

Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Die Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung basierte auf 1511 gemessenen Reflexen ($I > 2.00\sigma(I)$) und 388 variablen Parametern mit $R = 0.075$, $R_w = 0.034$. – Kristallstrukturdaten von 3c: $C_{36}H_{29}O_2PCl_4C_4H_{10}O$, $M_r = 740.53$, Kristallabmessungen $0.65 \times 0.50 \times 0.05 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 36.382(9)$, $b = 10.001(8)$, $c = 21.495(4)$ Å, $\beta = 105.89(2)$ °, $V = 7619(6)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.291 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.88 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 3088$. Die Reflexe ($2\theta < 55.1$ °) wurden bei 296 K mit einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit Graphitmonochromator (Mo κ -Strahlung, $\lambda = 0.71609$ Å) gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS86), und die Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Die Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung basierte auf 2424 gemessenen Reflexen ($I > 3.00\sigma(I)$) und 433 variablen Parametern mit $R = 0.057$, $R_w = 0.034$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100 363“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

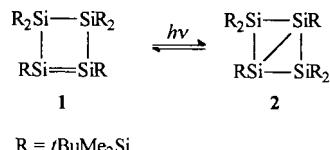
- [8] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *100*, 5130–5134.
 - [9] Dieses wird auch dadurch gestützt, daß für **3c** ähnliche Kopplungskonstanten wie für **3a** und **3b** erhalten wurden, obwohl nach Beurteilung des Bindungsschakters der SP-Struktur für $^1J(C,P)$ (P-Ph) und $^1J(C,P)$ (P-CH) von **3c** größere bzw. kleinere Werte als für die von **3a** oder **3b** zu erwarten waren.
 - [10] Ramirez et al. berichteten über eine Wittig-Olefinition mit anschließender Isomerisierung bei ihren 1,2-Oxaphosphetanen mit apicalem Alkoxyliganden: F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6726–6732.

Hexaaryltetrasilabuta-1,3-dien: eine Verbindung mit konjugierten Si-Si-Doppelbindungen**

Manfred Weidenbruch,* Stefan Willms,
Wolfgang Saak und Gerald Henkel

Professor Hans Georg von Schnerring gewidmet

Seit der Isolierung der ersten Molekülverbindung mit einer Si-Si-Doppelbindung^[11] hat die Chemie der Disilene eine stürmische Entwicklung genommen, die inzwischen in zahlreichen Übersichtsartikeln dokumentiert ist.^[12] Verbindungen mit konjugierten Si-Si-Doppelbindungen waren allerdings bisher unbekannt. Kürzlich beschrieben Kira et al. das in sehr geringer Ausbeute erhaltene Tetrasilacyclobuten **1**, die erste Verbindung mit einer endocyclischen Si-Si-Doppelbindung.^[13] Während **1** thermisch recht beständig ist, lagert es sich bei Anregung durch



R = *t*BuMe₂Si

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dipl.-Chem. S. Willms, Dipl.-Chem. W. Saak
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-26111 Oldenburg
Telefax: Int. + 441/798-3329

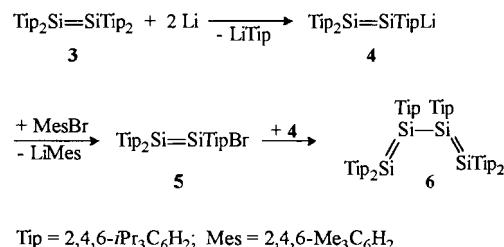
Prof. Dr. G. Henkel
Anorganische Chemie der Universität (GH)
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg

[**] Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 64. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Prof. Marsmann, Universität (GH) Paderborn, danken wir für das ^{29}Si -NMR-Spektrum. - 63. Mitteilung: M. Weidenbruch, L. Kirmaier, E. Kroke, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997, 623, 1277.

Licht in das Bicyclobutan-Derivat **2** um, das im Dunkeln wieder in **1** übergeht. Als mögliches Zwischenprodukt der Reaktionsfolge **1** \rightleftharpoons **2** wurde ein Tetrasilabuta-1,3-dien vermutet, das allerdings nicht nachgewiesen werden konnte.

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung des Tetrasilabuta-1,3-diens **6**, das überraschend einfach und in akzeptabler Ausbeute zugänglich ist. Bei der Synthese des unsymmetrisch substituierten Disilens $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{Si}\text{Tip}_2$ aus $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Si}(\text{Cl})\text{Tip}_2$ und Lithium^[4, 5] hatten wir beobachtet, daß bei der Enthalogenierung der Anteil an dem Disilen ein Maximum durchläuft, um dann kontinuierlich abzunehmen ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{Tip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$). Gleichzeitig wird 1,3,5-Triisopropylbenzol in steigender Menge erhalten, was darauf hindeutet, daß als Konkurrenzreaktion zur Chloreliminierung an der Lithiumoberfläche die Abspaltung von TipLi aus bereits entstandenem Disilen unter gleichzeitiger Bildung der Disilennyllithiumverbindung $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Tip})\text{Li}$ abläuft. Eine ähnliche Reaktionsweise war schon von Masamune et al. bei der Umsetzung von Naphthalin/Lithium mit einem Tetraaryldigermen nachgewiesen worden.^[6]

Um das Reaktionsgeschehen möglichst einfach zu halten, haben wir das symmetrisch substituierte Disilen **3**^[7] nach der Methode von West et al. hergestellt^[8] und zur postulierten Disilanylolithiumverbindung **4** umgesetzt. Die offensichtlich in diesem System vorhandene Tendenz zur Bildung von Aryllithiumverbindungen wurde im zweiten Schritt der Sequenz genutzt und die Hälfte von **4** mit Brommesitylen in das Bromdisilen **5** überführt. Tatsächlich reagierte **5** mit noch vorhandenem **4** glatt zum Hexaaryltetrasilabuta-1,3-dien **6**, das in Form rotbrauner Kristalle isoliert wird.



Den ersten Hinweis auf die Konstitution von **6** liefert das ^{29}Si -NMR-Spektrum, in dem zwei tieffeldverschobene Signale auftreten. Während das Singulett bei $\delta = 52.3$ typisch für die Tip_2Si -Gruppe von Disilenen ist,^[4, 7, 8] liegt das zweite Signal bei $\delta = 89.5$ im charakteristischen Bereich für 1,2-Diaryl-1,2-disilyldisilene.^[9] Zusätzliche Informationen ergeben sich aus dem Elektronenspektrum von **6**, dessen längstwellige Absorption bei 518 nm um ca. 100 nm gegenüber der von Tetraaryl-disilenen bathochrom verschoben und sogar längerwellig ist als die Absorptionsmaxima persilylierter Disilene.^[10] Ähnlich wie die Konjugation in Buta-1,3-dienen eine deutliche Rotverschiebung der Absorptionbande gegenüber der von Ethenen bewirkt,^[11] spricht auch bei **6** die Absenkung der Übergangsenergie für eine Konjugation der beiden Doppelbindungen in Lösung.

Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[1,2] sichert nicht nur die Konstitution von **6**, sondern zeigt auch einige bemerkenswerte Details auf. Die Verbindung liegt angenähert in der *cis*-Form vor, der Diederwinkel zwischen den Ebenen Si1-Si2-Si2a und Si2-Si2a-Si1a beträgt 51°. Kristallographisch haben die Moleküle von **6** C_2 -Symmetrie, wobei die C_2 -Achse durch die Mitte der zentralen Si-Si-Bindung verläuft und den Diederwinkel hal-

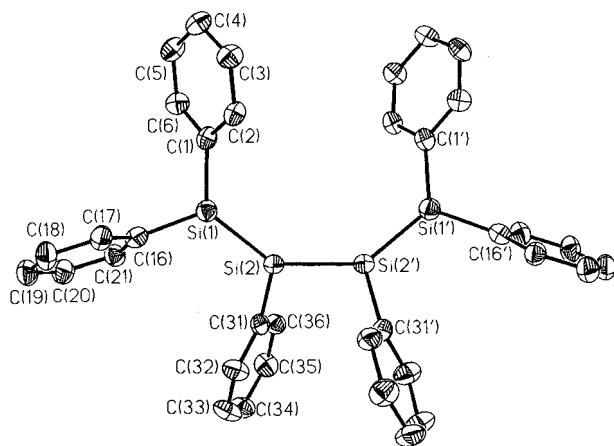


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit, ohne Isopropylgruppen und Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Si1-Si2 217.5(2), Si2-Si2' 232.1(2), Si1-C1 189.4(4), Si1-C16 187.9(4) Si2-C31 190.4(4); Si1-Si2-Si2' 135.0(1), Si2-Si1-C1 128.9(1), Si2-Si1-C16 119.0(1), Si1-Si2-C31 117.0(1).

bietet. Die Verbindung **6** kristallisiert mit einem Molekül Diisopropylether, der lediglich das Gitter stabilisiert und nicht mit den Siliciumatomen wechselwirkt. Wie bei den Buta-1,3-dienen sind die Si-Si-Doppelbindungen gegenüber denen in Tetraaryl-disilenen wie **3**^[7] um ca. 3 pm verlängert. Deutlicher fällt die Verkürzung der formalen Si-Si-Einfachbindung aus, die wegen der sperrigen Substituenten deutlich gestaucht ist und sogar kürzer ist als die Si-Si-Bindungen sterisch anspruchslos substituierter Disilane (235 pm). Diese Werte weisen zusammen mit dem Elektronenspektrum darauf hin, daß sowohl in Lösung als auch im Kristall die beiden Doppelbindungen von **6** konjugiert sind.

Die Verbindung **6** ist zwar außerordentlich luftrömpfindlich, thermisch aber sehr stabil und schmilzt unzersetzt bei 237 °C. Erst oberhalb von 267 °C tritt, erkennbar am Farbwechsel von Rot nach Gelb, eine irreversible Umlagerungs- oder Zersetzungsreaktion auf. Wir werden nun untersuchen, ob **6** die für 1,3-Diene typischen Reaktionen, insbesondere Cycloadditionen vom Diels-Alder-Typ, eingeht.

Experimentelles

Zu einer Lösung von 700 mg (0.81 mmol) **3** in 30 mL Dimethoxyethan wurden 60 mg (8.7 mmol) Lithium gegeben und das zunächst blaugrüne, später rote Gemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung der unlöslichen Anteile wurde die verbleibende Lösung auf –30 °C abgekühlt und mit 80 mg (0.40 mmol) Brommesitylen versetzt. Nach dem Auftauen wurde die Lösung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und aus wenig Toluol umkristallisiert. Erhalten wurden 280 mg (53% Ausbeute) rotbraune Kristalle von **6**: Schmp. 237–238 °C; ¹H-NMR (Bruker AM 300, [D₆]Benzol, 25 °C): δ = 0.16 (d, 3H, J = 6.6 Hz), 0.24 (d, 3H, J = 6.5 Hz), 0.34 (d, 3H, J = 6.5 Hz), 0.45 (d, 3H, J = 6.6 Hz), 0.52 (d, 3H, J = 6.5 Hz), 0.85 (d, 3H, J = 6.5 Hz), 1.02 (d, 3H, J = 7 Hz), 1.08 (d, 3H, J = 6.8 Hz), 1.09 (d, 3H, J = 6.8 Hz), 1.14 (d, 3H, J = 6.8 Hz), 1.15 (d, 3H, J = 6.8 Hz), 1.34 (d, 3H, J = 6.5 Hz), 1.35 (d, 3H, J = 6.5 Hz), 1.37 (d, 3H, J = 6.5 Hz), 1.64 (d, 3H, J = 6.5 Hz), 1.69 (d, 3H, J = 6.5 Hz), 1.78 (d, 3H, J = 6.6 Hz), 1.88 (d, 3H, J = 6.5 Hz), 2.55 (sept., 1H, J = 6.5 Hz), 2.64 (sept., 1H, J = 6.5 Hz), 2.65 (sept., 1H, J = 6.5 Hz), 3.44 (sept., 2H, J = 6.5 Hz), 3.56 (sept., 1H, J = 6.8 Hz), 3.86 (sept., 1H, J = 6.5 Hz), 4.42 (sept., 1H, J = 6.6 Hz), 4.99 (sept., 1H, J = 6.6 Hz), 6.68 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 6.84 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 6.86 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 6.94 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 6.98 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 7.20 (d, 1H, J = 1.5 Hz); ¹³C-NMR ([D₆]Benzol, 25 °C): δ = 23.81 (C_p), 23.90 (C_p), 24.09 (C_p), 24.22 (C_p), 24.48 (C_p), 24.66 (C_p), 24.79 (C_p), 25.12 (C_p), 25.31 (C_p), 25.50 (C_p), 31.12 (C_p), 34.21 (C_p), 34.47 (C_p), 34.85 (C_p), 37.46 (C_p), 37.79 (C_p), 38.08 (C_p), 38.31 (C_p), 39.41 (C_p), 121.74, 121.97, 122.50, 122.80, 123.69, 125.66, 129.29, 132.79, 135.64, 136.39, 150.44, 153.36, 153.84, 154.21, 154.44, 156.30; ²⁹Si-NMR (Bruker AMX 300, [D₆]Benzol, 25 °C): δ = 52.3 (s), 89.5 (s); MS (CI, NH₃): m/z (%): 1349 (4, MNH₄⁺), 1332 (9, MH⁺); UV/Vis (THF): λ_{max} (lg ϵ) = 392 (4.48), 518 (4.41) nm.

Eingegangen am 12. Juni 1997 [Z10540]

Stichwörter: Disilene · Silicium · Tetrasilabutadiene

- [1] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.
- [2] Übersichten: R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201; G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1015; T. Tsumura, S. A. Batcher, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 275; M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 275; R. Okazaki, R. West in *Multiply Bonded Main Group Metals and Metalloids* (Hrsg.: R. West, F. G. A. Stone), Academic Press, San Diego, **1996**, S. 232.
- [3] M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10303.
- [4] M. Weidenbruch, A. Pellmann, Y. Pan, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 67.
- [5] M. Weidenbruch, A. Pellmann, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 935.
- [6] S. Park, S. A. Batcher, S. Masamune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 39.
- [7] H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1987**, 1341.
- [8] A. J. Millevolte, D. R. Powell, S. G. Johnson, R. West, *Organometallics* **1992**, *11*, 1091.
- [9] R. S. Archibald, Y. van den Winkel, A. J. Millevolte, J. M. Desper, R. West, *Organometallics* **1992**, *11*, 3276.
- [10] M. Kira, T. Murayama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1489.
- [11] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**, S. 294.
- [12] **6**: Einkristall aus Diisopropylether; Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Mo_K-Strahlung (λ = 71.073 pm), Graphitmonochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler, T = 150 K, empirische Absorptionskorrektur, SHELXTL-PLUS-Programm, Direkte Methode, Kleinst-Quadrat-Verfeinerung, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter; **6**: (C₁₂H₁₂)₂O; C₉H₁₂OSi₄, M_r = 1434.54, monoklin, Raumgruppe C2/c, a = 2275.9(6), b = 2105.7(5), c = 2003.1(6) pm, β = 106.32(2) $^\circ$, V = 9212.8 \times 10⁶ pm³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.034 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_K)$ = 0.11 mm⁻¹, Transmissionsbereich 0.986–0.958, Kristalldimensionen ca. 0.52 \times 0.22 \times 0.19 mm, ω -Scan, $2\theta_{\text{max.}}$ = 48 $^\circ$, 7217 unabhängige Reflexe, R = 0.0629 und R_w = 0.0547 für 4418 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 480 Variable, alle Schweratome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59437 angefordert werden.

Synergismus zwischen Gastkomponente und Wirtgerüst im Zeolith CsNaY nach Imprägnierung mit Caesiumhydroxid**

Michael Hunger,* Udo Schenk, Beate Burger und Jens Weitkamp

Während saure Zeolithe in den letzten Jahrzehnten eine breite Anwendung als Katalysatoren in der technischen Chemie gefunden haben, ist das Einsatzpotential basischer Zeolithe bisher nur wenig betrachtet worden. In der chemischen Industrie gibt es jedoch eine Reihe von Reaktionen, z. B. die Dehydrierung von Alkoholen, die Isomerisierung von Olefinen, die Seitenkettenalkylierung von Toluol und die Synthese von 4-Methylthiazol, für die eine Anwendung dieser Materialien als basische Festkörperkatalysatoren interessant wäre.^[1] Die chemischen Eigenschaften

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Hunger, Dipl.-Phys. U. Schenk, Dr. B. Burger, Prof. Dr.-Ing. J. Weitkamp
Institut für Technische Chemie I der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. +711/685-4065
E-mail: michael.hunger@po.uni-stuttgart.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Max-Buchner-Forschungsstiftung gefördert.