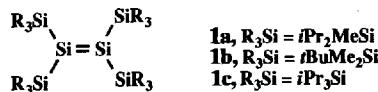


- [4] T. W. Bell, P. J. Cragg, M. G. B. Drew, A. Firestone, A. D.-I. Kwok, J. Liu, R. T. Ludwig, A. T. Papoulis, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 361–366.
- [5] J. L. Sessler, T. D. Mody, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3346–3347.
- [6] Weitere expandierte Porphyrine: a) H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 275; b) A. Gossauer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1983**, *92*, 793–795; R. Charriere, T. Jenny, H. Rexhausen, A. Gossauer, *Heterocycles* **1993**, *36*, 1561–1575; c) M. Gossmann, A. Vogt, B. Franck, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 163–168; d) H. König, C. Eickemeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1437–1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1393–1395; e) S. Beckmann, T. Wessel, B. Frank, W. Höhle, H. Borrman, G. H. von Schnering, *ibid.* **1990**, *102*, 1439–1441 bzw. **1990**, *29*, 1395–1397; f) M. Gossmann, B. Franck, *ibid.* **1986**, *98*, 1107–1108 bzw. **1986**, *25*, 1100–1101; g) T. Wessel, B. Franck, M. Möller, U. Rodewald, M. Läge, *ibid.* **1993**, *23*, 1100–1101; g) T. Wessel, B. Franck, M. Möller, U. Rodewald, M. Läge, *ibid.* **1993**, *105*, 1201–1204 bzw. **1993**, *32*, 1148–1151; h) N. Lux, P. Koch, H. Schmidkler, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1990**, *102*, 1429–1431 bzw. **1990**, *29*, 1385–1387; i) E. Vogel, N. Lux, E. Rodriguez-Val, J. Lex, H. Schmidkler, *ibid.* **1990**, *102*, 1431–1434 bzw. **1990**, *29*, 1387–1390; j) D. Dolphin, S. J. Rettig, H. Tang, T. Wijesekera, L. Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9301–9302; k) F. H. Carre, R. J. P. Corriu, G. Bolin, J. J. E. Moreau, C. Vernhet, *Organometallics* **1993**, *12*, 2478–2486; l) G. Märkl, U. Striebel, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1387–1389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1333–1335; m) J. L. Sessler, S. J. Weghorn, T. Morishima, M. Rosingana, V. Lynch, V. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8306–8307; n) Z. Hu, C. Scordilis-Kelley, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1879–1882; Vgl. auch Lit. [1], zit. Lit.
- [7] Der systematische Name für **9** lautet 15,20,37,42-Tetraethyl-16,19,38,41-tetra-methyl-2,11,24,33-tetrapropyl-45,46,47,48,49,50,51,52,53,54-decaazaundeca-cyclo[40.2.1.¹⁵.⁸.¹⁹.¹².¹⁴.¹⁷.¹⁸.²¹.²³.²⁶.¹.²⁷.³⁰.¹.³¹.³⁴.¹³.³⁶.³⁹.¹.⁴⁰.⁴³] - tetra-penta-^acta-1,3,5,7,9(47),10,12,14,16,18(49),19,21,23,25,27,29,31(52),32,34,36,38,40(54),41,43-tetraacosen.
- [8] a) Auf der Nomenklatur von Franck basierend. Vgl. Lit. [6f]. b) Wegen der sechs direkten Pyrrol-Verknüpfungen im Makrocyclus läßt sich Turcasarin auch als „expandiertes Corrol“ bezeichnen.
- [9] J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, E. McGhee, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2810–2813.
- [10] 15,20,37,42-Tetraethyl-2,11,16,19,24,33,38,41-octamethylturcasarin konnte ebenfalls kürzlich hergestellt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum dieses neueren Systems war im Alkylbereich weit weniger komplex; die Signale der NH-, β -Pyrrol- und der *meso*-Protonen sowie auch die spektralen Eigenschaften sind im Vergleich zu **9** im wesentlichen unverändert. Charakteristische Daten: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (t, J(H,H) = 7 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.09 (t, J(H,H) = 7 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.67 (s, H₂O), 1.90 (s, 6 H, CH₃), 2.09 (s, 6 H, CH₃), 2.33 (q, J(H,H) = 7 Hz, 4 H, CH₂CH₃), 2.39 (q, J(H,H) = 7 Hz, 4 H, CH₂CH₃), 2.45 (s, 6 H, CH₃), 2.80 (s, 6 H, CH₃), 6.76 (s, 2 H, *meso*-H), 6.95 (s, 2 H, *meso*-H), 7.04 (s, 2 H, Pyrrol-CH), 7.62 (d, 2 H, Pyrrol-CH), 8.60 (s, 2 H, Pyrrol-CH), 9.68 (d, 2 H, Pyrrol-CH), 14.23 (s, 2 H, NH), 14.44 (s, 2 H, NH), 14.67 (s, 2 H, NH), 15.21 (s, 2 H, NH), 15.58 (s, 2 H, NH); UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} = 644 nm; HRMS (FAB): Berechnet für C₆₀H₆₃N₁₀: *m/z* 923.5237; gefunden: 923.5252 (*M* + 1)⁺ – 4HCl).
- [11] Kristallographische Daten für **9** (C₆₈H₇₄N₁₀)⁴⁺ (Cl⁻)₄ – 3CH₂Cl₂ – 3/2 (C₆H₁₄), *M*_r = 1557.29; kristallisiert in dunkelgrünen, blockförmigen Kristallen aus mit *n*-Hexan überschichtetem Dichlormethan. Triklin, Raumgruppe P1 (Nr. 2). a = 14.221(6), b = 15.374(3), c = 20.531(5) Å, α = 100.03(2), β = 101.71(3), γ = 106.23(3)^o, V = 4091(2) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.26 g cm⁻³ für Z = 2, $F(000)$ = 1642, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 3.888 cm⁻¹, λ = 0.71073 Å. Datensammlung auf einem mit einer Nicolet-LT-2-Tieftemperatureinheit ausgestatteten Nicolet-R3-Diffraktometer bei –90 °C, ω -Scan, bei 5–12° min⁻¹, $2\theta_{\text{max.}}$ = 45°; 12144 Reflexe wurden beobachtet, davon 10699 unabhängige. R zum Ausgleich symmetriekäquivaler Reflexe betrug 0.034. Korrektur für Lorentz und Polarisationseffekte sowie für Zersetzung, keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit SHELXTL-Plus (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate) verfeinert [12]. Die Wasserstoffatome wurden mit $U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}$ des relevanten Atoms idealisiert berechnet. Ein Molekül *n*-Hexan und ein Molekül Dichlormethan sind fehlgeordnet. Insgesamt wurden 853 Parameter mit 4869 Reflexen mit $F > 4\sigma(F)$ verfeinert bis R = 0.0825, wR = 0.100 und GOF = 2.607. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, USA, 1991.
- [13] A. K. Burrell, G. Hemmi, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4690–4692.
- [14] Kürzlich konnten wir den Bis-Uranyl-Chelat Komplex von **9** erhalten: J. L. Sessler, E. Brucker, S. Weghorn, unveröffentlichte Ergebnisse. Charakteristische Daten: UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] = 445, 682; LRMS (FAB): berechnet für C₆₈H₇₄N₁₀U₂O₄: *m/z* 1570; gefunden 1570. Das ¹H-NMR-Spektrum ähnelt dem der Stammverbindung **9**; dies gilt auch für die Aufspaltungsmuster im Alkylbereich.
- [15] M. R. Johnson, D. C. Miller, K. Bush, J. J. Becker, J. A. Becker, J. A. Ibers, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4414–4417.

Stabile Tetrakis(trialkylsilyl)disilylene; Synthese, Röntgenstrukturanalyse und UV/VIS-Spektren**

Mitsuo Kira*, Toyotaro Maruyama, Chizuko Kabuto, Keisuke Ebata und Hideki Sakurai*

Die Chemie stabiler Disilylene war seit der Isolierung von Trimesityldisilylen durch West et al. 1981^[1] Gegenstand ausführlicher Untersuchungen. Die Substituentenvielfalt ist in den Disilylenen, deren Strukturen durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt wurden, allerdings ziemlich eingeschränkt. Es sind Alkyl-, Aryl-, (Me₃Si)₂N- und seit kurzem Me₃Si-Gruppen, jedoch enthalten alle diese Disilylene mindestens zwei aromatische Einheiten^[2]. Neuere theoretische Untersuchungen zeigten, daß Geometrie, Stabilität und elektronische Struktur von Disilylenen deutlich durch die Substituenten beeinflußt werden sollten^[3]. Eines der faszinierendsten theoretischen Ergebnisse ist der Befund, daß Silylsubstituenten die Bindungsdisssoziationsenergie von Disilylenen erhöhen; Tetrasilyldisilylene wurden daher als interessante Syntheseziele vorgeschlagen^[3a]. Wir berichten hier über die ersten röntgenographisch charakterisierten Tetrakis(trialkylsilyl)disilylene **1a**–**1c**^[4], die in ihren Strukturen sowie NMR- und UV/VIS-Spektren unerwartete Merkmale im Vergleich mit früher isolierten Disilylenen zeigen.



1a wurde durch sechsständiges Erhitzen einer Mischung von Bis(diisopropylmethylsilyl)dibromsilan mit 2.6 Äquivalenten Natrium unter Rückfluß in Toluol hergestellt. Nach dem Abfiltrieren von Natriumbromid wurde das Filtrat im Vakuum eingengt. Bei –20 °C entstanden gelbe Kristalle von **1a**, die unter Argon abfiltriert wurden (27% Ausbeute). **1c** wurde in 11% Ausbeute durch reduktive Kupplung von Bis(triisopropylsilyl)dibromsilan mit 2.3 Äquivalenten Naphthalinlithium in THF bei –78 °C erhalten. **1b** wurde durch Photolyse^[5b, 6] des entsprechenden cyclischen Trisilans hergestellt. Letzteres wurde in 47% Ausbeute durch reduktive Kupplung von Bis(*tert*-butyl-dimethylsilyl)dibromsilan mit Naphthalinlithium in THF bei –78 °C erhalten^[7]. Die Disilylene **1a**–**1c** sind in Lösung äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, wogegen sie im festen Zustand einen Tag an Luft überstehen. Physikalische Daten dieser Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Strukturen von **1a**–**1c** wurden durch Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen bestimmt^[8]. Wichtige Strukturparameter für **1a**–**1c** sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Abbildung 1 zeigt die ORTEP-Darstellung von **1c**. Die räumliche Anordnung um die Si=Si-Bindung hängt deutlich von den Alkylsubstituenten an den gesättigten Siliciumatomen ab. So sind sowohl in **1a** als auch in **1c** die Substituenten an den zentralen

[*] Prof. Dr. M. Kira, Prof. Dr. H. Sakurai, Dr. T. Maruyama, Dr. C. Kabuto, Dr. K. Ebata
Department of Chemistry, Faculty of Science
Tohoku University
Aoba-ku, Sendai 980-77 (Japan)
Telefax: Int. + 22/268-9544

[**] Chemistry of Organosilicon Compounds, 313. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Nr. 02102004 und Nr. 05236203). – 312. Mitteilung: K. Sakamoto, M. Yoshida, H. Sakurai, *Macromolecules* **1994**, *27*, 881.

Tabelle 1. Physikalische Daten von **1a**–**1c**.

1a :	gelbe Kristalle; Schmp. 142 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 0.38$ (s, 12H, CH_3Si), 1.20 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, 24H, CH_3C), 1.27 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 24H, CH_3C), 1.35–1.47 (m, 8H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = -6.8$ (CH_3Si), 16.4 (CH), 19.3 (CH_3C), 21.3 (CH_3C); $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 11.7$ (Si_2), 144.5 ($^1J(\text{Si},\text{Si}) = 50.3$ Hz, Si1); UV/VIS (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 293 (2100), 357 (1400), 412 nm (7600); MS: m/z (%): 572 (2) [M^+], 129 (14), 73 (59), 59 (100); hochauflösten MS: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{68}\text{Si}_6$ 572.3969, gef. 572.3947
1b :	hellorangefarbene Kristalle; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 0.44$ (s, 24H, CH_3Si), 1.07 (s, 36H, CH_3C); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 0.97$ (CH_3Si), 19.6 (CH_3C), 28.4 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 6.04$ (Si_2), 142.1 ($^1J(\text{Si},\text{Si}) = 51.5$ Hz, Si1); MS: m/z (%): 516 (0.5) [M^+], 287 (7), 73 (100); UV/VIS (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 290 (2500), 361 (1700), 424 nm (2600); hochauflösten MS: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{Si}_6$ 516.3311, gef. 516.3309
1c :	gelbe Kristalle; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 1.35$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 72H, CH_3), 1.61 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 12H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 17.4$ (CH_3), 21.4 (CH); $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 16.4$ (Si_2), 154.5 ($^1J(\text{Si},\text{Si}) = 48.3$ Hz, Si1); MS: m/z (%): 684 (0.4) [M^+], 303 (36), 129 (22), 101 (19), 87 (35), 73 (68), 59 (100); UV/VIS (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 296 (5400), 370 (2400), 425 (1300), 484 nm (1900); hochauflösten MS: ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{Si}_6$ 684.5189, gef. 684.5194

Tabelle 2. Vergleich von Disilylenstrukturparametern [a].

Disilylen	$r/\text{\AA}$	$l/\text{\AA}$	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$ [b]	$\delta/^\circ$ [c]
1a ($\text{R} = i\text{Pr}_2\text{MeSi}$)	2.228(2)	2.374(2)	115.3(1)	120.3(1)	0	5.4(0)
		2.366(4)		124.1(1)		
1b ($\text{R} = t\text{BuMe}_2\text{Si}$)	2.202(1)	2.377(2)	112.5(0)	122.9(0)	8.9(1)	0.1(0)
		2.383(2)		124.5(0)		
1c ($\text{R} = i\text{Pr}_3\text{Si}$)	2.251(1)	2.400(2)	114.9(0)	126.3(0)	0	10.2(0)
		2.411(2)		117.5(0)		
Mes ₂ Si=SiMes ₂ [13b]	2.143	1.879	116.8	120.7	3	13

[a] Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. [b] γ = Diederwinkel. [c] δ = Knickwinkel.

Siliciumatomen *trans*-ständig um 5.4 bzw. 10.2° (Knickwinkel δ) aus der Ebene herausgekippt, während in **1b** die Doppelbindung ohne Abwinkelung der Substituenten um 8.9° (γ) verdrillt ist. Die Si=Si-Bindungslängen in **1a**–**1c** sind ca. 0.1 Å länger als diejenigen in den bislang bekannten Disilylenen (2.14–2.16 Å)^[2, 10]. Berechnungen hatten vorausgesagt, daß die Einführung einer Silylgruppe in Disilylene die Anordnung um die Si=Si-Bindung zur Planarität zwingt, während die Si=Si-Bindungslänge sich nicht signifikant von der in der Disilylenstammverbindung unterscheidet^[3]. Unsere experimentellen Ergebnisse stimmen offensichtlich nicht mit dieser Voraussage überein. Gelegentlich zu den wesentlichen elektronischen Effekten der Trial-

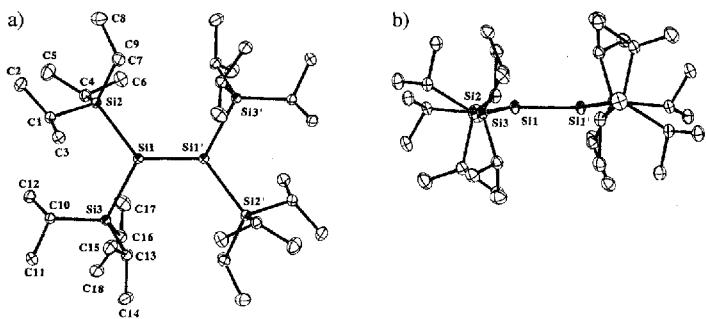


Abb. 1. Struktur von **1c** im Kristall (ORTEP). a) Aufsicht, b) Seitenansicht.

kylsilylgruppen könnten starke sterische Abstößungen zwischen ihnen für die Abweichung aus der Planarität und die Verlängerung der Si=Si-Bindung in fester Phase ursächlich sein. Vermutlich ist die Potentialhyperfläche nicht nur für Verdrillung und Abwinkelung, sondern auch für Dehnung der Doppelbindung sehr flach. Die Disilylen-Doppelbindung könnte als *weiche* Doppelbindung im Gegensatz zur *harten* Doppelbindung in einem einfachen Olefin bezeichnet werden. Die unterschiedliche Deformation von **1a**–**1c** im Kristall liegt möglicherweise in den kristallographischen Symmetrieelementen begründet^[8]. Die Strukturen, die im Festkörper bestimmt wurden, bleiben vermutlich in Lösung nicht erhalten, wie ungewöhnliche Substituenteneffekte bei den UV/VIS-Spektren von **1a**–**1c** zeigen (siehe später).

Die $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signale der ungesättigten Siliciumatome in **1a**–**1c** ($\delta = 144.5$, 142.1 bzw. 154.5) erscheinen bei bemerkenswert tieferem Feld als die der bekannten Disilylene, die zwischen +49 und +98 liegen^[2a, 5c]. Diese ungewöhnlich tieffeldverschobenen Resonanzen können mit den entsprechenden $^{13}\text{C-NMR}$ -Signalen von Tetrakis(trimethylsilyl)ethylen ($\delta = 195.3$) und ähnlichen Silylethylenen^[11a] verglichen werden, die alle bei viel tieferem Feld erscheinen als die der Stammverbindung Ethylen ($\delta = 122.8$). Der Ursprung dieses Silyleffekts bleibt allerdings unbekannt^[11b].

Während **1a**–**1c** im Festkörper gelb bis leicht orangefarben sind^[12], unterscheiden sie sich deutlich in der Farbe ihrer Lösungen: Die Lösungen in Hexan bei Raumtemperatur sind gelb, orange bzw. tiefrot, und die zugehörigen UV/VIS-Spektren sind ebenfalls sehr unterschiedlich, wie Abbildung 2 zeigt. Da bei den

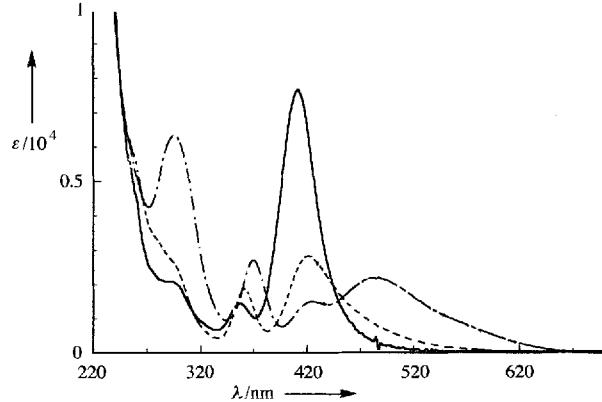


Abb. 2. UV/VIS-Spektren von **1a**–**1c** in Hexan bei Raumtemperatur: **1a** (—), **1b** (---), **1c** (- · -).

bekannten Disilylenen die Banden des π - π^* -Übergangs um 400 nm liegen^[2c], werden die Absorptionsmaxima bei 412, 424 bzw. 425 nm dem π - π^* -Übergang von **1a**, **1b** bzw. **1c** zugeordnet. Die Absorptionskoeffizienten dieser Maxima nehmen in dieser Reihenfolge deutlich ab; im Spektrum von **1c** gibt es neben der relativ wenig intensiven Bande für den π - π^* -Übergang bei 425 nm eine zusätzliche breite Bande um etwa 480 nm. Die Disilylene **1a** und **1b** zeigen in Hexan eine reversible Thermochromie von hellgelb (< 0 °C) bis tiefrot (> 50 °C), wie sie bereits bei Tetramesityldisilylen festgestellt wurde^[13]. Als Grund für die Thermochromie kann in Analogie zu klassischen thermochromen Olefinen wie Bianthrone^[14] ein thermisches Gleichgewicht zwischen abgewinkelte und verdrillte Konformation angenommen werden. Die Farbe von **1c** in Lösung ist dagegen temperaturunabhängig. Die außergewöhnliche Farbänderung die-

ses sterisch anspruchvollsten Disilylens von gelb im Festkörper zu tiefrot in Lösung, läßt vermuten, daß **1c** in Lösung eine verdrillte Form annimmt, um sterische Spannung abzubauen.

Eingegangen am 24. Februar 1994 [Z 6711]

- [1] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science (Washington)* **1981**, *214*, 1343.
- [2] Übersichtsartikel zu stabilen Disilylenen: a) R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201; b) G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organosilicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 17; c) T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902.
- [3] a) M. Karni, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8589; b) C. Liang, L. C. Allen, *ibid.* **1990**, *112*, 1039.
- [4] Mit Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]disilylen wurde bereits ein stabiles Tetraalkyldisilylen isoliert, es wurde jedoch nicht über eine Röntgenstrukturanalyse berichtet [5a]. Tetrakis(trimethylsilyl)disilylen wurde durch UV-Spektroskopie während der Photolyse von Hexakis(trimethylsilyl)cyclotrisilan nachgewiesen, aber nicht isoliert [5b]. 1992 wurden von West et al. (*E*- und (*Z*)-1,2-Bis(2,4,6-trisopropylphenyl)disilylene beschrieben, bei denen die zusätzlich vorhandenen Trimethylsilylgruppen keinen nennenswerten Einfluß auf die Struktur hatten [5c].
- [5] a) S. Masamune, Y. Eriyama, T. Kawase, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 584; b) H. Matsumoto, A. Sakamoto, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1768; c) R. S. Archibald, Y. van den Winkel, A. J. Millevolte, J. M. Desper, R. West, *Organometallics* **1992**, *11*, 3276.
- [6] a) S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1150; b) S. Masamune, H. Tobita, S. Murakami, *ibid.* **1983**, *105*, 6524.
- [7] Analog entstand auch **1a** bei der Photolyse des entsprechenden Cyclosilans, das durch reduktive Kupplung des entsprechenden Dibromsilans mit Naphthalinlithium in THF bei -78°C in 35% Ausbeute hergestellt wurde.
- [8] Für alle Strukturbestimmungen gilt: Die Reflexe wurden auf einem Rigaku-AFC-SPR-Diffraktometer mit rotierender Anode (45 kV, 200 mA) unter Verwendung von graphitmonochromatisierter $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) gesammelt. Da sich die Signale von **1b** bei tiefen Temperaturen verbreiterten, wurde **1b** bei Raumtemperatur, **1a** und **1c** bei tiefen Temperaturen vermesssen. Kristallstrukturdaten für **1a** (150 K): triklin, Raumgruppe $\overline{P}1$, $a = 11.225(10)$, $b = 11.651(7)$, $c = 8.571(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.20(7)$, $\beta = 111.03(8)$, $\gamma = 105.22(6)^{\circ}$, $V = 942.6(17) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.01 \text{ g cm}^{-3}$. Es wurden 5157 Reflexe gemessen, von denen $2655 [F_0 > 3\sigma(F_0)]$ für die Verfeinerung verwendet wurden. $R = 0.105$, $R_w = 0.105$. Kristallstrukturdaten für **1b** (286 K): monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 22.585(4)$, $b = 7.988(1)$, $c = 20.778(4) \text{ \AA}$, $\beta = 108.84(1)^{\circ}$, $V = 3548.0(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.968 \text{ g cm}^{-3}$. Es wurden 5243 Reflexe gemessen, von denen $2866 [F_0 > 3\sigma(F_0)]$ für die Verfeinerung verwendet wurden. $R = 0.060$, $R_w = 0.057$. Kristallstrukturdaten für **1c** (170 K): monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 19.220(3)$, $b = 14.384(1)$, $c = 17.089(2) \text{ \AA}$, $\beta = 110.88(1)^{\circ}$, $V = 4414.5(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$. Es wurden 4973 Reflexe gemessen, von denen $3593 [F_0 > 3\sigma(F_0)]$ für die Verfeinerung verwendet wurden. $R = 0.055$, $R_w = 0.076$. Die Moleküle **1a** und **1c** weisen ein kristallographisches Symmetriezentrum, **1b** dagegen eine zweizählige Symmetriearchse auf. Alle Berechnungen wurden auf einem ACOS-2000-Computer an der Tohoku University mit dem UNICS-III-System und dem RANTAN81-Programm durchgeführt. Während die R -Werte für **1b** und **1c** recht gut waren, war der für **1a** relativ groß. Die endgültige Differenzdichtekarte von **1a** zeigte einige nicht zu vernachlässigende Restelektronendichten nahe der Si=Si-Bindung. Sie können erklärt werden, wenn man ein ähnliches Phänomen annimmt, wie es in (*E*)-1,2-Di(1-adamantyl)dimethylsilylen beobachtet wurde [9]. Schließt man nur drei Si-Atome des Nebenprodukts mit einer Besetzung von 15% ein, wird der R -Wert um 0.04 reduziert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] B. D. Shepherd, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1989**, *8*, 2664.
- [10] Vor kurzem berichteten Okazaki et al. über eine außergewöhnlich lange Si-Si-Doppelbindung [$2.228(2) \text{ \AA}$] in (*E*)-Tb(MesSi=Si(Mes)Tb (Tb = 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl, Mes = 2,4,6-trimethylphenyl): N. Tokitoh, H. Suzuki, T. Okazaki, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10428.
- [11] a) H. Sakurai, H. Tobita, Y. Nakadaira, *Chem. Lett.* **1982**, 1251. b) Der Vergleich zwischen ^{29}Si - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen mag nicht uneingeschränkt zulässig sein, da, wie von einem Gutachter angemerkt wurde, die Hybridisierung der ungesättigten Siliciumatome erheblich von einer sp^2 -Hybridisierung abweicht, vgl. W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.

- [12] Die Festkörper-UV/VIS-Spektren von **1a**–**1c** in KBr-Preßlingen waren wenig unterschiedlich mit einem Absorptionsmaximum jeweils um etwa 420 nm.
- [13] a) M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1984**, *3*, 793; b) B. D. Shepherd, C. F. Campana, R. West, *Hetroat. Chem.* **1990**, *1*, 1.
- [14] a) H. Meyer, *Monatsh. Chem.* **1909**, *30*, 165; b) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 143; c) Y. Tapani, O. Kalisky, I. Agranat, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1949, zit. Lit.

Nichtreaktive Wechselwirkungen zwischen Ethen und Halogenen: Nachweis des π -Donor-Komplexes $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{BrCl}$ durch Mikrowellenspektroskopie**

H. I. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon* und J. C. Thorn

Wir berichten über die erste Charakterisierung eines zwischen Ethen und einem Halogen oder einer Interhalogenverbindung in der Gasphase gebildeten π -Donor-Molekülkomplexes. Bei der Aufnahme des Mikrowellenspektrums von $\text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{BrCl}$ wurde eine schnellmischende Düse verwendet, um die chemisch reaktiven Komponenten bis zu dem Punkt getrennt zu halten, an dem sie gleichzeitig in den evakuierten Fabry-Pérot-Resonator eines Fourier-Transform(FT)-Mikrowellenspektrometers expandierten. Die beim Zusammentreffen der Gase entstehenden Komplexe haben sehr niedrige innere Energien und expandieren stoßfrei, so daß ein Fortschreiten der Reaktion verzögert ist. Die Eigenschaften der eingefrorenen Spezies wurden aus einer Analyse des Rotationspektrums bestimmt.

Die Additionsreaktion von beispielsweise molekularem Brom an ein Alken wurde unter „Dunkelbedingungen“, d. h. unter Vermeidung der Bildung von Radikalen, und in einer polaren Umgebung bereits eingehend untersucht^[1]. Sie verläuft vermutlich über ein Zwischenprodukt, das beim Zusammentreffen des elektrophilen Br_2 mit dem nucleophilen Alken gebildet wird^[2]. Bei Verwendung von BrCl als Elektrophil ist die Addition ungefähr 400 mal schneller^[1, 2]; dies ist in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die polare Interhalogenverbindung ${}^8\text{+BrCl}{}^8-$ ein stärker elektrophiles Halogenierungsmittel ist als Br_2 .

Für die Reaktion eines Halogens mit einem π -Donor wie Ethen können zwei Typen reaktiver Zwischenprodukte in Betracht gezogen werden. Dem Vorschlag von Mulliken^[3] folgend, beziehen wir uns auf einen „lockeren“ Komplex (outer complex) vom Typ **1** und einen „festen“ Komplex (inner complex) vom Typ **2**, in welchem ein deutlicher Ladungstransfer vorliegt. Es wurde vorgeschlagen^[4, 5], daß unter polaren Dunkelbedingungen die Addition eines Halogens an ein Alken vom Komplex des Typs **1** zum Halogenium-Ion des Typs **2** verläuft, welches anschließend nucleophil, z. B. von Cl^- , angegriffen wird. Andere, ähnliche Mechanismen wurden gleichfalls diskutiert^[1]. Obwohl reaktive Zwischenstufen der Typen **1** und **2** häufig postuliert worden sind, sind sie experimentell schwierig zu charakterisieren; dies gilt aufgrund der schnellen nachfolgenden Reaktion insbesondere für das Prototyp-Alken C_2H_4 . Des-

[*] Prof. A. C. Legon, Dr. H. I. Bloemink, K. Hinds, J. C. Thorn
Department of Chemistry, University of Exeter
Stocker Road, GB-Exeter EX4 4QD (Großbritannien)
Telefax: Int. + 392/263-434

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council durch ein Research Grant und ein Stipendium (K. H.) sowie vom Ruth King Trust of the University of Exeter durch ein Stipendium (J. C. T.) gefördert.