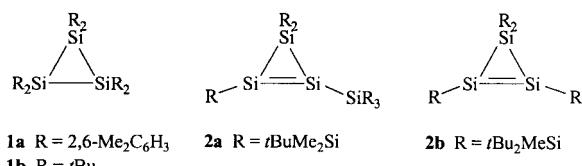


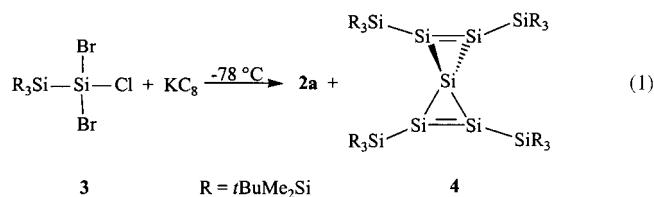
Ein Spiropentasiladien und andere gespannte Silicium-haltige Ringe

Rainer Koch und Manfred Weidenbruch*

Obgleich die Chemie ungesättigter Siliciumverbindungen und kleiner Ringe mit Siliciumatomen als Ringgliedern in den letzten 25 Jahren eine stürmische Entwicklung erfahren hat, hinkt sie immer noch deutlich hinter der breit gefächerten Chemie der gruppenhomologen Kohlenstoffverbindungen hinterher. Während beispielsweise Cyclopropane und Cyclopropene altbekannte Verbindungsklassen sind, ist das Cyclotrisilan **1a** erst seit 1982 bekannt. Masamune et al. stellten diese Verbindung durch reduktive Halogeneliminierung aus einem Diaryldichlorsilan her.^[1] Dass Cyclotrisilane erst so spät synthetisiert wurden, liegt wohl daran, dass sie eine höhere Ringspannung haben als ihre Kohlenstoffanaloga.^[2] Diese äußert sich in der photolytisch leicht erfolgenden Spaltung zweier Si-Si-Bindungen unter Bildung von Disilenen $R_2Si=SiR_2$ und Silylenen $R_2Si\ddot{}$, wobei die letztgenannten Moleküle durch Dimerisierung weiteres Disilen bilden. Eine Sonderstellung nimmt das hochgespannte Cyclotrisilan **1b** ein, das lichtinduziert ebenfalls in ein Disilen und ein Silylen zerfällt. Die beiden Zerfallsprodukte wurden getrennt voneinander durch eine Vielzahl von Abfangreaktionen charakterisiert.^[3, 4]



Noch weitgehend ungeklärt ist das chemische Verhalten der Cyclotrisilene **2a** und **2b**, die erst kürzlich von Kira et al. und Sekiguchi et al. hergestellt wurden, wobei **2b** auch strukturell charakterisiert werden konnte.^[5, 6] Eine genauere Untersuchung der Dehalogenierung des Oligosilans **3** lieferte ein überraschendes Ergebnis: Zusätzlich zum Hauptprodukt **2a** konnten dunkelrote Kristalle des Spiropentasiladien **4** in 3.5 % Ausbeute isoliert werden [Gl. (1)].^[7]

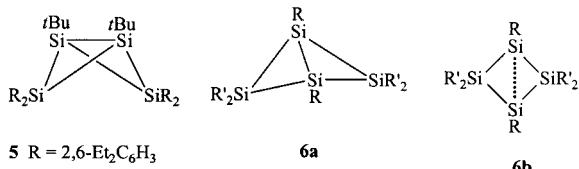


4 ist das erste thermisch beständige Spiropentadien, das aus Atomen der Gruppe 14 besteht. Obgleich die Herstellung der kohlenstoffhaltigen Spiroverbindung C_5H_4 sowie des 1,1'-Dichlorerivates gelang, zersetzen sich beide Moleküle in der Lösung innerhalb von Minuten, selbst bei Temperaturen unterhalb von -100°C .^[8, 9] Wichtigstes Strukturmerkmal von **4** ist die Verdrillung der beiden Molekülhälften um 78.26° . Diese Anordnung der Gerüstatome ermöglicht Wechselwirkungen durch den Raum zwischen den π -Orbitalen sowie den π^* -Orbitalen der beiden Doppelbindungen und führt zur Aufhebung der Entartung dieser Orbitale. Die für die unsubstituierte Verbindung Si_5H_4 mit D_2 -Symmetrie berechneten Energiewerte für die Wechselwirkungen zwischen den π - und ebenso π^* -Orbitalen spiegeln sich im Elektronenspektrum von **4** wider, in dem die Absorptionssignale bei 560 nm und 500 nm gegenüber denen der Cyclotrisilene **2a** (482 nm) und **2b** (466 nm)^[10] stark bathochrom verschoben sind.

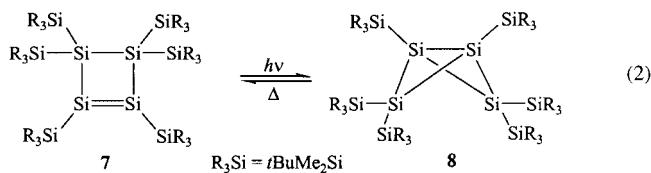
Von Kira et al. stammt auch die Teillösung eines weiteren Problems der Siliciumchemie, die Charakterisierung der Bindungsdehnungsisomerie bei Tetrasilabicyclo[1.1.0]butanen. In einer Reihe theoretischer Untersuchungen war vorausgesagt worden, dass bei diesen Verbindungen zwei Isomere mit unterschiedlich langen Bindungen zwischen den Brückenkopfatomen auftreten. Das Isomer mit der kurzen „zentralen“ Bindung soll als klassisches Molekül mit abgeschlossenen Schalen vorliegen, wobei der Abstand zwischen den Brückenkopfatomen im typischen Bereich von Si-Si-Abständen bei Einfachbindungen ist. Deutlich länger soll hingegen die „zentrale“ Bindung beim zweiten Isomer sein, wobei diese einen beträchtlichen Singulett-Biradikalcharakter aufweist.^[11, 12] Großen Einfluss auf die Bindungslänge sollen die Substituenten an den Brückenkopfatomen haben: Mittelgroße Substituenten wie Methylgruppen eignen sich demnach zur Beobachtung der Bindungsdehnungsisomerie bei substituierten Tetrasilabicyclo[1.1.0]butanen.^[11g]

Das bisher einzige strukturell gesicherte Tetrasilabicyclo-[1.1.0]butan **5** weist vermutlich wegen der sperrigen *tert*-

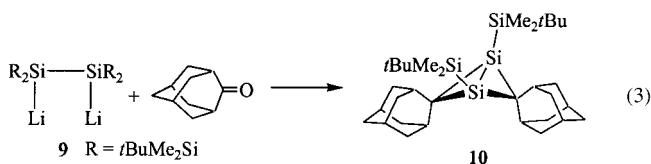
[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dr. R. Koch
Fachbereich Chemie
Universität Oldenburg
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26111 Oldenburg (Deutschland)
Fax: (+49) 441-798-3352
E-mail: manfred.weidenbruch@uni-oldenburg.de



Butylgruppen an den Brückenkopfatomen einen transannularen Si-Si-Abstand von lediglich 237.3 pm auf und ist somit als Isomer mit kurzer „zentraler“ Bindung einzustufen.^[13] Nach Rechnungen für die unsubstituierte Verbindung Si_4H_6 ist das Isomer **6b** mit großem transannularem Si···Si-Abstand von >280 pm und einem Diederwinkel für das Si_4 -Gerüst von 142° stabiler als das klassische Isomer **6a**, für das mit diesen Substituenten kein Energieminimum gefunden wurde.^[11h] Ein zweites Molekül mit dem Bicyclo[1.1.0]butan-gerüst, **8**, resultiert bei der Photolyse des Cyclotetrasilens **7** durch 1,2-Silylwanderung. **8** wandelt sich thermisch jedoch schon bei Raumtemperatur wieder in **7** um [Gl. (2)].^[14]



Kira et al. erhielten deutliche Hinweise auf die Existenz einer langen „zentralen“ Si-Si-Bindung im 1,3-Disilabicyclo[1.1.0]butan **10**, das auf bisher ungeklärtem Weg bei der Umsetzung der dilithiierten Verbindung **9** mit Adamantanone erhalten wurde [Gl. (3)].^[15]



Der Abstand zwischen den beiden „zentralen“ Siliciumatomen beträgt 241.2 pm, ist also für eine Si-Si-Bindung recht groß. Der Diederwinkel zwischen den beiden Si-C-Si-Ebenen ist mit 141.1° stark aufgeweitet, während der Si-Si-R-Bindungswinkel trotz der sperrigen Substituenten bei 118.8° liegt. An den Modellverbindungen **A** und **B** (Abbildung 1), die anstelle der Adamantylreste und der *tert*-Butyldimethylsilyl-substituenten in **10** zwei Methyl- bzw. Silylgruppen tragen, konnte durch Dichtefunktionalrechnungen gezeigt werden, dass es deutliche Unterschiede zwischen den Strukturen mit kleinem und großem „zentralen“ Si-Si-Abstand gibt. So ist bei **A** der Abstand zwischen den Brückenkopfatomen 244.8 pm (**B**: 220.1 pm), der Diederwinkel beträgt 141.5° (**B**: 126.7°) und der Bindungswinkel R-Si-Si 106.9° (**B**: 152.1°). Wie schon bei den Rechnungen zum Bicyclo[1.1.0]tetrasilan ist auch hier das Bindungsdehnungsisomer mit der längeren Bindung energetisch begünstigt. Die jetzt beschriebene Struktur von **10** entspricht sowohl im Festkörper als auch in Lösung der von

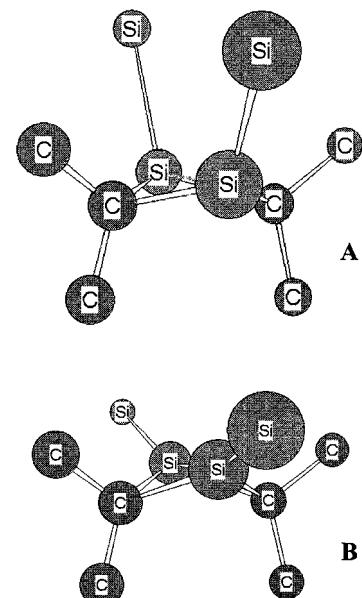


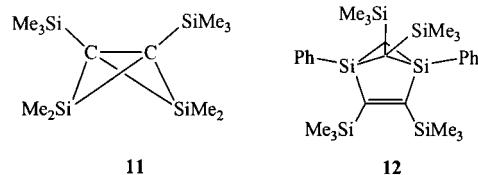
Abbildung 1. Modellverbindungen **A** (großer „zentraler“ Si-Si-Abstand) und **B** (kleiner „zentraler“ Si-Si-Abstand). Wasserstoffatome wurden in der Darstellung weggelassen.

A, da nicht nur der Abstand und die beiden Winkel, sondern auch die ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Signale der Ringatome des Disilabicyclo[1.1.0]butan-Grundgerüsts sehr gut mit den berechneten Werten übereinstimmen.

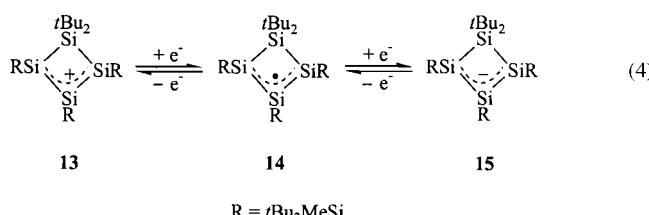
Charakteristisch für alle Verbindungen mit großen Abständen sind nach theoretischen Untersuchungen der Singulett-Biradikalanteil der Bindung, der durch MCSCF-Rechnungen (MCSCF = multikonfiguriertes selbstkonsistentes Feld) bestätigt wurde,^[11a] sowie niederenergetische antibindende Si-Si- σ^* -Orbitale, die eine effizientere Wechselwirkung mit den HOMOs ermöglichen.

Die Tendenz zur Bildung von gespannten Dreiringen nimmt innerhalb der Gruppe 14 mit steigender Massenzahl der Elemente zugunsten der Entstehung von Vierringen ab, da die jeweiligen s-Orbitale in Relation zu den p-Orbitalen kleiner werden. Damit werden nur noch sp-Hybridorbitale gebildet, die dann orthogonale Anordnungen bevorzugen (siehe Bindungswinkel R-Si-Si).^[12]

Obgleich die Bindungsdehnungsisomerie auch bei entsprechenden Kohlenstoffverbindungen in Betracht gezogen wurde, steht der experimentelle Nachweis noch aus.^[16] Für das Isomer mit dem großen „zentralen“ C-C-Abstand wurde eine Bindungslänge von 175 pm berechnet,^[11a] die erstaunlich gut mit der langen C-C-Bindung von 178.1 pm im 2,4-Disilabicyclo[1.1.0]butan-Derivat **11** übereinstimmt.^[17] Eine deutlich gedeckte C-C-Einfachbindung von 168.0 pm wurde auch im Disilabenzvalen **12** beobachtet, das ebenfalls diese Strukturineinheit enthält.^[18]



Dass die Chemie kleiner Siliciumringe auch weiterhin mit Überraschungen aufwarten wird, lassen die jüngsten Arbeiten von Sekiguchi et al. vermuten. Diesen Autoren gelang nicht nur die Synthese des Cyclotetrasilylium-Ions **13**,^[19] sondern erstmals auch die Isolierung und vollständige Charakterisierung eines Silylradikals, **14**.^[20] Die erneute Einelektronenreduktion lieferte schließlich das Cyclotetrasilienid-Ion **15** [Gl. (4)],^[21] von dem es bisher lediglich ein Analogon aus Germaniumatomen gibt.^[22]



- [1] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1150.
- [2] a) A. F. Sax, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *127*, 163; b) A. F. Sax, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *129*, 66.
- [3] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 302.
- [4] Neuere Übersichten: a) T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902; b) M. Weidenbruch, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1479.
- [5] T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 886.
- [6] M. Ichinohe, T. Matsumo, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2194.
- [7] T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira, *Science* **2000**, *290*, 504.
- [8] W. E. Billups, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5084.
- [9] R. K. Saini, V. A. Litosh, A. D. Daniels, W. E. Billups, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6157.

- [10] Übersichten über Disilene: a) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 231; b) M. Weidenbruch in *The chemistry of organic silicon compounds, Vol. 3* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, UK, **2001**, S. 391.
- [11] Theoretische Untersuchungen über Tetrasilabicyclo[1.1.0]butane: a) P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, *89*, 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 364; b) W. W. Schöller, T. Dabisch, T. Busch, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4083; c) S. Nagase, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 54; d) T. Kudo, S. Nagase, *J. Chem. Phys.* **1989**, *93*, 2888; e) D. B. Kitchen, J. E. Jackson, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3407; f) J. A. Boatz, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7331; g) J. A. Boatz, M. S. Gordon, *Organometallics* **1996**, *15*, 2118; h) T. Müller in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 110.
- [12] Übersichten: a) S. Nagase, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 469; b) M.-M. Rohmer, M. Bénard, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 340.
- [13] a) S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 552; b) R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 173.
- [14] a) M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10303; b) T. Iwamoto, M. Kira, *Chem. Lett.* **1998**, 277.
- [15] T. Iwamoto, D. Yin, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12730.
- [16] a) W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 779; b) W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1661; c) M. N. Paddon-Row, L. Radom, A. R. Gregory, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 477; d) A. R. Gregory, M. N. Paddon-Row, L. Radom, W.-D. Stohrer, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 473.
- [17] G. Fritz, S. Wartenessian, E. Matern, W. Höhne, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *475*, 87.
- [18] W. Ando, T. Shiba, T. Hidaka, K. Morihashi, O. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3629.
- [19] A. Sekiguchi, T. Matsumo, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11250.
- [20] A. Sekiguchi, T. Matsumo, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12436.
- [21] T. Matsumo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1668–1670; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1599–1600.
- [22] H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3703.

Mikrowellen-unterstützte Reaktionen in der Organischen Chemie – gibt es einen nichtthermischen Mikrowelleneffekt?

Nikolai Kuhnert*

Einleitung

Die Entwicklung ressourcen- und umweltschonender Prozesse und Synthesen im Sinne einer nachhaltigen Chemie hat sich zu einem Schwerpunkt der chemischen Forschung entwickelt. Hierbei gilt es insbesondere, die Mengen an Lösungsmitteln und Gefahrstoffen in einer chemischen Syn-

these zu vermindern und den Energieaufwand zu minimieren.^[1, 2] Synthesechemiker haben der Nutzung alternativer Wärmequellen bisher recht wenig Beachtung geschenkt. Stattdessen verwenden sie zum Erhitzen ihrer Reaktionsmischungen weiterhin in erster Linie Heizpilze, Ölbäder, Sandbäder, Wasserbäder oder Heißluftgebläse.

Der Einsatz von Mikrowellenstrahlung (MW) als Wärmequelle in der Synthesechemie bietet hier eine vielversprechende Alternative. Mikrowellen als Wärmequelle unterscheiden sich von konventionellen Wärmequellen dadurch, dass ohne Heizung des Reaktionsgefäßes, welches durch Konvektion die Wärme weiterleitet, Reaktanten und Lösungsmittel direkt geheizt werden. Mit Mikrowellen kann

[*] Dr. N. Kuhnert
Department of Chemistry
The University of Surrey
Guildford, GU2 7XH (Großbritannien)
Fax: (+44) 1483-876-851
E-mail: n.kuhnert@surrey.ac.uk