

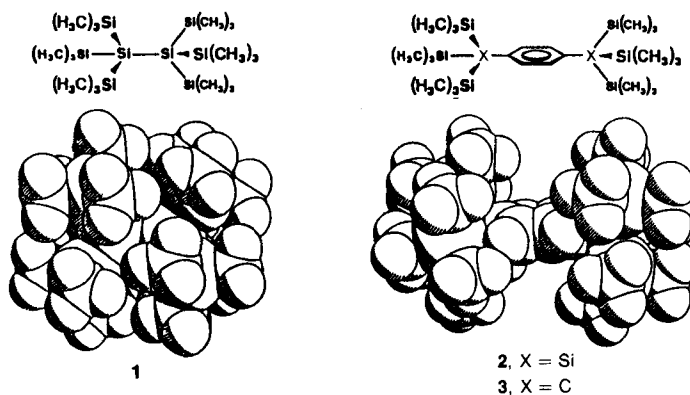
- sechs H-Brücken (J. W. H. M. Uiterwijk, S. Harkema, J. Geevers, D. N. Rheinholdt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 200. c) 5-Methylhypoxanthinhydrochlorid-hydrat besteht aus dimeren Struktureinheiten mit fünf H-Brücken (J. Gao, S. Bondon, G. Wipf, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9610, zit. Lit.). d) Tetramethylammonium-Salze können in Clathraten $[R_4N^+(H_2O)_2]OH^-$ 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 verzeffachen und die Ausbeute auf über 90% steigern läßt. Einkristalle lassen sich aus Dimethoxyethan (DME) züchten; in *n*-Hexan-Atmosphäre wachsen innerhalb 12 h gelbe Nadeln. Fp = 251 °C (Zers.). b) Kristallstrukturanalyse ($C_{10}H_2N_4O_2$), $M_r = 210,15 \text{ g mol}^{-1}$, $a = 1600,5(1)$, $b = 573,45(4)$, $c = 1009,8(1) \text{ pm}$, $\beta = 105,494(9)^\circ$, $V = 893,1(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$ (293 K), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1,563 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 9,4 \text{ cm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15 Int. Tab.), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, 3325 Reflexe im Bereich $2 < 2\theta < 132^\circ$, 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 $< 0,16 \text{ e \AA}^{-3}$. 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-Leopoldsdafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56968, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) Das Dimorpholinium-Salz von Tetracyanhydrochinon wird durch Zugabe von zwei Äquivalenten Morpholin zu einer Lösung von Tetracyanhydrochinon in Diethylether bei Raumtemperatur ausgefällt und aus Methanol umkristallisiert; erhalten werden rote Nadeln, Fp $> 300^\circ\text{C}$. b) Kristallstrukturanalyse ($C_{10}N_4O_2 \cdot 2C_4H_9NO$), $M_r = 384,39 \text{ g mol}^{-1}$, $a = 872,0(3)$, $b = 939,6(3)$, $c = 1167,4(5) \text{ pm}$, $\beta = 91,23(3)^\circ$, $V = 956(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$ (115 K), $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1,385 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 9,4 \text{ cm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14 Int. Tab.), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, 1643 Reflexe im Bereich $2 < 2\theta < 120^\circ$, davon 1418 unabhängige mit $I > O(I)$, 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, Morpholin-H auf idealisierten berechneten Positionen. Empirische Absorptionskorrektur mit Programm DIFABS (Faktoren zwischen 0,81 und 1,15); Restelektronendichte $< 0,35 \text{ e \AA}^{-3}$. 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 $EH \cdots NC$ (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) (HCN) $_x$ 318 pm (W. J. Dulmage, 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-tricyanpropen 295 pm (B. Klewe, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 317); d) Bis-(ammonium)-Salze von Octacyanocyclobutan-Dianion sowie von 1,2,4-Tricyanocyclopentadienid 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-Dicyanphenol-Hexahydrat 282 pm (E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 379); f) *p*-Cyanphenol 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(diethylenetriamin)cobalt(III)hexacyanocobaltat(III)-Dihydrat 279 pm (M. Konno, F. Marumo, Y. Saito, *ibid.* **1973**, 29, 739); i) *N*-Methylen-*N,N'*-trimethyl-*p*-phenyldiamin)-7,7,8,8-tetracyanperfluorop-chinodimethan 271 pm (J. S. Miller, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 63).
- [9] Vgl. auch die zweifach H_2O -verbrückten Cl^- -Ionen in 8,9-Difluor-6-oxo-6*H*-benzo[*c*]quinolin-Zin-Hemihydrat-Hemihydrochlorid (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 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_4 : $\Delta H_f = -6 \text{ kJ mol}^{-1}$; 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) (NC)HC = CHO \cdots HN $^-(CH_3)_2$: $\Delta H_f = 59 \text{ kJ mol}^{-1}$, C = C 138 pm, CC 140 pm, CN 117 pm, CO 127 pm, O \cdots N 270 pm, N $^+$ -H(\cdots 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_4 : $\Delta H_f = 81 \text{ kJ mol}^{-1}$. 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 $(R_3Si)_3SiSi(SiR_3)_3$ und $(R_3Si)_3SiC_6H_4Si(SiR_3)_3$: 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 „CH₃-Haut“ abschirmen. Zugleich lassen Untereinheiten $SiSi_3$ mit lokaler dreizähliger Achse wegen der niedrigen effektiven Kernladungen ihrer vier Si-Zentren besondere Substituenteneffekte erwarten.



Supersilyl-Verbindungen haben seit ihren ersten Synthesen^[1a, b] zahlreiche bemerkenswerte Befunde geliefert: So ist Tris(trimethylsilyl)acylsilan $(R_3Si)_3SiC(=O)R'$ photochemisch zu $(R_3Si)_2Si=CR'OSiR_3$, dem ersten durch Alkyl-Umhüllung kinetisch stabilisierten Silaethen^[1c] 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 $(R_3Si)_3SiB \equiv NCR_3$ ^[14] sowie das erste Formylsilan $(R_3Si)_3SiC(=O)H$ ^[15] 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^[17]. Das unterdessen als Handelsprodukt erhältliche $(R_3Si)_3SiH$ wird in der organischen Synthese als Reduktionsmittel verwendet^[18]. Zahlreiche metallorganische Derivate^[19] wie $(R_3Si)_3SiZnSi(SiR_3)_3$ ^[11] 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^[2a] (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 absinken^[2b] (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**^[3, 4] im Kristall (Abb. 1), die photoelektronen(PE)-spektroskopisch bestimmten Ionisierungsenergien von **1** und **2** (Schema 3) sowie die ESR-spektroskopisch ermittelte Spinverteilung im Radikalanion von **2**^[5b] (Schema 4).

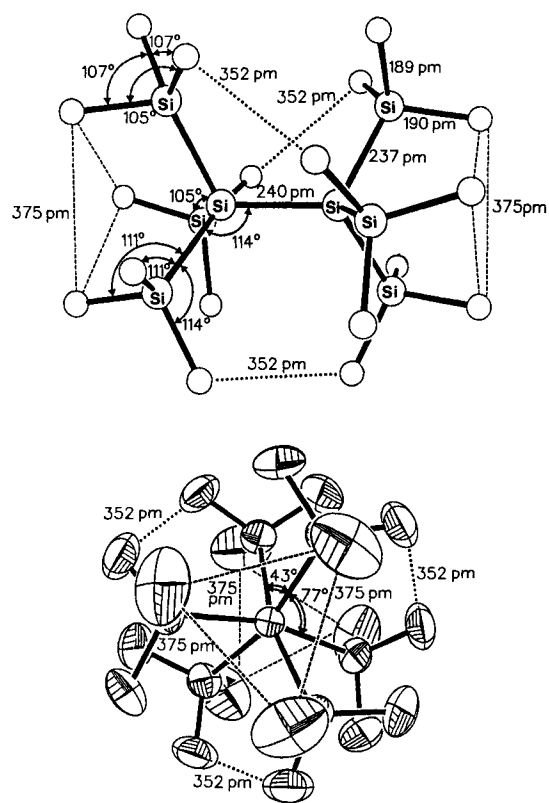


Abb. 1. Struktur von $[(H_3C)_3Si]_2Si-Si[Si(CH_3)_3]_3$ **1** im Kristall. Oben: Seitenansicht mit wesentlichen Bindungslängen und -winkeln sowie den kürzesten nichtbindenden C...C-Abständen; unten: Achsansicht (50% thermische Ellipsoide) mit unterschiedlichen Diederwinkeln $\omega(SiSi-SiSi)$.

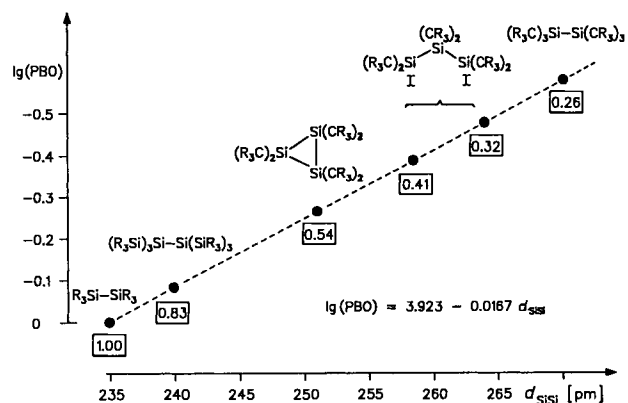
In „Hexakis(trimethylsilyl)disilan“ **1** (Abb. 1) sind die beiden Halbschalen der raumerfüllenden Substituenten $Si(Si(CH_3)_3)_3$ über eine auf 240 pm verlängerte Si-Si-Bindung verknüpft. Die Abstände $C \cdots C$ zwischen den beiden Molekülhälften betragen teils nur 352 pm und sind 12 % kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Methylgruppen von jeweils 200 pm^[4]. Das Molekülgerüst $Si_3Si-SiSi_3$ von D_3 -Symmetrie zeigt unerwartet unterschiedliche Diederwinkel von 43° und 77°. 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^[2a], das lineare (!) Hexakis(*tert*-butyl)disiloxan^[5a], Di[tris(trimethylsilyl)silyl]zink^[11] sowie die beidseits Tris(trimethylsilyl)methyl-substituierten Acetylen- und 1,4-Benzolderivate an.

Molekülgerüst	Abstand	$\omega(X_3Y \cdots YX_3)$
$Si_3Si-SiSi_3$	240 pm	$43 + 77^\circ$
$C_3Si-SiC_3$	270 pm	$45 + 75^\circ$
$C_3Si-O-SiC_3$	333 pm	$45 + 75^\circ$
$Si_3C-C \equiv C-CSi_3$	414 pm	60°
$Si_3Si-Zn-SiSi_3$	468 pm	60°
$Si_3C-C_6H_4-CSi_3$	604 pm	60°

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.

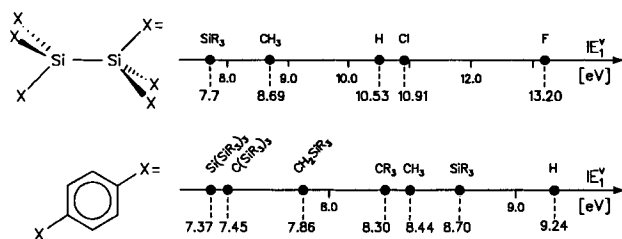
Wie ersichtlich werden bei Abständen zwischen den Substituentenzentren unterhalb 333 pm unterschiedliche und oberhalb 414 pm identische Diederwinkel ω_1 und ω_2 zwischen den dreizähligen Halbschalen-Bindungen beobachtet (Schema 1). Die Verdrillung $D_{3d} \rightarrow D_3$ der Molekülgerüste aus der optimalen Konformation mit $\omega(X_3Y-YX_3) = 60^\circ$ eignet sich somit als Kriterium für eine räumliche Überfüllung, die unter zusätzlicher Verzahnung der im Molekülinneren befindlichen Methylgruppen zu deren außergewöhnlich kurzen $C \cdots C$ -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).

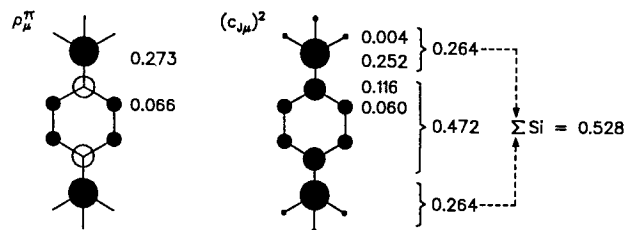
Räumliche Überfüllung insbesondere durch Tris(*tert*-butyl)silyl-Substituenten, deren C-C-Abstände etwa 40 pm kürzer als C-Si-Abstände sind^[6], dehnt die „Standard“-Si-Si-Bindungslänge in Hexamethyldisilan von 235 pm bis auf 270 pm^[6] und erniedrigt die Pauling-Bindungsordnung von 1.0 bis auf 0.26^[2a, 7] (Schema 2). Es ist daher vorgeschlagen worden^[7], 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 Molekülonen^[8] beeinflussen? Ein Vergleich der PE-spektroskopisch bestimmten ersten vertikalen Ionisierungsenergien beider Titelmoleküle^[5b] mit denen anderer Disilan- und 1,4-Benzolderivate^[8, 9] 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(SiR₃)₃ delokalisiert, welche infolge der geringen effektiven Kernladung der Si-Zentren^[8, 9] vorzügliche Donor-Substituenten sind.



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

Supersilyl-Substituenten können auch negative Ladungen beträchtlich stabilisieren: Im Radikalanion des 1,4-Benzolderivates befindet sich nach ESR/ENDOR-Messungen^[5b] ergänzt durch HMO-Abschätzungen ($c_{j\mu}^2$) für die „blinden“ Zentren (Schema 4: o) – mehr als die Hälfte der π -Spinpopulation ρ_{μ}^{π} in den $[(H_3C)_3Si]_3Si$ -Gruppen.



Schema 4. ESR/ENDOR- π -Spinpopulationen ρ_{μ}^{π} im Radikalanion von 1,4-Di[tris(trimethylsilyl)silyl]benzol sowie zugehörige HMO-Koeffizientenquadrate $(c_{j\mu})^2$.

Die hier für die Titelverbindungen **1** und **2** nachgewiesenen sterischen und elektronischen Effekte von „Supersilyl“-Substituenten, welche Radikalkationen als Donoren und Radikalanionen als Acceptoren 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) $[(CH_3)_3Si]_3SiCl$ 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 ($MgCl_2$) aus der sich über grün nach rot verfärbenden Lösung ab. Nach Hydrolyse mit 30 mL H_2O , dreifacher Extraktion mit jeweils 30 mL Diethylether sowie Trocknen über Na_2SO_4 verbleibt nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels ein ölgiger 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 ($F_p = 272^\circ C$) erhalten. 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta = 0.12$ (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. Chatgililoglu, 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 $Si[Si(CH_3)_3]_4$, $LiCH_3$ und BrH_2CCHBr_2 hergestellt und aus Aceton umkristallisiert; Ausbeute 46%. Weiße luftstabile Kristalle, $F_p = 372^\circ C$; 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS): $\delta = 0.30$ (s, 54 H); MS: m/z 495 (M^+), 480 ($M^+ - CH_3$), 422 ($M^+ - Si(CH_3)_3$). – Kristallstrukturanalyse: $C_{18}H_{54}Si_8$ (M 495.3), $a = b = 1614.5(8)$, $c = 2285.9(13)$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 5132.2 \times 10^6$ pm³ (300 K), $Z = 6$, $\rho_{ver.} = 0.955$ g cm⁻³, $\mu(MoK_\alpha) = 3.1$ cm⁻¹, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167 Int.Tab.), Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, 3261 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$, davon 598 unabhängig mit $I > 2\sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 598$, $N_p = 41$, $R = 0.065$, $R_w = 0.067$, $\omega = 1/\sigma^2(F) + 0.003 F^2$, Restelektrodenichte $+0.34/-0.21$ e₀ Å⁻³. 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_w -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. Niek, 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. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 9, zit. Lit.