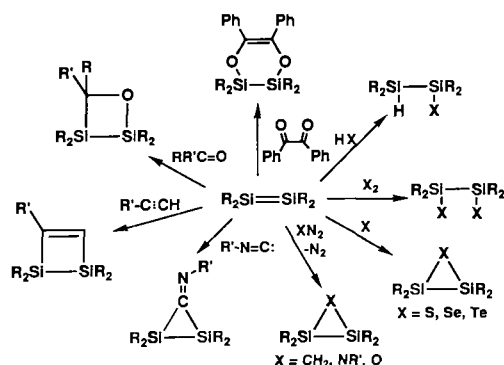
[\*] Aus Tabelle 9 ist zu entnehmen, daß unser Arbeitskreis [31 b] und der Arbeitskreis West [69 c] für die Isomerisierung des Disilens **51** signifikant unterschiedliche kinetische Parameter ermittelten. Während wir zur Berechnung von  $H^*$  und  $\Delta S^*$  die Eyring-Gleichung benutzten und bei ausreichend großer Temperaturdifferenz (> 20 K) ermittelte Geschwindigkeitskonstanten zugrundelegten, bestimmten West et al. die Reaktionsgeschwindigkeiten bei mehreren Temperaturen und werteten die Daten mit einem Arrhenius-Plot aus. Auch die verwendeten Lösungsmittel waren verschieden: Wir verwendeten [D<sub>14</sub>]Methylcyclohexan und West et al. [D<sub>6</sub>]Benzol. Unsere Daten wurden als „möglicherweise weniger genau“ angesehen, da „sie auf Geschwindigkeitsmessungen bei nur zwei Temperaturen basieren“ [2a]. Diese Behauptung muß zurückgewiesen werden. Fehler bei der Bestimmung kinetischer Parameter werden dadurch minimiert, daß man eine ausreichend große Temperaturdifferenz zwischen den Grenztemperaturen  $T$  und  $T'$  wählt und nicht dadurch, daß zusätzlich mehrere Geschwindigkeitskonstanten innerhalb dieses Temperaturintervalls bestimmt werden [97]. Unsere Daten sind auch reproduzierbar [39 b]. Wir gehen daher davon aus, daß die Diskrepanz zu den anderen Daten auf einem Lösungsmittelleffekt beruht.

äußerst wirksamen Stabilisierung des Monomers durch die  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen ( $\beta$ -Effekt) zu beruhen. Für die Dissoziationenthalpie von **15b** zu **15a** wurde ein Wert von  $12.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[94]</sup> angegeben. Im Gegensatz zu den Ge- und Sn-Analoga **14b** und **15b** dissoziiert das Disilen **53** in Lösung nicht meßbar<sup>[78]</sup>. Dieses Verhalten spiegelt die erwartete hohe thermodynamische Stabilität der  $\text{Si}=\text{Si}$ -Doppelbindung im Vergleich zu den entsprechenden Ge-Ge- und Sn-Sn-Doppelbindungen wider.

## 5.6. Chemische Eigenschaften

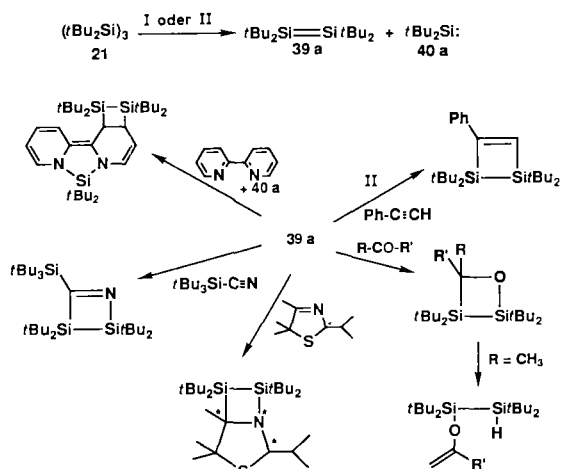
### 5.6.1. Disilene

Die Reaktionen der arylsubstituierten Disilene, die West<sup>[2a]</sup> 1987 in seinem Übersichtsartikel zusammengestellt hat, sind in Schema 27<sup>[68, 73, 101, 102]</sup> skizziert.



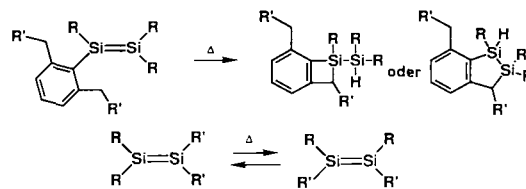
Schema 27.

Weidenbruch et al. untersuchten die Reaktionen von Tetra-*tert*-butyldisilen **39a** (Schema 28)<sup>[3c, 64, 65c, 66, 103, 104]</sup>. Schema 27, 28 und 31 ist zu entnehmen, daß Disilene Protonensäuren (HX), Halogene ( $\text{X}_2$ ) und Chalcogene addieren, Übergangsmetalle komplexieren und Cycloadditions- und



Schema 28. I: hv; II:  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $\Delta$ .

Oxidationsreaktionen eingehen können (siehe die nächsten Abschnitte). Zusätzlich zu diesen bimolekularen Reaktionen können Disilene in Abwesenheit anderer Reagentien

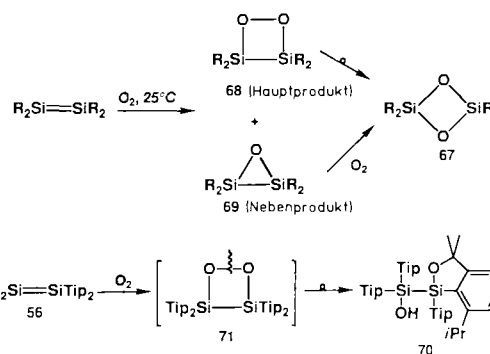


Schema 29.

auch Reaktionen wie (*E-Z*)-Isomerisierungen (Abschnitt 5.4)<sup>[31b, 69c, d]</sup>, thermische Umwandlungen<sup>[103a]</sup> oder 1,2-Wanderungen von Arylsubstituenten eingehen (Schema 29)<sup>[105]</sup>. Disilene sind auch nützliche Synthesebausteine für eine Vielzahl neuer Ringsysteme<sup>[2a, 3c, 66, 102b]</sup>. Einige dieser Reaktionen sollen ausführlicher diskutiert werden.

#### 5.6.1.1. Oxidationen

Disilene sind gegenüber Sauerstoff hochreaktiv. Viele Disilene reagieren im Festzustand mit Luftsauerstoff unter Retention zu den 1,3-Cyclodisiloxanen **67** (Schema 30)<sup>[92, 101b, c, f, 102]</sup>. Bei der Oxidation von Disilenen in



Schema 30.

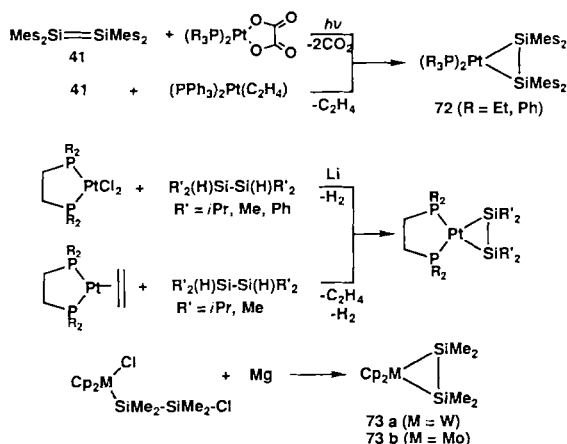
Lösung entstehen zwei Produkte: die 1,2-Dioxadisiletane **68** und die Oxadisilirane **69**<sup>[101c, 102]</sup>. Erstere lagern langsam zu den Cyclodisiloxanen **67** um, letztere werden zu **67** weiter oxidiert. Die Oxidation von Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)disilen **56** führt, sehr wahrscheinlich über das 1,2-Dioxadisiletan **71**, zum Umlagerungsprodukt **70**<sup>[79b]</sup>.

#### 5.6.1.2. Die Bildung von $\eta^2$ -Disilenkomplexen

Kürzlich wurde über die Synthese der  $\eta^2$ -Disilenkomplexe **72** aus Tetramesityldisilen **41** und Platinkomplexen berichtet (Schema 31)<sup>[106a]</sup>. Auch mit anderen Methoden können stabile  $\eta^2$ -Disilenkomplexe dargestellt werden<sup>[106, 107]</sup>. Auch hochreaktive, sterisch wenig abgeschirmte Disilene wie Tetramethyldisilen können an Metallzentren stabilisiert werden. Die sehr kurze Si-Si-Bindung in **73a** ( $2.260 \text{ \AA}$ ) spiegelt den partiellen Doppelbindungscharakter der Si-Si-Bindung wider<sup>[107]</sup>.

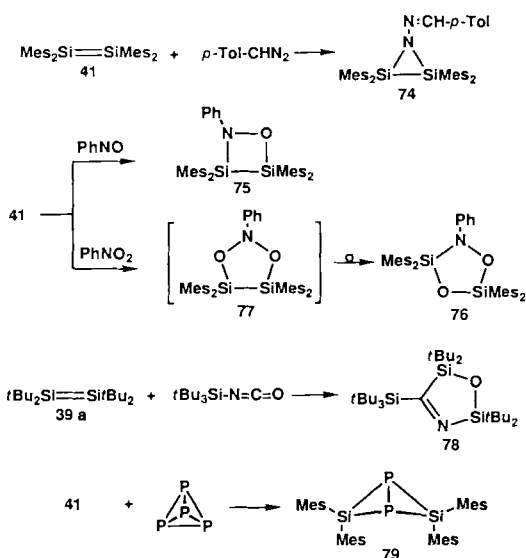
#### 5.6.1.3. Weitere bimolekulare Reaktionen

Obwohl das Disilen **48** mit Diazomethan glatt zum Disiliran reagiert<sup>[73]</sup>, entsteht bei der Reaktion von Tetramesityl-



Schema 31.

disilen 41 mit *p*-Tolyldiazomethan das Azadisiliridin 74 (Schema 32)<sup>[108]</sup>. Mit Nitroso- und Nitrobenzol reagiert 41 zum 1,2-Oxazadisiletidin 75 bzw. zum 1,3,2-Dioxazadisilolidin 76<sup>[109]</sup>. 76 könnte durch Umlagerung des anfänglich gebildeten [3 + 2]-Cycloadditionsprodukts 77 entstehen. Eine ähnliche Umlagerung wurde bei der Addition von Isocyanat an Tetra-*tert*-butyldisilen 39a beobachtet. Hier entsteht



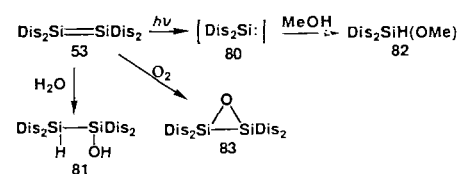
Schema 32.

der gleichartig aufgebaute, fünfgliedrige Heterocyclus 78<sup>[102]</sup>. Mit weißem Phosphor reagiert das Disilen 41 in guter Ausbeute zum Bicyclus 79<sup>[110]</sup>.

#### 5.6.1.4. Chemische Eigenschaften von Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]disilen 53

Die Chemie des Disilens 53 verdient besondere Aufmerksamkeit, zerfallen doch die Ge- und Sn-Analoga 14b bzw. 15b, wie bereits erwähnt, in Lösung in die Monomere. Das Disilen 53 ist in Lösung gegenüber einem Zerfall zum Bis-(disyl)silylen (80) stabil; seine chemischen Eigenschaften lassen nur eine Formulierung als Disilen zu<sup>[78]</sup>. Es reagiert mit Wasser zur entsprechenden Hydroxoverbindung 81. Gänzlich unerwartet ist 53 gegenüber Methanol, sogar in THF

unter Rückfluß über einen Zeitraum von 24 h inert. Bei Bestrahlung wird 53 jedoch rasch zum Silylen 80 gespalten. 80 reagiert anschließend mit Methanol zum Methoxysilan 82. Beim Durchleiten von O<sub>2</sub> durch eine Lösung von 53 entsteht als Hauptprodukt das Oxadisiliran 83 (Schema 33).



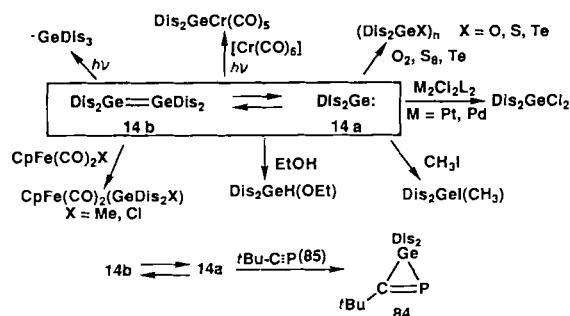
Schema 33.

### 5.6.2. Digermene

Die bekannten Digermene lassen sich in zwei Gruppen aufteilen: 1) Lapperts Digermen 14b, das in Lösung schnell dissoziiert und 2) Tetraaryldigermene, die ihre Struktur in Lösung beibehalten. Die Reaktionen von 14b sind eher als die von Germylenen anzusehen, während die Reaktionen der Tetraaryldigermene weitgehend den korrespondierenden Disilenen entsprechen.

#### 5.6.2.1. Lapperts Digermen (14b)

Das von 14b abgeleitete Monomer 14a verhält sich 1) wie eine Lewis-Base, geht 2) oxidative Addition unter Bildung einer tetravalenten Germaniumverbindung ein und bildet 3) ein Germylradikal (Schema 34)<sup>[24c]</sup>. Die Reaktionsprodukte

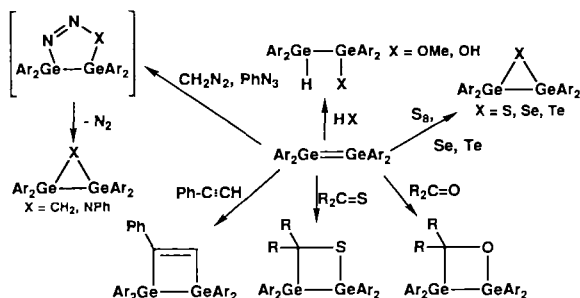


Schema 34.

sind normalerweise Monogermaniumverbindungen. Vor kurzem konnte der neuartige, dreigliedrige Heterocyclus 84 durch Addition von 14a/14b an das Phosphaalkin 85 dargestellt werden<sup>[111]</sup>.

#### 5.6.2.2. 1,2-Additionen und Cycloadditionen von Tetraaryldigermenen

Tetraaryldigermene reagieren mit Protonendonatoren glatt zu 1,2-Additionsprodukten und bilden mit einer ganzen Reihe von Verbindungen Cycloaddukte. Hierbei entstehen neue drei- und viergliedrige Ringsysteme (Schema 35)<sup>[38, 39, 40a, 58, 70, 74, 75, 81, 112]</sup>. Die Reaktionen von Schwefel, Selen und Tellur mit Digermenen führen zu dreigliedrigen Ringen aus zwei Germaniumatomen und dem ent-

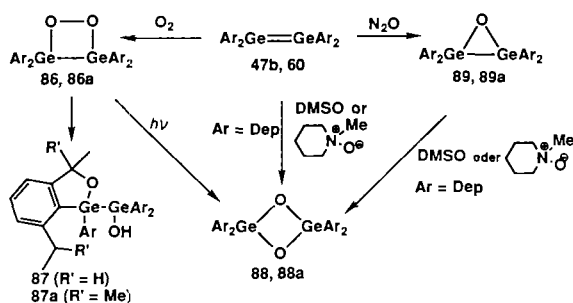


Schema 35.

sprechenden Chalcogen. Mit Diazomethan und Phenylazid reagieren Digermene in einer [2 + 3]-Cycloaddition mit anschließender Abspaltung von N<sub>2</sub> zu dreigliedrigen Ringen. Digermene reagieren auch in guter Ausbeute mit Phenylacetylen und mit Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen zu den formalen [2 + 2]-Cycloaddukten.

### 5.6.2.3. Oxidation von Tetraaryldigermenen

Oxidationen von Tetrakis(2,6-diethylphenyl)digermen **47b** und Tetrakis(2,6-diisopropylphenyl)digermen **60** verlaufen im allgemeinen wie bei Disilenen; es gibt jedoch kleine Unterschiede (Schema 36)<sup>[74b]</sup>. So entsteht aus **47b** und O<sub>2</sub>

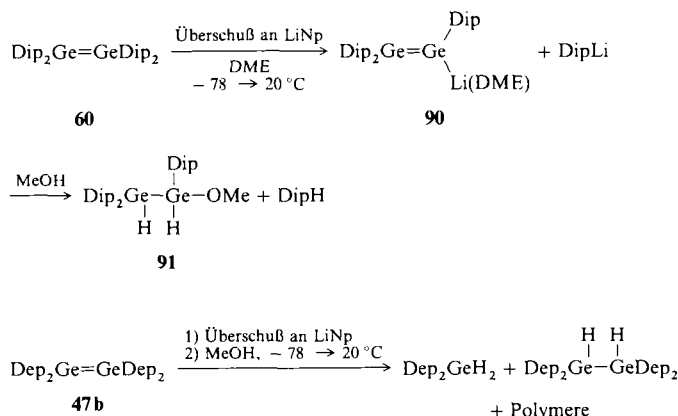


Schema 36. **86–89**, Ar = Dep. **86a–89a**, Ar = Dip.

in Toluol quantitativ das 1,2-Dioxadigermene-Derivat **86**. Dieses lagert sich beim Erwärmen auf 90 °C zu **87** um. Das 1,2-Dioxadigermene **86** kann photochemisch in das Cyclodigermoxan **88** überführt werden. Das thermische und photochemische Verhalten von **86** unterscheidet sich von dem des Silicium-Analogons **68**, welches thermisch zu **67** umlagert<sup>[101c, 102]</sup>. Jedoch entspricht die thermische Umlagerung von **86** zu **87** dem Oxidationsverhalten des Disilens **56**<sup>[79b]</sup>. Die Digermene **60** verhalten sich ähnlich und bilden **86a**, **87a** und **88a**. Das Cyclodigermoxan **88** ist auch direkt und quantitativ aus **47b** und DMSO oder *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid im Überschuß zugänglich. Mit Distickstoffoxid gehen die Digermene **47b** und **60** in die entsprechenden [2 + 3]-Cycloadditionsprodukte und nach Abspaltung von N<sub>2</sub> in die Oxadigermirane **89** bzw. **89a** über. Die Umwandlung von **89** in **88** mit DMSO oder *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid verläuft im Vergleich zur analogen Reaktion des Digermens **47b** zu **88** sehr schnell; wahrscheinlich wird bei der letztgenannten Reaktion **89** als Zwischenstufe durchlaufen.

### 5.6.2.4. Reduktive Spaltung von Tetraaryldigermenen

Überraschenderweise führt die Behandlung des Digermens **60** mit Naphthalinlithium im Überschuß zur Spaltung der Ge-C<sub>Ar</sub>-Bindung. Es bildet sich das isolierbare Digermenyllithium **90** (das Germanium-Analogon zu Vinylolithium), ein neuartiger Strukturtyp bei Si-, Ge- und Sn-Doppelbindungssystemen (Schema 37)<sup>[81]</sup>. Die rote, kristalline

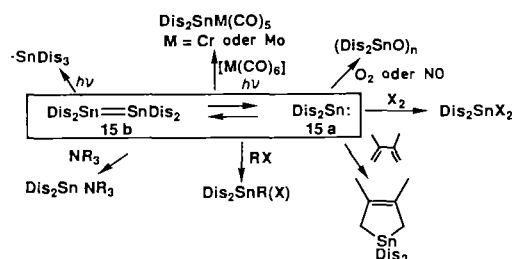


Schema 37.

Verbindung **90** ist äußerst luftempfindlich und reagiert mit Methanol glatt zum Digerman **91**. Dagegen entstehen bei der Reduktion des Digermens **47b** mit Naphthalinlithium unter den selben Bedingungen Produkte, die unter Protonierung zu Diarylgerman, Tetraaryldigerman und nicht weiter identifizierten Polymeren reagieren. 1,3-Diethylbenzol konnte nicht nachgewiesen werden; eine Spaltung der Ge-C<sub>Ar</sub>-Bindung findet offensichtlich nicht statt.

### 5.6.3. Distannene

Ähnlich wie Lapperts Digermene **14b** verhält sich auch **15b** sowie das entsprechende Monomer **15a** (Schema 38)<sup>[11g]</sup>. Kürzlich wurde noch von weiteren Reaktionen berichtet.

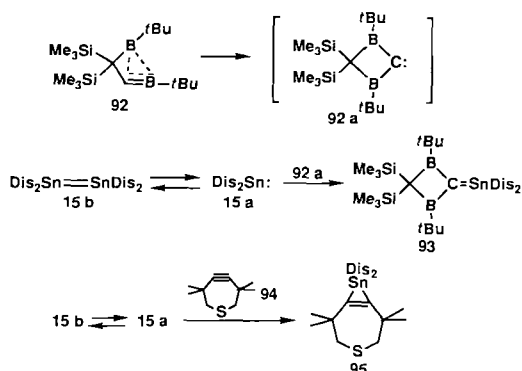


Schema 38. X = Halogen.

Die Addition des Distannens **15b/15a** an das Borandiylboriran **92**, das sich in Gegenwart geeigneter Reagentien wie ein Carben **92a** verhält, führt zum stabilen Stannaethen **93** (Schema 39)<sup>[113a]</sup>. Das Distannen **15b/15a** reagiert mit dem cyclischen Alkin **94** ebenfalls glatt zum blaßgelben, kristallinen Stannacyclopropenderivat **95**<sup>[113b]</sup>. Obwohl **95** in Lösung unterhalb – 25 °C und im Kristall stabil ist, werden in Lösung bei Raumtemperatur glatt **15a/15b** und das Alkin **94**

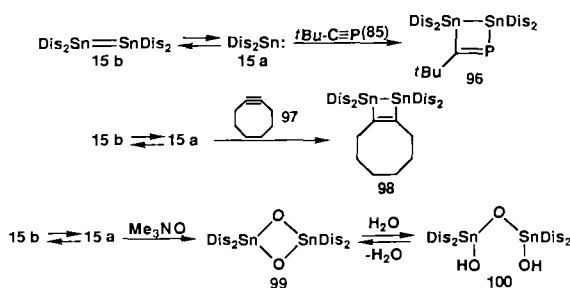


zurückgebildet. Dieses Verhalten erinnert an das thermische Gleichgewicht zwischen einem Cyclotristannan und einem Distannen<sup>[44]</sup>.



Schema 39.

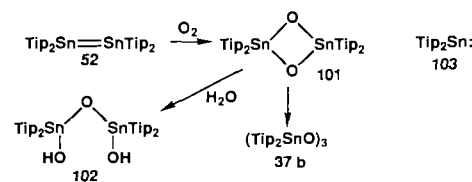
Die oben genannten Reaktionen führen zu Produkten mit nur einem Zinnatom pro Molekül. Jedoch zeigen neuere Untersuchungen, daß manche Reaktionen unter Erhaltung der Sn-Sn-Einheit ablaufen. Das Phosphaalkin **85** reagiert mit dem Distannen **15b/15a** zum 1,2,3-Phosphadistanneten **96** (Schema 40)<sup>[114]</sup>. Zur Bildung von **96** wurde eine direkte



Schema 40.

Reaktion von **15b** mit **85** vorgeschlagen, jedoch kann eine sukzessive Addition des Stannylens **15a** an **85** nicht ausgeschlossen werden (siehe unten). Im Gegensatz zur Reaktion mit dem Alkin **94** reagiert **15b/15a** mit Cyclooctin **97** nur langsam, jedoch quantitativ, zum stabilen 1,2-Distanneten **98**<sup>[115]</sup>. Für diese Reaktion wurde eine sukzessive Insertion des Stannylens **15a** in das Alkin vorgeschlagen. Erst vor kurzem berichteten Lappert et al. über die Synthese des ersten Cyclodistannoxanderivats **99**. Dieses bildet sich bei der Oxidation von **15b/15a** mit  $\text{Me}_3\text{NO}$ <sup>[116]</sup>. **99** hydrolysiert leicht zu **100**, das durch Dehydratation wieder in **99** überführt werden kann. Die Strukturen von **99** und **100** wurden röntgenographisch bestimmt.

Wie bereits angedeutet, bleibt die Doppelbindung des Tetraaryldistannens **52** im Gegensatz zu **15b** bei  $-78^\circ\text{C}$  intakt. Leitet man durch eine Lösung von **52** bei  $-78^\circ\text{C}$  Sauerstoff, so entsteht quantitativ das Cyclodistannoxan **101**, das thermisch instabil ist und letztlich in das Cyclotristannoxan **37b** übergeht (bei Raumtemperatur innerhalb 24 h zu mehr als 90%)<sup>[117]</sup>. **101** hydrolysiert leicht zu **102** (Schema 41). Ob die beobachteten Produkte der Oxidation des Distannens **52** oder der reaktiven Stannyl-Zwischenstufe **103** entstammen, ist noch unklar.



Schema 41.

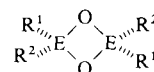
## 6. Synthese von Kleinringverbindungen aus Disilenen, -germenen und -stannenen

Diese Doppelbindungssysteme sind geeignete Edukte für die Synthese neuartiger drei- und viergliedriger Heterocyclen, die aufgrund ihrer Strukturen und Bindungsverhältnisse ausführlicher besprochen werden.

### 6.1. Cyclodisiloxane, -germoxane und -stannoxane

Die Strukturen der vier Cyclodisiloxane **67a-d**, des Cyclodigermonoxans **88** und des Cyclodistannoxans **99** wurden röntgenographisch bestimmt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10. Ausgewählte Strukturparameter von Cyclodisiloxanen, -germoxanen und -stannoxanen.

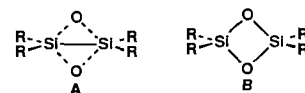


Verb.	E	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\angle \text{E-O-E} [^\circ]$	$d(\text{E} \cdots \text{E}) [\text{\AA}]$	Lit.
<b>67a</b>	Si	Mes	Mes	86.2	2.306 (0.98)	[101 f]
<b>67b</b>	Si	Mes	<i>t</i> Bu	91.1	2.396 (1.02)	[101 f]
<b>67c</b>	Si	Mes	$\text{NTMS}_2$	89.7, 89.4	2.349 (1.00)	[101 f]
<b>67d</b>	Si	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	95.8	2.453 (1.04)	[102 b]
<b>88</b>	Ge	Dep	Dep	92.1	2.617 (1.06)	[74 b]
<b>99</b>	Sn	Dis	Dis	97.5	2.94 (1.06)	[116]

[a] Werte in Klammern: Verhältnis von „nichtbindendem“ Abstand  $\text{E} \cdots \text{E}$  zu der entsprechenden Einfachbindungs-länge E-E.

Diese viergliedrigen Ringe weisen ungewöhnlich kleine E-O-E-Bindungswinkel auf (zwischen  $86^\circ$  und  $98^\circ$ ). Noch auffälliger sind die kurzen direkten  $\text{E} \cdots \text{E}$ -Kontakte: Obwohl zwischen beiden Elementen keine bindende Wechselwirkung vorliegen sollte, liegen diese für  $\text{E} = \text{Si}$  zwischen 2.31 und 2.45 Å, für  $\text{E} = \text{Ge}$  bei 2.617 Å und für  $\text{E} = \text{Sn}$  bei 2.94 Å, was nahezu den Werten der jeweiligen E-E-Einfachbindung ( $\text{Si-Si}$ : 2.35 Å,  $\text{Ge-Ge}$ : 2.46 Å,  $\text{Sn-Sn}$ : 2.78 Å) entspricht.

Aufgrund dieser Besonderheiten rückten Fragen nach den Bindungsverhältnissen in Cyclodisiloxanen in den Mittelpunkt des Interesses<sup>[101b, f, 102]</sup>. Zwei Modelle wurden diskutiert: 1) Die Si-Atome sind über eine  $\sigma$ -Bindung verknüpft; daraus resultiert notwendigerweise, daß die Si-O-Bindungen elektronenarm sind (Strukturtyp A) oder 2) es liegt ein Ring-



gerüst mit lokalisierten  $\sigma$ -Bindungen vor, wobei die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstoßung dominiert und die beiden Si-Atome gegeneinander gedrückt werden (Strukturtyp **B**). Theoretische Untersuchungen favorisieren bei der Stammverbindung  $(\text{H}_2\text{SiO})_2$  Strukturtyp **B**<sup>[118a-e]</sup>.

Die kleinen  $^1J_{29\text{Si},29\text{Si}}$ -Kopplungskonstanten dieser Systeme ( $\approx 4.0$  Hz) stützen die theoretischen Befunde<sup>[92, 118f]</sup>, da sich im Falle von Strukturtyp **A** der Betrag für  $^1J_{29\text{Si},29\text{Si}}$  im Bereich der Werte für direkt gebundene Si-Atome bewegen sollte (55–70 Hz). Offensichtlich wird die Verkürzung des Si...Si-Abstands bei Disiloxanen hauptsächlich durch die im Vergleich zu anderen Bindungslängen kurze Si-O-Bindung (1.66 Å) verursacht. Zudem ist der „effektive“ van-der-Waals-Radius jedes Si-Atoms in Richtung auf das andere Si-Atom geringer als im Normalfall<sup>[119]</sup>. Die Strukturhomologie dieses Ringsystems wird in Abschnitt 9.3 behandelt.

## 6.2. Disilirane, -germirane und -stannirane

Die Strukturen von vier Disiliranen **104a–d**<sup>[120]</sup> und sechs Digermiranen **105a–105f** sind bestimmt worden (Tabelle 11). Überraschend an diesen Systemen sind, mit Ausnahme

Tabelle 11. Ausgewählte Strukturparameter für Dreiringverbindungen des Typs C.

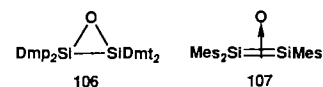
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2\text{E} \quad \text{—ER}_2 \quad \text{C} \end{array}$						
Verb.	E	R	X	$\Sigma \text{E} [^\circ]$ [a]	$d(\text{M-M}) [\text{\AA}]$	Lit.
<b>104a</b>	Si	Dmp	CH <sub>2</sub>	357.4, 357.7	2.272	[73]
<b>104b</b>	Si	Mes	S	357.4	2.289	[101 d]
<b>104c</b>	Si	Mes	O	359.9	2.227	[101 i]
<b>104d</b>	Si	Mes	<i>N</i> -TMS	357, 358	2.230	[102 b, 101 j]
<b>105a</b>	Ge	Mes	S	357.3, 356.7	2.376	[112]
<b>105b</b>	Ge	Dep	S	357.3	2.387	[31 c]
<b>105c</b>	Ge	Dep	Se	356.7	2.398	[31 c]
<b>105d</b>	Ge	Dep	Te	355.4, 355.5	2.435	[75 b]
<b>105e</b>	Ge	Dep	CH <sub>2</sub>	356.9	2.379	[58]
<b>105f</b>	Ge	Dep	<i>N</i> -Ph	358.2	2.379	[58]

[a]  $\Sigma \text{E} = \angle \text{R-E-E}' + \angle \text{R'-E-E}' + \angle \text{R'-E-R}$

me des Telluradigermirans **105d**, die relativ kurzen E-E-Abstände. Dies ist kein allgemeines Charakteristikum dreigliedriger E<sub>3</sub>-Ringe: In Cyclotrisilanen und Cyclotrigermanen liegen, wie in Abschnitt 4.2.2 dargelegt, ungewöhnlich lange Bindungen vor. Der Ersatz von ER<sub>2</sub> in (ER<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Ringen durch X vermindert deren sterische Belastung, was bei der Diskussion der Bindungsverhältnisse berücksichtigt werden sollte. In Tabelle 11 ist zu erkennen, daß mit zunehmender Elektronegativität von X die Si-Si-Bindungslänge abnimmt und die Verdrehung der R<sub>2</sub>Si-Einheiten gegeneinander schwächer wird. Ähnliche Tendenzen, wenn auch weniger stark ausgeprägt, lassen sich bei den entsprechenden Germaniumverbindungen erkennen.

Im Extremfall, dem Oxadisiliran **104c**, liegt die Si-Si-Bindungslänge näher an einer Si-Si-Doppelbindung (2.13–2.16 Å) als an einer Si-Si-Einfachbindung (ca. 2.35 Å). Außerdem ist die C<sub>2</sub>Si-Si-Einheit planar<sup>[101i]</sup> (C bezeichnet hier das *ipso*-C-Atom der Arylsubstituenten). West hat ein Bindungsmodell vorgeschlagen, wonach in **104c** ein beträchtlicher Anteil des Doppelbindungscharakters des Disilens erhalten sein sollte. Die mit 99 Hz große  $^1J_{29\text{Si},29\text{Si}}$

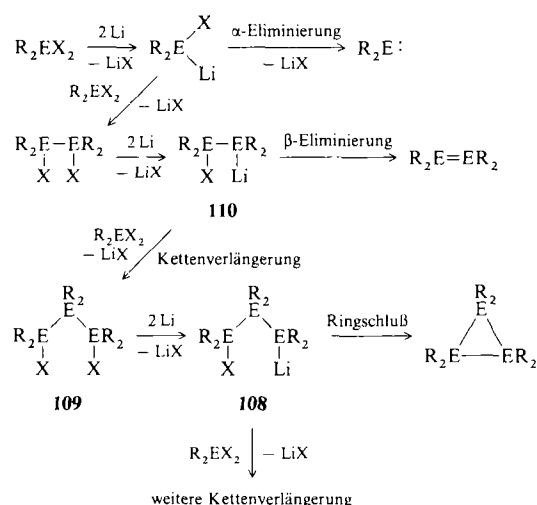
Kopplungskonstante für **106** liegt zwischen dem Wert für Disilene (155 Hz) und dem für Disilane (55–70 Hz),  $^1J_{29\text{Si},29\text{Si}}$  bei Cyclotrisilanen ist dagegen klein (24 Hz, siehe Abschnitt 4.3.3). Dies deutet darauf hin, daß das Oxadisiliran als  $\pi$ -Komplex **107** beschrieben werden kann<sup>[101i, 121]</sup>.



## 7. Bemerkungen zur reduktiven Kupplung von Dihalogensilanen, -germanen und -stannanen

Bei der Synthese von Dreiringen und Doppelbindungssystemen über die reduktive Kupplung von Dihalogensilanen, -germanen und -stannanen fallen gewisse Parallelen zwischen Silicium- und Germaniumverbindungen auf. Bei der Enthalogenierung von Bis(2,6-dimethylphenyl)- und Bis(2,6-diethylphenyl)dichlorsilan mit Naphthalinlithium entstehen wie bei den entsprechenden Dichlorgermanen Si- bzw. Ge-Dreiringe<sup>[30, 31a, 38, 39]</sup>. Dagegen bilden sich mit Dichlorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)silan und Dichlorbis(2,6-diisopropylphenyl)german unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen die entsprechenden Doppelbindungssysteme als Hauptprodukte<sup>[79a, 81]</sup>. Im Falle der Zinnverbindungen führt die reduktive Kupplung sowohl beim Dichlorbis(2,6-diethylphenyl)- als auch beim Dichlorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)stannan zu den entsprechenden Cyclotristannanen<sup>[42, 44]</sup>. Dies scheint nur auf den ersten Blick nicht zu den präparativen Befunden bei Si- und Ge-Verbindungen zu passen: Bei der reduktiven Kupplung des Dichlorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)stannans entsteht im ersten Reaktionsschritt das entsprechende Distannan, das schnell in das Cyclotristannan umgewandelt wird<sup>[44]</sup>.

Ein möglicher Cyclotrimerisierungsweg ist in Schema 42 skizziert. Dieser Mechanismus geht von einem stufenweisen



Schema 42. Reduktive Kupplungen von Dihalogensilanen.

Aufbau des Polysilan-, -german- und -stannangerüsts aus, der so lange erfolgt, bis aufgrund der sterischen Belastung durch die Substituenten sich die Kettenenden einander so weit nä-

hern, daß eine hohe Wahrscheinlichkeit für den Ringschluß besteht. Dies ist als Thorpe-Ingold-Effekt bekannt. Sind Dichlorsilane oder Dichlorgermane mit 2,6-Dimethylphenyl- oder 2,6-Diethylphenylgruppen substituiert, so tritt die Cyclisierung im Dreiringstadium **108** ein. Tatsächlich gehen die Trisilane und -germane **109** mit Naphthalinlithium sogar in Gegenwart eines Überschusses an Dihalogensilan bzw. -german<sup>[3a]</sup> bevorzugt und in guten Ausbeuten eine reduktive Cyclisierung ein, d. h. die Kette wird nicht weiter verlängert. Wenn die Substituenten an Si und Ge noch größer werden, ist das Zwischenprodukt **110** für eine weitere Kettenverlängerung vermutlich zu abgeschirmt; stattdessen wird unter  $\beta$ -Eliminierung das entsprechende Doppelbindungssystem gebildet; im Falle der Si- und Ge-Verbindungen – und sogar der Sn-Verbindungen (siehe oben) – offensichtlich dann, wenn diese 2,6-Di- und 2,4,6-Triisopropylphenylsubstituenten tragen. Die Synthese des Disilens **56** über die Enthaloxygenierung des 1,2-Dichlordisilans **55** stützt die Beteiligung einer  $\beta$ -Eliminierungsreaktion<sup>[79b]</sup>. Es ist durchaus vorstellbar, daß der Versuch der reduktiven Kupplung eines Dihalogensilans, -germans und -stannans, das ausreichend sperrige Substituenten zur Unterdrückung des ersten Kupplungsschritts trägt, zur Bildung des entsprechenden stabilen Carben-Analogons führt<sup>[122]</sup>.

Cyclotrisilane, -germane und -stannane könnten möglicherweise durch die Addition des entsprechenden Carben-Analogons an ein Si-Si-, Ge-Ge- bzw. Sn-Sn-Doppelbindungssystem, ähnlich der Reaktion zwischen Carbenen und Olefinen, gebildet werden. Dieser Mechanismus wurde für den Fall vorgeschlagen, daß eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen Dreiring und Carben-Analogon möglich ist<sup>[31c, 44, 76]</sup>. Als Beispiele seien die Bildung des Cyclotristannans **28b** aus Dichlordistannan **29**<sup>[44]</sup> und die Bildung von **28a** aus Zinndichlorid und 2,6-Diethylphenyllithium<sup>[43]</sup> genannt. Dagegen ist diese Gleichgewichtseinstellung bei Ge erst bei hohen Temperaturen erreichbar und bei Si überhaupt nicht, d. h. die Beteiligung einer Silylen- und Germolen-Additionsreaktion bei der reduktiven Kupplung der Dihalogengermane bzw. -silane ist unwahrscheinlich. Der Beweis für diese Vermutung steht jedoch noch aus.

## 8. Gespannte polycyclische Systeme

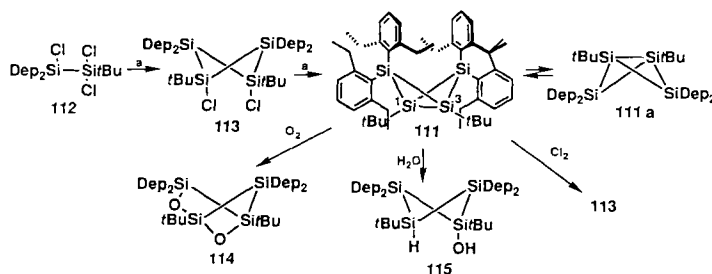
Wir weiteten unsere Arbeiten an Si-, Ge- und Sn-Dreiringen auf gespannte polycyclische Systeme aus. Die Darstellung eines Bicyclo[1.1.0]tetrasilans im Jahre 1985 regte zu weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet an<sup>[123]</sup>. In letzter Zeit wurde eine Vielzahl stabiler polycyclischer Verbindungen, die von beträchtlichem theoretischen Interesse sind, entweder in mehreren Stufen oder auch im Eintopfverfahren dargestellt.

### 8.1. Bicyclische Verbindungen

#### 8.1.1. Bicyclo[1.1.0]tetrasilane

Schema 43 zeigt den Syntheseweg für 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2,4,4-tetrakis(2,6-diethylphenyl)bicyclo[1.1.0]tetrasilan **111**<sup>[123, 124]</sup>. Die Behandlung des Trichlordisilans **112** mit Naphthalinlithium führt zum Cyclotetrasilan **113**, das nach

der Reinigung in einem weiteren Cyclisierungsschritt mit demselben Reduktionsmittel bei 0°C quantitativ zu **111** reagiert. **111** ist äußerst reaktiv. Mit Sauerstoff, Wasser (Luftfeuchtigkeit) oder Chlor bildet sich sofort **114**, **115** bzw. **113**. Eine bemerkenswerte Eigenschaft des bicyclischen Ringsystems ist seine leicht Inversion (**111**  $\rightarrow$  **111a**). Während im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum bei –30°C oder tiefer drei getrennte Signalaare für die Ethylgruppen auftreten, ist bei 115°C nur ein einziges Quartett-Triplett-Paar zu sehen, was bedeutet, daß nun auf der NMR-Zeitskala alle Arylgruppen äquivalent sind. Die Inversionsbarriere wurde zu ca. 15 kcal mol<sup>–1</sup> abgeschätzt.



Schema 43. a: 2 Äquivalente LiNp.

Wie aus der Röntgenstrukturanalyse von **111** (Abb. 2) folgt, ist die zentrale Si(1)-Si(3)-Bindung mit 2.373(3) Å relativ (und unerwartet) kurz<sup>[123b]</sup>. Diese Bindung wird als stark gebogen angesehen; darüber hinaus wird ihr ein hoher p-Anteil zugeschrieben.

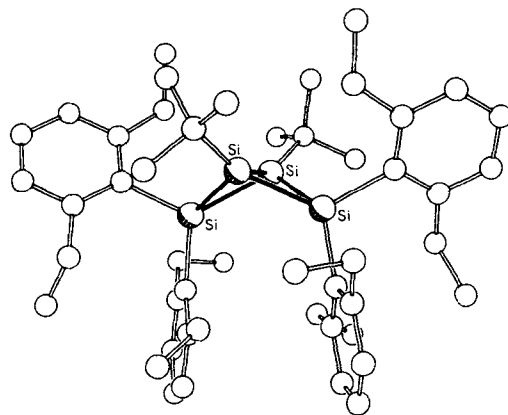
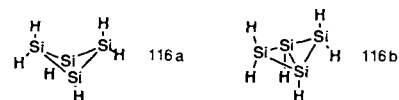


Abb. 2. Struktur von Bicyclo[1.1.0]tetrasilan **111** im Kristall.

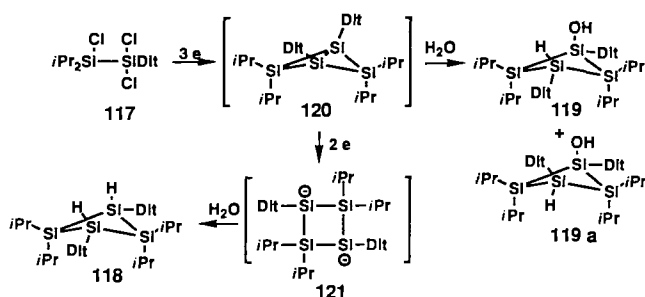
Ab-initio Rechnungen an der Stammverbindung **116** ergeben zwei eindeutig unterscheidbare Energieminima: **116a** mit einem zentralen Si(1)-Si(3)-Abstand von ca. 2.3–2.4 Å und **116b**, in dem dieser Abstand 2.7–2.8 Å beträgt<sup>[46g, 125]</sup>. **116a** ist um 17 kcal mol<sup>–1</sup> weniger stabil als **116b** (MC-SCF-



Methode). Geometrisch unterscheiden sich diese zwei Minima in den Diederwinkeln zwischen den dreigliedrigen Ringen (ca. 120° für **116a**; 140° für **116b**) und in den Si-Si-H-Winkeln in den Brückenkopffositionen (ca. 140° für **116a**; 90° für **116b**). Daß die kurze zentrale Si(1)-Si(3)-Bin-

dung in **111** besser mit der weniger stabilen Konfiguration **116a** in Einklang ist als mit **116b**, könnte auf den Raumbedarf der voluminösen Brückenkopfsubstituenten zurückzuführen sein.

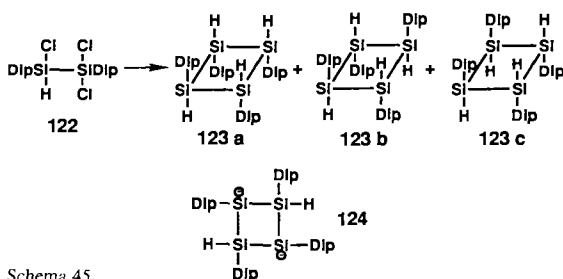
Die Reaktivität der Si(1)-Si(3)-Bindung in einem Bicyclo[1.1.0]tetrasilan kann durch Arylsubstituenten an den Brückenkopfspositionen noch erhöht werden. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie im Falle von **112** führt die reduktive Cyclisierung von Trichlordisilan **117** zu Produkten, die auf die reduktive Spaltung der Si(1)-Si(3)-Bindung im bicyclischen System zurückzuführen sind<sup>[126]</sup>. So entsteht bei der Umsetzung von **117** mit 5 Äquivalenten Naphthalinlithium nach der Hydrolyse **118** als einziges isolierbares Produkt (Schema 44). Mit 3.5 Äquivalenten Reduktionsmittel



Schema 44.

erhält man nach der Hydrolyse eine Mischung von **119** und **119a** im Verhältnis 4:1. In Analogie zur Hydrolyse von **111** ist der Vorläufer von **119** aller Wahrscheinlichkeit nach **120**. Mit dem Überschuß an Reduktionsmittel wird die Si(1)-Si(3)-Bindung in **120** noch weiter reduziert, so daß schließlich **121** entsteht. Diese Reaktion wurde bei **111** nicht einmal bei Raumtemperatur beobachtet.

Die reduktive Kupplung des Trichlordisilans **122** mit einem Überschuß an Reduktionsmittel läuft offensichtlich ähnlich wie bei **117** ab (siehe oben)<sup>[126]</sup>. So liefert die Reaktion von **122** mit 5 Äquivalenten Lithiumpulver bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine Mischung aus den drei Cyclotetrasilanderivaten **123a**, **b** und **c** (Schema 45). Alle diese Produkte, die ersten Cyclo-



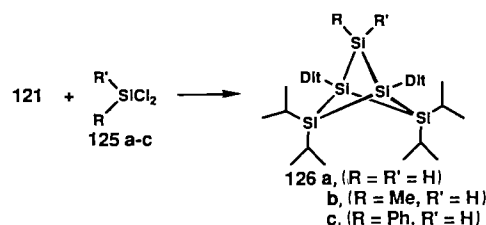
Schema 45.

tetrasilanderivate des Typs  $(\text{RHSi})_4$ , bilden sich offensichtlich aus dem entsprechenden Dianion **124**.

### 8.1.2. Bicyclo[1.1.1]pentasilane

Das Dianion **121**, dessen Bildungsweg in Schema 44 angedeutet ist, reagiert mit einem Überschuß an Dichlordisilanen

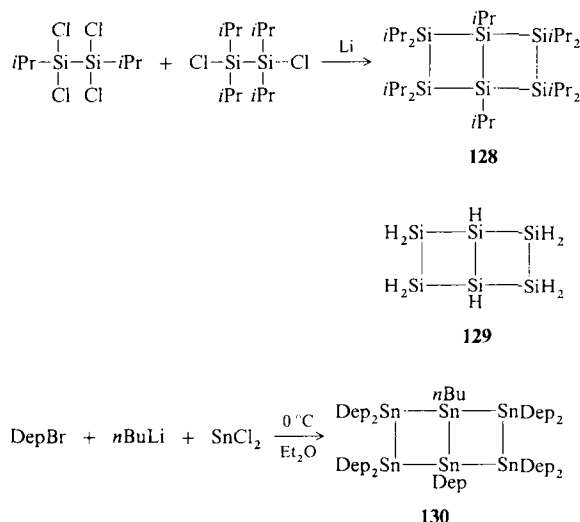
des Typs **125a-c** zu **126a-c** (Schema 46)<sup>[119]</sup>. Die Struktur von **126a** im Kristall ist aus mehreren Gründen bemerkenswert. Wie erwartet, sind die drei Cyclotetrasilanringe mit einem durchschnittlichen Diederwinkel von  $60^{\circ}$ , im Gegensatz zu einer Winkelgröße von  $0-37^{\circ}$  im monocyclischen System, stark gefaltet<sup>[3b, d]</sup>. Die Si-Si-Si-Winkel in **126a** entsprechen in etwa den C-C-C Winkeln in Bicyclo[1.1.1]pentanen **127**<sup>[127]</sup>. Hier deutet sich, wie schon bei anderen ähnlichen Ringsystemen in der Gruppe 14, eine ausgeprägte Strukturhomologie zwischen Kohlenstoff- und Siliciumsystemen an (Abschnitt 9.3).



Schema 46.

### 8.1.3. Bicyclo[2.2.0]hexasilane und -stannane

Nagai et al. isolierten 1987 aus dem bei der Enthalogenierung von 1,1,2,2-Tetrachlordiisopropyldisilan und 1,2-Dichlortetraisopropyldisilan mit Lithium erhaltenen Produktgemisch in 3% Ausbeute **128**, das erste Bicyclo[2.2.0]hexasilanderivat (Schema 47)<sup>[128a]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse vom **128** ergab eine *cis*-Anordnung mit einer zentralen Si-Si-Bindungslänge von  $2.394 \text{ \AA}$ , ähnlich den peripheren Si-Si-Bindungslängen ( $2.385-2.426 \text{ \AA}$ )<sup>[128b]</sup>. Diese Werte sind mit den berechneten für die Stammverbindung **129**<sup>[125d]</sup> in Einklang.



Schema 47.

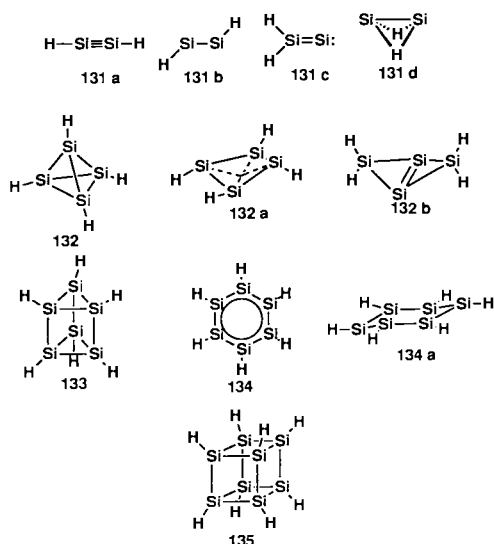
1989 erhielten Sita und Bickerstaff in 1.5% Ausbeute bei der Reaktion zwischen 2,6-Diethylphenyllithium und Zinn-dichlorid bei  $0^{\circ}\text{C}$  in Ether das Bicyclo[2.2.0]hexastannanderivat **130**<sup>[43]</sup>. Die Wahl der Reaktionsbedingungen ist entscheidend, denn die analoge Reaktion bei  $0^{\circ}\text{C}$  in THF liefert das entsprechende Cyclotristannan **28a**. Die Zinn-Zinn-Bindungen von **130** sind im Kristall zwischen 2.82 und

2.93 Å lang. Diese Werte liegen in einem für Cyclopolystannane mit voluminösen Liganden üblichen Bereich. Der Bildungsmechanismus für **130** ist unklar.

Es soll angemerkt werden, daß die Bicyclo[2.2.0]hexasilane und -stannane **128** bzw. **130** im Gegensatz zu den hochreaktiven Bicyclo[1.1.0]tetrasilanen luftstabil sind. Dies könnte daran liegen, daß viergliedrige Si-, Ge- und Sn-Ringe deutlich weniger gespannt sind. Die berechnete Spannungsenergie für die Stammverbindung Bicyclo[2.2.0]hexasilan **129** ist mit ca. 30 kcal mol<sup>-1</sup> viel geringer als die der Stammverbindung Bicyclo[1.1.0]tetrasilan **116** (ca. 65 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[46g, j, 125d]</sup>.

## 8.2. Polycyclische (RE)<sub>2n</sub>-Systeme mit E = Si, Ge, Sn

Die Darstellung der in den vorangegangenen Abschnitten besprochenen gespannten Ringe entfachte naturgemäß auch ein starkes Interesse an aus Elementen der Gruppe 14 aufgebauten Tetraeder-, Prisma- und Cubansystemen. Diese Systeme sind nicht nur aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften von Interesse, sondern auch potentielle Vorstufen zu den entsprechenden Dreifachbindungssystemen (RE≡ER). Rechnungen an Singulett-Disilin lassen erwarten, daß die relative Stabilität in der Reihenfolge lineares Disilin (**131 a**, *D<sub>∞h</sub>*), *trans*-abgewinkeltes Disilin (**131 b**, *C<sub>2h</sub>*), Silasilen (**131 c**, *C<sub>2v</sub>*) und überbrücktes Disilin (**131 d**, *C<sub>2v</sub>*)



zunimmt<sup>[6, 129]</sup>. Kürzlich wurde berichtet, daß sich Dimethyldisilin erzeugen und durch Abfangreaktionen nachweisen lassen<sup>[130]</sup>.

### 8.2.1. Theoretische Aspekte

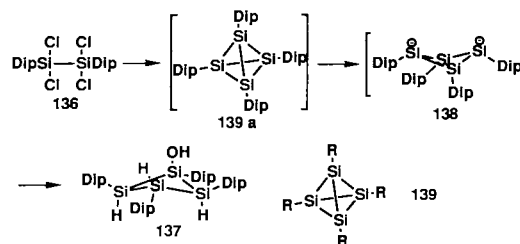
Aufgrund eines lokalen Minimums auf der (SiH)<sub>4</sub>-Energiehyperfläche halten Schaefer und Clabo das Isomer **132** mit *T<sub>d</sub>*-Symmetrie für zumindestens kinetisch stabil. Von den anderen (SiH)<sub>4</sub>-Isomeren sei es durch eine große Barriere getrennt<sup>[131]</sup>. Das lokale Minimum für **132** wird auch von Sax und Kalcher<sup>[132]</sup> gefunden. Nagase und Nakano halten entgegen, daß es unwahrscheinlich sei, daß **132** auf der Ener-

giehyperfläche ein lokales Minimum ist und sagen eine Isomerisierung ohne Energiebarrieren voraus<sup>[133]</sup>. Die relativen Stabilitäten wachsen in der Reihenfolge Tetrasilatetrahedran **132**, Cyclotetrasilabutadien **132 a** und Bicyclo[1.1.0]tetrasilabut-1(3)-en **132 b**<sup>[134]</sup>. Unter den (SiH)<sub>6</sub>-Isomeren ist nach Nagase und Sax Hexasilaprisman **133** das stabilste<sup>[135a, b]</sup>. Dies ist in Übereinstimmung mit der äußerst geringen Neigung des Siliciums zur Bildung von Doppelbindungssystemen. Dem Hexasilabenzol, der instabilen Variante zu **133**, wurde von Nagase, Sax und Schaefer ursprünglich die planare Form **134** mit *D<sub>6h</sub>*-Symmetrie zugeschrieben<sup>[135]</sup>. Später wurde dafür von Nagase und Sax eine Sesselstruktur mit *D<sub>3d</sub>*-Symmetrie (**134 a**) vorgeschlagen<sup>[136]</sup>. Diese Abhängigkeit der Ergebnisse von der Rechenmethode könnte eine flache Potentialmulde auf der Energiehyperfläche widerspiegeln, in der sowohl **134** als auch **134 a** zu finden sind.

Ein interessanter Vergleich zwischen **132**, **133** und Octasilacuban **135** wurde von Nagase et al. durchgeführt<sup>[46a]</sup>. Die berechneten Si-Si-Bindungslängen nehmen in der Reihenfolge **132** (2.314 Å), **133** (2.359, 2.375) und **135** (2.396) zu. Deshalb sind in den dreigliedrigen Ringen die Si-Si-Bindungslängen kürzer und in den viergliedrigen Ringen länger als üblich (Strukturen von (H<sub>2</sub>Si)<sub>3</sub> und (H<sub>2</sub>Si)<sub>4</sub> siehe Abschnitt 4.2.1). Auch die Spannungsenergie sinkt in der Reihenfolge **132** (140.9 kcal mol<sup>-1</sup>), **133** (113.8) und **135** (93.5). Das Octasilacuban **135** ist wesentlich weniger gespannt als das Kohlenstoffanalogon, Cuban (Spannungsenergie = 154.7 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[48]</sup>. Dieses Ergebnis gilt für die viergliedrigen Siliciumringe im Vergleich zu den Cyclobutanen allgemein, was wahrscheinlich darin begründet ist, daß bei schwereren Atomen die Tendenz besteht, die (ns)<sup>2</sup>(np)<sup>2</sup>-Valenzelektronenkonfiguration beizubehalten. Dies führt dazu, daß 90°-Winkel mit geringer Spannung günstiger werden<sup>[137]</sup>. Rechnungen an den entsprechenden Germanium-, Zinn- und Bleiverbindungen liefern im Vergleich zum Cuban ebenfalls geringere Spannungsenergien<sup>[137]</sup>.

### 8.2.2. Darstellung und Strukturen von (RE)<sub>2n</sub>

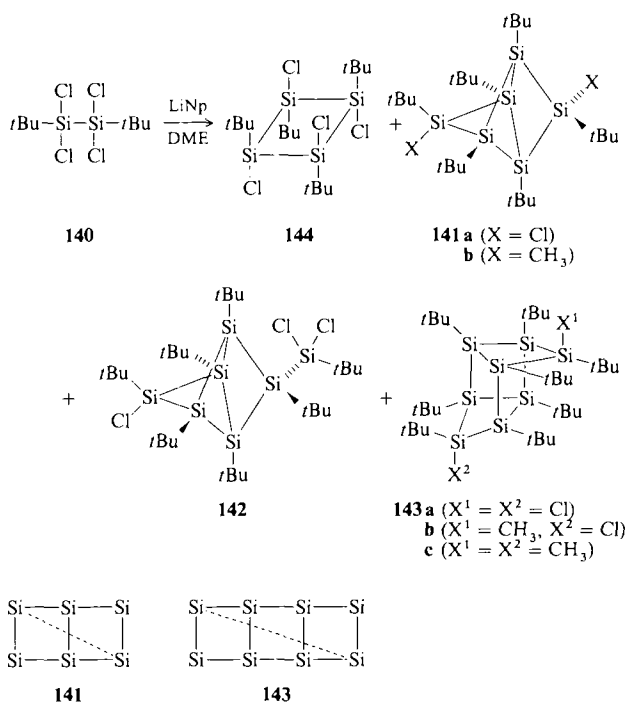
Die Synthese des Bicyclo[1.1.0]tetrasilans aus 1,1,2-Trichlordisilanen RCl<sub>2</sub>Si-SiClR<sub>2</sub> läßt, bei sorgfältiger Wahl der Substituenten R, an den Einsatz von 1,1,2,2-Tetrachlordisilanen (RCl<sub>2</sub>Si-SiCl<sub>2</sub>R) als Vorläufer für bislang unbekannte polycyclische Systeme, einschließlich (RSi)<sub>2n</sub>, denken. Die reduktive Kupplung des Tetrachlordisilans **136** führte zu einem Produktgemisch, aus dem nach hydrolytischer Aufarbeitung als Nebenprodukt **137** isoliert werden konnte (Schema 48)<sup>[3a]</sup>. **137** entsteht wahrscheinlich aus dem Intermediat **138**, das seinerseits aus der reduktiven Spaltung einer der Si-Si-Bindungen im Tetrasilatetrahedran **139 a** hervorge-



Schema 48.

gangen sein könnte. Daraus und aus den in den Schemata 44 und 45 dargelegten Ergebnissen wird deutlich, daß ein Tetrasilatetrahedran-Derivat **139** und auch andere (RSi)<sub>2n</sub>-Derivate eher mit voluminösen Alkyl- statt Arylsubstituenten „beladen“ sein müssen, soll die Synthese gelingen.

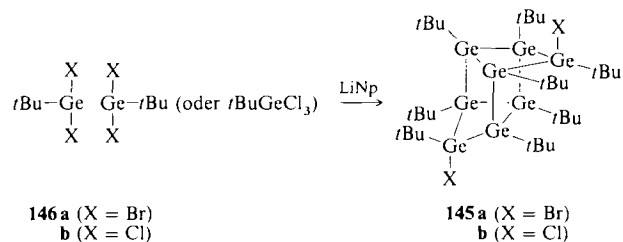
Für die reduktive Oligomerisierung von 1,2-Di-*tert*-butyl-1,1,2,2-tetrachlordisilan **140** zu den Tricyclo[2.2.0.0<sup>2,5</sup>]hexasilanen **141** und **142** sowie dem Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]octasilan **143** wurde, wie in Schema 49 dargestellt, ein außergewöhnlicher und ziemlich unerwarteter Reaktionsweg gefunden<sup>[138]</sup>, der in starkem Maße vom molaren Verhältnis von Reduktionsmittel zu **140** abhängig ist. 2.5 Äquivalente Naphthalinlithium und nachfolgende fraktionierte Kristallisation führt normalerweise zu den Verbindungen **144** (Ausbeute 8–20 %), **141 a** (4 %), **142** (6 %) und **143 a** (6 %). Dagegen entstehen mit 5 Äquivalenten Reduktionsmittel **141 b**, **143 b** und **143 c**. Alle spektroskopischen Daten, einschließlich der mit der 2D-INEPT-INADEQUATE-Methode ermittelten <sup>29</sup>Si-<sup>29</sup>Si-Kopplungskonstanten (INEPT = *In*-sensitive Nuclei *Enhanced* by *Polarization Transfer*, INADEQUATE = *Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment*), stimmen mit den in Schema 49 gezeigten Strukturen überein. **142** und **143 a** wurden auch strukturell charakterisiert.



Schema 49.

Das aus **141 a** entstehende Anion reagiert offensichtlich mit DME und **140** zu **141 b** und **142**. **143 b** und **143 c** entstehen aus dem Anion bzw. Dianion, das bei der Reduktion von **143 a** gebildet wird. Da man die Strukturen der Produkte kennt, kann man sich auch über den wahrscheinlichsten Reaktionsweg zu diesen interessanten Verbindungen Gedanken machen. Die gestrichelten Linien in den Molekülgerüsten **141** und **143** deuten die Art des jeweiligen intramolekularen Ringschlusses bei der Bildung dieser tri- und tetracyclischen Systeme an. Octasilacuban und Hexasilaprisman konnten unter den Reduktionsprodukten von **140** nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden.

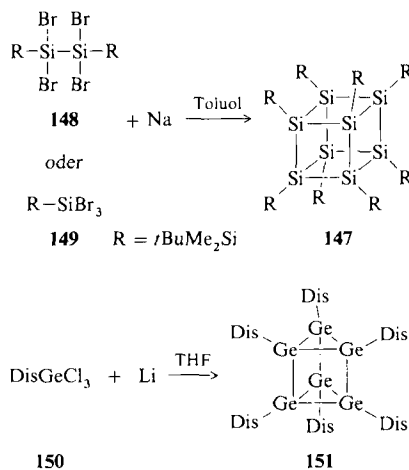
Über ähnliche Synthesen wie für **143 a** wurde vor kurzem berichtet. *Weidenbruch* et al. sowie *Sakurai* et al. synthetisierten die Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]octagermanderivate **145 a** und **145 b**, durch Enthalogenieierung der Tetrahalogengermane **146 a** bzw. **146 b** (Schema 50)<sup>[139]</sup>.



Schema 50.

Neben den vielen Vorläufern vom Typ des Disilans RX<sub>2</sub>Si-SiX<sub>2</sub>R (R = Tsi, X = Br; R = Dis, X = Cl; R = Et<sub>3</sub>Si, X = Cl; R = *l*-Ad, X = Cl)<sup>[53]</sup>, die zur Darstellung von (RE)<sub>2n</sub>-Systemen eingesetzt wurden, wurde auch eine Anzahl von Trihalogensilanen, -germanen und -stannanen zur reduktiven Kupplung eingesetzt. Interessante Ringsysteme wie die entsprechenden Tetrahedrane, Prismare oder Cubane ließen sich jedoch in der Regel nicht auf diese Weise herstellen<sup>[140]</sup>. Ausnahmen waren die Einstufensynthesen eines Octasilacubans und eines Hexagermaprisman.

1988 berichteten *Nagai* et al. über die Synthese des ersten Octasilacubans **147**. Dieses entstand bei der Enthalogenieierung von 2,2,3,3-Tetrabrom-1,4-di-*tert*-butyl-1,1,4,4-tetramethyltetrasilan **148** oder von 1,1,1-Tribrom-2-*tert*-butyl-2,2-dimethyldisilan **149** mit Natrium (Schema 51)<sup>[141]</sup>. Das



Schema 51.

Octasilacuban **147** ist eine gelbe, luftempfindliche Verbindung. Der Strukturvorschlag basiert auf seinen in Übereinstimmung mit der hochsymmetrischen Struktur einfachen <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren. Die Struktur von **147** im Kristall ist nicht bekannt.

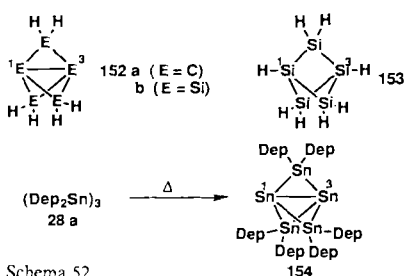
*Sakurai* et al. erhielten über die reduktive Kupplung von Bis(trimethylsilyl)methyltrichlorgerman **150** mit Lithium das Hexagermaprisman **151** als gelbe, kristalline Verbindung<sup>[142]</sup>. **150** ist gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unerwartet stabil. Die Prismanstruktur konnte röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen werden. Die Ge-Ge-Bindungen

in den Dreiringen (2.578–2.584 Å) sind bemerkenswerterweise länger als in den Vierringen (2.516–2.526 Å). Dieses Ergebnis stimmt nicht mit den berechneten Strukturen überein. Die Ge-Ge-Abstände in der Stammverbindung Hexagermaprisman, das keinerlei sterischer Belastung von Substituenten unterliegt, wurden zu 2.502 Å in den Dreiringen und zu 2.507 Å in den Vierringen bestimmt<sup>[137]</sup>.

### 8.3. Das [1.1.1]Propellan-System

[1.1.1]Propellan **152a** ist experimentell<sup>[143]</sup> und bindungstheoretisch<sup>[144]</sup> von beträchtlichem Interesse, wobei die Natur der zentralen Brückenkopfbindung im Vordergrund steht. Vor kurzem wurden theoretische Untersuchungen über die analoge Siliciumverbindung **152b** veröffentlicht<sup>[46j, 125c, 145]</sup>. Die zentrale Brückenkopfbindung Si(1)–Si(3) ist deutlich gedehnt (Bindungslänge ca. 2.72 Å), während die peripheren Si-Si-Bindungen mit 2.35 Å eine normale Länge aufweisen. Die Länge der zentralen Bindungslänge korreliert mit dem nichtbindenden Abstand Si1...Si3 in Pentasilabicyclo[1.1.1]pentan **153** (2.92 Å, Abschnitt 8.1.2)<sup>[146]</sup>. Diese Strukturmerkmale deuten auf einen deutlichen Singulett-Diradikalcharakter dieses Moleküls hin. Die berechnete Spannungsenergie für **152b** beträgt 62–70 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[46j, 145]</sup>. Dies ist ein relativ niedriger Wert, speziell im Vergleich zur Spannungsenergie von **152a** (98 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[48]</sup>.

1989 konnten Sita und Bickerstaff in 13% Ausbeute das Pentastanna[1.1.1]propellan-Derivat **154** durch Thermolyse des Cyclotristannans **28a** in Xylol bei 200 °C synthetisieren (Schema 52)<sup>[147]</sup>. **154** ist eine dunkelblauviolette, kristalline,

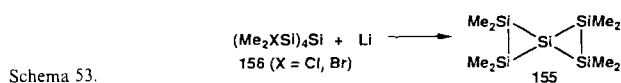


Schema 52.

luftempfindliche Verbindung. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind temperaturabhängig. Die Propellanstruktur wurde röntgenstrukturanalytisch bestätigt. Die Bindungslänge der pivotalen Sn(1)–Sn(3)-Bindung beträgt 3.367 Å und ist damit deutlich länger als normale Sn-Sn-Bindungen (2.93–3.05 Å). Zusammen mit dem <sup>119</sup>Sn-NMR Spektren deutet dies auf einen beträchtlichen Singulett-Diradikalcharakter von **154** hin.

### 8.4. Spiropentasilane

Boudjouk et al. berichteten 1984 von der Synthese des Spiropentasilans **155** über einen reduktiven Ringschluß der Tetrakis(dimethylhalogensilyl)silane **156** mit Lithium. **155** wurde in guter Ausbeute erhalten (Schema 53)<sup>[148]</sup>. Der Strukturvorschlag für **155** basiert auf dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und auf Folgereaktionen. Die Stabilität von **155** ist überraschend, da dieses gespannte Ringsystem lediglich von den



Schema 53.

kleinen Methylgruppen sterisch abgeschirmt wird (siehe Abschnitt 2).

## 9. Spezielle Methoden zur Strukturaufklärung

### 9.1. 2D-INEPT-INADEQUATE-<sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie zur Bestimmung der <sup>29</sup>Si-<sup>29</sup>Si-Fernkopplungen in gespannten Cyclopolsilanen

Die 2D-INADEQUATE-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie fand als Instrument zur einfachen Bestimmung der Konnektivität von Kohlenstoffatomen in komplexen organischen Verbindungen eine weitverbreitete Anwendung<sup>[149]</sup>. Diese Technik ist dann äußerst erfolgreich, wenn die Größe der <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C-Kopplung über eine Bindung (<sup>1</sup>J) wesentlich größer ist als die der Fernkopplung (<sup>n</sup>J, n ≥ 2). Dies ist normalerweise in acyclischen und ungespannten Systemen der Fall<sup>[150]</sup>. Beim Einsatz der speziell für <sup>29</sup>Si-Kerne angepaßten INEPT-INADEQUATE-Technik können die <sup>29</sup>Si-<sup>29</sup>Si-Kopplungskonstanten in ähnlicher Weise die Bindungsverhältnisse in komplexen Polysilangerüsten widerspiegeln<sup>[154]</sup>.

Über die Größe der <sup>29</sup>Si-<sup>29</sup>Si-Kopplungskonstanten liegen mittlerweile weitere Daten vor<sup>[151]</sup>. In den Tabellen 12 und 13 sind die <sup>1</sup>J- bzw. <sup>n</sup>J-Werte für die Siliciumverbindungen **157–160**, **16g**, **143a**, **b** und **142** zusammengestellt.

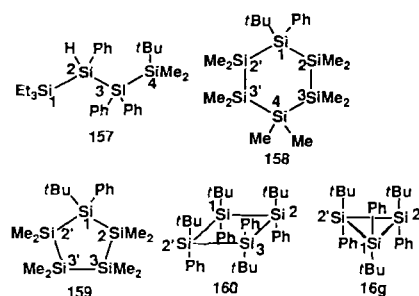


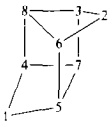
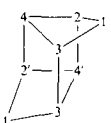
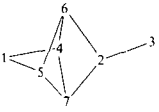
Tabelle 12. <sup>29</sup>Si-chemische Verschiebungen und <sup>29</sup>Si-<sup>29</sup>Si-Kopplungskonstanten des acyclischen Polysilans **157** und der monocyclischen Polysilane **158–160** und **16g** [a].

Verb.	δ	<sup>1</sup> J [Hz]	<sup>n</sup> J (n ≥ 2) [Hz]
<b>157</b>	–1.55 (1) [b]	68.4 (3–4)	4.9 (2–4)
	–3.92 (4)	65.4 (1–2)	2.9 (1–3)
	–37.54 (3)	57.6 (2–3)	2.9 (1–4)
	–63.78 (2)		
<b>158</b>	–22.90 (1)	62.1 (3–4 oder 3'–4)	9.4 (2–4 oder 2'–4)
	–40.33 (3 und 3')	57.4 (1–2 oder 1–2')	8.2 (1–3 oder 1–3')
	–42.21 (2 und 2')	[c] (2–3, 2'–3')	
	–42.59 (4)		
<b>159</b>	–18.50 (1)	57.6 (1–2 oder 1–2')	9.8 (1–3 oder 1–3')
	–41.73 (2 und 2')	[c] (2–3, 2'–3')	9.8 (2–3', 3–2')
	–43.22 (3 und 3')		
<b>160</b>	9.11 (1 oder 3)	46.9 (1–2 oder 1–2')	27.3 (1–3)
	1.40 (3 oder 1)	46.9 (2–3 oder 2'–3)	
	–8.02 (2 und 2')		
<b>16g</b>	–33.42 (2 und 2')	24.1 (1–2 oder 1–2')	
	–37.33 (1)		

[a] <sup>29</sup>Si-chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **157–160** und **16g** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (25 °C) bei 53.7 MHz; Standard Me<sub>4</sub>Si. [b] Die in Klammern angegebene Ziffer bezieht sich auf die Numerierung der Siliciumatome aus den Strukturen **157–160** und **16g**. [c] Die chemischen Verschiebungen dieser <sup>29</sup>Si-Kerne lagen für eine genaue Bestimmung der Kopplungskonstante zu nahe beieinander.

Für **157**, ein typisches Beispiel für acyclische Verbindungen, liegen die  $^1J$ -Werte im Bereich von 55–70 Hz, die  $^2J$ - und  $^3J$ -Werte sind dagegen um eine Größenordnung kleiner (2.5–5.0 Hz). Die  $^1J$ -Werte in den (relativ) spannungsfreien fünf- und sechsgliedrigen cyclischen Verbindungen **159** bzw. **158** sind etwas kleiner, die  $^2J$ -Werte jedoch erheblich größer. Bei den gespannten Systemen **160** und **16g** sind die  $^1J$ -Werte immer noch etwa doppelt so groß wie die  $^2J$ -Werte in **160**, der  $^1J$ -Wert für **16g** beträgt dagegen lediglich 24.1 Hz. Der Anstieg von  $^1J$  mit der Ringgröße läßt sich so interpretieren, daß die Größe von  $^1J$  ein direktes Maß für den s-Anteil der an der Ringbindung beteiligten Si-Orbitale ist.

Tabelle 13.  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstanten der polycyclischen Polysilane **143a**, **b** und **142**.

Verb. [a]	$^1J$ [Hz]	$^nJ$ ( $n \geq 2$ ) [Hz]
 <b>143b</b>	42.2 (2–6)	41.8 (1–5)
	41.0 (2–3)	33.4 (1–4)
	30.8 (4–7)	28.9 (3–8)
	28.3 (3–7)	25.7 (4–8)
	25.7 (5–6)	18.0 (5–7)
	17.3 (6–8)	
 <b>143a</b>	41.0 (1–3, 1'–3')	23.5 (1–2', 1'–2)
	35.1 (1–2, 1'–2')	23.5 (2–3, 2'–3')
	29.3 (2–4, 2'–4')	5.8 (1–4, 1'–4')
	17.5 (3–4, 3'–4')	
 <b>142</b>	43.0 (2–3)	36.1 (1–4)
	34.1 (2–6)	32.2 (2–7)
	29.3 (1–5)	27.4 (5–7)
	24.5 (4–6)	23.4 (4–7)
	[b] (5–6)	

[a] Die Numerierung der Siliciumkerne in den Molekülen erfolgt in der Reihenfolge ihrer chemischen Verschiebung nach Abbildung 3. [b] Die chemischen Verschiebungen dieser  $^{29}\text{Si}$ -Kerne lagen für eine genaue Bestimmung der Kopplungskonstante zu nahe beieinander.

Aus dem 2D-NMR-Spektrum der polycyclischen Verbindung **143b** lassen sich fünfzehn  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kopplungen von jeweils ca. 20–40 Hz erkennen (Abb. 3). Da das System aus elf Si-Si-Bindungen aufgebaut ist, müssen vier der fünfzehn Kopplungen Fernkopplungen sein ( $^nJ$ ,  $n \geq 2$ ). Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale 1–8 können den Si-Kernen der Verbindung **143b** (Tabelle 13) zugeordnet werden. Nach der spektralen Zuordnung zu **143b** ist die des Dichlorderivats **143a** nicht mehr schwer. In **143a** treten drei eindeutig einer Fernkopplung zuzuordnende Paare auf. Eine Kopplung ist ziemlich klein (5.8 Hz). Auch bei der Verbindung **142** sind zwei starke Fernkopplungen zu erkennen. In Tabelle 13 sind die für **142** die wahrscheinlichsten Zuordnungen für die jeweiligen chemischen Verschiebungen aufgeführt.

West und Hengge berichteten unabhängig voneinander über 2D- $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie von fünf- und sechsgliedrigen Ringen, und zeigten deren Nutzen zur Strukturbestimmung von Siliciumgerüsten auf<sup>[151]</sup>. Bei diesen Systemen können  $^1J$  Kopplungen leicht von Fernkopplungen ( $^nJ$ ,  $n \geq 2$ ) unterschieden werden. In gespannten Systemen, wie **143** und **142**, können  $^1J$ - und  $^nJ$ -Kopplungen jedoch nicht anhand ihrer relativen Größen unterschieden werden. Über

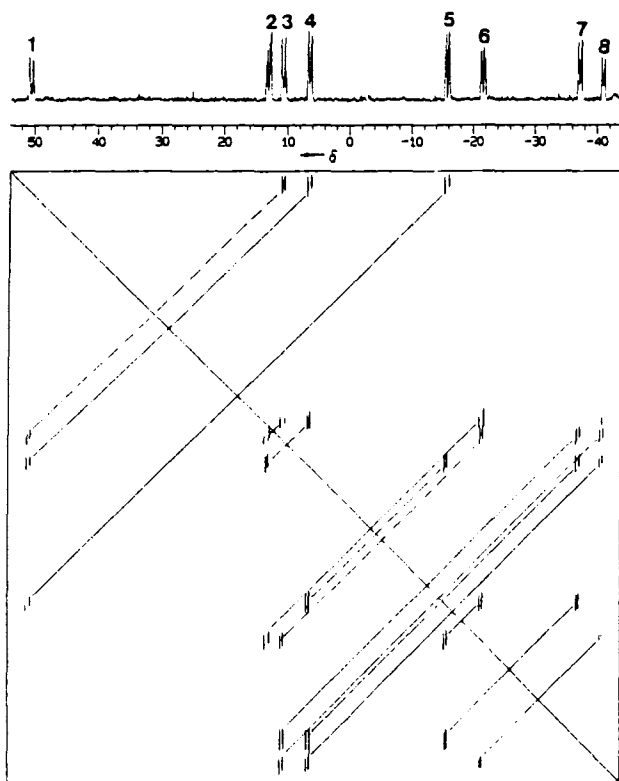


Abb. 3. Das 53.7 MHz- $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$  2D-INEPT-INADEQUATE Spektrum des Tetracyclus **143b** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und Projektion des 2D-Spektrums auf die  $F_2$ -Achse (oben). Durchgezogene Linien zwischen den Signalen entsprechen direkten Kopplungen ( $^1J$ ), gestrichelte Linien Fernkopplungen ( $^nJ$ ).

$^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Fernkopplungen sowohl in gespannten als auch in nicht gespannten Systemen liegt eine Fülle an Daten vor. Vergleicht man diese mit den in den Tabellen 12 und 13 zusammengestellten Daten, so zeigen die  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -Wechselwirkungen im großen und ganzen ähnliche Tendenzen, obwohl sich die  $^{29}\text{Si}$ - $^{29}\text{Si}$ -Kopplungen in gespannten Systemen mehr vergrößern. Vor allem der  $^4J$ -Wert in **142** ist bemerkenswert.

## 9.2. Die Bestimmung von $n$ in Cyclopolystannanen der Zusammensetzung $(\text{R}_2\text{Sn})_n$ durch $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie

Bedingt durch das natürliche Vorkommen des NMR-aktiven Sn-Isotops  $^{117}\text{Sn}$  (relative Häufigkeit 7.67%,  $I = 1/2$ ), sind die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signale von Cyclopolystannanen  $(\text{R}_2\text{Sn})_n$   $n \geq 1$  theoretisch stets von charakteristischen Satel-

Tabelle 14. Berechnete relative Intensitäten der  $^mJ(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$ -Satellitensignale im Vergleich zum Hauptsignal in  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren von Cyclopolystannanen  $(\text{R}_2\text{Sn})_n$ .

$n$	$^1J$	Intensitäten [%] $^2J$	$^3J$
1	0	0	0
2	4.1	0	0
3	8.2	0	0
4	8.2	4.1	0
5	8.2	8.2	0
6	8.2	8.2	4.1
7	8.2	8.2	8.2



litsignalen begleitet, die auf die Kopplung  $^{119}\text{Sn}$ - $^{117}\text{Sn}$  zurückzuführen sind. Die obere Grenze für  $^mJ$  und die Signalintensitäten sind von  $n$  abhängig (Tabelle 14)<sup>[56]</sup>.

Einen Vergleich zwischen diesen theoretischen Intensitäten und den experimentellen Werten einiger Cyclopolystannane zeigt Tabelle 15. Besonders interessant ist das  $^{119}\text{Sn}$ -

Tabelle 15. Beobachtete relative Intensitäten der  $^mJ(^{119}\text{Sn}$ - $^{117}\text{Sn})$ -Satellitensignale im Vergleich zum Hauptsignal in  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektren von Cyclopolystannanen ( $(\text{R}_2\text{Sn})_n$ ).

Verb.	$n$	$\delta$	$^mJ$ [Hz]	Intensitäten [%]
<b>28a</b>	3	-416.5	$^1J = 2285$	8.2
<b>161</b> [a]	4	-76.8	$^1J = 624$ $^2J = 3850$	8.2 4.2
<b>162</b> [b]	2	-108.7	$^1J = 4211$	3.7
<b>28b</b>	3	-378.9	$^1J = 3017$	7.4
<b>52</b>	2	427.3	$^1J = 2930$	3.8

[a] **161**:  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sn}]_4$ . [b] **162**:  $\text{Me}_3\text{Sn-SnMe}_3$ .

NMR-Spektrum des Cyclotristannans **28a**, dessen Struktur auch röntgenographisch bestimmt wurde<sup>[42]</sup>. Das Hauptsignal sollte von lediglich zwei Satellitensignalen mit relativen Intensitäten von 8.2% des Hauptsignals begleitet sein. Das experimentelle Spektrum bestätigt diese Voraussage: Die relativen Intensitäten der Satellitensignale betragen jeweils 8.2%<sup>[44]</sup>. Auch im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektrum des strukturell charakterisierten Cyclotetrastannans **161** treten, in weitgehender Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen, zwei Reihen von Kopplungskonstanten auf<sup>[44]</sup>. Bemerkenswerterweise ist in **161**  $^2J$  größer als  $^1J$ <sup>[53]</sup>. Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektrum von Hexamethyldistannan **162** weist ebenfalls die erwarteten relativen Intensitäten der Satellitensignale auf (3.7% der Intensität des Hauptsignals)<sup>[56, 44]</sup>.

Die allgemeine Anwendbarkeit der obigen Technik ermöglichte auf einfache Art die Strukturbestimmungen des Cyclotristannans **28b** und des Distannans **52**<sup>[44]</sup>, ohne daß auf Röntgenbeugungsmethoden zurückgegriffen werden mußte. Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie sollte daher auch ein wirkungsvolles Instrument bei der Strukturbestimmung weiterer Cyclopolystannane sein. Bei der Interpretation spektraler Daten muß man jedoch vorsichtig sein. Beispielsweise

muß zur genauen Klärung der Frage, ob ein fünf- oder sechsgliedriges Cyclostannan vorliegt, das Vorliegen einer  $^3J$ -Kopplungskonstante zweifelsfrei geklärt werden. Dies ist experimentell nicht immer einfach zu bewerkstelligen, besonders dann nicht, wenn der Wert für  $^3J$  kleiner ist als die Linienbreite des Hauptsignals. In manchen Polycyclen beträgt  $^3J$  ungefähr 0 Hz, da in diesen Diederwinkel von  $90^\circ$  auftreten. Die Stärke dieser Technik liegt jedoch weiterhin in der Möglichkeit, die Symmetrie eines Polystannans zu bestimmen; anhand der relativen Intensitäten lassen sich die Reihen  $(\text{R}_2\text{Sn})_n$  und  $(\text{RSn})_n$  unterscheiden.

### 9.3. Bemerkungen zur Strukturhomologie

Bei einem Vergleich der Molekülstrukturen **126a** und **127** in Schema 54 fällt eine ausgeprägte Strukturhomologie auf<sup>[119]</sup>. In **126a** beträgt das Verhältnis des Abstands zwischen den nichtgebundenen Si-Atomen Si(1) und Si(3) (NBD) und der gemittelten Si-Si-Bindungslängen (BL) 1.27. Dies kommt dem entsprechenden Verhältnis im Carbocyclus **127** sehr nahe. Analog aufgebaut sind auch **142** und das noch unbekannte Trioxa-Analogon **163** (die Geometrie von **163** wurde kürzlich berechnet). Sowohl **142** als auch **163** weisen ein NBD/BL Verhältnis von 1.21 auf.

Diese grobe Strukturhomologie-Regel gilt nicht nur für die Verbindungen der Reihe I, sondern auch für die der vier anderen Reihen. So konnte ein beinahe konstantes NBD/BL-Verhältnis in den Reihen II (Cyclobutan-Systeme), III (Bicyclo[2.2.1]heptan-Systeme), IV (Bicyclo[3.3.1]nonan-Systeme) und sogar der Reihe V ([1.1.1]Propellan-Systeme, E(1) und E(3) auf beispiellose Art gebunden) errechnet werden.

Die sauerstoffverbrückten Verbindungen **163** in Reihe I, **67** in Reihe II und **164** in Reihe V sind von besonderem Interesse. Der Si...Si-Abstand in **67**, der in der Größenordnung einer normalen Si-Si-Bindungslänge liegt, hat eine rege Diskussion über die Natur der Bindung zwischen diesen Si-Atomen hervorgerufen (siehe Abschnitt 6.1.)<sup>[101b, f, 102, 118]</sup>. Für **163** wurde ein nichtbindender Si...Si Abstand von 2.06 Å berechnet. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb der normalen Si-Si-Bindungslänge<sup>[146, 154]</sup>; in **164** ist der Ab-

I									
NBD	1.87±0.03	2.86/2.92	2.98	2.06					
BL	1.55±0.01	2.37±0.03	2.35±0.03	1.69					
NBD/BL	1.20[a]	1.22[a]	1.27[a]	1.21					
III									
NBD	2.26±0.04	3.20	2.56						
BL	1.54±0.04	2.17	1.69						
NBD/BL	1.47[a]	1.47	1.51						
IV									
NBD	2.49±0.02	3.80							
BL	1.53±0.02	2.34±0.03							
NBD/BL	1.62[a]	1.62[a]							
II									
NBD	2.16±0.04	3.27	2.82±0.02	2.64±0.01	2.35±0.05				
BL	1.54±0.03	2.38	2.14±0.01	1.96±0.02	1.68±0.04				
NBD/BL	1.39[a]	1.37	1.32[a]	1.35[a]	1.40[a]				
V									
NBD	2.719	3.367	2.089						
BL	2.342	2.858±0.013	1.71						
NBD/BL	1.20	1.18[a]	1.22						

Schema 54. Das NBD/BL-Verhältnis von Bi- und Monocyclen, Abstände in Å. Zum Vergleich sind auch die analogen carbacyclischen- und Zinn-Systeme mit aufgenommen. [a]NBD/BL aus durchschnittlichen Abständen.

stand der Si-Brückenkopf-atome mit 2.089 Å ebenfalls äußerst kurz<sup>[145b]</sup>. Die bemerkenswerte Übereinstimmung innerhalb der Reihen I, II und V läßt vermuten, daß die Verkürzung des Si...Si Abstandes in **163**, **67** und **164** hauptsächlich auf der im Vergleich zu anderen Bindungen in diesen Systemen kurzen Si-O Bindung (ca. 1.66 Å) beruht. Diese grobe Strukturhomologie-Regel ist somit eine gute Möglichkeit, schnell und zuverlässig nichtbindende Abstände in bekannten und unbekannten Verbindungen abzuschätzen.

## 10. Abschließende Bemerkungen

Seit der Synthese des ersten Cyclotrisilan-Derivats und des entsprechenden Disilens sind ungefähr zehn Jahre vergangen. Diese Chemie wurde in der Folgezeit auf Germanium und Zinn übertragen und um Synthesen gespannter polycyclischer Systeme erweitert. Diese Arbeit trug reiche Früchte, und jede neue Synthese barg Überraschungen. Die größten Herausforderungen sind gegenwärtig (geordnet nach steigendem Schwierigkeitsgrad): 1) ein Pentasil-[1.1.1]propellan-Derivat (ausgehend vom entsprechenden Bicyclo[1.1.1]-pentasilan-Derivat), 2) ein Tetrasilatetrahedran und 3) ein Disilin. Diese Chemie bliebe auch unvollständig ohne die Darstellung und spektroskopische Charakterisierung der Stammverbindungen Cyclotrisilan, -german und -stannan sowie Disilen, -germen und -stannen; dabei können wir uns auf unsere Arbeiten am Cyclobutadien stützen.

Über diese relativ naheliegenden Perspektiven hinaus bleiben in der Chemie der Elemente der Gruppe 14 zwei grundsätzliche Probleme bestehen: 1) Unser Verständnis der Reaktionsmechanismen bei Umsetzungen mit metallorganischen

Reagentien ist äußerst dürftig (dies gilt auch für die Oxidation von Si-Si zu Si-O-Si mit O<sub>2</sub>); 2) außer der Kipping-Reaktion gibt es fast keine anderen Möglichkeiten zur Knüpfung von Element-Element-Bindungen. Dies steht im krassen Gegensatz zu der Fülle an Kenntnissen in der Kohlenstoffchemie und es ist noch unklar, wie Licht ins Dunkel gebracht werden soll. Hierin liegt eine echte Herausforderung; wer eine neue Methode zur Knüpfung von Element-Element-Bindungen entdeckt, leitet eine neue Epoche in dieser Chemie ein und hat möglicherweise auch den Schlüssel zur Synthese eines Element-Element-Dreifachbindungssystems in der Hand.

## Ergänzung (6. Mai 1991)

Nach Einreichung dieses Manuskripts sind weitere wichtige Arbeiten erschienen, die in Tabelle 16 aufgeführt sind. Diese Tabelle enthält auch ältere Arbeiten, auf die wir noch hingewiesen wurden.

*Unser Dank gilt allen in den Literaturziten genannten Mitarbeitern. Sie haben sowohl experimentell als auch konzeptionell wesentliche Beiträge zu Chemie der Elemente der Gruppe 14 geleistet. Für die kritische Durchsicht unseres Manuskripts danken wir Herrn Orin Tempkin aus unserem Arbeitskreis sowie für weitere Verbesserungsvorschläge einer Vielzahl von Experten auf diesem Gebiet, unter anderem Michael Lappert, Wilhelm Neumann, Jaques Satgé, Larry Sita und Manfred Weidenbruch. Unsere Untersuchungen wurden von der National Science Foundation (USA) und von der Kao Corporation (Japan) gefördert.*

Eingegangen am 11. Dezember 1990 [A 827]

Übersetzt von Dr. Barbara Vollert-Schmid, Frankfurt am Main

Tabelle 16.

Lit.	Titel	Einordnung
[155]	Germynes and Stannynes	[1]
[156]	Di-, Poly- and Cyclostannanes	[27]
[157]	Low-Temperature Photochemistry of Oxy-Substituted Trisilanes	4.1.1
[158]	Heavy Atom Main Group 4 Analogues of Carbenes, Radicals, and Alkenes: The Use of Bulky Trimethylsilyl-Substituted Ligands	[94] und Schema 38
[159]	Photochemistry of a Matrix-Isolated Geminal Diazide, Dimethylgermylene	5.3.3
[160]	Determination of the Intensities of Raman-Active Vibrations in Molecules and Crystal Lattice	5.3.3
[161]	Disilasilenirane and Disilatelurirane: Synthesis and Crystal Structures	5.6.1.3 und 6.2
[162]	Ein Telluradistanniran und ein 1,3-Ditelluradistannetan durch schrittweise Telluraddition an ein Distannen	5.6.3 und 6.2
[163]	Octakis(2,6-diethylphenyl)octastannacubane	8.2.2
[164]	Decakis(2,6-diethylphenyl)decastanna[5]prismane: Characterization and Molecular Structure	8.2.2
[165]	Chemical Reduction of a Pentastanna[1.1.1]propellane Derivative and the Synthesis and Molecular Structure of a Bicyclo[1.1.1]pentastannane	8.3
[166] a)	Transition Metal-Tin Chemistry	9.2
b)	Naked-Metal Clusters in Solution. 4. Indications of the Variety of Cluster Species Obtainable by Extraction of Zintl Phases: Sn <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , TiSn <sub>8</sub> <sup>4-</sup> , Sn <sub>9</sub> <sup>4-</sup> , Ge <sub>4</sub> <sup>4-</sup> (x = 0-9), and SbTe <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	9.2
c)	Organotin Compounds. 31. Dodecamethylcyclohexastannane and Dodecaperdeuteriomethylcyclohexastannane	9.2
d)	Bindungsabstände Zwischen Organylsubstituierten Zinnatomen II. Cyclo-Tetrastannane	9.2

- [1] Silylene: a) P. P. Gaspar in M. Jones, Jr., R. Moss (Hrsg.): *Reactive Intermediates*, Vol. 1 (1978) S. 229; Vol. 2 (1981) S. 335; Vol. 3 (1985) S. 333, Wiley, New York, b) P. P. Gaspar, D. Holten, S. Konieczny, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 329; Germylene: c) J. Satgé, M. Massol, P. Rivière, *J. Organomet. Chem.* 56 (1973) 1; d) P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé, in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford 1982, S. 399; e) J. Satgé, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 137; Stannylene: f) R. Marx, W. P. Neumann, K. Hillner, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 625; g) J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2275; h) W. P. Neumann, *Rev. Silicon Germanium Tin Lead Compd.* 1978, 81; i) A. G. Davis, P. J. Smith in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 11, S. 519.
- [2] Disilene: a) R. West, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1201; b) R. West, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 163; c) R. West, *Science (Washington DC)* 225 (1984) 1109; Si=X: d) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* 85 (1985) 419; e) G. Raabe, J. Michl in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York 1989, Kap. 17, S. 1015; Ge=X: f) J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé, *Chem. Rev.* 90 (1990) 283.
- [3] a) S. Masamune in E. R. Corey, J. Y. Corey, P. P. Gaspar (Hrsg.): *Silicon Chemistry*, Ellis Horwood, New York 1988, Kap. 25, S. 257; b) Y. Nagai, H. Wantanabe, H. Matsumoto in E. R. Corey, J. Y. Corey, P. P. Gaspar (Hrsg.): *Silicon Chemistry*, Ellis Horwood, New York 1988, Kap. 24, S. 247; c) M. Weidenbruch, *Comments Inorg. Chem.* 5 (1986) 247; d) H. Watanabe, Y. Nagai in H. Sakurai (Hrsg.): *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester 1985, Kap. 9, S. 107.
- [4] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36 (1980) 343.
- [5] a) J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.* 21 (1982) 241; b) J. Satgé, *Rev. Silicon Germanium Tin Lead Compd.* 8 (1983) 291.
- [6] Y. Apeloig in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York 1989, Kap. 2, S. 57.
- [7] F. S. Kipping, *Proc. Chem. Soc. London* 27 (1911) 143.
- [8] a) F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc. Trans.* 119 (1921) 830; b) *ibid.* 119 (1921) 848; c) F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* (1927) 2719.

- [9] H. Gilman, G. L. Schwabke, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 2693, zit. Lit.
- [10] C. A. Burkard, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 963.
- [11] a) M. Ishikawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 612; b) *J. Organomet. Chem.* **42** (1972) 325; c) *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 51.
- [12] a) H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **216** (1981) C45; b) H. Watanabe, T. Muraoka, Y. Kohara, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1980**, 735; c) C. W. Carlson, K. Matsumura, R. West, *J. Organomet. Chem.* **194** (1980) C5; d) M. Bierbaum, R. West, *ibid.* **131** (1977) 179; Übersichtsartikel zu Cyclopolsilanen: e) R. West in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 9.4, S. 365; f) R. West, E. Carberry, *Science (Washington DC)* **189** (1975) 179; g) R. West, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 1041; h) E. Hengge, H. Stüger in H. W. Roesky (Hrsg.): *Rings, Clusters, and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 107.
- [13] a) L. F. Brough, R. West, *J. Organomet. Chem.* **194** (1980) 139; b) S.-M. Chen, A. Katti, T. A. Blinks, R. West, *Synthesis* **1985**, 684.
- [14] a) E. Hengge, D. Kovar, *J. Organomet. Chem.* **125** (1977) C29; b) E. Hengge, D. Kovar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **458** (1979) 163; c) E. Hengge, D. Kovar, *Angew. Chem.* **93** (1981) 698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 678.
- [15] a) E. Hengge, G. Bauer, *Angew. Chem.* **85** (1973) 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 316; b) E. Hengge, G. Bauer, *Monatsh. Chem.* **106** (1975) 503; c) E. Hengge, D. Kovar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459** (1979) 123.
- [16] a) C. Pitt in A. L. Rheingold (Hrsg.): *Homoatomic Rings, Chains, and Macromolecules of Main Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 203; b) H. Bock, W. Ensslin, *Angew. Chem.* **83** (1971) 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 404; c) H. Bock, E. Ensslin, F. Fehér, R. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 668; d) E. Carberry, R. West, G. E. Glass, *ibid.* **91** (1969) 5446; e) H. Bock, W. Kaim, M. Kira, R. West, *ibid.* **101** (1979) 7667.
- [17] a) G. J. D. Peddle, D. N. Roark, A. M. Good, S. G. McGeachin, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2807; b) D. N. Roark, G. J. D. Peddle, *ibid.* **94** (1972) 5837.
- [18] a) C. L. Smith, J. Pounds, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 910; b) R. T. Conlin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 868; c) T. J. Barton, J. A. Kilgour, *ibid.* **98** (1976) 7231; d) *ibid.* **98** (1976) 7746; e) W. D. Wulff, W. T. Goure, T. J. Barton, *ibid.* **100** (1978) 6236; f) H. Sakurai, T. Kobayashi, Y. Nakadaira, *J. Organomet. Chem.* **162** (1978) C43; g) Y. Nakadaira, T. Kobayashi, T. Otsuka, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 486.
- [19] H. Sakurai, Y. Nakadaira, T. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 487.
- [20] C. A. Kraus, C. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **52** (1930) 4031.
- [21] a) W. P. Neumann, K. Kühlein, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1541; b) W. P. Neumann, K. Kühlein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **683** (1965) 1; siehe auch: c) O. M. Nefedov, M. N. Manakov, A. D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **147** (1962) 1376.
- [22] a) M. Richter, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **20** (1969) 81; b) E. Carberry, B. D. Dombek, S. C. Cohen, *ibid.* **36** (1972) 61; Übersicht: c) M. Lesbre, P. Mazerolles, J. Satgé: *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley, New York 1971.
- [23] a) P. Mazerolles, M. Joanny, G. Tourrou, *J. Organomet. Chem.* **60** (1973) C3; b) P. Rivière, J. Satgé, D. Soula, *C. R. Seances Acad. Ser. C* **277** (1973) 895.
- [24] a) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261; b) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268; c) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 480; d) T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551; e) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *ibid.* **1986**, 2387.
- [25] C. Löwig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **84** (1852) 308.
- [26] a) W. P. Neumann, K. König, *Angew. Chem.* **74** (1962) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1** (1962) 212; b) W. P. Neumann, *Angew. Chem.* **75** (1963) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2** (1963) 165.
- [27] a) W. V. Farrar, H. A. Skinner, *J. Organomet. Chem.* **1** (1964) 434; W. P. Neumann, J. Pedain, R. Sommer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **694** (1966) 9, zit. Lit.; Übersichtsartikel c) W. P. Neumann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **30** (1982) 191; d) W. P. Neumann: *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley, New York 1970.
- [28] a) J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 317, siehe auch: b) T. Fjeldberg, A. Haaland, M. F. Lappert, B. F. R. Schilling, R. Seip, A. J. Thorne, *ibid.* **1982**, 1407.
- [29] a) S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8481; b) L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, *ibid.* **97** (1975) 1973.
- [30] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. J. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1150.
- [31] a) S. Masamune, S. Murakami, J. T. Snow, H. Tobita, D. J. Williams, *Organometallics* **3** (1984) 333; b) S. Murakami, S. Collins, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2131; c) S. A. Batcheller, *Dissertation*, Massachusetts Institute of Technology 1989; d) S. Murakami, *Dissertation*, University of Tokyo 1985; e) S. Masamune, unveröffentlicht.
- [32] S. Masamune, H. Tobita, S. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6524.
- [33] a) H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 781; b) H. Watanabe, M. Kato, T. Okawa, Y. Nagai, M. Goto, *J. Organomet. Chem.* **271** (1984) 225.
- [34] a) A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* **96** (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 302; siehe auch: b) P. Boudjouk, U. Samaraweera, R. Sooriyakumaran, J. Chrusciel, K. R. Anderson, *ibid.* **100** (1988) 1406; bzw. **27** (1988) 1355.
- [35] a) M. Weidenbruch, K.-L. Thom, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 177; b) M. Weidenbruch, K.-L. Thom, S. Pohl, W. Saak, *ibid.* **329** (1987) 151.
- [36] H. Matsumoto, A. Sakamoto, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1768.
- [37] a) H. Watanabe, Y. Kougo, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 66; siehe auch: b) H. Watanabe, Y. Kougo, M. Kato, H. Kuwabara, T. Okawa, Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57** (1984) 3019.
- [38] S. Masamune, Y. Hanzawa, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **22** (1982) 6137.
- [39] a) J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4191; b) J. T. Snow, *Dissertation*, Massachusetts Institute of Technology 1987.
- [40] a) W. Ando, T. Tsumuraya, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 3251; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1514.
- [41] M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, M. Herrndorf, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **341** (1988) 335.
- [42] S. Masamune, L. R. Sita, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 630.
- [43] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3769.
- [44] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6390.
- [45] a) J. Fu, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) C5; b) G. Bähr, R. Gelius, *Chem. Ber.* **91** (1958) 829; c) W. P. Neumann, J. Fu, *J. Organomet. Chem.* **273** (1984) 295.
- [46] a) J. Rubio, F. Illas, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **110** (1984) 131; b) W. W. Schoeller, T. Dabisch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1706; c) A. F. Sax, *Chem. Phys. Lett.* **129** (1986) 66; d) R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6569; e) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 60; f) M. S. Gordon, D. Bartol, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5948; g) P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **99** (1987) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 364; h) D. Cremer, J. Gauss, F. Cremer, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **169** (1988) 531; i) W. W. Schoeller, T. Dabisch, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1081; j) D. B. Kitchen, J. E. Jackson, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3408.
- [47] A. F. Sax, *Chem. Phys. Lett.* **127** (1986) 163.
- [48] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **96** (1986) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 312.
- [49] S. Nagase, M. Nakano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1077.
- [50] J. C. Dewan, S. Murakami, J. T. Snow, S. Collins, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 892.
- [51] a) H. Gilman, W. H. Atwell, E. L. Schwabke, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 369; b) W. G. Boberski, A. J. Allred, *ibid.* **88** (1975) 65.
- [52] H. Matsumoto, M. Minemura, K. Takatsuna, Y. Nagai, M. Goto, *Chem. Lett.* **1985**, 1005.
- [53] S. Masamune, Y. Kabe, unveröffentlicht.
- [54] M. Kuroda, Y. Kabe, M. Hashimoto, S. Masamune, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1727.
- [55] E. A. Williams in S. Patai, Z. Rapoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York 1989, Kap. 8, S. 511.
- [56] L. R. Sita, *Dissertation*, Massachusetts Institute of Technology 1985.
- [57] H. Watanabe, K. Yoshizumi, T. Muraoka, M. Kato, Y. Nagai, T. Sato, *Chem. Lett.* **1985**, 1683.
- [58] T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *Organometallics* **9** (1990) 2061.
- [59] H. Watanabe, M. Kato, E. Tabei, H. Kuwabara, N. Hirai, T. Sato, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1662.
- [60] M. Weidenbruch, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* **269** (1984) 231.
- [61] M. Weidenbruch, B. Blintjer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1129.
- [62] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **98** (1986) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 79.
- [63] W. Ando, T. Tsumuraya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 770.
- [64] A. Schäfer, M. Weidenbruch, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* **282** (1985) 305.
- [65] a) M. Weidenbruch, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **314** (1986) 25; b) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* **99** (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 776; c) M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **354** (1988) C12.
- [66] Übersichtsartikel: M. Weidenbruch, A. Schäfer, F. Grimm, K.-L. Thom, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **41** (1989) 229.
- [67] Siehe auch a) T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *Organometallics* **8** (1989) 161; b) W. Ando, T. Tsumuraya, *ibid.* **8** (1989) 1467.
- [68] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science (Washington DC)* **214** (1981) 1343.
- [69] a) M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organo-*

- metallurg 3 (1984) 793; b) M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 821; c) M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *Organometallics* 4 (1985) 826; d) B. D. Shepherd, D. R. Powell, R. West, *ibid.* 8 (1989) 2664.
- [70] S. Collins, S. Murakami, J. T. Snow, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1281.
- [71] a) W. Ando, H. Itoh, T. Tsumuraya, H. Yoshida, *Organometallics* 7 (1988) 1880; b) W. Ando, H. Itoh, T. Tsumuraya, *ibid.* 8 (1989) 2759.
- [72] W. Ando, T. Tsumuraya, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* 1987, 317.
- [73] S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7776.
- [74] a) S. A. Batcheller, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 3383; b) S. Masamune, S. A. Batcheller, J. Park, W. M. Davis, O. Yamaguchi, Y. Ohta, Y. Kabe, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1888.
- [75] a) W. Ando, T. Tsumuraya, *Organometallics* 7 (1988) 1882; b) T. Tsumuraya, Y. Kabe, W. Ando, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1159.
- [67] S. A. Batcheller, S. Masamune, unveröffentlicht.
- [77] P. Boudjouk, B.-H. Han, K. R. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4992.
- [78] S. Masamune, Y. Eriyama, T. Kawase, *Angew. Chem.* 99 (1987) 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 584.
- [79] a) H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.* 1987, 1341; b) H. Watanabe, K. Takeuchi, K. Nakajima, Y. Nagai, M. Goto, *ibid.* 1988, 1343.
- [80] S. A. Batcheller, T. Tsumuraya, O. Tempkin, W. M. Davis, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 9394.
- [81] J. Park, S. A. Batcheller, S. Masamune, *J. Organomet. Chem.* 367 (1989) 39.
- [82] S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *Organometallics* 2 (1983) 1464.
- [83] a) R. Daudel, R. E. Kari, R. A. Poirier, J. D. Goddard, I. G. Csizmadia, *J. Mol. Struct.* 50 (1978) 115; b) F. F. Roelandt, D. F. van de Vondel, G. P. van der Kelen, *J. Organomet. Chem.* 165 (1979) 151; c) L. C. Snyder, Z. R. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5222; d) R. A. Poirier, J. D. Goddard, *Chem. Phys. Lett.* 80 (1981) 37; e) H. Lischka, H.-J. Köhler, *ibid.* 85 (1982) 467; f) K. Krogh-Jespersen, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1492; g) H. J. Köhler, H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5884; h) K. Krogh-Jespersen, *ibid.* 107 (1985) 537; i) K. Ohta, E. R. Davidson, K. Morokuma, *ibid.* 107 (1985) 3466; j) A. F. Sax, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 419; k) B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. K. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 270; l) G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* 130 (1986) 115; m) K. Somasundram, D. A. Amos, N. C. Handy, *Theor. Chim. Acta* 70 (1986) 393; n) H. Teramae, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4140; o) R. S. Grev, H. F. Schaefer III, K. M. Baines, *ibid.* 112 (1990) 9458.
- [84] a) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, P. Rivière, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4529; b) S. Nagase, T. Kudo, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 103 (1983) 35; c) T. Fjeldberg, A. Haaland, M. F. Lappert, B. E. R. Schilling, R. Seip, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1407; d) A. Márquez, G. G. González, J. F. Sanz, *Chem. Phys.* 138 (1989) 99; e) C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1039; f) G. Trinquier, *ibid.* 112 (1990) 2130.
- [85] a) I. Shavitt, *Tetrahedron* 41 (1985) 1531; b) P. R. Bunker, P. Jensen, W. P. Kraemer, R. Beardsworth, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 3724; c) H. F. Schaefer III, *Science (Washington DC)* 231 (1986) 1100.
- [86] a) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 114 (1985) 348; b) K. Balasubramanian, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 5117; c) A. Selmani, D. R. Salahub, *ibid.* 89 (1988) 1529.
- [87] R. A. Phillips, R. J. Buenker, R. Beardsworth, P. R. Bunker, P. Jensen, W. P. Kraemer, *Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 60.
- [88] K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5731.
- [89] J.-P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5916; siehe auch [84f].
- [90] a) M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1010; b) B. D. Shepherd, C. F. Campana, R. West, *Heteroat. Chem.* 1 (1990) 1.
- [91] K. Z. Zilm, D. M. Grant, J. Michl, M. J. Fink, R. West, *Organometallics* 2 (1983) 193.
- [92] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, B. R. Adams, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4116.
- [93] V. Galasso, G. Fronzoni, *Chem. Phys.* 103 (1986) 29.
- [94] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7236.
- [95] P. Bleckmann, R. Minkwitz, W. P. Neumann, M. Schriewer, M. Thibud, B. Watta, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2467.
- [96] B. D. Shepherd, R. West, *Chem. Lett.* 1988, 183.
- [97] K. B. Wiberg: *Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York 1964, S. 374.
- [98] G. Olbrich, P. Potzinger, B. Reimann, R. Walsh, *Organometallics* 3 (1984) 1267.
- [99] a) M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5217; b) P. von R. Schleyer, D. Kost, *ibid.* 110 (1988) 2105; c) D. A. Hrovat, H. Sun, W. T. Borden, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 163 (1988) 51.
- [100] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 246.
- [101] a) M. J. Fink, D. J. DeYoung, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1070; b) M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *ibid.* 106 (1984) 822; c) M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1525; d) R. West, D. J. DeYoung, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4943; e) D. J. DeYoung, R. West, *Chem. Lett.* 1986, 883; f) M. J. Michalczyk, M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* 5 (1986) 531; g) C. Zybill, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 857; h) H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *ibid.* 1987, 1605; i) H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, G. R. Gillette, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6865; j) G. R. Gillette, R. West, *J. Organomet. Chem.* 394 (1990) 44.
- [102] Übersichtsartikel: a) R. West, H. B. Yokelson, G. R. Gillette, A. J. Millevolte in E. R. Corey, J. Y. Corey, P. P. Gaspar (Hrsg.): *Silicon Chemistry*, Ellis Horwood, New York 1988, Kap. 26, S. 270; b) R. West, G. R. Gillette, H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 41 (1989) 3.
- [103] a) M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, D. Haase, J. Martens, *J. Organomet. Chem.* 338 (1988) C1; h) M. Weidenbruch, A. Lesch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1795.
- [104] M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 101 (1989) 89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 95.
- [105] a) H. B. Yokelson, J. Maxka, D. A. Siegel, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4239; b) H. B. Yokelson, D. A. Siegel, A. J. Millevolte, J. Maxka, R. West, *Organometallics* 9 (1990) 1005.
- [106] a) E. K. Pham, R. West, *Organometallics* 9 (1990) 1517; b) *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7667.
- [107] D. H. Berry, J. Chey, H. S. Zipin, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 452.
- [108] H. Piana, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 348 (1988) C19; siehe auch [103j].
- [109] G. R. Gillette, J. Maxka, R. West, *Angew. Chem.* 101 (1989) 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 54.
- [110] M. Driess, A. D. Fanta, D. R. Powell, R. West, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1038.
- [111] A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 753.
- [112] T. Tsumuraya, S. Sato, W. Ando, *Organometallics* 7 (1988) 2015.
- [113] a) H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 546; b) L. R. Sita, R. D. Bickelstaff, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5208.
- [114] A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *Angew. Chem.* 100 (1988) 874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 838.
- [115] L. R. Sita, I. Kinoshita, S. P. Lee, *Organometallics* 9 (1990) 1644.
- [116] M. A. Edelman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1116.
- [117] J. Park, S. Masamune, unveröffentlicht.
- [118] a) M. O'Keefe, G. V. Gibbs, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 876; b) T. Kudo, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2589; c) S. M. Bachrach, A. Streitweiser, *ibid.* 107 (1985) 1186; d) M. O'Keefe, G. V. Gibbs, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4574; e) R. J. Berenstein, S. Scheiner, *Int. J. Quantum Chem.* 29 (1986) 1191; eine andere Deutung der Struktur von Cyclodisiloxan: f) R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6577.
- [119] Y. Kabe, T. Kawase, J. Okada, O. Yamashita, M. Goto, S. Masamune, *Angew. Chem.* 102 (1990) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 794.
- [120] 3-Methylendisilirane: a) M. Ishikawa, H. Sugisawa, M. Kumada, T. Higuchi, K. Matsui, K. Hirotsu, J. Iyoda, *Organometallics* 2 (1983) 174; ein Disilacyclopropanimin-Derivat: [101h].
- [121] Rechnungen an Disiliranen: J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3025; siehe auch [118f] und [46h].
- [122] a) L. Lange, B. Meyer, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* 329 (1987) C17; b) K. Mochida, A. Fujii, N. Tsuchiya, K. Tohji, Y. Udagawa, *ibid.* 6 (1987) 1811.
- [123] a) S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5552; b) R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* 98 (1986) 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 173; siehe auch: c) S. Collins, J. A. Duncan, Y. Kabe, S. Murakami, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2837.
- [124] Si<sup>4+</sup>-Cluster-Anion in Ba<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>: a) B. Eisenmann, K. H. Janzen, M. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B24* (1969) 457; b) H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33; 2,4-Disilabicyclobutan: c) G. Fritz, S. Wartanessian, E. Matern, W. Höule, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 87.
- [125] a) T. Dabisch, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 896; b) S. Collins, R. Dutler, A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2564; c) W. W. Schoeller, T. Dabisch, T. Busch, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4383; d) S. Nagase, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 54; e) J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 3037; Bicyclo[1.1.0]tetragerman: [49].
- [126] T. Kawase, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Chem. Lett.* 1987, 227.
- [127] a) A. Padwa, E. Shefter, E. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3717; b) J.-F. Chiang, S. H. Bauer, *ibid.* 92 (1970) 1614; c) A. Almenningen, B. Andersen, B. A. Nyhus, *Acta. Chem. Scand.* 25 (1971) 1217.
- [128] a) H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1316; b) H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, M. Goto, *Chem. Lett.* 1988, 629.

- [129] a) J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 603; b) B. T. Colegrove, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5593, zit. Lit.
- [130] a) A. Sekiguchi, S. S. Zigler, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4241; b) A. Sekiguchi, S. S. Zigler, K. J. Haller, R. West, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **107** (1988) 197; c) A. Sekiguchi, G. R. Gillette, R. West, *Organometallics* **7** (1988) 1226.
- [131] D. A. Clabo, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4344.
- [132] A. F. Sax, J. Kalcher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 809.
- [133] S. Nagase, M. Nakano, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1081.
- [134] A. F. Sax, J. Kalcher, *J. Comput. Chem.* **10** (1989) 309.
- [135] a) S. Nagase, T. Kudo, M. Aoki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1121; b) A. F. Sax, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **98** (1986) 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 651; c) D. A. Clabo, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 1664.
- [136] a) S. Nagase, H. Teramae, T. Kudo, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 4513; b) A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *J. Comput. Chem.* **9** (1988) 564.
- [137] S. Nagase, *Angew. Chem.* **101** (1989) 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 329.
- [138] Y. Kabe, M. Kuroda, Y. Honda, O. Yamashita, T. Kawase, S. Masamune, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1725.
- [139] a) M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **101** (1989) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 198; b) A. Sekiguchi, H. Naito, H. Nameki, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **369** (1989) C1.
- [140] Bildung von  $(\text{RSi})_n$  ( $R = n\text{-Hexyl}$ ) bei der reduktiven Kupplung von  $\text{RSiCl}_3$ : P. A. Bianconi, T. W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2342.
- [141] H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1083.
- [142] A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **101** (1989) 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 55.
- [143] a) K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5239; Übersichtsartikel: b) K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **89** (1989) 975.
- [144] a) K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1227; b) J. E. Jackson, L. C. Allen, *ibid.* **106** (1984) 591; c) K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *ibid.* **109** (1987) 985.
- [145] a) P. von R. Schleyer, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1267; b) S. Nagase, T. Kudo, *Organometallics* **6** (1987) 2456; Pentagerma[1.1.1]propellane: c) S. Nagase, T. Kudo, *ibid.* **7** (1988) 2534.
- [146] S. Nagase, T. Kudo, T. Kuratake, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1063.
- [147] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6454.
- [148] a) P. Boudjouk, R. Sooriyakumaran, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 777; b) Rechnungen an der Stammverbindung Spiropentasilan: M. S. Gordon, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1439.
- [149] a) A. Bax: *Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids*, Delft University Press, Delft 1982, Kap. 5; b) W. E. Hull in W. R. Croasmun, R. M. K. Carlson (Hrsg.): *Two-Dimensional NMR Spectroscopy. Applications for Chemists and Biochemists*, VCH Publishers, New York 1987, Kap. 2.
- [150] Zum Beispiel: a) A. Bax, S. P. Kempell, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 349; b) M. A. Phillipi, R. J. Wiersema, J. R. Brainard, R. E. London, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7333; c) R. Freeman, T. Frenkiel, M. B. Rubin, *ibid.* **104** (1982) 5545.
- [151] a) J. Maxka, B. R. Adams, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3447; b) E. Hengge, F. Schrank, *J. Organomet. Chem.* **362** (1989) 11.
- [152] V. K. Belsky, N. N. Zemlyansky, N. D. Kolosova, I. V. Borisova, *J. Organomet. Chem.* **215** (1981) 41.
- [153] a) T. N. Mitchell, G. Walter, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2* **1977**, 1842; b) T. N. Mitchell, M. El-Beairy, *J. Organomet. Chem.* **141** (1977) 43.
- [154] A. Streitwieser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1261.
- [155] W. P. Neumann, *Chem. Rev.*, **91** (1991) 311.
- [156] W. P. Neumann in A. L. Rheingold (Hrsg.): *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 227.
- [157] G. R. Gillette, G. Noren, R. West, *Organometallics* **9** (1990) 2925.
- [158] M. F. Lappert, *Silicon Germanium Tin Compd.* **9** (1986) 129.
- [159] J. Barrau, D. L. Bean, K. M. Welsh, R. West, J. Michl, *Organometallics* **8** (1989) 2606.
- [160] P. Bleckmann, M. Thibud, H.-D. Trippel, *J. Mol. Struct.* **142** (1986) 303.
- [161] R. P. Tan, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **10** (1991) 546.
- [162] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **103** (1991) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 834.
- [163] L. R. Sita, I. Kinoshita, *Organometallics* **9** (1990) 2865.
- [164] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 1856.
- [165] L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 8839.
- [166] a) M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **89** (1989) 11; b) R. W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2480; c) B. Watta, W. P. Neumann, J. Sauer, *Organometallics* **4** (1985) 1954; d) H. Puff, C. Bach, W. Schuh, P. Zimmer, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) 313.