

- sechs H-Brücken (J. W. H. M. Uiterwijk, S. Harkema, J. Geevers, D. N. Rheinoudt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 200. c) 5-Methylhypoxanthinhydrochlorid-hydrat besteht aus dimeren Struktureinheiten mit fünf H-Brücken (J. Gao, S. Bondon, G. Wipf, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9610, zit. Lit.). d) Tetramethylammonium-Salze können in Clathraten  $[R_4N^+(H_2O)_2]_2OH^-$  mit 36 H-Brücken kristallisieren (D. Mootz, R. Seidel, *J. Inclusion Phenom.* **1990**, 8, 139). e) D-Alanin-Kristalle wachsen in (001)-Richtung (I. Weissbuch, L. Addadi, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Science* **1991**, 253, 637).
- [4] Ausgewählte Übersichtsartikel zu Wasserstoffbrücken: a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford **1987**, S. 355–376; b) J. Elmsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, 9, 91–124; c) R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 320; d) R. Desiraju, *ibid.* **1991**, 24, 290.
- [5] Vgl. beispielsweise R. Stewart, *The Proton: Applications to Organic Chemistry*, Academic Press, New York, **1985**.
- [6] a) Die Synthese von Tetracyanhydrochinon (K. Wallenfels, G. Bachmann, D. Hoffmann, R. Kern, *Tetrahedron* **1965**, 21, 2239) erfolgt vorteilhaft über das Dichlor-Derivat, da sich bei der Cyanierung die Ansatzgröße verzehnfachen und die Ausbeute auf über 90% steigert lässt. Einkristalle lassen sich aus Dimethoxyethan (DME) züchten; in *n*-Hexan-Atmosphäre wachsen innerhalb 12 h gelbe Nadeln,  $F_p = 251^\circ C$  (Zers.). b) Kristallstrukturanalyse ( $C_{10}H_2N_4O_2$ ),  $M_r = 210.15 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $a = 1600.5(1)$ ,  $b = 573.45(4)$ ,  $c = 1009.8(1) \text{ pm}$ ,  $\beta = 105.494(9)$ ,  $V = 893.1(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$  (293 K),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{her.}} = 1.563 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 9.4 \text{ cm}^{-1}$ , monoklin. Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15 Int. Tab.), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, 3325 Reflexe im Bereich  $2^\circ < 2\theta < 132^\circ$ , davon 775 unabhängige mit  $I > 0(I)$ . Strukturaufklärung mit direkten Methoden (MULTAN 80),  $N = 770$ ,  $N_p = 78$ ,  $R = 0.030$ ;  $R_w = 0.045$ ,  $\omega = 4F^2/[\sigma^2(I) + (0.03 F^2)^2]$ . C-, N-, O-Lagen anisotrop verfeinert, H durch Differenz-Fourier-Analyse gefunden und mit konstantem Temperaturfaktor isotrop verfeinert. Empirische Absorptionskorrektur mit Programm DIFABS (Faktoren zwischen 0.94 und 1.07); Restelektronendichte  $< 0.16 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Das Molekül liegt um ein kristallographisches Inversionszentrum. c) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56968, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) Das Dimorpholinium-Salz von Tetracyanhydrochinon wird durch Zugebung von zwei Äquivalenten Morphin zu einer Lösung von Tetracyanhydrochinon in Diethylether bei Raumtemperatur ausgefällt und aus Methanol umkristallisiert; erhalten werden rote Nadeln,  $F_p > 300^\circ C$ . b) Kristallstrukturanalyse ( $C_{10}N_4O_2 \cdot 2C_4H_{10}NO$ ),  $M_r = 384.39 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $a = 872.0(3)$ ,  $b = 939.6(3)$ ,  $c = 1167.4(5) \text{ pm}$ ,  $\beta = 91.23(3)^\circ$ ,  $V = 956(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$  (115 K),  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{her.}} = 1.385 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 9.4 \text{ cm}^{-1}$ , monoklin. Raumgruppe  $P2_1/aC$  (Nr. 14 Int. Tab.), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, 1643 Reflexe im Bereich  $2^\circ < 2\theta < 120^\circ$ , davon 1418 unabhängige mit  $I > 0(I)$ . Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXS),  $N = 1412$ ,  $N_p = 110$ ,  $R = 0.076$ ;  $R_w = 0.074$ ,  $\omega = 4F^2/[\sigma^2(I) + (0.003 F^2)^2]$ . C-, N-, O-Lagen anisotrop verfeinert, Brücken-H durch Differenz-Fourier-Analyse gefunden und mit konstantem Temperaturfaktor isotrop verfeinert. Morphin-H auf idealisierten berechneten Positionen. Empirische Absorptionskorrektur mit Programm DIFABS (Faktoren zwischen 0.81 und 1.15); Restelektronendichte  $< 0.35 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Es existiert ein kristallographisches Inversionszentrum in der Mitte des Benzolrings. Siehe auch [6c].
- [8] Eine Recherche in der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre liefert für Struktureinheiten  $E \cdots N$  (E: Elemente der 5. bis 7. Hauptgruppe) insgesamt 956 und nach Abstandsbegrenzung  $d_{E \cdots N} < 300 \text{ pm}$  noch 72 Einträge. Angeführt seien in der Reihenfolge abnehmender Abstände E  $\cdots$  N: a)  $(\text{HCN})_2$ , 318 pm (W. J. Dulmagge, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1951**, 4, 330); b) Cyanacetamid 314 pm (P. C. Chieh, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 184); c) 2-Amino-1,1,3-tricyanopropan 295 pm (B. Klewe, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 317); d) Bis(ammonium)-Salze von Octacyanyclobutan-Dianion sowie von 1,2,4-Tricyanocyclopentadien jeweils 291 pm (B. Gerecht, T. Kampchen, K. Kohler, W. Massa, G. Offermann, R. E. Schmitz, G. Seitz, R. Sutrisno, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2714 sowie S. Buchholz, K. Harms, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 73); e) 2,5-Dicyanophenol-Hexahydrat 282 pm (E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 379); f) *p*-Cyanophenol 282 pm (T. Higashi, K. Osaki, *ibid.* **1977**, 33, 607); g) Cyanessigsäure 279 pm (J. A. Kanters, G. Roelofsen, L. H. Straver, *ibid.* **1978**, 34, 1393, 1396); h) Bis(diethyltriamin)cobalt(III)/Hexacyanobaltat(III)-Hydrat 279 pm (M. Konno, F. Marumo, Y. Saito, *ibid.* **1973**, 29, 739); i) *N*-Methylen-*N,N,N'*-trimethyl-*p*-phenylenediamin)-7,7,8,8-tetracyanperfluorophenodimethan 271 pm (J. S. Miller, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 63).
- [9] Vgl. auch die zweifach  $H_2O$ -verbrückten  $\text{Cl}^-$ -Ionen in 8,9-Difluor-6-oxo-6*H*-benzol[*c*]quinolinizin-Hemihydrat-Hemihydratchlorid (E. F. Kleinmann, J. Bordner, B. J. Newhouse, K. MacFerrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4945).
- [10] Vgl. hierzu H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz,

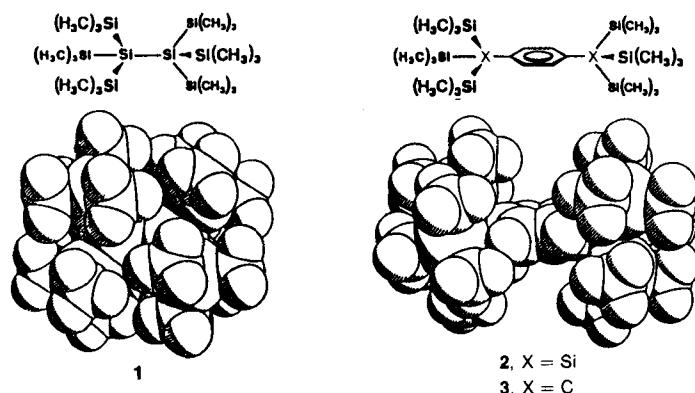
T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 550.

- [11] Die PM3-Rechnungen (J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209, 221) sind mit der SCAMP-Version 4.1 (T. Clark, Erlangen) auf einer Workstation IBM RISC 6000/300(CPU-Einheit: 32 MB) durchgeführt worden. a) Optimierte Gasphasen-Struktur von Tetracyanhydrochinon:  $\Delta H_f = 380 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; ausgewählte Strukturparameter CC(Ring) 141 pm, CC 143 pm, CN 116 pm, CO 136 pm, CCO 124°, COH 109°, OH 95 pm. Dimer und Trimer ausgehend von Kristallstrukturdaten:  $\Delta H_f = 734$  bzw.  $1088 \text{ kJ mol}^{-1}$ . b) (Z)-2-Hydroxyethencarbonitril:  $\Delta H_f = 5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $C = C$  135 pm, CC 142 pm, CN 116 pm, CO 135 pm, CCO 127°, COH 110°, OH 95 pm. Dimer  $C_2$ :  $\Delta H_f = -6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Dimer  $C_{2h}$ :  $\Delta H_f = -27 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $C = C$  135 pm, CC 141 pm, CN 116 pm, CO 133 pm, CCO 129°, COH 114°, OH 97 pm, O  $\cdots$  N 275 pm, OHN 166°. c)  $(\text{NC})\text{HC} = \text{CHO} \cdots \text{HN}^+(\text{CH}_3)_2\text{H}$ :  $\Delta H_f = 59 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $C = C$  138 pm, CC 140 pm, CN 117 pm, CO 127 pm, O  $\cdots$  N 270 pm, N $^+\text{H} \cdots \text{O}$  107 pm, NH 100 pm, CCO 126°. Dimer  $C_{2h}$ :  $\Delta H_f = 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , O  $\cdots$  N 275 pm; Dimer  $C_s$ :  $\Delta H_f = 81 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dimer mit unpolaren Brücken O-H  $\cdots$  N nach Geometrieoptimierung:  $\Delta H_f = 27 \text{ kJ mol}^{-1}$ , O  $\cdots$  N = 271 und 278 pm.
- [12] H. Bock, W. Seitz, J. W. Bats, unveröffentlichte Ergebnisse. Vgl. auch M. C. Etter, S. M. Reutzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2586, zit. Lit.

## „Supersilyl“-Verbindungen $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{SiR}_3)_3$ und $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{SiR}_3)_3$ : Strukturen und Eigenschaften \*\*

Von Hans Bock\*, Jochen Meuret und Klaus Ruppert  
Gewidmet Professor Richard Müller

Tris(trimethylsilyl)silyl- („Supersilyl“-) und Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppen sollten nach raumfüllenden Strukturmodellen in den Verbindungen **1** und **3** deren zentrale Molekülgerüste vollständig oder weitgehend durch eine „ $\text{CH}_3$ -Haut“ abschirmen. Zugleich lassen Untereinheiten  $\text{SiSi}_3$  mit lokaler dreizähleriger Achse wegen der niedrigen effektiven Kernladungen ihrer vier Si-Zentren besondere Substituenteneffekte erwarten.



Supersilyl-Verbindungen haben seit ihren ersten Synthesen<sup>[1a, b]</sup> zahlreiche bemerkenswerte Befunde geliefert: So ist Tris(trimethylsilyl)acylsilan ( $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{SiC}(=\text{O})\text{R}'$ ) photochemisch zu  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{CR}'\text{OSiR}_3$ , dem ersten durch Alkyl-Umhüllung kinetisch stabilisierten Silaethen<sup>[1c]</sup> umgelagert worden, und es ließen sich ein thermisch beständiges Imino-

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. J. Meuret, Dr. K. Ruppert  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Strukturen ladungsgestörter oder räumlich überfüllter Moleküle, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 21. Mitteilung: H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6907.

boran  $(R_3Si)_3SiB \equiv NCR_3$ <sup>[1d]</sup> sowie das erste Formylsilan  $(R_3Si)_3SiC(=O)H$ <sup>[1e]</sup> isolieren (wenn nicht anders angegeben steht R immer für  $CH_3$ ). Im Kugelmolekül  $(R_3Si)_4Si$  können nach Gasphasen-Elektronenbeugungsstrukturanalyse die  $R_3Si$ -Gruppen noch rotieren<sup>[1f]</sup>. Das unterdessen als Handelsprodukt erhältliche  $(R_3Si)_3SiH$  wird in der organischen Synthese als Reduktionsmittel verwendet<sup>[1g]</sup>. Zahlreiche metallorganische Derivate<sup>[1h]</sup> wie  $(R_3Si)_3SiZnSi(SiR_3)_3$ <sup>[1i]</sup> sind dargestellt und ihre Strukturen bestimmt worden.

Anders als bei den strukturell verwandten Verbindungen mit  $(R_3C)_3Si$ - oder  $(R_3Si)_3C$ -Gruppen, welche beispielsweise in  $(R_3C)_3SiSi(CR_3)_3$  die Si-Si-Bindung um 35 pm (!) aufweiten<sup>[2a]</sup> (Schema 1) oder im 1,4-Benzolderivat  $(R_3Si)_3CC_6H_4C(SiR_3)_3$ , dessen erste vertikale Ionisierungsenergie auf den Wert von nur 7.45 eV absenken<sup>[2b]</sup> (Schema 3), fehlen für Supersilyl-Verbindungen Messungen der physikalischen und strukturellen Eigenschaften. Wir berichten hier über die Struktur von  $(R_3Si)_3Si-Si(SiR_3)_3$  **1**<sup>[3, 4]</sup> im Kristall (Abb. 1), die photoelektronen(PE)-spektroskopisch bestimmten Ionisierungsenergien von **1** und **2** (Schema 3) sowie die ESR-spektroskopisch ermittelte Spinverteilung im Radikal anion von **2**<sup>[5b]</sup> (Schema 4).

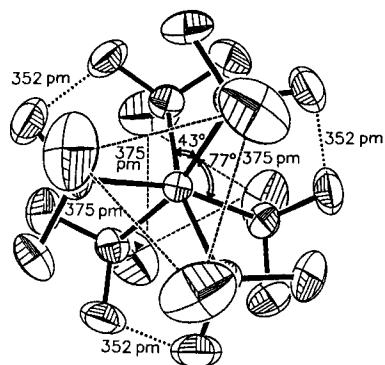
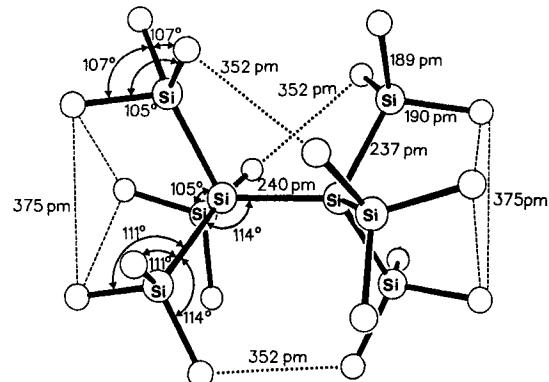


Abb. 1. Struktur von  $[(H_3C)_3Si]_3Si-Si[Si(CH_3)_3]_3$  **1** im Kristall. Oben: Seitenansicht mit wesentlichen Bindungslängen und -winkeln sowie den kürzesten nichtbindenden C···C-Abständen; unten: Achsansicht (50% thermische Ellipsoide) mit unterschiedlichen Diederwinkeln  $\omega(SiSi-SiSi)$ .

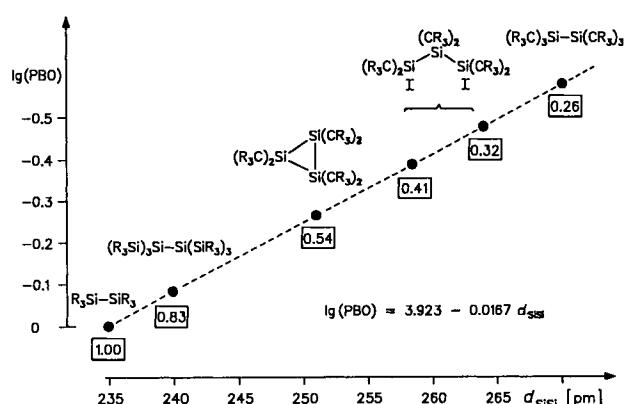
In „Hexakis(trimethylsilyl)disilan“ **1** (Abb. 1) sind die beiden Halbschalen der raumerfüllenden Substituenten  $Si(Si(CH_3)_3)_3$  über eine auf 240 pm verlängerte Si-Si-Bindung verknüpft. Die Abstände C···C zwischen den beiden Molekühlhälfte betragen teils nur 352 pm und sind 12% kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Methylgruppen von jeweils 200 pm<sup>[4]</sup>. Das Molekülgerüst  $Si_3Si-SiSi_3$  von  $D_3$ -Symmetrie zeigt unerwartet unterschiedliche Diederwinkel von  $43^\circ$  und  $77^\circ$ . Zum Strukturvergleich an-

hand eines Modells, in welchem die beiden Substituenten-Halbschalen durch unterschiedlich lange Abstandshalter entlang der zentralen  $C_3$ -Achse voneinander getrennt sind (Schema 1), bieten sich Hexakis(*tert*-butyl)disilan mit seiner 270 pm (!) langen Si-Si-Bindung<sup>[2a]</sup>, das lineare (!) Hexakis(*tert*-butyl)disiloxan<sup>[5a]</sup>, Di[tris(trimethylsilyl)silyl]zink<sup>[1i]</sup> sowie die beidseits Tris(trimethylsilyl)methyl-substituierten Acetylen- und 1,4-Benzolderivate an.

Molekülgerüst	Abstand	$\omega(X_3Y \cdots YX_3)$
$Si_3Si \cdots SiSi_3$	240 pm	$43 + 77^\circ$
$C_3Si \cdots SiC_3$	270 pm	$45 + 75^\circ$
$C_3Si \cdots O \cdots SiC_3$	333 pm	$45 + 75^\circ$
<hr/>	<hr/>	<hr/>
$Si_3C \cdots C \equiv C \cdots CSi_3$	414 pm	$60^\circ$
$Si_3Si \cdots Zn \cdots SiSi_3$	468 pm	$60^\circ$
$Si_3C \cdots \text{C}_6H_5 \cdots CSi_3$	604 pm	$60^\circ$

Schema 1. Halbschalen-Strukturmodell für Organosilicium-Verbindungen mit unterschiedlich langen Abstandshaltern entlang der  $C_3$ -Substituentenachse und gemessene Diederwinkel  $\omega(X_3Y \cdots YX_3)$  der Molekülgerüste.

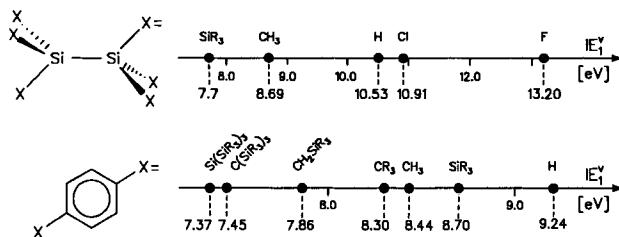
Wie ersichtlich werden bei Abständen zwischen den Substituentenzentren unterhalb 333 pm unterschiedliche und oberhalb 414 pm identische Diederwinkel  $\omega_1$  und  $\omega_2$  zwischen den dreizähliges Halbschalen-Bindungen beobachtet (Schema 1). Die Verdrillung  $D_{3d} \rightarrow D_3$  der Molekülgerüste aus der optimalen Konformation mit  $\omega(X_3Y \cdots YX_3) = 60^\circ$  eignet sich somit als Kriterium für eine räumliche Überfüllung, die unter zusätzlicher Verzahnung der im Molekulinnen befindlichen Methylgruppen zu deren außergewöhnlich kurzen C···C-Abständen (Abb. 1) führt.



Schema 2. SiSi-Bindungslängen in Di- und Trisilanen mit zugehörigen Pauling-Bindungsordnungen  $lg(PBO) = [d(1)-d(X)]/60$  (PBO-Werte in Kästen).

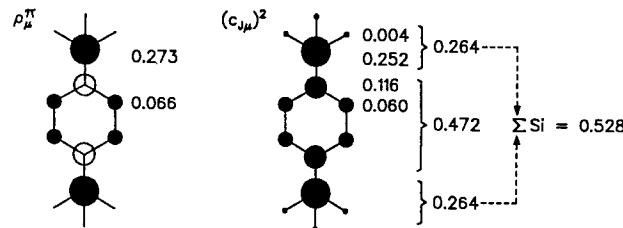
Räumliche Überfüllung insbesondere durch Tris(*tert*-butyl)silyl-Substituenten, deren C-C-Abstände etwa 40 pm kürzer als C-Si-Abstände sind<sup>[6]</sup>, dehnt die „Standard“-Si-Si-Bindungslänge in Hexamethyldisilan von 235 pm bis auf 270 pm<sup>[6]</sup> und erniedrigt die Pauling-Bindungsordnung von 1.0 bis auf 0.26<sup>[2a, 7]</sup> (Schema 2). Es ist daher vorgeschlagen worden<sup>[7]</sup>, daß die teils drastisch geschwächten zentralen Si-Si-Bindungen durch zusätzliche attraktive van-der-Waals-Wechselwirkungen in der umhüllenden Kohlenwasserstoff-„Haut“ verstärkt werden könnten. Hiermit wäre auch die Struktur von Hexakis(trimethylsilyl)disilan (Abb. 1) mit ihren, teils nur 352 pm betragenden intramolekularen C-C-Abständen in Einklang.

Die Strukturdiskussion führt zur Frage, wie „Supersilyl“-Substituenten insbesondere die Grundzustände von Molekülien<sup>[8]</sup> beeinflussen? Ein Vergleich der PE-spektroskopisch bestimmten ersten vertikalen Ionisierungsenergien beider Titelmoleküle<sup>[5b]</sup> mit denen anderer Disilan- und 1,4-Benzolderivate<sup>[8, 9]</sup> belegt für **1** und **2** jeweils die stärkste Erniedrigung innerhalb der Verbindungsklasse (Schema 3): Offensichtlich wird im Grundzustand der entstehenden Radikalkationen die positive Ladung energetisch begünstigt in die Halbschalen Si(SiR<sub>3</sub>)<sub>3</sub> delokalisiert, welche infolge der geringen effektiven Kernladung der Si-Zentren<sup>[8, 9]</sup> vorzüglich die Donor-Substituenten sind.



Schema 3. Erste vertikale Ionisierungsenergien ausgewählter Disilan- und 1,4-Benzolderivate.

Supersilyl-Substituenten können auch negative Ladungen beträchtlich stabilisieren: Im Radikal anion des 1,4-Benzol-Derivates befindet sich nach ESR/ENDOR-Messungen<sup>[5b]</sup> – ergänzt durch HMO-Abschätzungen ( $c_{J\mu}$ )<sup>2</sup> für die „blinden“ Zentren (Schema 4: ○) – mehr als die Hälfte der  $\pi$ -Spinpopulation  $\rho_{\mu}^{\pi}$  in den  $[(H_3C)_3Si]_3Si$ -Gruppen.



Schema 4. ESR/ENDOR- $\pi$ -Spinpopulationen  $\rho_{\mu}^{\pi}$  im Radikal anion von 1,4-Di[tris(trimethylsilyl)silyl]benzol sowie zugehörige HMO-Koeffizientenquadrate ( $c_{J\mu}$ )<sup>2</sup>.

Die hier für die Titelverbindungen **1** und **2** nachgewiesenen sterischen und elektronischen Effekte von „Supersilyl“-Substituenten, welche Radikalkationen als Donoren und Radikal anionen als Akzeptoren stabilisieren, lassen wei-

tere Untersuchungen an geeigneten Organosilicium-Verbindungen lohnend erscheinen.

### Arbeitsvorschrift

2: Zu 0.25 g (10.2 mmol) Mg-Spänen in 3 mL trockenem THF werden unter Ar etwa 0.5 mL einer Lösung von 1.2 g (5.1 mmol) *p*-Dibrombenzol in 4 mL trockenem THF gegeben, bis die exotherme Reaktion einsetzt. Nachfolgende Zugabe von 3.07 g (10.8 mmol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>3</sub>SiCl und des restlichen Dibrombenzols führt zu einer opaleszierenden Lösung, die zunächst 24 h bei Raumtemperatur gerührt und danach 50 h unter Rückfluß gekocht wird. Hierbei scheidet sich ein weißer Niederschlag (MgCl<sub>2</sub>) aus der sich über grün nach rot verfärbenden Lösung ab. Nach Hydrolyse mit 30 mL H<sub>2</sub>O, dreifacher Extraktion mit jeweils 30 mL Diethylether sowie Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verbleibt nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels ein öliger Rückstand, der bei Zugabe von Aceton kristallisiert. Nach chromatographischer Reinigung an Silicagel (60 Å) in einer 4:1-Lösung aus *n*-Hexan und Essigsäuremethylester werden 0.15 g (5%) weiße Kristalle (Fp = 272 °C) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 0.12 (s, 54 H), 7.21 (s, 4 H); MS: *m/z* 571 ( $M^{+}$ ), 556 ( $M^{+} - CH_3$ ), 498 ( $M^{+} - Si(CH_3)_3$ ).

Eingegangen am 3. August 1992 [Z 5500]

- [1] a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1454; *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 245; *ibid.* **1968**, *14*, 91; b) H. Gilman, R. L. Harrell, *ibid.* **1966**, *5*, 199; *ibid.* **1967**, *9*, 67; c) A. G. Brook, S. Nyberg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5668; d) M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese, M. Polk, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1117; e) F. H. Elsner, H.-G. Woo, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 314; f) L. S. Bartell, F. B. Clippard, T. L. Boates, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2436; g) Vgl. z.B. C. Chatgilalioğlu, D. Griller, M. Lesage, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2492; h) Vgl. die Zusammenfassung: H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; i) J. Arnold, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. G. Geib, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2106.
- [2] a) N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79. Wir danken Prof. A. Simon (Stuttgart) für zusätzliche Strukturinformationen. b) H. Bock, *ibid.* **1989**, *101*, 1659 bzw. **1989**, *18*, 1627.
- [3] Hexakis(trimethylsilyl)disilan wäre nach den IUPAC-Regeln als 1,4-Hexamethyl-2,3-bis(trimethylsilyl)tetrasilan zu bezeichnen. Es wird nach [1b] aus Si[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>, LiCH<sub>3</sub> und BrH<sub>2</sub>CCHBr<sub>2</sub> hergestellt und aus Aceton umkristallisiert; Ausbeute 46%. Weiße luftstabile Kristalle, Fp = 372 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 0.30 (s, 54 H); MS: *m/z* 495 ( $M^{+}$ ), 480 ( $M^{+} - CH_3$ ), 422 ( $M^{+} - Si(CH_3)_3$ ). – Kristallstrukturanalyse: C<sub>18</sub>H<sub>54</sub>Si<sub>3</sub> (M 495.3),  $a = b = 1614.5(8)$ ,  $c = 2285.9(13)$  pm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 5132.2 \times 10^6$  pm<sup>3</sup> (300 K),  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.955$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.1$  cm<sup>-1</sup>, rhomboedrisch, Raumgruppe R<sub>3</sub>c (Nr. 167 Int.Tab.), Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, 3261 gemessene Reflexe im Bereich  $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$ , davon 598 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ . Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS),  $N = 598$ ,  $N_p = 41$ ,  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.067$ ,  $\omega = 1/\sigma^2(F) + 0.003F^2$ , Restelektronendichte  $= 0.34/ - 0.21$  e Å<sup>-3</sup>. C- und Si-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome an idealisierten Positionen. Die zentrale Si-Si-Bindung liegt auf einer dreizähligen Achse. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56427, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. – Die Struktur ist unterdessen unabhängig auch von S. P. Mallela, I. Bernal, R. A. Geanangel (*Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1626;  $R_s$ -Wert nur 0.20) sowie von F. R. Fronzek, P. D. Lickiss (persönliche Mitteilung) bestimmt worden.
- [4] Vgl. hierzu H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550, zit. Lit.
- [5] a) N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1075. b) J. Meuret, *Dissertation*, Universität Frankfurt, 1992, vgl. auch [1h].
- [6] Vgl. W. Sheldrick in *The Chemistry of Organosilicon Compounds*. (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 227–303.
- [7] a) A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 302; b) M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters, H. G. von Schnering, *ibid.* **1986**, *98*, 1090 bzw. **1986**, *25*, 1129.
- [8] Vgl. hierzu H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1627, zit. Lit.
- [9] Vgl. a) H. Bock, B. Solouki (*Photoelectron Spectra of Silicon Compounds*) in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 555–653, zit. Lit.; b) H. Bock, W. Kain, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 9, zit. Lit.