

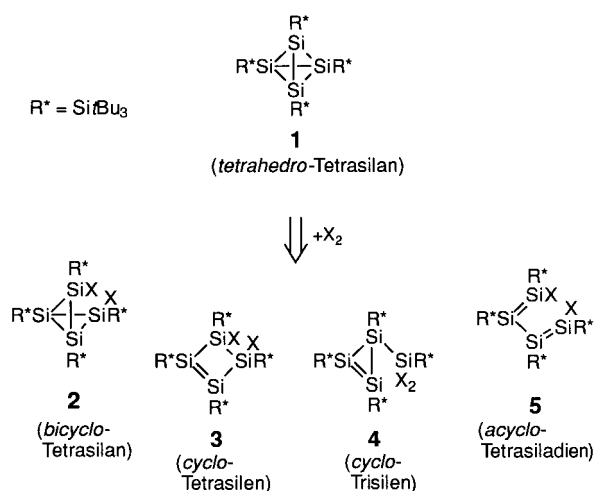
- 19, 277–290; V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2371–2372; J. L. Atwood, K. T. Holman, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **1996**, 1401–1407; P. D. Beer, M. G. B. Drew, P. B. Leeson, M. I. Ogden, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 246, 133–141; C. L. Raston, J. L. Atwood, P. J. Nichols, I. B. N. Sudria, *Chem. Commun.* **1996**, 2615–2616; R. Abidi, M. V. Baker, J. M. Harrowfield, D. S.-C. Ho, W. R. Richmond, B. W. Skelton, A. H. White, A. Varnek, G. Wipff, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 246, 275–286; A. Ikeda, Y. Suzuki, M. Yoshimura, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1998**, 54, 2497–2508.
- [3] A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3102–3110.
- [4] D. V. Khasnis, J. M. Burton, J. D. McNeil, H. Zhang, M. Lattman, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1993**, 75, 253–256; C. Dieleman, C. Loeber, D. Matt, A. De Cian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3097–3100; D. M. Roundhill, *Progr. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 533–592; I. Neda, H.-J. Plinta, R. Sonnenburg, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 267–273; B. R. Cameron, S. J. Loeb, *Chem. Commun.* **1996**, 2003–2004; C. Loeber, D. Matt, P. Briard, D. Grandjean, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 513–524; C. Wieser, D. Matt, J. Fischer, A. Harriman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2391–2402; M. Giusti, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1997**, 16, 5610–5612; A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Commun.* **1997**, 183–184; C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 165, 93–161.
- [5] Es wurde bereits ein Homooxalix[4]aren-Europiumkomplex beschrieben, in dessen Hohlraum sich ein koordinativ gebundenes Acetonmolekül befindet: Z. Asfari, J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, J. Vicens, A. H. White, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 887–889; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 854–856.
- [6] H. K. A. C. Coolen, P. W. N. M. van Leeuwen, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 906–909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 905–907; M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 870–873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 865–867; K. Goto, R. Okazaki, *Liebigs Ann.* **1997**, 2393–2407.
- [7] M. Larsen, M. Jørgensen, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6651–6655.
- [8] V. I. Kalchenko, L. I. Atamas, V. V. Pirozhenko, L. N. Markovsky, *Zh. Obshch. Khim.* **1992**, 62, 2623–2625; S. Ozegowski, B. Costisella, J. Gloede, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1996**, 119, 209–223; C. Loeber, C. Wieser, D. Matt, A. De Cian, J. Fischer, L. Toupet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 166–177.
- [9] M. Camalli, F. Caruso, S. Chaloupka, P. N. Kapoor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1603–1611.
- [10] K. Thomas, J. T. Dumlér, B. W. Renoe, C. J. Nyman, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1795–1799.
- [11] G. Bracher, D. M. Grove, L. M. Venanzi, F. Bachechi, P. Mura, L. Zambonelli, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 2519–2530.
- [12] R. Vac, J. H. Nelson, E. B. Milosavljević, L. Solujić, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3831–3836.

## Diiodtetrasupersilylcyclotetrasilene ( $(t\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Si}_4\text{I}_2$ – eine Verbindung mit ungesättigtem $\text{Si}_4$ -Ring\*\*

Nils Wiberg,\* Harald Auer, Heinrich Nöth, Jörg Knizek und Kurt Polborn

Vor einigen Jahren konnten wir mit dem orangefarbenen Tetrasupersilyl-tetrahedro-tetrasilan  $\text{R}^*_4\text{Si}_4$  **1** erstmals eine molekulare Siliciumverbindung mit einem  $\text{Si}_4$ -Tetraedergerüst synthetisieren ( $\text{R}^* = \text{Tri-tert-butylsilyl}$ ,  $\text{Si}t\text{Bu}_3$ , Supersilyl).<sup>[1]</sup> Wie wir damals anmerkten, zeichnet sich **1** durch hohe Thermo-, Photo-, Wasser- sowie Luftstabilität aus und läßt sich mit Natrium selbst in Anwesenheit von [18]Krone-6 in Benzol unter Normalbedingungen nicht reduzieren. Gegenüber Oxidationsmitteln erwies sich **1** in Lösung weniger unempfindlich; doch ließ sich das Tetrahedran zunächst nur zu komplexen Produktgemischen oxidieren. Nun stellen wir fest, daß sich **1** bei Einwirkung von Iod in äquimolaren Mengen bei Raumtemperatur einheitlich in eine Verbindung der Summenformel  $\text{R}^*_4\text{Si}_4\text{I}_2$  umwandelt, über deren Struktur, Reaktivität und Synthese wir hier berichten.

Für  $\text{R}^*_4\text{Si}_4\text{I}_2$  sind – falls Wanderungen der Supersilylgruppen bei der Iodierung von  $\text{R}^*_4\text{Si}_4$  ausgeschlossen werden – die vier isomeren Strukturen **2–5** ( $\text{X} = \text{I}$ ) möglich (Schema 1). Ein bicyclo-Tetrasilan vom Typ **2** konnte erstmals durch Masamune et al. in Form des blaßgelben  $t\text{Bu}_2(2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{-Si}_4$  nachgewiesen werden ( $t\text{Bu}$ -Gruppen befinden sich an den zentralen Si-Atomen des „ $\text{Si}_4$ -Schmetterlings“).<sup>[2]</sup> Eine weitere Verbindung des Typs **2** konnten wir mit farblosem



Schema 1. Isomere mit der Summenformel  $\text{R}^*_4\text{Si}_4\text{X}_2$ .

[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. H. Auer, Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. J. Knizek, Dr. K. Polborn  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-80333 München  
Fax: (+49) 89-5902-578

[\*\*] Verbindungen des Siliciums, 124. Mitteilung. Ungesättigte Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen, 53. Mitteilung. Sterisch überladene Siliciumverbindungen, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 123. bzw. 52. Mitteilung: N. Wiberg, S. Wagner, S.-K. Vasisht, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, im Druck; 16. Mitteilung: N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, J. Knizek, I. Krossing, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 333.

$R_4^*H_2Si_4$  ( $X = H$  in **2**) synthetisieren.<sup>[3]</sup> Das von Kira et al. in geringer Ausbeute erhaltene, tieforangefarbene, luftlabile  $(tBuMe_2Si)_6Si_4$  ist eine Verbindung vom *cyclo*-Tetrasilentyp **3**.<sup>[4]</sup> Es soll sich bei Bestrahlung in ein rotbraunes *bicyclo*-Tetrasilan-Isomer **2** umlagern, das im Dunkeln langsam wieder zu **3** reagiert. Ein Tetrasiladien vom Typ **5** schließlich ist die kürzlich von Weidenbruch et al. synthetisierte rotbraune Verbindung  $(2,4,6-iPr_3C_6H_2)_6Si_4$ .<sup>[5]</sup> Ein *cyclo*-Trisilen **4** konnte bisher nicht, sondern nur eine homologe Germaniumverbindung  $R_4^*Ge_3$  (Ge statt Si und  $R^*$  statt  $SiX_2R^*$  in **4**) erhalten werden.<sup>[6]</sup>

Die Verbindung  $R_4^*Si_4I_2$  kristallisiert aus Benzol bei Raumtemperatur in orangefarbenen, licht- sowie hydrolyseempfindlichen, luftstabilen Plättchen, die bei 128–130 °C unter Zersetzung schmelzen. Die Struktur dieser Verbindung, die durch Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls (monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ), der pro  $R_4^*Si_4I_2$ -Molekül zusätzlich ein Molekül Benzol enthielt, erhalten wurde, ist in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[7]</sup> Demnach weist  $R_4^*Si_4I_2$  die Struktur **3** ( $X = I$ ) auf und kann daher als 1,2-Diod-1,2,3,4-tetrasupersilylcyclotetrasil-3-en bezeichnet werden. Zentrales, bisher noch unbekanntes Strukturelement ist ein gefalteter, ungesättigter  $Si_4$ -Ring mit Iodsubstituenten (Winkel zwischen den Ebenen  $Si1-Si2-Si3/Si3-Si4-Si1$  27.8° und  $Si2-Si3-Si4/Si4-Si1-Si2$  28.1°). Der  $Si=Si$ -Abstand beträgt 2.257(2) Å und ähnelt damit sehr dem  $Si=Si$ -

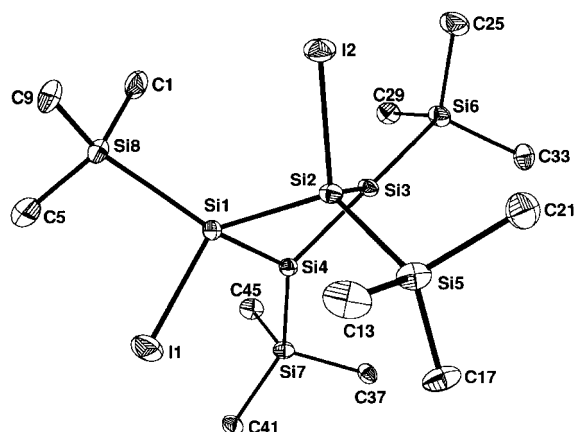
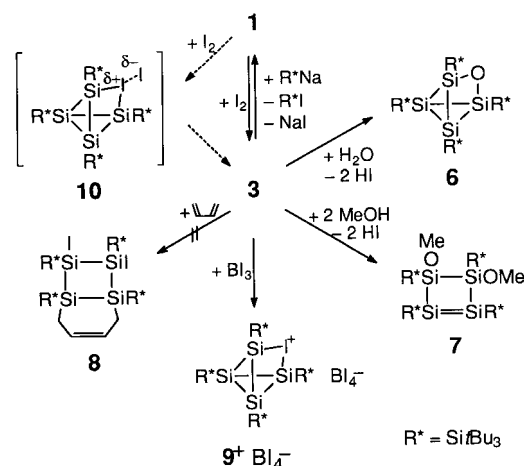


Abb. 1. Ansicht der Struktur von  $3 \cdot C_6H_6$  im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Darstellung, thermische Schwingungsellipsoide 25 %, die Methylgruppen wurden übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $Si1-Si2$  2.406(2),  $Si2-Si3$  2.379(2),  $Si3-Si4$  2.257(2),  $Si1-Si4$  2.377(2),  $Si1-Si8$  2.527(2),  $Si2-Si5$  2.544(2),  $Si3-Si6$  2.505(2),  $Si4-Si7$  2.504(2),  $Si1-I1$  2.544(2),  $Si2-I2$  2.554(1),  $Si-C$  (Mittelwert) 1.95;  $Si2-Si1-Si4$  84.77(8),  $Si2-Si1-Si8$  126.41(8),  $Si4-Si1-Si8$  124.82(9),  $Si1-Si2-Si3$  84.96(7),  $Si1-Si2-Si5$  125.17(8),  $Si3-Si2-Si5$  122.61(9),  $Si2-Si3-Si4$  88.10(8),  $Si2-Si3-Si6$  135.06(8),  $Si4-Si3-Si6$  136.04(8),  $Si1-Si4-Si3$  88.40(7),  $Si1-Si4-Si7$  135.02(9),  $Si3-Si4-Si7$  136.14(9),  $Si2-Si1-I1$  108.63(7),  $Si4-Si1-I1$  111.55(7),  $Si8-Si1-I1$  100.26(7),  $Si1-Si2-I2$  110.27(7),  $Si3-Si2-I2$  111.64(6),  $Si5-Si2-I2$  101.88(6),  $C-Si-C$  (Mittelwert) 110.8;  $Si1-Si4-Si3-Si6$  142.3,  $Si6-Si3-Si4-Si7$  44.9,  $Si7-Si4-Si3-Si2$  144.7,  $Si2-Si3-Si4-Si1$  28.1,  $Si4-Si1-Si2-Si3$  26.4,  $Si3-Si2-Si1-Si8$  103.8,  $Si8-Si1-Si2-I2$  7.5,  $I2-Si2-Si1-I1$  111.4,  $I1-Si1-Si2-Si5$  10.6,  $Si5-Si2-Si1-Si4$  100.4,  $Si4-Si1-Si2-Si3$  26.4. – Struktur von  $7 \cdot C_6D_6$  im Kristall (nicht gezeigt; OMe statt I in Abb. 1). Lediglich die Si- und O-Lagen können mit hinreichender Genauigkeit angegeben werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $Si1-Si2$  2.427,  $Si1-Si4/Si2-Si3$  2.387,  $Si3-Si4$  2.258,  $Si1-Si8/Si2-Si5$  2.465,  $Si3-Si6/Si4-Si7$  2.473,  $Si1-O1/Si2-O2$  1.632;  $Si2-Si1-Si4/Si1-Si2-Si3$  85.9,  $Si2-Si3-Si4/Si1-Si4-Si3$  85.93; Winkelsumme  $Si3/Si4$  358.9.

Abstandim äußerst sperrig substituierten Disilen  $(iPr_3Si)_4Si_2$  (2.251(1) Å).<sup>[8]</sup> Die  $Si-Si$ -Einfachbindungen sind mit 2.38–2.54 Å länger als erwartet (2.34 Å).<sup>[9]</sup> Die Ringatome  $Si3$  und  $Si4$  sind näherungsweise planar von einem doppelt- und zwei einfach gebundenen Si-Atomen umgeben (Winkelsumme an  $Si3$  359.2 und an  $Si4$  359.6°; die Ebenen  $Si2-Si3-Si6$  und  $Si1-Si4-Si7$  bilden mit der Verbindungslinie  $Si3-Si4$  einen „Knickwinkel“ von 2.9 bzw. 2.2°; zum Vergleich:  $(tBuMe_2Si)_6Si_4$ :<sup>[4]</sup> 13.3 und 13.2°). Der Winkel zwischen den mittleren Ebenen  $Si3-Si2-Si6-Si4$  und  $Si4-Si1-Si7-Si3$  ( $Si=Si$ -Verdrillungs- bzw.  $Si-Si=Si-Si$ -Diederwinkel) beträgt 30.8° (tatsächlich liegen  $Si3$  und  $Si4$  um 0.87 bzw. 0.12 Å oberhalb der Ebenen  $Si2-Si6-Si4$  bzw.  $Si1-Si7-Si3$ ). Die Ringatome  $Si1$  und  $Si2$  sind jeweils verzerrt-tetraedrisch von einem I- und drei Si-Atomen umgeben, wobei die Substituenten an  $Si1$  und  $Si2$  zueinander eine gestaffelte Anordnung mit *gauche*-konfigurierten I-Atomen einnehmen (nach Einebnung des  $Si_4$ -Rings wären die I-Atome *trans*-konfiguriert).

Im Cyclotetrasilan **3**, das aus **1** und  $I_2$  zugänglich ist und durch Einwirkung von Supersilylnatrium wieder zu **1** umgesetzt werden kann, sind sowohl die ungesättigten als auch die mit Iod verknüpften Si-Atome des  $Si_4$ -Rings reaktive Zentren (Schema 2). Jedoch kommt der bei anderen Disilenen zu



Schema 2. Reaktivität und Synthese von  $R_4^*Si_4X_2$ .

beobachtende ungesättigte Charakter der  $Si-Si$ -Doppelbindung<sup>[10]</sup> wegen der Bindungsabschirmung mit sehr sperrigen Substituenten nur wenig zum Tragen. Dies zeigt sich etwa daran, daß die Verbindung bis über 100 °C thermisch stabil ist. Auch verhält sich die Doppelbindung gegenüber anwesendem Iod vergleichsweise reaktionsträge, wie schon die Synthese von **3** ( $X = I$ ) aus **1** und  $I_2$  lehrt (tatsächlich reagiert  $I_2$  mit **3** – wenn auch langsamer als mit **1** – unter Bildung von  $R^*I$  und  $R_3^*Si_4I_5$ ).<sup>[11]</sup> Weiterhin greifen Wasser und Methanol entgegen der Erwartung nicht die Disilengruppe an, sondern substituieren siliciumgebundenes Iodid unter Bildung der hellgelben Verbindung **6** mit der *bicyclo*-Tetrasilanstruktur **2** ( $X/X = O$ ; siehe Abb. 2) bzw. der orangefarbenen Verbindung **7** mit der *cyclo*-Tetrasilanstruktur **3** ( $X/X = OMe/OMe$ ; siehe Abb. 1; Schema 2). Schließlich verhält sich **3** ( $X = I$ ) unter Normalbedingungen inert sowohl gegenüber Butadien (das Diels-Alder-Addukt **8** bildet sich nicht) als auch gegenüber

Sauerstoff. Allerdings wäre die bei der zu **6** führenden Hydrolyse von **3** notwendige Umlagerung des *cyclo*-Tetrasil- in das *bicyclo*-Tetrasilengerüst ohne Beteiligung der Si-Si-Doppelbindung unmöglich. Reaktionsträge ist diese somit nur bei intermolekularen, nicht aber bei intramolekularen Reaktionen (siehe auch Bildung von **9<sup>+</sup>** aus **3**).

Der bereits bei Raumtemperatur vergleichsweise leichte Übergang von **3** in **6** und **7** überrascht, denn Substitutionen an Si-Zentren verlaufen normalerweise assoziativ-aktiviert ( $S_N2$ -Mechanismus) und werden demzufolge durch sperrige, nicht-reagierende Gruppen an Substitutionszentren wie in **3** ( $X=I$ ) drastisch verzögert.<sup>[9]</sup> Da sperrige, nichtreagierende Gruppen umgekehrt dissoziativ-aktivierte Substitutionen ( $S_N1$ -Mechanismus) beschleunigen, läßt sich der rasche Ablauf der Umwandlungen von **3** in **6** und **7** unter anderem durch die Bildung des Zwischenprodukts **9<sup>+</sup>** erklären.<sup>[12]</sup> Für diesen Mechanismus spricht, daß **3** ( $X=I$ ) mit  $BI_3$  in äquimolaren Mengen in Dichlormethan bei Raumtemperatur zu einer farblosen Verbindung reagiert, die dem  $^{11}B$ -NMR-Spektrum zufolge nur  $BI_4$  als Bor-haltige Gruppe enthält und deren  $^1H$ -,  $^{13}C$ - sowie  $^{29}Si$ -NMR-Spektren mit der in Schema 2 wiedergegebenen Konstitution des Kations **9<sup>+</sup>** in Einklang sind (siehe *Experimentelles*). Auch bilden sich bei  $H_2O$ - und  $MeOH$ -Zugabe zu einer Lösung dieser Verbindung die Produkte **6** bzw. **7**. Die aus Dichlormethan bei  $-25^\circ C$  auskristallisierenden sehr kleinen, farblosen Nadeln eigneten sich nicht für eine Kristallstrukturanalyse.

Dagegen konnte der Aufbau der mit **9<sup>+</sup>** isovalenzelektro-nischen, über Massen- und NMR-Spektren als  $R_4^*Si_4O$  identifizierten Verbindung **6**, von der Kristalle der Zusammensetzung  $R_4^*Si_4O \cdot 0.75 C_6D_6$  erhalten wurden, röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden. Allerdings ergab sich eine Fehlordnung der Lage des O-Atoms, welches in **6** eine der sechs Kanten im  $R_4^*Si_4$ -Tetraeder überspannt, über die sechs möglichen Positionen. Die kristallographische Charakterisierung ist deshalb nur als Konstitutionsbeweis zu werten. Die Si-Si-Abstände liegen zwischen 2.376(2) und 2.434(2) Å und die Si-O-Abstände zwischen 1.67(3) und 1.73(3) Å. Die Si-Atome mit dem größten Abstand (Si1-Si4) sind erwartungsgemäß die, über deren Bindung sich das O-Atom mit der höchsten Besetzungszahl (0.404) befindet; in Abbildung 2 ist diese Struktur von **6** gezeigt (die Summe aller Besetzungszahlen ist 1).<sup>[13]</sup>

Die Herstellung von **3** durch Einwirkung von  $I_2$  auf **1** in Heptan bei  $0^\circ C$  und unter Lichtausschluß führt zunächst zu einem in Heptan unlöslichen schwarzen Feststoff, der sich erst in Benzol bei Raumtemperatur langsam in rotes **3** ( $X=I$ ) umwandelt. Das schwarze Zwischenprodukt könnte die Verbindung **10** sein, die sich über die Dissoziationsprodukte **9<sup>+</sup>** und  $I^-$  in die iodhaltige Verbindung **3** umlagert (Schema 2). Auf diese Weise würde auch verständlich, daß sich die beiden Iodatome auf entgegengesetzten Seiten des  $Si_4$ -Rings in **3** befinden.

### Experimentelles

**3** ( $X=I$ ): Zu einer Lösung von 0.45 g (0.49 mmol) **1**<sup>[1]</sup> in 50 mL *n*-Heptan wird bei  $0^\circ C$  und unter Lichtausschluß langsam eine Lösung von 0.13 g (0.51 mmol) Iod in 50 mL *n*-Heptan getropft, wobei sich eine schwarze Suspension bildet. Nach Entfernen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen

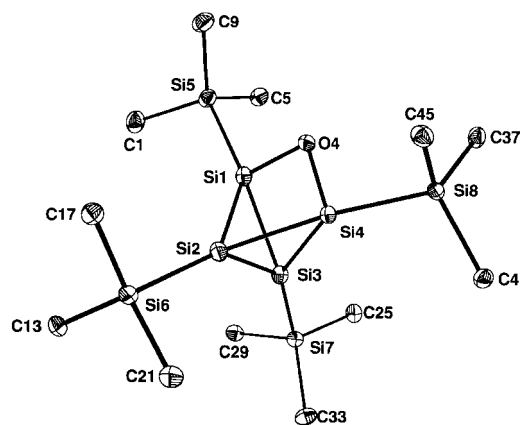


Abb. 2. Ansicht der Struktur von **6** · 0.75  $C_6D_6$  im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Darstellung, thermische Schwingungsellipsoide 25 %, die Methylgruppen wurden übersichtlichkeithalber nicht gezeichnet). Das O-Atom ist über die sechs Kanten des durch Si1-Si2-Si3-Si4 gebildeten Tetraeders fehlgeordnet, hat aber zwischen Si1 und Si4 den höchsten Lagebesetzungsfaktor (0.4039; nur die Einheit mit dieser O-Atomlage ist gezeigt). Die bestimmten Bindungslängen [Å] und -winkel [°] geben somit die wahren Verhältnisse nur angenähert wieder: Si1-Si2 2.386(2), Si1-Si3 2.391(2), Si1-Si4 2.434(2), Si2-Si3 2.398(2), Si2-Si4 2.376(2), Si3-Si4 2.395(1); Si1-Si5 2.376(2), Si2-Si6 2.378(2), Si3-Si7 2.377(1), Si4-Si8 2.370(1); Si-O-Abstände in den Si-O-Si-Brücken: Si1OSi2 1.73(3)/1.68(2), Si1OSi3 1.68(2)/1.69(2), Si1OSi4 1.676(6)/1.726(8), Si2OSi3 1.72(2)/1.74(2), Si2OSi4 1.70(3)/1.67(3), Si3OSi4 1.66(1)/1.70(1); Si-Si-Si-Winkel im Tetraeder Si1-Si2-Si3-Si4 an Si1 60.25(4)/59.04(4)/59.51(4), an Si2 61.49(4)/60.23(4)/59.97(4), an Si3 61.15(4)/59.78(5)/59.43(4), an Si4 60.33(4)/59.46(5)/59.34(4); Si1-O-Si2 89(1), Si1-O-Si3 90(1), Si1-O-Si4 91.4(3), Si2-O-Si3 87.6(8), Si2-O-Si4 90(2), Si3-O-Si4 91.0(7). – Struktur von  $2R_4^*Si_4O \cdot R_4^*Si_4O_2 \cdot 4.5 C_6D_6$  im Mischkristall (nicht gezeigt). Die O-Atome der Moleküle sind wie bei **6** · 0.75  $C_6D_6$  über die sechs Kanten des zentralen  $Si_4$ -Tetraeders fehlgeordnet. Die Si-Si-Abstände liegen im Bereich 2.391(3) bis 2.463(3), die Si-O-Abstände im Bereich 1.61(3) bis 1.70(3). Den längsten Si-Si-Abstand weisen die Si-Atome auf, über denen sich das O-Atom befindet, das den höchsten sich zu 1.31 addierenden Lagebesetzungsfaktoren des O-Atoms (0.444) aufweist.

Anteile und Zugabe von 50 mL Benzol zum verbleibenden schwarzen Rückstand löst sich dieser in einer Stunde unter Bildung einer roten Lösung, die NMR-Spektren zufolge ausschließlich das Produkt **3** ( $X=I$ ) enthält. Das Benzol wurde im Ölpumpenvakuum verdampft. Umkristallisieren des roten Rückstands aus 10 mL Benzol bei Raumtemperatur lieferte 0.35 g (0.30 mmol; 61 %) **3** ·  $C_6H_6$  in Form roter Plättchen, die bei  $128-130^\circ C$  unter Zersetzung schmelzen;  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS intern):  $\delta = 1.39/1.61$  (s/s; 6 *t*Bu/6 *t*Bu);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS intern):  $\delta = 26.4/28.0$  (6 *CMe*<sub>3</sub>/6 *CMe*<sub>3</sub>), 33.7/33.9 (6 *CMe*<sub>3</sub>/6 *CMe*<sub>3</sub>);  $^{29}Si$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS extern):  $\delta = 38.2/49.2$  (2 *Sir*Bu<sub>3</sub>/2 *Sir*Bu<sub>3</sub>), –56.5 (2 *Si*), 164.4 (2 > *Si*=).

Herstellung von **6** aus **3**: Man läßt ein mit 0.08 g (0.07 mmol) **3** ( $X=I$ ) und 0.5 mL  $C_6D_6$  gefülltes, nicht luftdicht verschlossenes NMR-Rohr eine Woche lang stehen. Hierbei wird die rote Lösung langsam hellgelb, und es bilden sich hellgelbe Kristalle der Zusammensetzung **6** · 0.75  $C_6D_6$  (die verbleibende Lösung enthält NMR-Spektren zufolge nur **6**);  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS intern):  $\delta = 1.33/1.42$  (s/s; 6 *t*Bu/6 *t*Bu);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS intern):  $\delta = 24.6$  (12 *CMe*<sub>3</sub>), 31.8/32.4 (6 *CMe*<sub>3</sub>/6 *CMe*<sub>3</sub>);  $^{29}Si$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS extern):  $\delta = 27.8/39.0$  (2 *Sir*Bu<sub>3</sub>/2 *Sir*Bu<sub>3</sub>), –106.4 (SiSi), –7.2 (SiOSi); MS: *m/z* (%): 924.8 (100) [ $M^+$ ], 908.8 (0.7) [ $M^+ - O$ ] (jeweils korrektes Isotopenmuster; weiterhin wurde bei einem aus **1** mit wasserhaltigem  $I_2$  (Überschuß) erhaltenen Produkt der Zusammensetzung  $2R_4^*SiO \cdot R_4^*SiO_2 \cdot 4.5 C_6D_6$  ein kleines Signal bei 940.8 [ $M^+ + O$ ] beobachtet).

**7**: Man setzt 0.11 g (0.09 mmol) **3** ( $X=I$ ) in 20 mL Benzol bei Raumtemperatur eine Stunde mit 2 mL entgastem Methanol um. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Bestandteile und Lösen des Produktgemischs in 0.6 mL  $C_6D_6$  (auf  $60^\circ C$  erwärmt) fallen beim Abkühlen und Einengen 0.03 g (0.03 mmol; 33 %) orangefarbene Plättchen der Zusammensetzung **7** ·  $C_6D_6$  aus, die bei  $160-161^\circ C$  unter Zersetzung schmelzen;  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , TMS intern):  $\delta = 1.38/1.44$  (s/s; 6 *t*Bu/

6*t*Bu), 3.55 (s, 2 OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ = 25.4/25.6 (6 CMe<sub>3</sub>/6 CMe<sub>3</sub>), 33.1/33.3 (6 CMe<sub>3</sub>/6 CMe<sub>3</sub>), 54.9 (2 OCH<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, INEPT, TMS extern): δ = 29.9/44.0 (2 Si*t*Bu<sub>3</sub>/2 Si*t*Bu<sub>3</sub>);

9<sup>+</sup>BI<sub>4</sub><sup>-</sup>: 0.031 g (0.027 mmol) **3** (X=I) und 0.011 g (0.028 mmol) BI<sub>3</sub> werden in 0.6 mL CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Dabei entsteht ausschließlich eine neue Verbindung, bei welcher es sich NMR-Spektren und anderer Ergebnisse zufolge um 9<sup>+</sup>BI<sub>4</sub><sup>-</sup> handelt. Sie kristallisierte in der Kälte bisher nur unter Bildung winziger, für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeigneter, farbloser Nadeln; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS intern): δ = 1.34/1.36 (breit/s; 6*t*Bu/6*t*Bu); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS intern): δ = 25.5 (12 CMe<sub>3</sub>), 32.4/32.7 (6 CMe<sub>3</sub>/6 CMe<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS extern): δ = 50.8/51.6 (2 Si*t*Bu<sub>3</sub>/2 Si*t*Bu<sub>3</sub>), -129.7 (2 zentrale Si-Atome des Si<sub>4</sub>-Schmetterlings; typische Signalfeldlage für Si<sub>3</sub>-Ringe), -29.9 (2 äußere Si-Atome des Si<sub>4</sub>-Schmetterlings; wegen benachbarter positiver Ladung des I-Atoms hinsichtlich typischer Lage für Si-Atome in Si<sub>3</sub>-Ringen tieffeldverschoben; Si-Verschiebungen für Si-Kationen oder Si-Atome von Si=Si-Gruppen werden bei δ-Werten oberhalb +100<sup>[10, 14]</sup> erwartet); <sup>11</sup>B-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub> intern): δ = -127 (BI<sub>4</sub><sup>-</sup>; entspricht Literaturwert für BI<sub>4</sub><sup>-</sup><sup>[15]</sup>).

Eingegangen am 15. Juni 1998 [Z11991]

**Schlagwörter:** Cyclotetrasilene • Iod • Kationen • Silicium

- [1] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923.
- [2] S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5552; R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 173.
- [3] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 217.
- [4] M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10303; T. Iwamoto, M. Kira, *Chem. Lett.* **1997**, 277.
- [5] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2503.
- [6] A. Sekiguchi, H. Yamazaki, C. Kabuto, H. Sakurai, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8025.
- [7] Kristallstrukturanalyse von R<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>I<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: Siemens-P4-Diffraktometer, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, CCD-Flächendetektor, Kristallabmessungen 0.45 × 0.35 × 0.12 mm<sup>3</sup>, der Kristall wurde in Perfluoretheröl montiert, *T* = 183(3) K, C<sub>34</sub>H<sub>14</sub>I<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>, *M<sub>r</sub>* = 1241.97, orangefarbenes Plättchen, monoklin, *a* = 17.9758(1), *b* = 13.9928(1), *c* = 26.7119(1) Å, β = 96.709(1)°, *V* = 6672.88(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*, ρ<sub>ber.</sub> = 1.1236 Mg m<sup>-3</sup>, μ = 1.117 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 2624. Datensammlung: 2θ von 2.28 bis 58.08°, -24 ≤ *h* ≤ 20, -17 ≤ *k* ≤ 17, -33 ≤ *l* ≤ 32, 36314 Reflexe, davon 10560 unabhängige und 8668 beobachtete (*F* > 4σ(*F*)), semiempirische Absorptionskorrektur (max./min. Transmission 0.8754/0.6736), *R*<sub>1</sub> = 0.0594, *wR*<sub>2</sub> = 0.1342 (*F* > 4σ(*F*)), GOF(*F*<sup>2</sup>) = 1.138; max. Restelektronendichte 2.883 e Å<sup>-3</sup>. Der Wichtungsfaktor ist *w*<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>/(0.0487 *P*)<sup>2</sup> + 30.7084 *P* mit *P* = (*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2*F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3.<sup>[16]</sup> Die Zelldimensionen von R<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>(OMe)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> im Kristall (monoklin) betragen: *a* = 15.9308(1), *b* = 12.8660(2), *c* = 17.0268(1) Å, β = 90.018(1)°, *Z* = 2, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>.<sup>[16]</sup>
- [8] M. Kira, T. Maruyama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1489.
- [9] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., deGruyter, Berlin, **1995**.
- [10] Vgl.: G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1015; T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, 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.
- [11] N. Wiberg, H. Auer, K. Polborn, M. Veith, V. Huch in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg. N. Auner, J. Weis), WILEY-VCH, Weinheim, **1999**, im Druck.
- [12] A. R. Bassindale, P. G. Taylor in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 839.
- [13] Kristallstrukturanalyse von R<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O·0.75 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: Siemens-P4-Diffraktometer, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, CCD-Flächendetektor, Kristallabmessungen 0.3 × 0.3 × 0.2 mm<sup>3</sup>, ein Kristall wurde im

Markröhrchen montiert, *T* = 173(3) K, C<sub>52.50</sub>H<sub>112.50</sub>OSi<sub>8</sub>, *M<sub>r</sub>* = 984.65, hellgelbes Prisma, monoklin, *a* = 13.3772(1), *b* = 16.5350(2), *c* = 30.1050(3) Å, β = 91.202(1)°, *V* = 6657.59(9) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*, ρ<sub>ber.</sub> = 0.982 Mg m<sup>-3</sup>, μ = 0.191 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 2190. Datensammlung: 2θ von 2.70 bis 58.36°, -17 ≤ *h* ≤ 17, -21 ≤ *k* ≤ 21, -38 ≤ *l* ≤ 38, 37866 Reflexe, davon 12890 unabhängige und 9598 beobachtete (*F* > 4σ(*F*)), Absorptionskorrektur mit SADABS, Sheldrick 1997 (max./min. Transmission 0.9627 und 0.9448), *R*<sub>1</sub> = 0.0753, *wR*<sub>2</sub> = 0.2134 (*F* > 4σ(*F*)), GOF(*F*<sup>2</sup>) = 1.128, größte Restelektronendichte: 1.146 e Å<sup>-3</sup>. Der Wichtungsfaktor ist *w*<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> + (0.1119 *P*)<sup>2</sup> + 9.8371 *P* mit *P* = (*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2*F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3.<sup>[16]</sup> Die Abmessungen der Elementarzelle von 2 R<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O·R<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·4.5 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> im Kristall (monoklin) ähneln denen von R<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O·0.75 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (*a* = 13.434(2), *b* = 16.692(4), *c* = 30.452(6) Å, β = 91.17(2)°, *V* = 6827(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, Raumgruppe = *P*2<sub>1</sub>/*c*).<sup>[16]</sup>

- [14] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 400.
- [15] H. Nöth, B. Wrackmeyer in *Basic Principles and Progress, Vol. 14* (Hrsg.: P. Diehl, F. Fluck, P. Kosfeld), Springer, Heidelberg, **1978**, S. 389.
- [16] Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97, **1990**; bei R<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>1.31</sub> wurde SHELXS-86 verwendet). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. H-Atome wurden auf berechneten Positionen eingeführt und nach einem Reitermodell und fixierten isotropen *U*<sub>i</sub>-Werten in die Verfeinerung einbezogen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101877, -101800 und -101969“ (3·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 6·0.75 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bzw. 6·0.5 R<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·2.25 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Herstellung optisch aktiver α-Aminophosphinsäuren durch asymmetrische katalytische Hydrierung in organischen Lösungsmitteln und wässrig-micellarem Medium\*\*

Torsten Dwars, Ute Schmidt, Christine Fischer, Ingrid Grassert, Rhett Kempe, Roland Fröhlich, Karlheinz Drauz\* und Günther Oehme\*

Professor Hanswalter Krause zum 70. Geburtstag gewidmet

α-Aminophosphinsäuren können als Strukturanaloga der α-Aminocarbonsäuren interessante biologische Eigenschaften aufweisen und Wirkstoffe in Herbiziden, Bakteriziden

- [\*] Prof. Dr. K. Drauz  
Degussa AG, C+D Fine Chemicals  
Rodenbacher Chaussee 4, D-63403 Hanau  
Fax: (+49)6181-59-4318  
E-mail: Prof.Karlheinz.Drauz@degussa.de
- Prof. Dr. G. Oehme, T. Dwars, U. Schmidt, Dr. C. Fischer,  
Dr. I. Grassert, Dr. R. Kempe  
Institut für Organische Katalysforschung an der Universität Rostock e.V.  
Buchbinderstraße 5-6, D-18055 Rostock  
Fax: (+49)381-46693-24  
E-mail: goehme@chemie1.uni-rostock.de
- Dr. R. Fröhlich  
Institut für Organische Chemie der Universität Münster
- [\*\*] Diese Arbeit wurde von der Degussa AG und vom BMBF gefördert. Wir danken Herrn Dr. Michalik für die Aufnahme der NMR-Spektren.