

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.

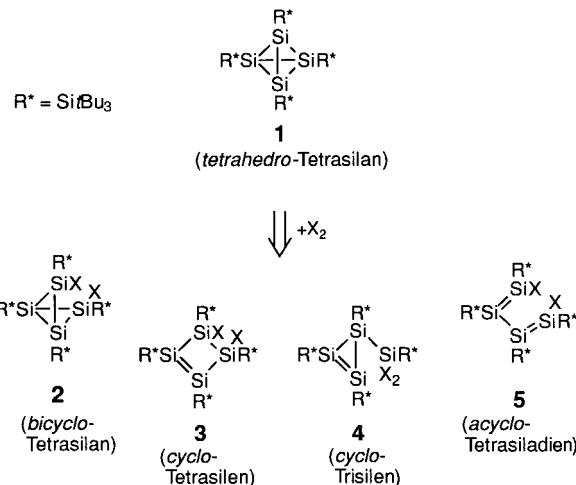
- [3] A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3102–3110.
- [4] D. V. Khasnis, J. M. Burton, J. D. McNeil, H. Zhang, M. Lattman, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1993**, 75, 253–256; C. Dieleman, C. Loeber, D. Matt, A. De Cian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3097–3100; 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 Homooxacalix[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. Dumler, 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.

Diodtetrasupersilylcyclotetrasilene (*t*Bu₃Si)₄Si₄I₂ – eine Verbindung mit ungesättigtem Si₄-Ring**

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

Vor einigen Jahren konnten wir mit dem orangefarbenen Tetrasupersilyl-*tetrahedro*-tetrasilan $R^*_4Si_4$ **1** erstmals eine molekulare Siliciumverbindung mit einem Si₄-Tetraedergerüst synthetisieren (R^* = *Tri-tert*-butylsilyl, $SiBu_3$, Supersilyl).^[1] 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 stellten wir fest, daß sich **1** bei Einwirkung von Iod in äquimolaren Mengen bei Raumtemperatur einheitlich in eine Verbindung der Summenformel $R^*_4Si_4I_2$ umwandelt, über deren Struktur, Reaktivität und Synthese wir hier berichten.

Für $R^*_4Si_4I_2$ sind – falls Wanderungen der Supersilylgruppen bei der Iodierung von $R^*_4Si_4$ ausgeschlossen werden – die vier isomeren Strukturen **2**–**5** (X = I) möglich (Schema 1). Ein *bicyclo*-Tetrasilan vom Typ **2** konnte erstmals durch Masamune et al. in Form des blaßgelben *t*Bu₂(2,6-Et₂C₆H₃)₄Si₄ nachgewiesen werden (*t*Bu-Gruppen befinden sich an den zentralen Si-Atomen des „Si₄-Schmetterlings“).^[2] Eine weitere Verbindung des Typs **2** konnten wir mit farblosem



Schema 1. Isomere mit der Summenformel $R^*_4Si_4X_2$.

[*] 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.

$R^*_4H_2Si_4$ ($X=H$ in **2**) synthetisieren.^[3] Das von Kira et al. in geringer Ausbeute erhaltene, tieforangefarbene, luftlabile (*t*BuMe₂Si)₆Si₄ ist eine Verbindung vom *cyclo*-Tetrasilentyp **3**.^[4] 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-*i*Pr₃C₆H₆)Si₄.^[5] Ein *cyclo*-Trisilen **4** konnte bisher nicht, sondern nur eine homologe Germaniumverbindung $R^*_4Ge_3$ (Ge statt Si und R^* statt SiX₂R* in **4**) erhalten werden.^[6]

Die Verbindung $R^*_4Si_4I_2$ 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 $R^*_4Si_4I_2$ -Molekül zusätzlich ein Molekül Benzol enthielt, erhalten wurde, ist in Abbildung 1 gezeigt.^[7] Demnach weist $R^*_4Si_4I_2$ 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 Si₄-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-

Abstand im äußerst sperrigen Disilen (*i*Pr₂Si)₄Si₂ (2.251(1) Å).^[8] Die Si-Si-Einfachbindungen sind mit 2.38–2.54 Å länger als erwartet (2.34 Å).^[9] 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 Verbindungsleitung Si3-Si4 einen „Knickwinkel“ von 2.9 bzw. 2.2°; zum Vergleich: (*t*BuMe₂Si)₆Si₄,^[4] 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 Si₄-Rings wären die I-Atome *trans*-konfiguriert).

Im Cyclotetrasil **3**, das aus **1** und I₂ 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 Si₄-Rings reaktive Zentren (Schema 2). Jedoch kommt der bei anderen Disilenen zu

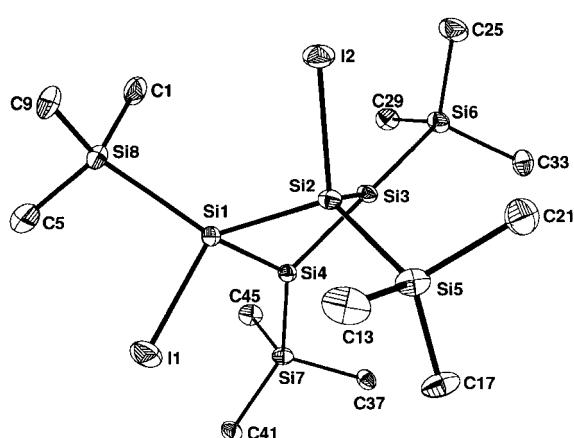
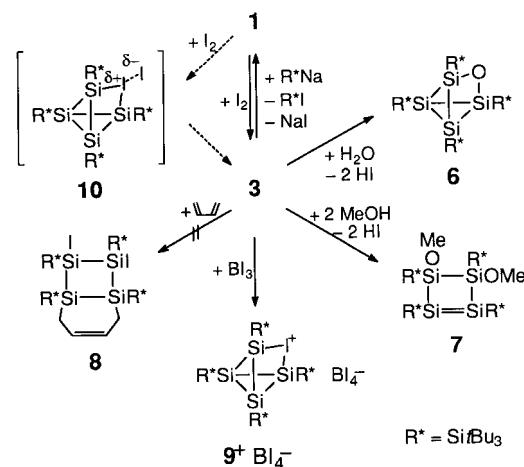


Abb. 1. Ansicht der Struktur von **3** · C₆H₆ im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Darstellung, thermische Schwingungsellipsoide 25 %, die Methylgruppen wurden übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-Si2 2.406(2), Si2-Si3 2.379(2), 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-Si2-Si2-I2 10.6, Si5-Si2-Si1-Si4 100.4, Si4-Si1-Si2-Si3 26.4 – Struktur von **7** · C₆D₆ 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, Si1-01/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.



Schema 2. Reaktivität und Synthese von $R^*_4Si_4X_2$.

beobachtende ungesättigte Charakter der Si-Si-Doppelbindung^[10] 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 I₂ lehrt (tatsächlich reagiert I₂ mit **3** – wenn auch langsamer als mit **1** – unter Bildung von R^{*}I und R₃²Si₄I₅).^[11] 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 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*-Tetrasilien- in das *bicyclo*-Tetrasilangerüst ohne Beteiligung der Si-Si-Doppelbindung unmöglich. Reaktionsträge ist diese somit nur bei intermolekularen, nicht aber bei intramolekularen Reaktionen (siehe auch Bildung von **9⁺** 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.^[9] 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⁺** erklären.^[12] 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⁺** 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⁺** isovalenzelektronischen, 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).^[13]

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⁺** 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 Si₄-Rings in **3** befinden.

Experimentelles

3 ($X=I$): Zu einer Lösung von 0.45 g (0.49 mmol) **1**^[1] 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 Ölumpenvakuum flüchtigen

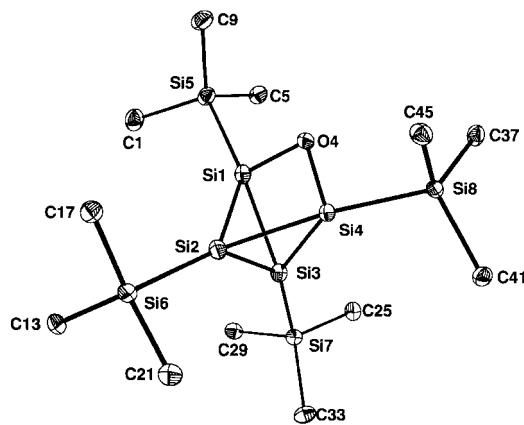


Abb. 2. Ansicht der Struktur von **6** · 0.75 C_6D_6 im Kristall und verwendete Atomnumerierung (ORTEP-Darstellung, thermische Schwingungsellipsoide 25 %, die Methylgruppen wurden übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet). Das O-Atom ist über die sechs Kanten des durch Si1-Si2-Si3-Si4 gebildeten Tetraeders 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), 2SiOSi3 1.72(2)/1.74(2), 2SiOSi4 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 Si₄-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 Ölumpenvakuum verdampft. Umkristallieren 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 °C unter Zersetzung schmelzen; 1H -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 1.39/1.61$ (s/s; 6*tBu*/6*tBu*); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 26.4/28.0$ (6 $CM_{3/2}$), 33.7/33.9 (6 $CM_{3/2}$); ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , TMS extern): $\delta = 38.2/49.2$ (2 $SiBu_3/2SiBu_3$), –56.5 (2 SiI), 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*tBu*/6*tBu*); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 24.6$ (12 $CM_{3/2}$), 31.8/32.4 (6 $CM_{3/2}$); ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , TMS extern): $\delta = 27.8/39.0$ (2 $SiBu_3/2SiBu_3$), –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 $2R_4^*Si_4O \cdot R_4^*SiO_2 \cdot 4.5 C_6D_6$ 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 Ölumpenvakuum flüchtigen Bestandteile und Lösen des Produktgemisches in 0.6 mL C_6D_6 (auf 60 °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 °C unter Zersetzung schmelzen; 1H -NMR (C_6D_6 , TMS intern): $\delta = 1.38/1.44$ (s/s; 6*tBu*

6*t*Bu), 3.55 (s, 2 OCH₃); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, TMS intern): $\delta = 25.4/25.6$ (6 CMe₃/6 CMe₃), 33.1/33.3 (6 CMe₃/6 CMe₃), 54.9 (2 OCH₃); ²⁹Si-NMR (C₆D₆, INEPT, TMS extern): $\delta = 29.9/44.0$ (2 SiBu₃/2 SiBu₃);

9⁺Bi₄⁻: 0.031 g (0.027 mmol) **3** (X=I) und 0.011 g (0.028 mmol) Bi₃ werden in 0.6 mL CD₂Cl₂ gelöst. Dabei entsteht ausschließlich eine neue Verbindung, bei welcher es sich NMR-Spektren und anderer Ergebnisse zufolge um 9⁺Bi₄⁻ handelt. Sie kristallisierte in der Kälte bisher nur unter Bildung winziger, für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeigneter, farbloser Nadeln; ¹H-NMR (CD₂Cl₂, TMS intern): $\delta = 1.34/1.36$ (breit/s; 6*t*Bu/6*t*Bu); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, TMS intern): $\delta = 25.5$ (12 CMe₃), 32.4/32.7 (6 CMe₃/6 CMe₃); ²⁹Si-NMR (CD₂Cl₂, TMS extern): $\delta = 50.8/51.6$ (2 SiBu₃/2 SiBu₃), -129.7 (2 zentrale Si-Atome des Si₄-Schmetterlings; typische Signalhochfeldlage für Si₃-Ringe), -29.9 (2 äußere Si-Atome des Si₄-Schmetterlings; wegen benachbarter positiver Ladung des I-Atoms hinsichtlich typischer Lage für Si-Atome in Si₃-Ringen tieffeldverschoben; Si-Verschiebungen für Si-Kationen oder Si-Atome von Si=Si-Gruppen werden bei δ -Werten oberhalb +100^[10, 14] erwartet); ¹¹B-NMR (CD₂Cl₂, BF₃ intern): $\delta = -127$ (Bi₄⁻; entspricht Literaturwert für Bi₄⁻^[15]).

Eingegangen am 15. Juni 1998 [Z11991]

Stichwörter:

Cyclotetrasilien • 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 R₄*Si₄I₂·C₆H₆: Siemens-P4-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, CCD-Flächendetektor, Kristallabmessungen 0.45 × 0.35 × 0.12 mm³, der Kristall wurde in Perfluoretheröl montiert, $T = 183(3)$ K, C₅₄H₁₁₄I₂Si₈, $M_r = 1241.97$, orangefarbenes Plättchen, monoklin, $a = 17.9758(1)$, $b = 13.9928(1)$, $c = 26.7119(1)$ Å, $\beta = 96.709(1)$ °, $V = 6672.88(7)$ Å³, $Z = 4$, Raumgruppe P2₁/c, $\rho_{\text{ber.}} = 1.1236$ Mg m⁻³, $\mu = 1.117$ mm⁻¹, $F(000) = 2624$. 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 ($F > 4\sigma(F)$), semiempirische Absorptionskorrektur (max./min. Transmission 0.8754/0.6736), $R_1 = 0.0594$, $wR_2 = 0.1342$ ($F > 4(F)$), GOF(F^2) = 1.138; max. Restelektronendichte 2.883 e Å⁻³. Der Wichtungsfaktor ist $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 (0.0487 P)^2 + 30.7084 P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ^[16]. Die Zelldimensionen von R₄*Si₄(OMe)₂·C₆D₆ im Kristall (monoklin) betragen: $a = 15.9308(1)$, $b = 12.8660(2)$, $c = 17.0268(1)$ Å, $\beta = 90.018(1)$ °, $Z = 2$, Raumgruppe P2₁^[16].
- [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] Holloman-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 R₄*Si₄O·0.75 C₆D₆: Siemens-P4-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, CCD-Flächendetektor, Kritallabmessungen 0.3 × 0.3 × 0.2 mm³, ein Kristall wurde im

Markröhrchen montiert, $T = 173(3)$ K, C_{52.50}H_{112.50}OSi₈, $M_r = 984.65$, hellgelbes Prisma, monoklin, $a = 13.3772(1)$, $b = 16.5350(2)$, $c = 30.1050(3)$ Å, $\beta = 91.202(1)$ °, $V = 6657.59(9)$ Å³, $Z = 4$, Raumgruppe P2₁/c, $\rho_{\text{ber.}} = 0.982$ Mg m⁻³, $\mu = 0.191$ mm⁻¹, $F(000) = 2190$. 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 ($F > 4\sigma(F)$), Absorptionskorrektur mit SADABS, Sheldrick 1997 (max./min. Transmission 0.9627 und 0.9448), $R_1 = 0.0753$, $wR_2 = 0.2134$ ($F > 4\sigma(F)$), GOF(F^2) = 1.128, größte Restelektronendichte: 1.146 e Å⁻³. Der Wichtungsfaktor ist $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.1119 P)^2 + 9.8371 P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ^[16]. Die Abmessungen der Elementarzelle von 2R₄*Si₄O·R₄*Si₄O₂·4.5 C₆D₆ im Kristall (monoklin) ähneln denen von R₄*Si₄O·0.75 C₆D₆ ($a = 13.434(2)$, $b = 16.692(4)$, $c = 30.452(6)$ Å, $\beta = 91.17(2)$ °, $V = 6827(2)$ Å³, $Z = 4$, Raumgruppe P2₁/c)^[16].

[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 R₄*Si₄O_{1.31} wurde SHELXS-86 verwendet). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. H-Atome wurden auf berechneten Positionen eingeführt und nach einem Reitermodell und fixierten isotropen U_i-Werten in die Verfeinerung einbezogen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101877, -101800 und -101969“ (3 · C₆H₆, **6** · 0.75 C₆D₆ bzw. **6** · 0.5 R₄*Si₄O₂ · 2.25 C₆D₆) 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
Rodenhäuser 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 Katalyseforschung 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.