

setzung des Dianions **4** mit MeI, die in 72 % das  $\alpha$ -Methyl-C-glucosid **16** lieferte. Bei dieser Alkylierung erwies sich der Zusatz von 10 % CuI vor Zugabe des Elektrophils als sinnvoll (Ausbeute ohne CuI: 58 %).

Bemerkenswert erscheint uns, daß wir bei keiner Reaktion die Bildung von Tribenzylglucal **17** beobachten konnten. So mit erweist sich die Glucosyllithiumverbindung **4** als eine bei  $-78^{\circ}\text{C}$  stabile Spezies, die sich mit Elektrophilen unter *Retention* der Konfiguration am anomeren Zentrum zu einer Vielzahl an 2-Hydroxy- $\alpha$ -C-Glucosiden umsetzen läßt. Der zu ihrer Erzeugung benötigte Zucker **9** ist eine kristalline, bei  $-20^{\circ}\text{C}$  lagerbare Substanz<sup>[21]</sup> und aus Acetobromglucose in vier Schritten mit einer Gesamtausbeute von etwa 55 % bequem erhältlich.

### Arbeitsvorschrift

Zu einer 0.15 M Lösung von **9** in trockenem THF werden unter Schutzgas bei  $-100^{\circ}\text{C}$  1.1 Äquiv. *n*BuLi (1.6 M in Hexan) und nach einigen Minuten zügig 2.2 Äquiv. Naphthalinlithium (1 M in THF) zugetropft. Nach 15 min gibt man 1.5 Äquiv. Aldehyd oder MeI zu, röhrt 1 h bei  $-100^{\circ}\text{C}$  und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> wird das Produkt an Kieselgel chromatographiert (Eluent: Toluol/Ethylacetat oder Hexan/Ethylacetat).

Eingegangen am 8. Februar 1993 [Z 5856]

- [1] Eine ausgezeichnete Übersicht gibt: M. H. D. Postema, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8545–8599. Siehe auch die dort zitierte Literatur.
- [2] a) G. Franz, M. Grün, *Planta Med.* **1983**, *47*, 131–140; b) S. Hanessian, *Total Synthesis of Natural Products: The 'Chiron' Approach*, Pergamon Press, Oxford, 1983.
- [3] a) C. Bertozi, M. Bednarski, *Carbohydr. Res.* **1992**, *223*, 243–253; b) K. Krohn, H. Heins, K. Wielkens, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 511–517; c) R. R. Schmidt, H. Dietrich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1348–1349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1328–1329.
- [4] a) B. Giese, T. Linker, R. Muhn, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 935–940; b) H. Kessler, V. Wittmann, M. Köck, M. Kottenhahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 874–877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 902–904.
- [5] A. Vasella, C. Witzig, R. Husi, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1362–1372.
- [6] a) J.-M. Lancelin, L. Morin-Allory, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 355–356; b) R. R. Schmidt, J. Kast, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4007–4010.
- [7] H. Paulsen, K. Roden, V. Sinnwell, P. Luger, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 2009–2027.
- [8] a) B. Aebsicher, J. H. Bieri, R. Prewo, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2251–2272; b) K. Mahmood, A. Vasella, B. Bernet, *ibid.* **1991**, *74*, 1555–1583.
- [9] a) P. Lesimple, J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 894–895; b) J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6185–6188; c) P. Lesimple, J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *Carbohydr. Res.* **1987**, *171*, 289–300; d) J. Prandi, C. Audin, J.-M. Beau, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 769–772; e) D. K. Hutchinson, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4930–4939.
- [10] a) J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6189–6192; b) J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *ibid.* **1985**, *26*, 6193–6196.
- [11] J. B. Ousset, C. Mioskowski, Y.-L. Yang, J. R. Falck, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5903–5906; vgl. auch S. V. Ley, B. Lygo, *ibid.* **1984**, *25*, 113–116.
- [12] a) D. Crich, L. B. L. Lim, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1897–1900; b) K. Wallmann, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1520–1532.
- [13] a) K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, M. E. Duggan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 925–926; b) S. Hanessian, M. Martin, R. C. Desai, *ibid.* **1986**, 926–927; c) P. Lesimple, J.-M. Beau, G. Jaurand, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6201–6204; d) K. A. Parker, C. A. Coburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8516–8518.
- [14] a) R. Preuss, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 429–434; b) R. R. Schmidt, R. Preuss, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3409–3412; c) S. Maier, R. Preuss, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 483–489.
- [15] R. R. Schmidt, R. Preuss, R. Betz, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6591–6594.
- [16] J. Barluenga, F. J. Fananas, J. Villamana, M. Yus, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1560–1564.
- [17] a) C. Najera, M. Yus, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 289–300; b) J. Barluenga, J. Florez, M. Yus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 3019–3026.

- [18] a) T. Cohen, I.-H. Jeong, B. Mudryk, M. Bhupathy, M. M. A. Awad, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1528–1536; b) E. Bartmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 629–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 653–654.
- [19] a) J. Barluenga, J. L. Fernandez-Simon, J. M. Concellon, M. Yus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 3339–3343; b) J. Barluenga, F. Alvarez, J. M. Concellon, M. Yus, *J. Chem. Res. (S)* **1987**, 402–403; (*M*) 3265–3285.
- [20] K. N. Gurudutt, B. Ravindranath, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1173–1174.
- [21] H. Yamaguchi, C. Schurch, *Carbohydr. Res.* **1980**, *81*, 192–195.
- [22] Die Kennzeichnungen a und b beziehen sich auf die durch Addition an beide stereoheterotopen Seiten des prochiralen Aldehyds entstehenden Diastereomere, die sich durch Kieselgelchromatographie trennen lassen.
- [23] G. Stork, H. S. Suh, G. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7054–7056.

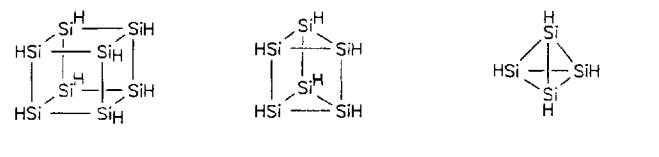
### Tetrakis(*tri-tert-butylsilyl*)-tetrahedro-tetrasilan (*tBu*<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> – die erste molekulare Siliciumverbindung mit einem Si<sub>4</sub>-Tetraeder \*\*

Von Nils Wiberg\*, Christian M. M. Finger und Kurt Polborn  
Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

In einem kürzlich veröffentlichten Übersichtsartikel über die noch junge Chemie der Cluster von schweren Elementen der 4. Hauptgruppe (Si, Ge, Sn) stellen S. Masamune et al. die Synthese von Tetrasilatetrahedran **1**, Disilin **2** und 1,1,1-Pentasilapropellan **3** (oder Derivaten davon) als derzeit größte Herausforderungen für Siliciumchemiker dar<sup>[1]</sup>. Wir berichten hier über die erfolgreiche Bewältigung einer dieser Herausforderungen, nämlich über die Synthese einer molekularen Siliciumverbindung mit einem Si<sub>4</sub>-Tetraeder (zur Frage nach einem Disilin vgl. Anmerkung<sup>[14]</sup>).



Nach ab-initio-Rechnungen wächst die Spannungsenergie von (SiH)<sub>n</sub>-Polyedern mit der Anzahl der dreigliedrigen Ringe im Polyedergerüst (siehe Schema 1)<sup>[2, 3]</sup>. In gleicher Richtung sollte sich die Synthese der faszinierenden poly-



hexahedro-Octasilan      triprismo-Hexasilan      tetrahedro-Tetrasilan  
(391 kJ mol<sup>-1</sup>; 239.6 pm) (476 kJ mol<sup>-1</sup>; 237.5 pm) (590 kJ mol<sup>-1</sup>; 231.4 pm)

Schemta 1. (SiH)<sub>n</sub>-Polyeder. In Klammern jeweils berechnete Spannungsenergie und berechneter SiSi-Abstand [2, 3].

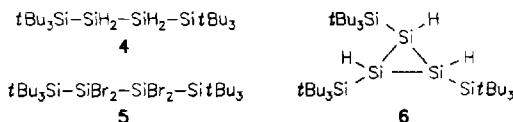
[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. C. M. M. Finger, Dr. K. Polborn  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-80333 München  
Telefax: Int. + 89/5902-451

[\*\*] Sterisch überladene Siliciumverbindungen, 6. Mitteilung; Verbindungen des Siliciums, 96. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Dr. J. Evers (Institut für Anorganische Chemie der Universität München) für die Anfertigung und Interpretation diverser Druckkristall- und Weissenberg-Aufnahmen und Dr. O. Seligmann (Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität München) für die Aufnahme eines FAB-Massenspektrums. – 5. bzw. 95. Mitteilung: J. Kovács, G. Baum, G. Fritz, D. Fenske, N. Wiberg, H. Schuster, K. Karaghiosoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 453.

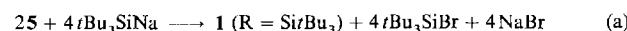
edrischen Verbindungen<sup>[4]</sup> zunehmend erschweren. Und tatsächlich konnten bisher nur *Hexahedro*-Octasilan-Derivate (Si-Substituenten: SiMe<sub>2</sub>Bu, CMe<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>, 2,6-Et<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) synthetisiert werden<sup>[5]</sup> (im Falle des schwereren Homologen Germanium ließ sich auch ein *triprismo*-Hexagerman mit CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als Ge-Substituenten erzeugen<sup>[6]</sup>). Da von den meisten der um Silicium im Periodensystem angeordneten Elementen, Bor<sup>[7]</sup>, Aluminium<sup>[8]</sup>, Gallium<sup>[9]</sup>, Kohlenstoff<sup>[10]</sup>, Phosphor (P<sub>4</sub>) und Arsen (As<sub>4</sub>), bereits Verbindungen mit einem tetraedrischen Elementgerüst existieren, verwundert ganz besonders, daß bisher weder ein *tetrahedro*-Tetrasilan noch -german synthetisiert worden ist.

Ein *tetrahedro*-Tetrasilan Si<sub>4</sub>R<sub>4</sub> sollte stabiler als ein *hexahedro*-Octasilan und ein *triprismo*-Hexasilan sein, falls es sehr sperrige Reste R enthält (vgl. Anmerkung<sup>[3]</sup>). Aus diesem Grunde setzten wir uns das Ziel, eine Tetraederverbindung **1** mit Tri-*tert*-butylsilyl-Gruppen (R = Si*t*Bu<sub>3</sub>, „Supersilyl“) zu synthetisieren (zum Namen Supersilyl vgl. Anmerkung<sup>[8]</sup>). Da Si<sub>4</sub><sup>+</sup>-Tetraeder anionische Bestandteile in Alkali- und Erdalkalimetallsiliciden wie NaSi, KSi oder BaSi<sub>2</sub> sind, war es naheliegend zu versuchen, diese in „molekulare Freiheit“ zu setzen (z. B. Si<sub>4</sub><sup>+</sup> + 4 RX → Si<sub>4</sub>R<sub>4</sub> + 4 X<sup>-</sup>). Alle Derivatisierungsversuche scheiterten bisher (unter anderem an der hohen Reduktionsfähigkeit der Silicide; vgl. Anmerkung<sup>[11, 12]</sup>).

Der denkbare Weg einer Enthalogenierung von (zunächst präpariertem) *t*Bu<sub>3</sub>Si—SiCl<sub>3</sub> mit Natrium erwies sich hinsichtlich der Synthese von **1** ebenfalls als nicht gangbar, obwohl eine entsprechend durchgeführte Reduktion von weniger sperrigem *t*BuMe<sub>2</sub>Si-SiBr<sub>3</sub> zum *hexahedro*-Octasilan (Si-Substituenten = SiMe<sub>2</sub>*t*Bu) führte<sup>[5]</sup>. Setzt man *t*Bu<sub>3</sub>Si—SiCl<sub>3</sub> mit Natrium bei 80 °C in Benzol um, so entstehen statt **1** unter NaCl-Bildung und Wasserstoffsaufnahme unter anderem das 1,2-Bis(supersilyl)disilan **4**, welches sich durch Bromierung leicht in Tetrabrombis(supersilyl)-disilan **5** umwandeln lässt, und das – nicht unerwünschte – Tris(supersilyl)cyclotrisilan **6**<sup>[13]</sup>.



Wie wir nunmehr fanden, läßt sich **1** (R = Si*t*Bu<sub>3</sub>) glatt gemäß Gleichung (a) durch Reaktion von **5** mit Supersilyl-



natrium *t*Bu<sub>3</sub>SiNa gewinnen<sup>[14]</sup>. Die Vorstufe von **5**, nämlich **4**, kann in besseren Ausbeuten als auf oben erwähntem Wege durch Umsetzung des aus SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und *t*Bu<sub>3</sub>SiNa zugänglichen Supersilylchlorilsilans *t*Bu<sub>3</sub>Si—SiH<sub>2</sub>Cl mit Na dargestellt werden.

**1** bildet intensiv gelborangefarbene, beim Erhitzen reversibel tiefrot werdende, bis 350 °C nicht schmelzende Kristallnadeln hoher Thermo- und Photostabilität sowie Unempfindlichkeit gegenüber Wasser und Luft. Es läßt sich mit Natrium in Anwesenheit von [18]Krone-6 und Benzol nicht reduzieren, reagiert aber mit Oxidationsmitteln wie Tetracyanethylen oder Br<sub>2</sub>.

Bisher konnten von reinem **1** noch keine Kristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Kristallisiert man jedoch **1** zusammen mit Hexa-*tert*-butyl-disilan *t*Bu<sub>3</sub>Si—Si*t*Bu<sub>3</sub> („Superdisilan“)<sup>[15]</sup> aus Hexadeuteriobenzol, so bilden sich gelborangefarbene Quader der Zusammensetzung 2(*t*Bu<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> · (*t*Bu<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> **1a**, deren Struktur röntgenographisch aufgeklärt werden kann-

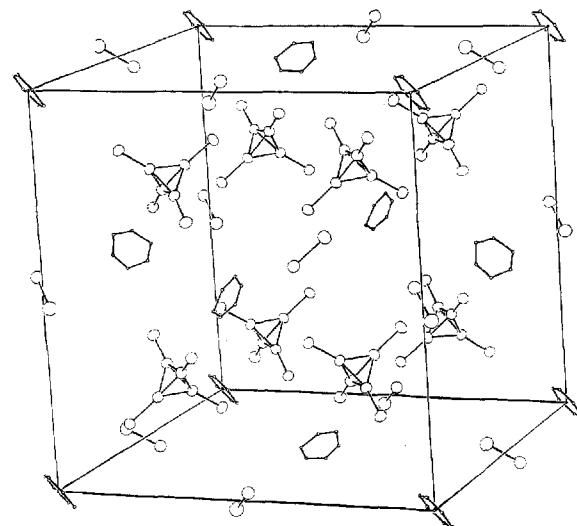


Abb. 1. Kubische Elementarzelle von **1a** (der Übersichtlichkeit halber wurden alle *t*Bu-Gruppen weggelassen; die C-Atome von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> erhielten effektive Radien; alle Moleküle befinden sich auf dreizähligen Symmetrieachsen).

te<sup>[16]</sup>. Die kubische Elementarzelle (Abb. 1) enthält zweimal vier Moleküle **1** (Tetraeder 1 und 1A), die in den acht Würfelquadranten lokalisiert sind, sowie vier Moleküle Superdisilan (Besetzung aller Kantenmitten und des Würfelszentrums) und vier Moleküle Hexadeuteriobenzol (Besetzung aller Ecken und Flächenmitten des Würfels). Sämtliche Moleküle befinden sich auf dreizähligen Symmetrieachsen. Die Superdisilane-Moleküle füllen hierbei große Lücken zwischen den nahezu kugelförmigen Molekülen **1** und stabilisieren offensichtlich hierdurch das Kristallgefüge.

Die Bausteine **1** des Kristalls **1a** (Abb. 2) enthalten Si<sub>4</sub>-Tetraeder, die als Folge der Kristallsymmetrie zwei unter-

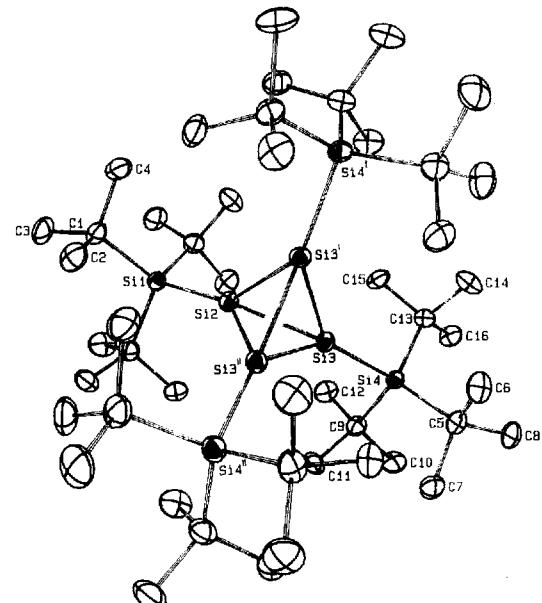


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall von **1a** (ORTEP; Si-Atome: thermische Schwingungsellipsoide 50%; C-Atome wegen Übersichtlichkeit mit fiktiven Radien, ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Tetraeder 1: Si1-Si2 235.5(2), Si3-Si4 236.5(2), Si2-Si3 232.0(2), Si3-Si3' 231.5(2), Si1-C1 194.7(5), Si4-C5 194.0(5), Si4-C9 196.2(5), Si4-C13 191.7(5); Si1-Si2-Si3 144.8(1) (Idealwert 144.75), Si2-Si3-Si4 144.9(1), Si4-Si2-Si3' 59.9(1) (Idealwert 60), Si2-Si1-C1 106.1(1), Si3-Si4-C5 105.8(2), Si3-Si4-C9 106.0(2). Tetraeder 1 A: Si1A-Si2A 237.1(1), Si3A-Si4A 235.6(2), Si2A-Si3A 232.6(2), Si3A-Si3A' 234.1(2), Si1A-C1A 194.1(5), Si4A-C5A 194.1(5), Si4A-C9A 191.2(5), Si4A-Si3A 197.0(5); Si1A-Si2A-Si3A 144.5(1), Si2A-Si3A-Si4A 144.9(1), Si3A-Si2A-Si3A' 60.4(1), Si2A-Si1A-C1A 105.8(2), Si3A-Si4A-C5A 107.1(2), Si3A-Si4A-C9A 106.6(2), Si3A-Si4A-C13A 105.8(2).

schiedliche endocyclische SiSi-Abstände (Tetraeder 1: 233.0 und 231.5 pm; Tetraeder 1A: 232.6 und 234.1 pm) aufweisen. Sie sind etwas länger als für das unsubstituierte *tetrahedro*-Tetrasilan berechnet (231.4 pm; zum Vergleich Cyclo-trisilane: SiSi-Abstand in [(*t*BuCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>3</sub>, 239.1 pm, in (*t*Bu<sub>2</sub>Si)<sub>3</sub>, 251.1 pm)<sup>[18]</sup>; vgl. auch Anmerkung<sup>[19]</sup>). Die exocyclischen SiSi-Abstände sind als Folge der Sperrigkeit der Supersilylgruppen geringfügig länger als normale SiSi-Einfachbindungen (Tetraeder 1: 235.5 und 236.5 pm; Tetraeder 1A: 237.1 und 235.6 pm; zum Vergleich<sup>[15]</sup> SiSi-Abstand in Me<sub>3</sub>Si—SiMe<sub>3</sub>, 234.0 pm, in *t*Bu<sub>3</sub>Si—Si*t*Bu<sub>3</sub>, 268.5 pm). Aus gleichem Grunde findet man auch verlängerte SiC-Bindungen (Bereich 191.2–197.0 pm).

Die Superdisilan-Moleküle *t*Bu<sub>3</sub>Si—Si*t*Bu<sub>3</sub> weisen in den Kristallen **1a** etwa den gleichen SiSi-Abstand (268.5 pm) wie in Kristallen auf, die nur Superdisilan enthalten. Auch stehen die beiden *t*Bu<sub>3</sub>Si-Hälften wie dort<sup>[20]</sup> nicht exakt auf Lücke, sondern sind um 5.2° aus dieser symmetrischen Position herausgedreht.

### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.428 g (0.553 mmol) **5** in 50 mL Tetrahydrofuran (THF) werden bei –20 °C 2.00 mL einer 0.56 molaren THF-Lösung von *t*Bu<sub>3</sub>SiNa (1.12 mmol) getropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur, zieht THF im Vakuum ab, löst den Rückstand in 70 mL Pentan, fügt NaBr ab und kondensiert das Pentan wieder ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *t*BuOMc erhält man 0.144 g (0.158 mmol, 57%) reines, gelb-orangefarbenes **1** (R = Si*t*Bu<sub>3</sub>), Schmp. > 350 °C. –<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.357; (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.185; <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 38.89 (Si<sub>a</sub>), 53.07 (Si*t*Bu<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 24.68 (CMes<sub>3</sub>), 32.16 (CMes<sub>3</sub>); MS (Kratos 80 RFA, Xe (7 kV, 10 W)): m/z (%) 908/909/910/911/912/913/914 (8.5/100/86.3/64.5/31.9/17.6/7.4) [M<sup>+</sup>], 710/711/712/713/714 (51.9/47.4/24.5/14.3/7.2) [M<sup>+</sup> – Si*t*Bu<sub>3</sub>]; UV/VIS (Isooctan): λ<sub>max</sub> = 210/235/310/451 nm (Extinktion 75870/70891/19867/3583). Si<sub>8</sub>C<sub>48</sub>H<sub>108</sub> (M<sub>r</sub> = 908.7). Ber. C 63.33 H 11.97, Gef. C 63.53 H 12.28.

Eingegangen am 27. März 1993 [Z 5949]

- [1] T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902.
- [2] S. Nagase, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 329.
- [3] *triprismo*-Hexasilan soll nach Berechnungen deutlich stabiler sein als das isomere Hexasilabenzol, *tetrahedro*-Tetrasilan (weniger deutlich) stabiler als Tetrasilacylobutadien [1]. Sperrige Reste R tragen naturgemäß zur Stabilisierung der Struktur **1** bei.
- [4] M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 545.
- [5] H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1083; H. Matsumoto, K. Higuchi, S. Kyushin, M. Goto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1354; A. Sekiguchi, T. Yatabe, H. Kamatani, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6260.
- [6] A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 55.
- [7] T. Mennekens, P. Pactzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173.
- [8] N. Wiberg in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), R. Soc. Chem. Cambridge, 1991, S. 263; C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [9] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [10] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 520. H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *ibid.* **1984**, *96*, 967 bzw. **1984**, *23*, 993.
- [11] E. Hey-Hawkins, H.-G. von Schnerring, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1167; *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 307; *ibid.* **1991**, *46*, 621.
- [12] H. Bock, K. Dörr, R. Schlögl, Universität Frankfurt, haben die Herstellung von *tetrahedro*-Tetrasilan Si<sub>4</sub>X<sub>4</sub> durch extrem schnelle Abkühlung (Rapid Solidification Processing) einer 2000 °C Schmelze von BaSi<sub>2</sub> unter Ar auf einem Rotor mit 20000 U min<sup>-1</sup> unter zusätzlicher n-Hexan-Kühlung mit Halogenen versucht, jedoch nur Halogensilane wie Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> oder SiI<sub>4</sub> isolieren können (Vortrag beim 25th National Organosilicon Symp. University of Southern California, Los Angeles, USA, 3. April 1992, sowie Diplomarbeit G. Herrmann, Universität Frankfurt, 1991).
- [13] N. Wiberg, T. Passler, unveröffentlicht.
- [14] Der Gedanke, daß der Übergang von **5** nach **1** über ein zu **1** dimerisieren-

des Bis(supersilyl)disilin *t*Bu<sub>3</sub>Si—Si—Si*t*Bu<sub>3</sub> führen könnte, hat sicher etwas Faszinierendes an sich: 5 + *t*Bu<sub>3</sub>SiNa → (*t*Bu<sub>3</sub>Si)BrSi(*t*Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + *t*Bu<sub>3</sub>SiBr + NaBr; (*t*Bu<sub>3</sub>Si)BrSi(*t*Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + *t*Bu<sub>3</sub>SiNa → *t*Bu<sub>3</sub>Si—Si—Si*t*Bu<sub>3</sub> + *t*Bu<sub>3</sub>SiBr + NaBr.

- [15] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79.
- [16] Röntgenstrukturanalyse von **1a**: 2Si<sub>8</sub>C<sub>48</sub>H<sub>108</sub> · Si<sub>2</sub>C<sub>24</sub>H<sub>54</sub> · C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, M<sub>r</sub> = 2303.15, kubisch, P2<sub>1</sub>3 (Nr. 198), a = 2473.3(8) pm, V = 15.1304 nm<sup>3</sup>, Z = 4 (!), ρ<sub>ber.</sub> = 1.011 Mgm<sup>-3</sup>, μ = 0.185 mm<sup>-1</sup>, T = 296 K, Datensammlung an einem 0.4 × 0.53 × 0.53 mm großen gelborangefarbenen Kristall. 16 621 Reflexe wurden an einem ENRAF-NONIUS-CAD4-Diffraktometer gesammelt, davon waren 6761 unabhängig und beobachtet sowie 5940 mit (F > 3σF). w-Scan, Scan-Breite 0.50° + 0.35 tan Θ, max. Meßzeit 180 s pro Reflex; Bereich: 2° < 2Θ < 46°. Gemessen wurde ±h, k, l mit |h| ≤ l und k < l komplett, zusätzlich Reflexe ohne obige Einschränkung, d.h. ca. 78% von ±h, k, l (R<sub>1</sub> = 0.019), dann Abbruch wegen Zersetzung. Korrektur für Anisotropen-Zerfall (0.9949, 1.2071). Weissenberg-Aufnahmen bestätigten die gefundene Zelle und zeigten nur schwache Reflexe für 0kl, wenn k = 2n + 1; ausgelöscht waren die Reflexe h00, wenn h = 2n + 1 ist. Die *t*Bu-Gruppen der Hexa-*tert*-butyldisilin-Moleküle sind stärker fehlgeordnet und erforderten geometrische Einschränkungen; auch die C-Atome von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> waren stärker fehlgeordnet; auf die D-Atome im endgültigen Modell wurde verzichtet. Lösung: SHELEXS86, Blockverfeinerung mit SHELEX76 [17]. Wasserstoffatome geometrisch positioniert, reitend, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. R = 0.057, R<sub>w</sub> = 0.051, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>). 433 Parameter. Das Verhältnis Reflexe zu verfeinerten Parametern beträgt 13.7. Die absolute Konfiguration wurde nicht bestimmt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57184, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELEX76, Program for the Crystal Structure Determination*. University of Cambridge, 1976; *SHELEX86, Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, 1985.
- [18] H. Watanabe, M. Kato, T. Okawa, Y. Nagai, M. Goto, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 225; A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 302.
- [19] H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1329; R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit*, **1988**, *21*, 128.
- [20] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 414; *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 19.

### Insertion einer Cp-Einheit in eine Metall-Metall-Bindung: [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)] und sein PPh<sub>3</sub>-Derivat\*\*

Von Daniel Heineke und Heinrich Vahrenkamp\*

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Gebiet der Cyclopentadienylmetallkomplexe, das älteste und bestentwickelte der Organoübergangsmetallchemie, ist immer noch fruchtbar und von zunehmender praktischer Bedeutung. Jüngste Beispiele neuer Verbindungstypen<sup>[1]</sup> und neuer Anwendungen<sup>[2]</sup> belegen dies. Doch während der praktische Wert der Cyclopentadienylmetallverbindungen ausschließlich in den einkernigen Komplexen liegt, sind neue Zusammensetzungen oder Strukturtypen eher bei den mehrkernigen Verbindungen zu finden<sup>[3]</sup>. Wir möchten dies mit der Beschreibung von Synthese und Struktur der neuen Ru<sub>3</sub>-Cluster **1** mit μ<sub>2</sub>-η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Einheiten belegen.

Die Verbindungen **1a**, **b** wurden im Verlauf unserer systematischen Studien der Reaktionen von [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] mit Phosphor-Ylidien<sup>[4]</sup> gefunden. Diese Reaktionen führen, obwohl sie zumeist vielfach sind, normalerweise zu metallor-

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dr. D. Heineke

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Albertstraße 21, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. + 761/203-2900

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Wir danken Dr. K. Steinbach, Marburg, und Prof. Dr. H. Grützmacher, Freiburg, für Massenspektren.