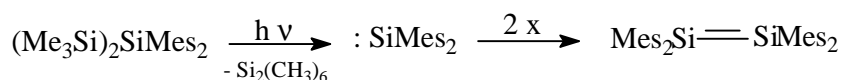


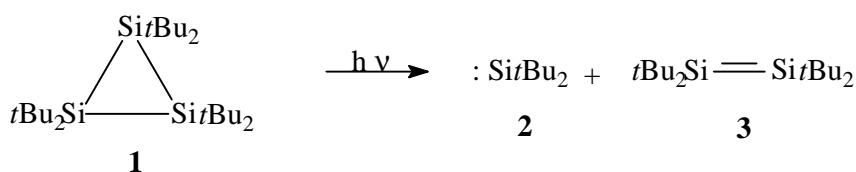
1 Einleitung

1981 gelang es West, Fink und Michl erstmals ein bei Raumtemperatur stabiles Disilen zu isolieren ¹. Seitdem wird die Chemie dieser Verbindungsklasse intensiv erforscht.



West et al. 1981

Nahezu zeitgleich gelang Masamune et al. die Synthese arylsubstituierter Cyclotrisilane, deren Photolyse ebenfalls zu Disilenen führt ². 1984 wurde von Schäfer aus unserem Arbeitskreis das lange gesuchte Cyclotrisilan **1** synthetisiert ³. Die Photolyse dieses Dreirings liefert neben Tetra-*tert*-butyldisilen **3** und Di-*tert*-butylsilylen **2** und ist somit eine Verbindung mit hohem chemischen Potential.



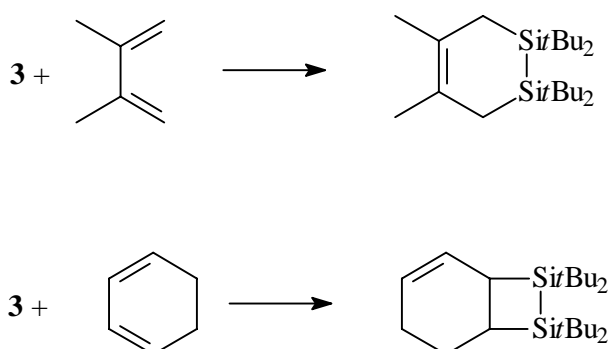
Das chemische Verhalten von **2** und **3** ist seitdem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen in unserem Arbeitskreis ⁴.

Di-*tert*-butylsilylen ⁵

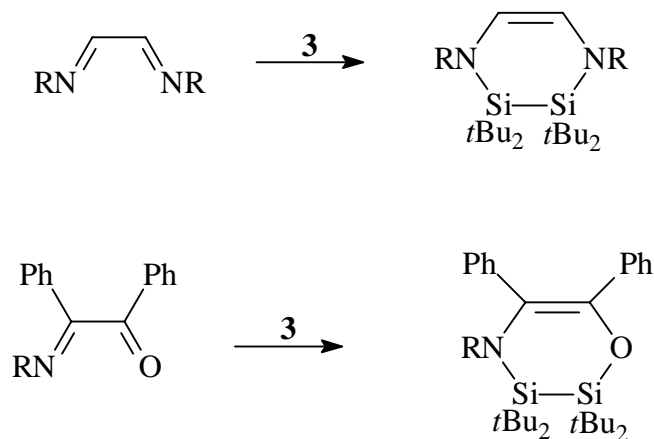
Die Reaktionen von Silylenen ähneln oft denen der Carbene. Die wichtigsten Beispiele hierfür sind die Insertion in σ -Bindungen und die Addition an C=C-Doppelbindungen. Mit den Dreifachbindungen von Nitrilen, Aziden, Phosphoralkinen und Alkinen reagiert Di-*tert*-butylsilylen in Form einer [2+1]-Cycloaddition, wobei sich die primär gebildeten Ringsysteme aufgrund ihrer Instabilität meist umlagern oder dimerisieren ^{6,7}. Während die Reaktion des Silylens mit offenkettigen und cyclischen 1,3-Dienen zu Siliranen bzw. Vinylsiliranen führt ^{8,9,10}, konnten bei den Umsetzungen mit 1,4-Hetero-1,3-dienen [4+1]-Cycloaddukte isoliert werden ^{11,12,13,14}.

Tetra-*tert*-butyldisilen

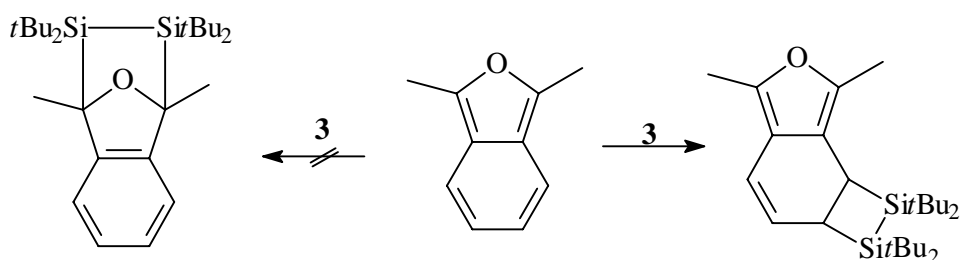
Tetra-*tert*-butyldisilen geht bereitwillig [2+2]-Cycloadditionen mit C-N-Doppel- und Dreifachbindungen ein^{15,16}. Auch mit Ketonen und Phenylacetylen konnten solche Cycloaddukte isoliert werden¹⁷. Diels-Alder-Reaktionen von Disilenen waren hingegen bis vor kurzem unbekannt. Masamune zeigte, daß Tetra-*tert*-butyldisilen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in niedriger Ausbeute zum [4+2]-Additionsprodukt führt¹⁸. Das gleiche Disilen reagiert jedoch mit Cyclohexa-1,3-dien ausschließlich in Form einer [2+2]-Cycloaddition¹⁹.



Das Verhalten von Tetra-*tert*-butyldisilen wurde aufgrund dieser überraschenden Ergebnisse von unserer Arbeitsgruppe hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber cyclischen und acyclischen 1,3-Dienen untersucht. Das Disilen geht beispielsweise Diels-Alder Reaktionen mit 1,4-Diaza- und 1-Oxa-4-aza-1,3-butadienen ein, wenn die Substituenten am Heterodien nicht zu sperrig sind^{11,12,13,14}.

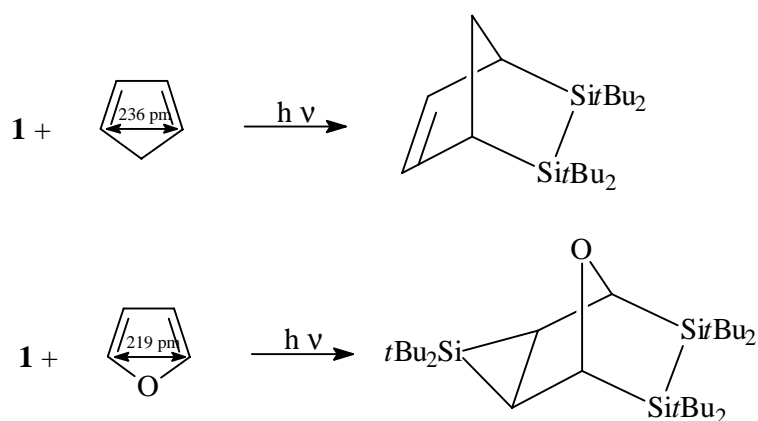


Die Reaktion mit einem Isobenzofuran-Derivat liefert hingegen nicht das [4+2]-Cycloaddukt, das durch die Ausbildung eines aromatischen Ringsystems thermodynamisch bevorzugt sein sollte, sondern wiederum das [2+2]-Cycloaddukt²⁰.



Aus der Literatur ist bekannt, daß der 1,4-Abstand des Diens einen großen Einfluß auf die Reaktivität bei Diels-Alder-Reaktionen hat^{21,22}. Liegt dieser Abstand im Bereich der Si-Si-Einfachbindungslänge von 234 pm, so sollten [4+2]-Cycloadditionen mit dem Disilen möglich sein.

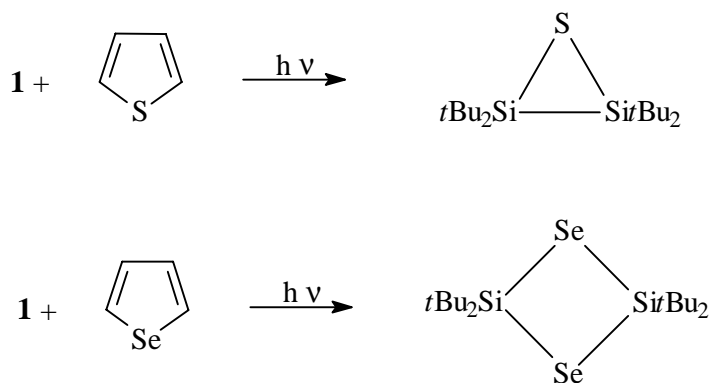
Kroke aus unserem Arbeitskreis untersuchte daraufhin das Verhalten von Tetra-*tert*-butyldisilen in Gegenwart von Dienen mit kleinem 1,4-Abstand. Besonders herausragend waren dabei die Ergebnisse, die er bei der Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart homocyclischer- und heterocyclischer Cyclopenta-1,3-diene erzielte^{23,24}.



Mit Cyclopentadien und Furan konnten tatsächlich Diels-Alder-Produkte des Disilens isoliert werden. Bei der Photolyse in Gegenwart von Furan schließt sich zudem

nach der [4+2]-Cycloaddition von **3** überraschend eine Addition von Di-*tert*-butylsilylen an die neu gebildete Doppelbindung des Adduktes an.

Die Photolyse des Cyclotrisilans **1** in Gegenwart von Thiophen und Selenophen führte überraschend zu Chalkogenabstraktions-Produkten. Es wurden ein Disilathian und ein Disilenadisiletan gebildet. Ein Hinweis auf Diels-Alder-Produkte des Disilens konnte nicht gefunden werden.



Diese Ergebnisse machen deutlich, daß ein Wechsel des Heteroatoms innerhalb der fünfgliedrigen Ringe einen maßgeblichen Einfluß auf das Produktspektrum der Photolysen hat.

Es galt nun, die Untersuchungen hinsichtlich des Reaktionsverhalten von Di-*tert*-butylsilylen und Tetra-*tert*-butyldisilen gegenüber cyclischen 1,3-Dienen mit anderen Heteroatomen auszuweiten. Zu diesem Zweck wurden N-Methylpyrrol und 2,5-Dimethyltellurophen in Gegenwart des Cyclotrisilans photolysiert.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Additionsreaktionen von **2** und **3** mit Buta-1,3-dienen und der Bildung von neuartigen mono- und bicyclischen Ringsystemen sowie von Insertionsprodukten.

2. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

2.1 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart heterocyclischer 1,3-Diene

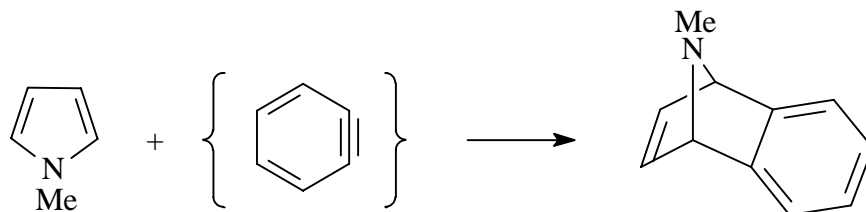
Aus Krokes Dissertation war bekannt, daß ein Wechsel des Heteroatoms innerhalb der fünfgliedrigen, cyclischen 1,3-Diene zu unterschiedlichen Reaktionsverläufen führen kann²³. In Weiterführung dieser Arbeit wurde die Untersuchung auf weitere Verbindungen mit Heteroatomen der vierten und fünften Hauptgruppe ausgeweitet.

2.1.1 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von *N*-Methylpyrrol

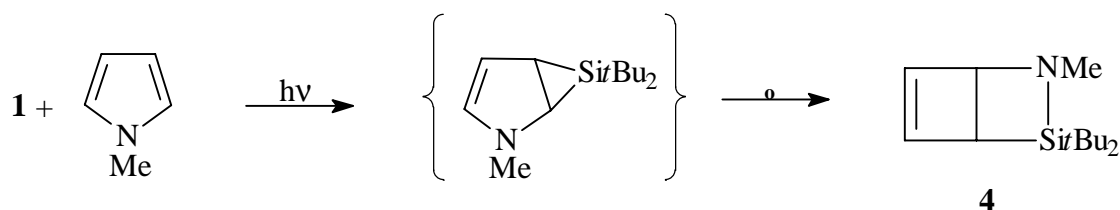
Wie bereits erwähnt hat der 1,4-Abstand des Diens einen großen Einfluß auf die Reaktivität bei Diels-Alder Reaktionen. Liegt dieser Abstand im Bereich der Si-Si-Einfachbindung von 234 pm, so sollten Diels-Alder Reaktionen zwischen dem Dien und Tetra-*tert*-butyldisilen möglich sein.

Um eine Insertion von Di-*tert*-butylsilylen in die N-H-Bindung zu vermeiden, wurde statt Pyrrol die *N*-Methyl-substituierte Verbindung für die Untersuchungen ausgewählt. Der 1,4-Abstand beträgt hier 224 pm und sollte somit für Diels-Alder Reaktionen geeignet sein.

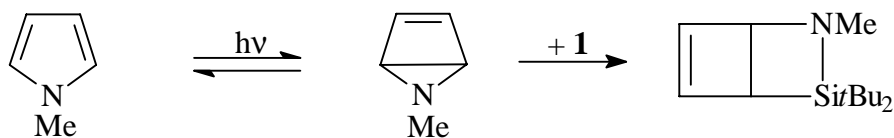
Die Bereitschaft der fünfgliedrigen Heterocyclen [4 + 2]-Cycloadditionen einzugehen, nimmt mit deren aromatischen Charakter ab²⁵. Wenn man die Bindungslängen, Dipolmomente und Resonanzenergien zugrunde legt, nimmt der aromatische Charakter in der Reihenfolge Cyclopentadien < Furan < Pyrrol < Thiophen zu. Allerdings weichen diese Werte je nach Autor und Meßmethode ab. *N*-Methylpyrrol sollte demnach nicht so leicht einer [4 + 2]-Cycloaddition zugänglich sein. In der Tat reagiert *N*-Methylpyrrol nur mit sehr starken Dienophilen wie 1,2-Dehydrobenzol in Form einer Diels-Alder Reaktion²⁶.



Bei der Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart eines Überschusses an *N*-Methylpyrrol konnte zunächst destillativ ein farbloses Öl in hoher Ausbeute isoliert werden. Die Vermutung lag nahe, daß es sich hierbei um das [2 + 1]-Cycloaddukt aus Di-*tert*-butylsilylen und *N*-Methylpyrrol handeln könnte. Im ^1H -NMR-Spektrum treten für die beiden *tert*-Butyl-Gruppen zwei Signale auf, deren Intensität gegenüber dem Methylprotonen-Signal ein Verhältnis von 6:1 aufweist. Das CI-Massenspektrum zeigt das Molekülion bei m/z 224 und bestätigt somit die Vermutung eines 1:1-Adduktes. Die Stabilität gegenüber Luft und nicht zuletzt das ^{29}Si -NMR-Spektrum sprachen jedoch gegen die Bildung eines Silirans. Silirane sind in der Regel oxidationsempfindlich und zeigen eine chemische Verschiebung von ca. -40 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum²⁷. Die chemische Verschiebung dieser Verbindung lag hingegen bei $+24$ ppm. Zudem verliefen die für Silirane typischen Insertionsreaktionen mit schweren Chalkogenen oder Arylisocyaniden ausnahmslos negativ^{28,29}. Das H,C-COSY-NMR-Spektrum legte die Vermutung nahe, daß es sich bei dem isolierten Öl um das bicyclische 3,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl-2-aza-3-silylbicyclo[2.2.0]hex-5-en **4** handelte, das durch Umlagerung aus dem zunächst gebildeten Siliran entstanden war.

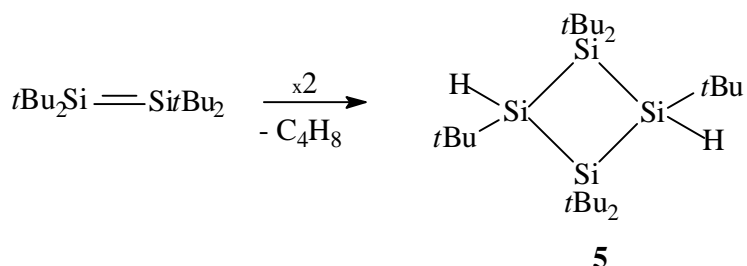


Denkbar wäre auch eine photochemisch induzierte Valenzisomerisierung des Pyrrols mit anschließender Silylen-Insertion in eine der gespannten C-N-Bindungen^{30,31}.



Versuche, das Öl bei tiefen Temperaturen zu kristallisieren und strukturanalytisch zu untersuchen, schlugen fehl, so daß die endgültige Konstitution dieser Verbindung nicht eindeutig geklärt werden konnte.

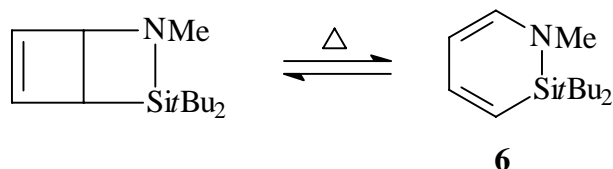
Eine weitere Besonderheit dieser photolytischen Umsetzung ist, daß ausschließlich das Silylen aber nicht das Disilen mit dem Heterodien reagiert. Es konnte neben dem Silylen-Addukt eine geringe Menge an 1,1,2,3,3,4-Hexa-*tert*-butylcyclotetrasilan **5** isoliert werden, welches immer dann gebildet wird, wenn Tetra-*tert*-butyldisilen zu langsam oder gar nicht mit dem Reaktionspartner reagiert. Das Disilen dimerisiert daraufhin in einer [2 + 2]-Cycloaddition unter Abspaltung entweder eines oder zweier Moleküle Isobuten.



2.1.2 Thermolyse von 3,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl-2-aza-3-silylbicyclo[2.2.0]hex-5-en

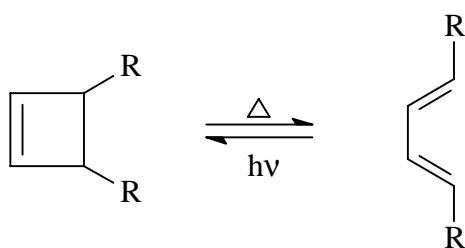
Um das zuerst isolierte Öl genauer zu untersuchen, wurden 200 mg dieser Verbindung in 0,5 ml [D₆]-Benzol gelöst, in einem Glasröhrchen unter Vakuum eingeschmolzen und auf 100 °C erhitzt. In regelmäßigen Abständen wurden ¹H-NMR-Spektren der Lösung aufgenommen. Schon nach kurzer Zeit nahm die Reaktionslösung eine dunkelgelbe Farbe an und nach zwei Wochen zeigte die NMR-Kontrolle, daß kein Edukt mehr vorhanden war. Es hatte sich ein dunkelgelbes und

luftempfindliches Öl gebildet, dessen NMR-spektroskopische Daten, insbesondere die H,H-COSY sowie H,C-COSY-Spektren, für die Umlagerung des Bicyclus zu dem Sechsring **6** sprachen.



Im ^1H -NMR-Spektrum tritt für die beiden *tert*-Butyl-Gruppen nur noch ein Signal in Erscheinung, während die beiden Signale für die olefinischen H-Atome durch ein komplizierteres Spinsystem ersetzt wurden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zudem das Vorhandensein von vier olefinischen C-Atomen an. Der Peak bei 1,39 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist um ca. 22 ppm zum höheren Feld gegenüber dem der Ausgangsverbindung verschoben. Das H,H-COSY-Spektrum belegt eindeutig die Nachbarschaft von vier olefinischen Protonen.

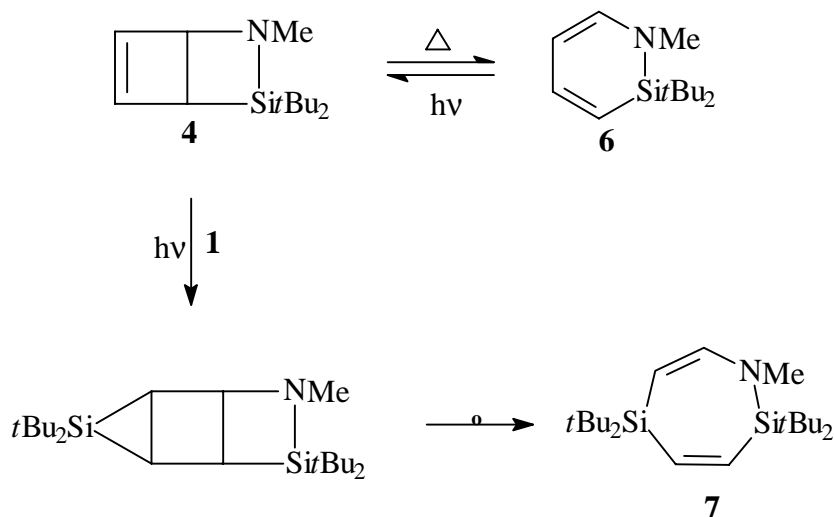
Die Bildung dieses cyclischen Hexadiens ist nicht weiter verwunderlich, da Cyclobuten-Derivate thermisch leicht durch electrocyclische Umlagerung in 1,3-Diene überführt werden können. Diese können wiederum unter Lichtabsorption in Cyclobutene umgewandelt werden ³².



2.1.3 Photolyse von 3,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl-2-aza-3-silylbicyclo[2.2.0]hex-5-en in Gegenwart von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan

Um die engültige Konstitution von **4** und **6** zu sichern, wurden beide Verbindungen erneut einer Photolyse in Gegenwart von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan unterworfen. Aus den Folgeprodukten ließen sich vielleicht Rückschlüsse auf den Aufbau der beiden Verbindungen ziehen.

Destillativ konnte in beiden Fällen ein farbloses Öl gewonnen werden. Kristallisation aus Essigester bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erbrachte farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von $52\text{ }^{\circ}\text{C}$. Im Protonenspektrum dieser Verbindung traten zwei separate Signale für die *tert*-Butyl-Gruppen auf, deren Intensitätsverhältnis gegenüber dem Methyl-Protonen-Peak dieses Mal 12:1 betrug. Das Silicium-Spektrum zeigte zwei Signale bei $-5,1$ und $0,26$ ppm, und auch das Massenspektrum bestätigte, daß ein weiteres Silylen addiert worden war. Die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Kristalls sicherte diese Vermutung. Sie zeigte, daß sich überraschenderweise ein Heptadien gebildet hatte, das 2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-1-methyl-1-aza-2,5-disilacyclohepta-3,6-dien **7**.



Die direkte Nachbarschaft von Silicium und Stickstoff in **7** kann ebenfalls als indirekter Beweis für die angenommenen Konstitutionen von **4** und **6** angesehen werden. Der 7-Ring weist eine „twist“-Konformation auf, in welcher Si1, Si2, C1,

C3 und C4 nahezu coplanar sind. Die Bildung des Ringsystems kann am besten mit einer weiteren [2 + 1]-Cycloaddition des Silylens an **4** erklärt werden. Der daraus resultierende gespannte Tricyclus würde dann unter Spaltung zweier σ - und Bildung zweier π -Bindungen zum Heptadiensystem **7** umlagern.

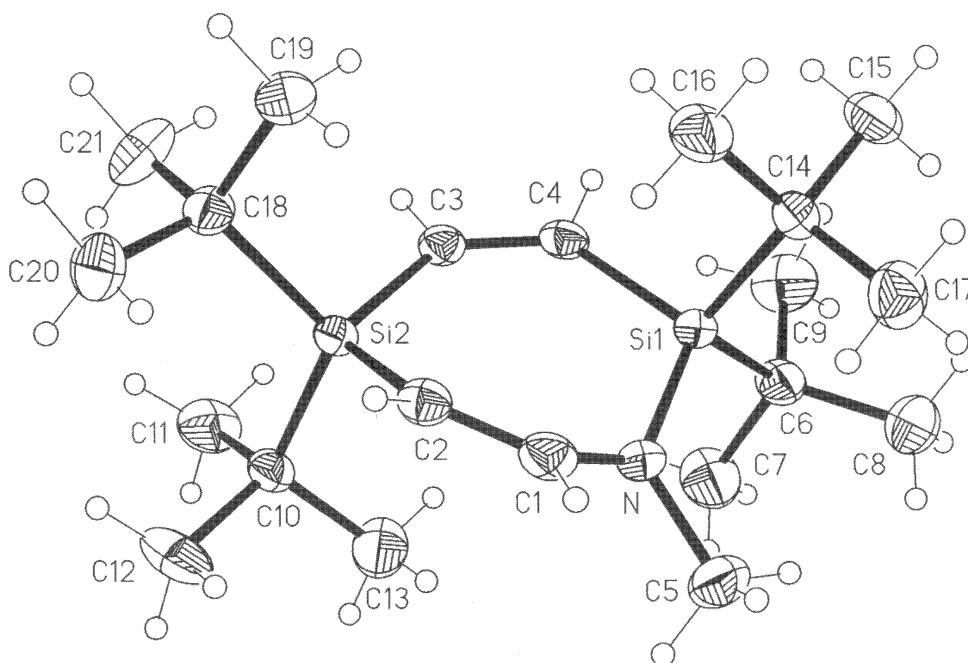


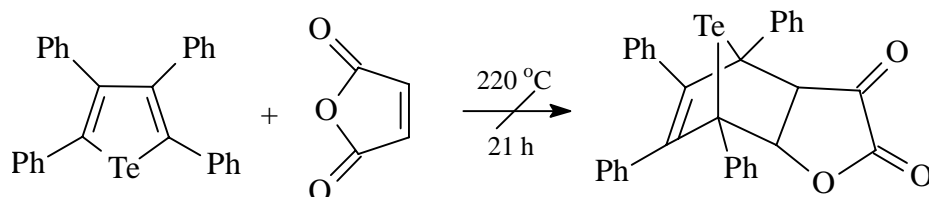
Abb. 1 Molekül von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$)

Si(1)-N	175,4(2)	N-C(1)	140,3(3)
C(1)-C(2)	133,0(3)	C(2)-Si(2)	185,1(3)
C(2)-Si(2)	185,1(3)	Si(2)-C(3)	186,8(2)
C(3)-C(4)	133,2(3)		
C(4)-Si(1)-N	111,86(11)	Si(1)-N-C(1)	124,0(2)
N-C(1)-C(2)	128,9(2)	C(1)-C(2)-Si(2)	131,0(2)
C(2)-Si(2)-C(3)	111,49(11)	Si(2)-C(3)-C(4)	129,2(2)
C(3)-C(4)-Si(1)	133,2(2)		

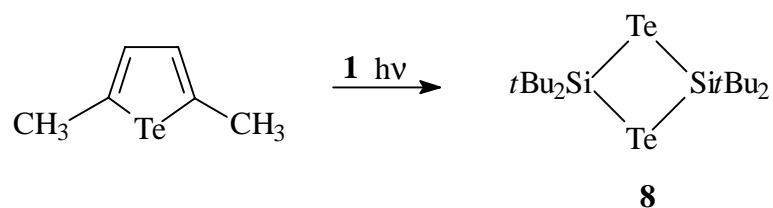
Auch bei der Cophotolyse von **6** mit dem Cyclotrisilan konnte das Cycloheptadien isoliert werden, was für die photolytisch induzierte Umlagerung des Cyclohexadiens zu **4** spricht, das dann analog weiterreagiert.

2.2 Photolyse von 2,5-Dimethyltellurophen in Gegenwart von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan

Kroke aus unserem Arbeitskreis hatte das photochemische Verhalten von Furan, Thiophen und Selenophen gegenüber Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan untersucht und war zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen gekommen. Es lag somit nahe, diese Untersuchungen auf ein Tellurophen auszuweiten. Hierzu wurde 2,5-Dimethyltellurophen gewählt, das sich in guten Ausbeuten aus Hexa-2,4-diin und Natriumtellurid in Methanol herstellen läßt³³. Tellurophen zeigt von den Gruppenhomologen den stärksten aromatischen Charakter und geht typische Aromatenreaktionen wie nukleophile und elektrophile Substitution ein. Diels-Alder-Reaktionen von Tellurophenen sind hingegen bisher nicht bekannt, beispielsweise :



Bei der Photolyse von 2,5-Dimethyltellurophen in Gegenwart von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan schied sich recht schnell schwarzes Tellur auf der Lampe ab. Nach 5 Stunden wurde die Belichtung abgebrochen und die Reaktionslösung über eine Kieselschicht filtriert. Aus dem roten Destillat konnte in guter Ausbeute eine hochschmelzende, farblose Verbindung isoliert werden, deren Protonenspektrum lediglich ein Signal für die *tert*-Butyl-Gruppen aufwies. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum waren weder Signale für olefinische Kohlenstoff-Atome, noch für Methylgruppen zu beobachten, was eine Addition eines reaktiven Teilchens an den Tellurophenring ausschloß. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigte ein Singulett bei -24 ppm mit Tellur-Satellitensignalen und einer außergewöhnlich großen Kopplungskonstante ¹J(²⁹Si, ¹²⁵Te) von 554 Hz. Die Elementaranalyse sowie das Massenspektrum zeigten, daß unter Abstraktion zweier Chalkogenatome vom aromatischen Fünfring ein Ditelluradisiletan gebildet worden war.



Die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Kristalls von **8** zeigt große Ähnlichkeiten mit der Molekülstruktur von 2,2,4,4-Tetra-*tert*-butyl-1,3-diseleno-2,4-disiletan, lediglich die Si-Te-Bindungslängen sind erwartungsgemäß größer als die entsprechenden Si-Se Bindungslängen.

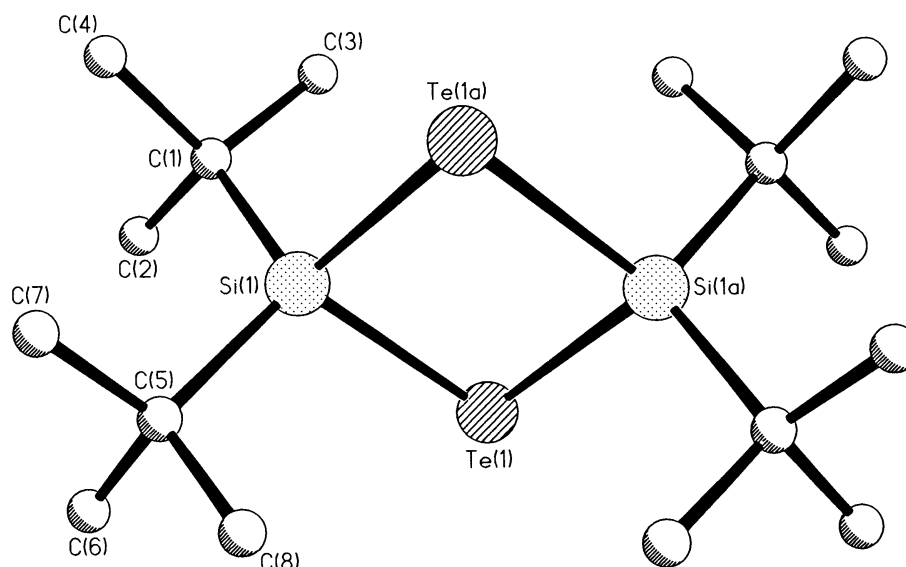
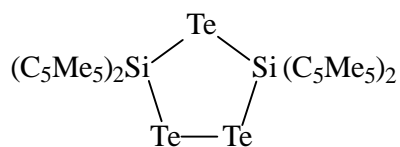


Abb.2 Molekül von **8** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) mit Standardabweichungen:

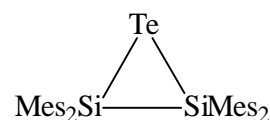
Te(1)-Si(1)	253,48(11)	Si(1)-C(1)	192,7(5)
Si(1)-Te(1)-Si(1a)	82,45(4)	Te(1)-Si(1)-Te(1a)	97,55(4)

Strukturell charakterisierte Heterocyclen aus Silicium- und Telluratomen sind noch selten. Den ersten Cyclus dieser Art erhielten Jutzi et al. bei der Umsetzung von Decamethylsilicocen mit einem Phosphantellurid, die überraschend einen Fünfring aus zwei Silicium- und drei Telluratomen lieferte ³⁴. Durch Umsetzung von Tetramesityldisilen mit Tellur wurde das Telluradisiliran-Dreiringsystem erhalten und ebenso wie der Fünfring durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert ³⁵.

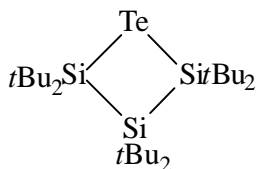
Kürzlich konnte von Grybat aus unserem Arbeitskreis bei der thermischen Umsetzung von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan mit einem Phosphantellurid ein Vierring mit einem Telluratome isoliert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden ³⁶.



Jutzi et al., 1989

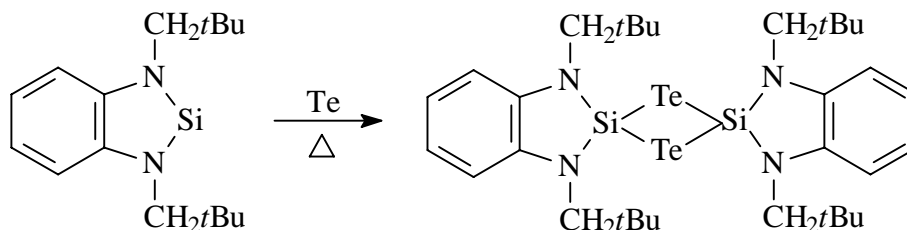


West et al., 1991

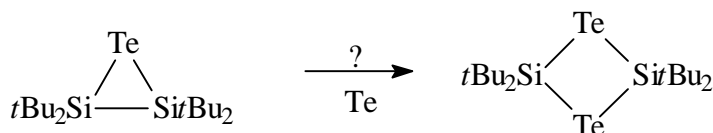


Weidenbruch et al., 1997

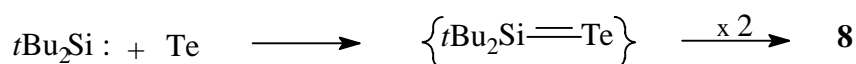
Bei der Umsetzung eines Diaminosilylens mit Tellur konnte Lappert 1996 ebenfalls ein Ditelluradisiletan isolieren ³⁷.



Die Frage, wie das Ditelluradisiletan entsteht, ist bisher offen. Wenig wahrscheinlich ist die Möglichkeit, daß in Analogie zur Bildung des Thiadisilirans (s.o.) zunächst das Telluradisiliran gebildet wird, welches dann durch weitere Chalkogeninsertion in die verbliebene Si-Si-Bindung den Vierring bildet.



Plausibler erscheint die Chalkogenabstraktion durch das Di-*tert*-butylsilylen zum Silantellurid, an die sich eine [2+2]-Cycloaddition unter Kopf-Schwanz-Verknüpfung anschließt. Dieser Mechanismus wird auch durch Lapperts Ditelluradisiletan bestätigt, welches aus der Reaktion eines Silylens mit Tellur gebildet wurde.



Bei der Abstraktion des Tellur-Atoms vom Tellurophen sollte formal Cyclobutadien entstehen, welches aufgrund seiner Instabilität entweder mit sich selbst oder dem Silylen bzw. Disilen reagieren sollte. Es konnte jedoch kein Hinweis auf solche Reaktionsprodukte gefunden werden. Möglicherweise sind bei der Photolyse Oligomere und Polymere entstanden, die nicht charakterisiert werden konnten.

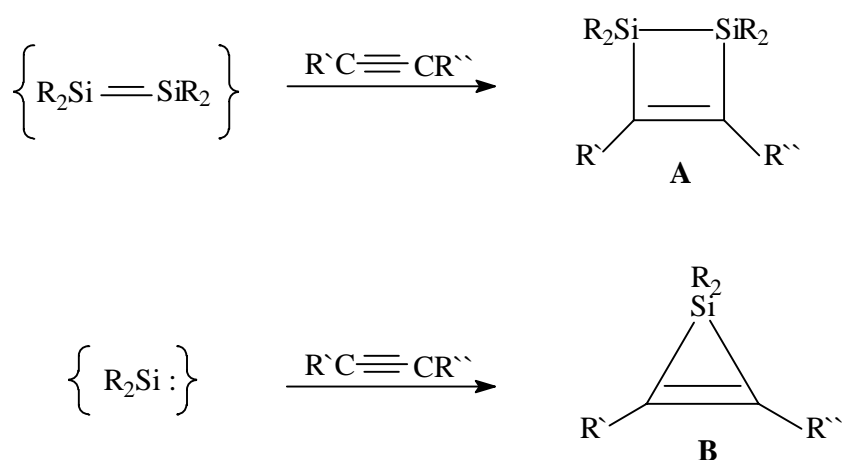
2.2.1 Schlußfolgerungen aus den Umsetzungen mit heterocyclischen 1,3-Dienen

- 1.) Di-*tert*-butylsilylen reagiert glatt mit einer der Doppelbindungen von *N*-Methylpyrrol. Das dabei zunächst gebildete Siliran lagert sich im zweiten Schritt zu einer bicyclischen Verbindung um, deren Konstitution durch Folgereaktionen als gesichert angesehen werden darf.
- 2.) Tetra-*tert*-butyldisilen geht keine Reaktion mit *N*-Methylpyrrol ein, sondern dimerisiert unter Butenabspaltung zum 1,1,2,3,3,4-Hexa-*tert*-butylcyclotetrasilan.
- 3.) Auch bei der Umsetzung des Cyclotrisilans mit 2,5-Dimethyltellurophen reagiert ausschließlich das Silylen mit dem freigesetzten Tellur zu einem Ditelluradisiletan. Ein Hinweis auf den Verbleib des Disilens wurde nicht gefunden.
- 4.) Bezieht man Krokes Ergebnisse mit ein, fällt die Abhängigkeit der Reaktionsverläufe vom jeweiligen Heteroatom innerhalb der Heterocyclopentadiene auf. Wahrscheinlich spielen der 1,4-Abstand, die

elektronischen Verhältnisse sowie die Ringspannung der Diene eine Rolle, die bei Selenophen und dem hier untersuchten Tellurophen zu viergliedrigen Ringen führen, während bei Furan und Thiophen eine bicyclische Verbindung und ein Thiadisiliran isoliert wurden.

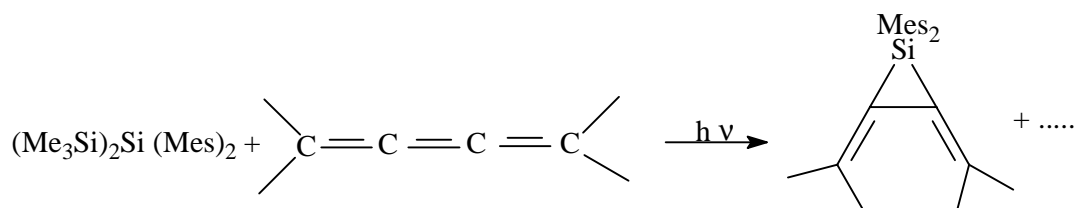
2.3 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,3-Diinen

Die Reaktionsweisen von Disilenen und Silylenen gegenüber der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung ist schon seit längerem Bestandteil vieler Untersuchungen. Dabei werden nahezu stabile Disilacyclobutene **A** bzw. Silacyclopropene **B** (Silirene) gebildet, deren Aufbau röntgenstrukturanalytisch gesichert wurde³⁸⁻⁴⁹.



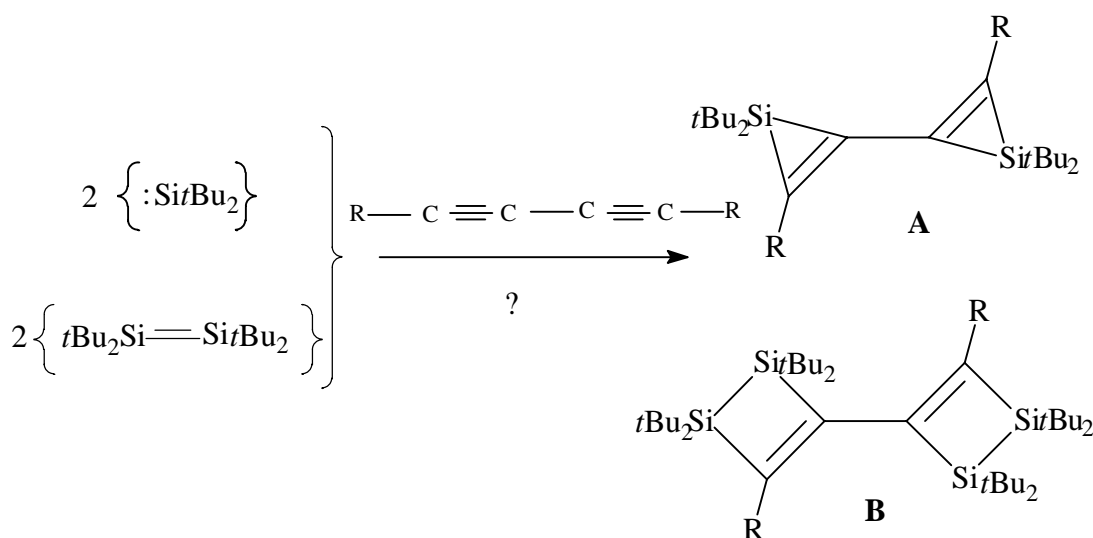
Die Stabilität dieser Verbindungen wird durch sperrige Substituenten am Siliciumatom begünstigt. Bei der Addition von (E)-1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dimesityldisilen an Phenylacetylen werden stereoisomere Produkte gebildet, was auf diradikalische oder dipolare Zwischenstufen bei der Bildung von Disilacyclobutenen hindeutet⁴⁰.

Kürzlich gelang es der Arbeitsgruppe von Ando, erstmals ein Bis(alkyliden)siliran, ein Sila[3]radialen, zu isolieren und strukturell zu charakterisieren⁵⁰.

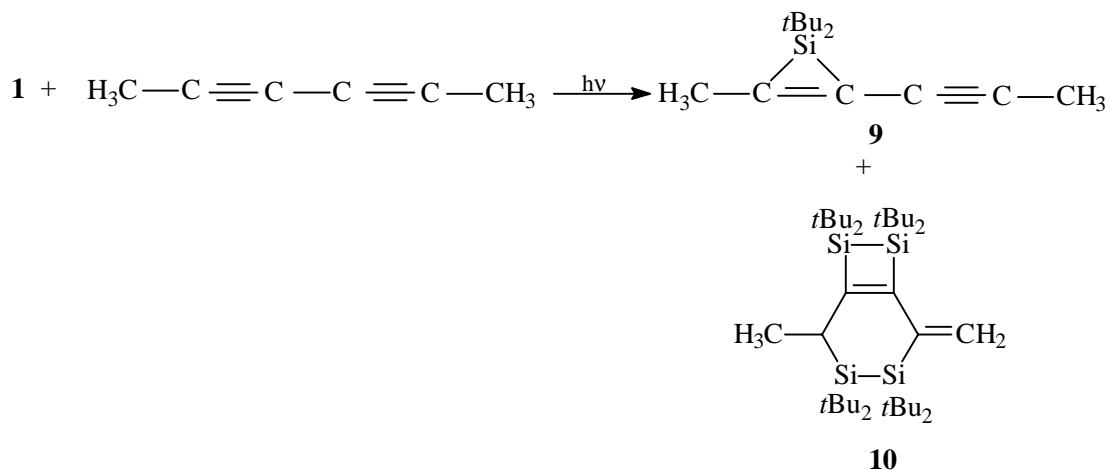


Die C-C-Einfachbindung innerhalb des Dreirings ist mit 146 pm stark verkürzt und liegt im Bereich zwischen den C-C-Bindungslängen von Siliranen (152-164 pm) und Silirenen (134 pm).

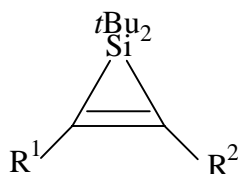
Diese Ergebnisse ließen es interessant erscheinen, Systeme mit konjugierten Dreifachbindungen hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Silylenen und Disilylenen zu untersuchen. Durch Addition zweier Silylene bzw. Disilene an die Dreifachbindungen von Butadiinen sollte es möglich sein, die neuartigen Ringsysteme der Bis(silirene) **A** und der Bis(disilacyclobutene) **B** zu synthetisieren.



2.3.1 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von Hexa-2,4-diin



Im ersten Versuch dieser Art wurde Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart eines Überschusses an Hexa-2,4-diin belichtet. Die Photolyse wurde nach 5 h beendet, nachdem die DC-Kontrolle zeigte, daß kein Cyclotrisilan mehr anwesend war. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der ölige Rückstand in eine Kurzwegdestillationsapparatur überführt. Bei 60 °C/1,5 mbar konnte in hoher Ausbeute ein farbloses, luftempfindliches Öl isoliert werden, dessen spektroskopische Daten auf ein 1:1-Addukt von Di-*tert*-butylsilylen an das Diin hindeuteten. Das Protonenspektrum zeigt neben den zwei Signalen für die Methylprotonen und dem Singulett der *tert*-Butylgruppe zwei kleinere Signale bei 1,29 und 1,48 ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum tauchen sowohl zwei Signale für die acetylenischen als auch 2 Signale für die olefinischen Kohlenstoffatome auf. Auch hier sind kleinere Signale bei 17,19; 28,13; 78,87 und 104,23 ppm zu beobachten, deren Ursprung zunächst ungeklärt blieb. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei -64 ppm, was für die Bildung eines Silacyclopropens (Silirens) **9** spricht. Auffällig ist, daß das Siliciumsignal im Gegensatz zu dem von anderen, in der Literatur beschriebenen Silirenen, tieffeldverschoben ist. Normalerweise liegen die ²⁹Si-Signale solcher Verbindungen im Bereich von -100- -120 ppm. Vergleicht man hingegen andere Dreiringsysteme mit *tert*-Butylgruppen am Siliciumatom, wie Silirane oder Cyclotrisilane, so zeigen diese Verbindungen eine ähnliche Abschirmung ⁵¹⁻⁵⁵. Kürzlich berichteten Palmer und Woerpel von vier Di-*tert*-butylsilirenen mit chemischen Verschiebungen von -65,3 bis -71,7 ppm, was sehr gut im Einklang mit den Werten des hier isolierten Öls steht ⁵⁶.



R¹ ; R²	²⁹Si-NMR (δ in ppm)
R ¹ = Ph; R ² = SiMe ₃	-71,7
R ¹ = R ² = Et	-66,3
R ¹ = R ² = Ph	-66,7

Auch im ²⁹Si-NMR-Spektrum taucht ein kleineres Signal bei - 20,34 ppm auf. Obwohl das Massenspektrum sowie die Elementaranalyse die Reinheit des Silirens **9**

bestätigen, deuten die Nebensignale in den NMR-Spektren auf das Vorliegen eines weiteren Produkts, möglicherweise eines Umlagerungsprodukts, hin.

Aus dem Destillationsrückstand konnte in guten Ausbeuten eine hochschmelzende, farblose Substanz gewonnen werden. Das Protonen- und das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen einige Besonderheiten auf. So treten im ^1H -NMR-Spektrum acht separate Signale gleicher Intensität im Bereich der *tert*-Butylgruppen auf. Daneben treten unerwarteter Weise auch zwei Dubletts bei 5,83 und 6,05 ppm in Erscheinung, die das Vorhandensein olefinischer Protonen anzeigen. Das wird ebenfalls durch das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt, in welchem ein Signal bei 134,41 ppm auftritt, dem typischen Bereich olefinischer Kohlenstoff-Atome. Legt man als Vergleich das Kohlenstoff-Spektrum des freien Hexa-2,4-diins zugrunde, so fällt auf, daß keine C-C-Dreifachbindung mehr vorhanden ist. Die beiden verschiedenen Kohlenstoffkerne der Dreifachbindung treten bei 65,84 und 72,41 ppm in Resonanz. Im Spektrum des isolierten Feststoffs treten in diesem Bereich, der typisch für acetylenische Bindungen ist, keine Signale auf. Sowohl das Massenspektrum wie auch die Elementaranalyse zeigen, daß eine Addition zweier Disilene an das Diin stattgefunden haben muß. Diese Vermutung wird auch durch das ^{29}Si -NMR-Spektrum bestätigt, in dem vier separate Signale zu sehen sind. Eine endgültige Aufklärung der Zusammensetzung des Produktes sollte die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls ergeben. Alle Versuche, den Feststoff aus verschiedenen Lösungsmitteln in der Kälte zu kristallisieren, scheiterten, da auf diese Weise nur Pulver isoliert werden konnten. Langsames Abdiffundieren von Dimethoxyethan über mehrere Wochen bei Raumtemperatur führte schließlich zum Erfolg. Die röntgenographische Untersuchung eines so gewonnenen Einkristalls zeigte, daß in der Tat zwei Disilene mit dem Diin reagiert hatten. Das Überraschende war, daß sich anstelle eines Bis(disilacyclobutens) der Bicyclus **10** gebildet hatte.

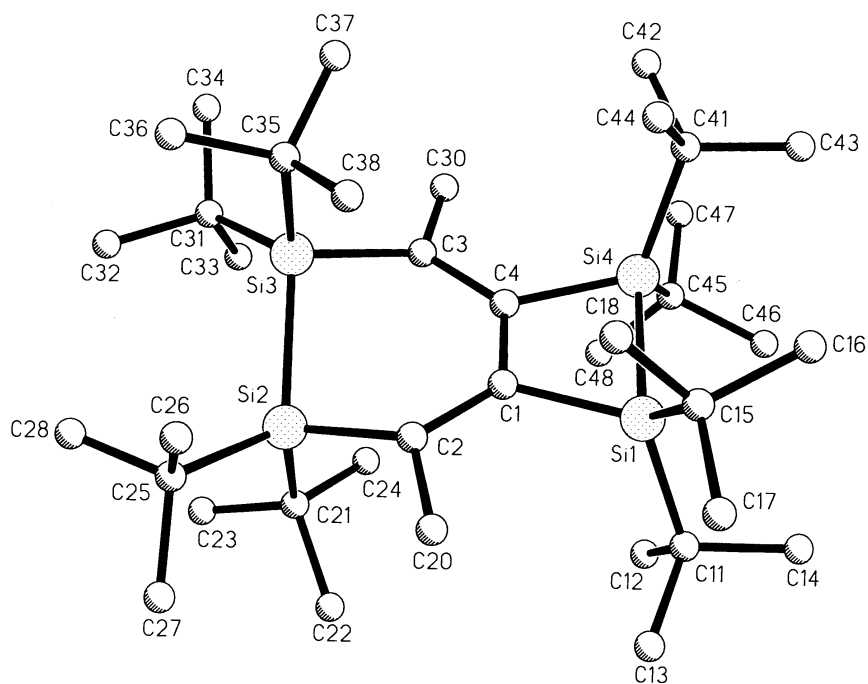


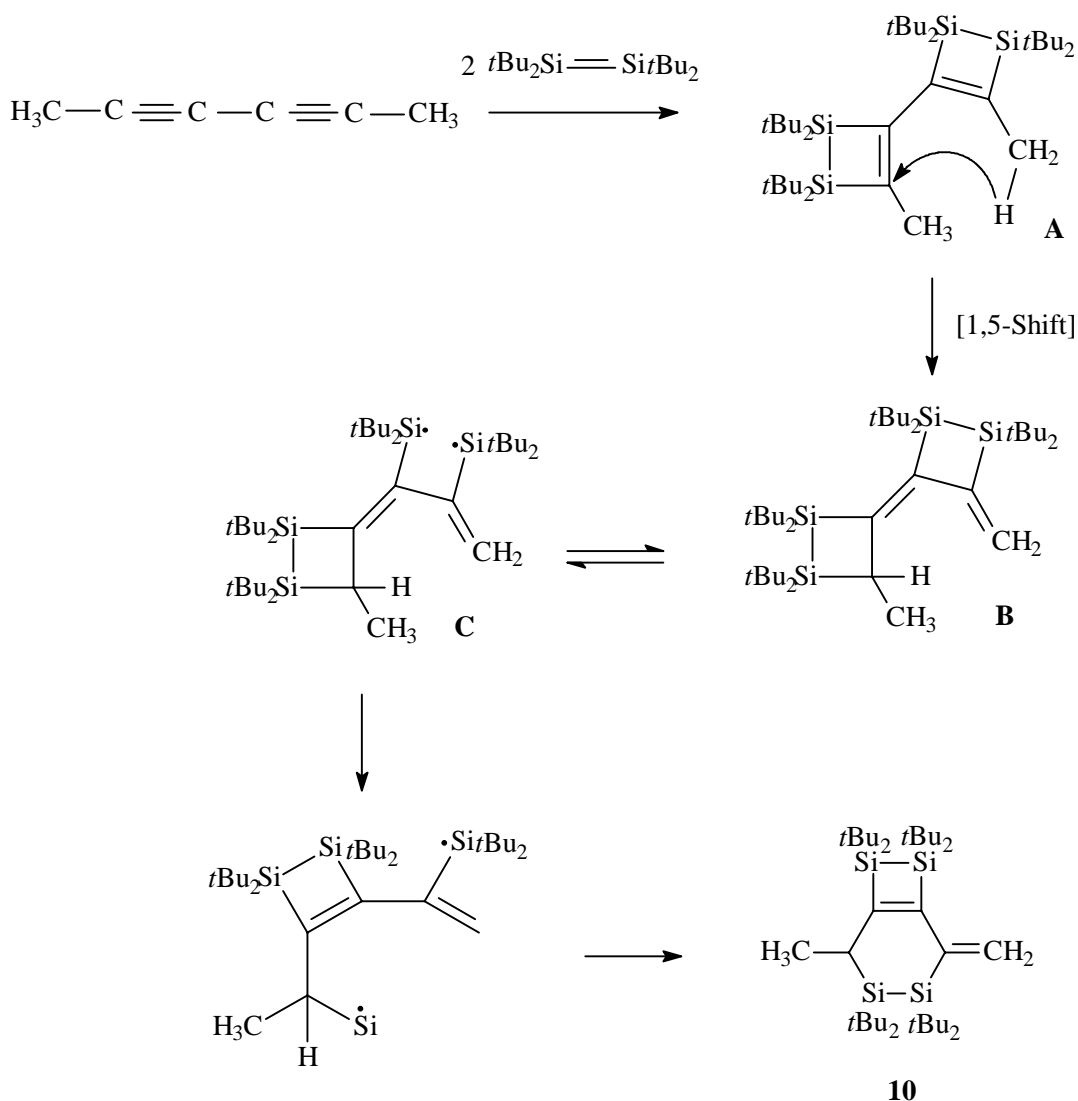
Abb.3 Molekül von **10** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen:

Si(1)-Si(4)	243,4(1)	Si(1)-C(1)	192,8(2)
C(1)-C(4)	137,9(2)	C(4)-Si(4)	191,8(2)
C(1)-C(2)	150,4(2)	C(2)-Si(2)	191,4(2)
Si(2)-Si(3)	242,4(1)	Si(3)-C(3)	191,0(2)
C(3)-C(4)	150,1(3)	C(3)-C(30)	137,7(3)
C(2)-C(20)	142,1(3)	Si(1)-C(1)-C(4)	105,6(1)
C(1)-C(4)-Si(4)	106,3(1)	C(4)-Si(4)-C(1)	74,1(1)
Si(4)-Si(1)-C(1)	74,0(1)	C(1)-C(2)-Si(2)	122,4(2)
C(2)-Si(2)-Si(3)	97,6(1)	Si(2)-Si(3)-C(3)	97,3(1)
Si(3)-C(3)-C(4)	123,4(1)	C(3)-C(4)-C(1)	128,3(1)
C(4)-C(1)-C(2)	128,4(2)		

Auffallend an der Struktur dieser Verbindung ist, daß eine der beiden Methylgruppen des Hexa-2,4-diins zu einer Methylengruppe abgebaut worden ist. Die ursprüngliche Vermutung des Vorliegens zweier exocyclischer C=CH₂-Gruppen wird weder durch die NMR-Daten noch durch die beobachteten Bindungslängen von 137,3(3) und 142,1(3) pm, die beide im Bereich zwischen Doppel- und Einfachbindungen liegen, bestätigt. Es liegt vielmehr eine Fehlordnung vor, bei der die C=CH₂- und die CH-

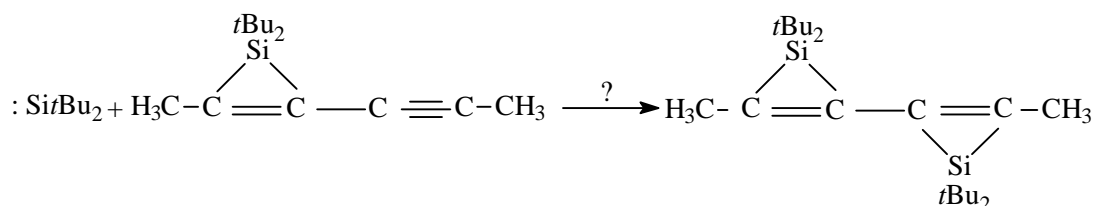
CH₃-Gruppe so übereinander gestapelt sind, daß diese mittleren Bindungslängen resultieren. Da die Besetzungsfaktoren von einem 1:1-Verhältnis abweichen, war keine Auflösung dieser Fehlordnung möglich. Formal betrachtet besteht der Bicyclus **10** aus einem Hexa-1,3-dien Gerüst, das von Disilan-Einheiten zwischen den Positionen 1 und 4, sowie 2 und 5 überbrückt ist.

Über den Bildungsmechanismus dieser Verbindung kann derzeit nur spekuliert werden. Wahrscheinlich ist, daß sich zunächst 2 Disilenmoleküle an die beiden Dreifachbindungen des Diins addieren und ein Bis(disilacyclobuten) **A** bilden. Im zweiten Schritt folgt eine thermisch erlaubte 1,5-H-Verschiebung. Das daraus resultierende, gespannte Silacyclobutangerüst **B** wird homolytisch zu einem Silyldiradikal **C** gespalten, welches durch 2 aufeinanderfolgende Cyclisierungen zum Bicyclus **10** weiterreagiert.



2.3.2 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,1-Di-*tert*-butyl-2-methyl-3-propinyl-1-silacyclopropen

Um das eigentliche Ziel, die Synthese von Bis(silirenen) weiter zu verfolgen, wurde das bei der vorherigen Photolyse gewonnene Siliren **9** erneut mit dem Cyclotrisilan belichtet. Durch Addition eines weiteren Silylens an die verbliebene Dreifachbindung sollte es möglich sein, diese Verbindung zu synthetisieren.



Durch fraktionierende Destillation konnte zuerst unumgesetztes Siliren und danach ein weiteres farbloses Öl isoliert werden. Die spektroskopischen Daten sowie die Elementaranalyse sprachen zunächst für das Vorliegen eines Bis(silirens). Das Protonenspektrum zeigt 2 Signale im Intensitätsverhältnis von 6:1 für die *tert*-Butyl- und Methylprotonen, während im ^{13}C -NMR-Spektrum keine Signale für acetylenische Kohlenstoff-Atome auftreten. Lediglich das Signal im ^{29}Si -Spektrum bei 35,05 ppm sprach gegen die vermutete Bis(siliren)-Struktur. Dieser Wert liegt weit außerhalb des Bereichs, der für Silirene typisch ist. Im Gegensatz zu dem Wert, der für **9** gefunden wurde, ist er um ca. 100 ppm zum tieferen Feld verschoben. Um eine endgültige Aufklärung der Struktur zu erlangen, wurde versucht das Öl zu kristallisieren. Durch langsames Abdiffundieren von Essigsäureethylester bei Raumtemperatur konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Das Ergebnis der Analyse zeigte, daß anstelle eines Bis(silirens) der Bicyclus **11** gebildet worden war.

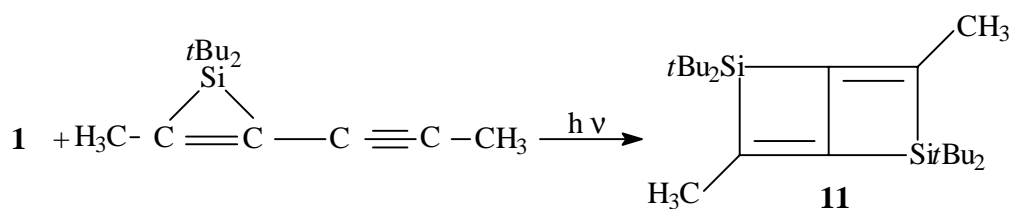
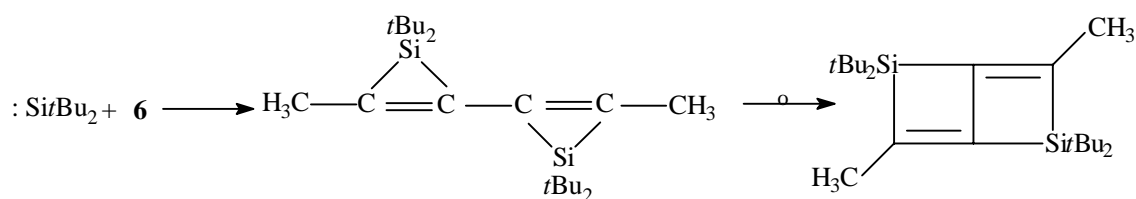


Abb.4 Molekül von **11** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) mit Standardabweichungen:

Si(1)-C(1)	188,7(3)	Si(2)-C(2)	190,0(3)
C(1)-C(1a)	148,5(6)	C(2)-C(1)	150,3(5)
C(1)-C(2a)	133,9(4)	C(1)-Si(1)-C(2)	75,1(1)
Si(1)-C(2)-C(1a)	89,6(2)	C(1)-C(1a)-C(2)	109,5(3)
Si(1)-C(1)-C(1a)	85,9(2)	Si(1)-C(2)-C(11)	142,4(3)
C(1a)-C(2)-C(11)	128,0(3)		

Das Molekül beinhaltet ein kristallographisches Inversionszentrum in der Mitte der C(1)-C(1a)-Bindung. Die Atome C(1), C(1a), C(2) und C(2)a bilden eine Ebene, wobei die Siliciumatome lediglich um 2,4 pm unter bzw. über diese Ebene herausragen. Trotz der raumerfüllenden *t*Bu-Gruppen sind sowohl die endocyclischen als auch die exocyclischen Si-C-Bindungslängen nur wenig gedehnt. Der sterische Einfluß dieser Gruppen hat jedoch einen erheblichen Effekt auf die Methylgruppen, was sich in dem Si(1)-C(1)-C(11)-Bindungswinkel von $142,4^{\circ}$ widerspiegelt. Die Methylgruppen sind somit eindeutig von den *t*Bu-Gruppen abgewandt.

Der Mechanismus, der zur Bildung von **11** führt ist nicht eindeutig geklärt. Es scheint plausibel, daß im ersten Schritt ein Silylen die Dreifachbindung des Silirens **9** angreift und ein Bis(siliren) gebildet wird. Das gespannte System lagert sich dann im nächsten Schritt durch Spaltung und Knüpfung zweier Si-C-Bindungen zu dem weniger gespannten Bicyclus **11** um.



2.3.3 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,3-Bis(trimethylsilyl)buta-1,4-diin

Bei der Cophotolyse des Cyclotrisilans mit Hexa-2,4-diin konnte überraschend der Bicyclus **10** isoliert werden, bei dem durch einen 1,5-H-Shift eine Methylgruppe des Diins zu einer Methylengruppe abgebaut wurde. Als nächstes wurde die Reaktionsweise des Di-*tert*-butylsilylens und des Tetra-*tert*-butyldisilens gegenüber Diinen untersucht, welche keine α -ständigen H-Atome aufweisen. Hier ist ein 1,5-H-Shift nicht möglich, was zu einem anderen Reaktionsverlauf bei der Photolyse führen sollte. Als erstes wurde das Bis(trimethylsilyl)-substituierte 1,3-Diin eingesetzt. Es konnte zunächst ein farbloser Feststoff in mäßiger Ausbeute isoliert werden, dessen Protonenspektrum zwei Signale im Verhältnis von 1 : 1 zeigt. Das Signal bei 0,08 ppm kann den Protonen der SiMe₃-Gruppe, das bei 1,28 ppm denen der *t*Bu-Gruppe zugeordnet werden. Das Massenspektrum sowie die Elementaranalyse zeigen, daß ein Silylen-Molekül mit dem Diin reagiert haben muß. Die Vermutung, daß es sich bei dem Feststoff um ein Siliren handeln könnte, wurde durch das ²⁹Si-NMR-Spektrum widerlegt. Die beiden Signale bei -18,36 und -20,94 ppm liegen weit außerhalb des Bereichs, der üblicherweise für Silirene gefunden wird (s.o.). Im ¹³C-NMR-Spektrum konnten unter anderem zwei Signale bei 108,24 und 116,79 ppm

beobachtet werden, die zunächst einer C-C-Doppelbindung zugeordnet wurden. Das IR-Spektrum zeigte jedoch deutlich eine Resonanz bei 2068 cm^{-1} , was für das Vorhandensein einer C-C-Dreifachbindung sprach. Die scheinbaren Widersprüche wurden durch die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Kristalls gelöst. Diese zeigte, daß tatsächlich ein Silylen mit dem Diin reagiert haben mußte, jedoch wurde anstelle eines Silirens das Bis(alkinyl)silan **12** gebildet.

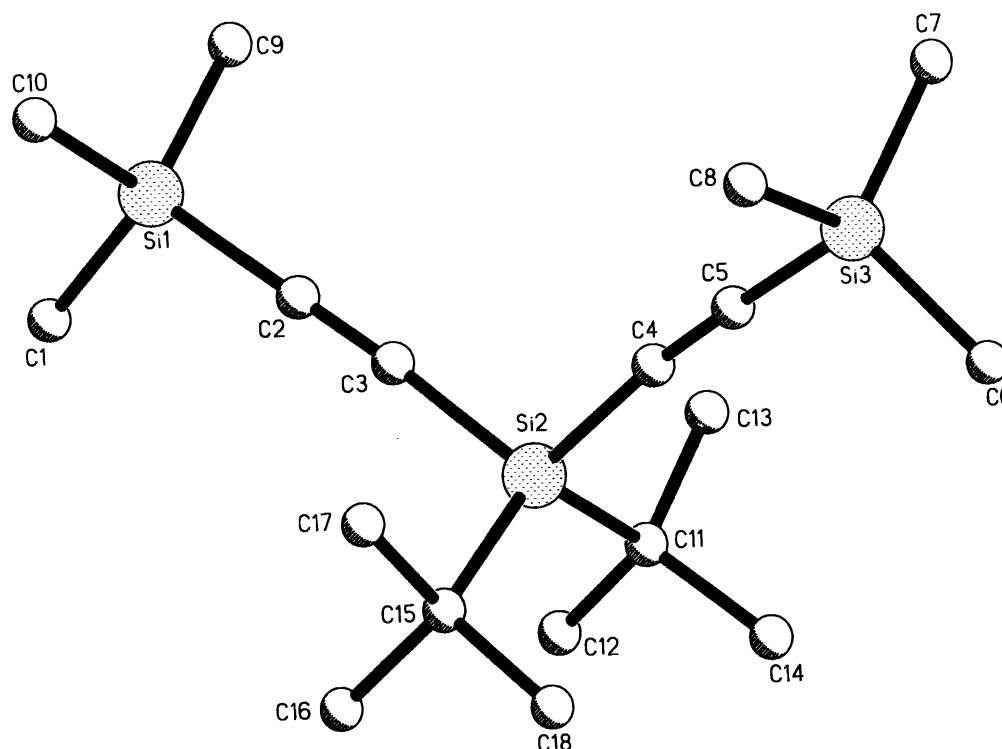
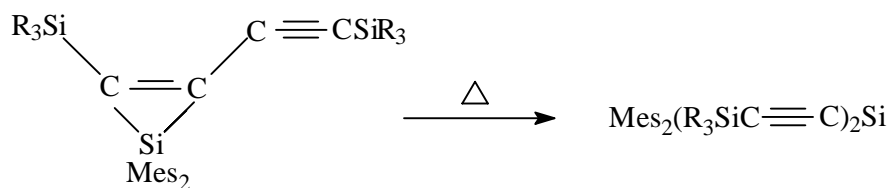


Abb.5 Molekül von **12** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) mit Standardabweichungen:

Si(2)-C(11)	189,5(3)	Si(2)-C(3)	184,4(2)
Si(2)-C(4)	185,2(3)	C(2)-C(3)	120,0(4)
C(4)-C(5)	119,3(4)	Si(1)-C(2)-C(3)	179,7(2)
Si(2)-C(3)-C(2)	176,4(2)	Si(3)-C(5)-C(4)	175,7(4)
Si(2)-C(4)-C(5)	173,0(2)		

Die C(3)-C(2)- und die C(4)-C(5)-Bindungslängen liegen mit 120 bzw. 119,3 pm im Bereich üblicher C-C-Dreifachbindungen. Um den Mechanismus zu verstehen, der zu diesem unerwarteten Reaktionsprodukt führt, wurde in der Literatur nach vergleichbaren Reaktionen an Diinen gesucht. Ishikawa et al. berichteten kürzlich, daß bei der Thermolyse eines Silirens, das eine Silylgruppe am Ringkohlenstoff-

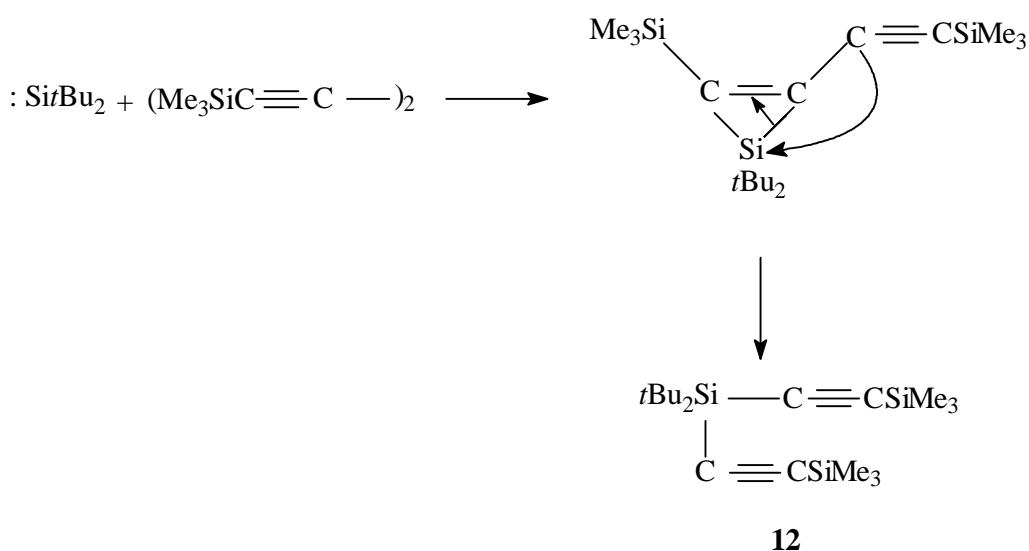
Atom trägt, ein offenkettiges Isomer entsteht, welches analog zu der oben beschriebenen Verbindung **12** ist ⁵⁷.



R = Me; Et

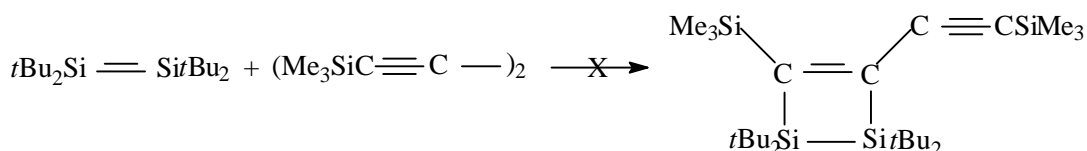
Entscheidend bei der Bildung des acyclischen Isomers ist die Bereitschaft der Silylethynylgruppe zu wandern. Sitzt die Silyl-Gruppe direkt am Ringkohlenstoff-Atom, ist ebenfalls ein 1,2-Shift zum Silicium zu beobachten, wobei formal eine Disilaneinheit gebildet wird ⁵⁸.

Bezieht man dieses Ergebnis auf die Photolyse des Cyclotrisilans mit dem silylsubstituiertem Diin, so erscheint folgender Reaktionsablauf plausibel: Im ersten Schritt wird Di-*tert*-butylsilylen an eine der beiden Dreifachbindungen des Diins addiert, wobei ein Siliren gebildet wird. Darauf folgt ein 1,2-Shift der Silylethynylgruppe vom Kohlenstoff- zum Ringsilicium-Atom unter Öffnung des Silirenrings und Bildung des offenkettigen Silans **12**.

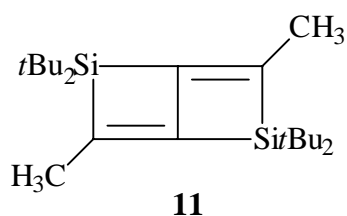


Betrachtet man die Reaktionsbedingungen unter denen die Umlagerung stattfindet, so fällt auf, daß Ishikawa et al. das Siliren 24 h auf 250 °C erhitzen mußten. Das Silan **12** ist hingegen unter recht milden Photolysebedingungen zugänglich.

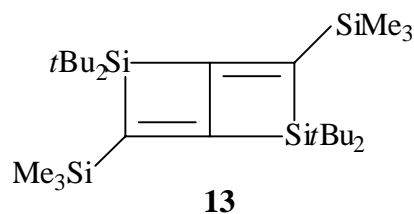
Aus der Reaktionslösung konnte in geringen Mengen ein weiterer gelber Feststoff gewonnen werden. Die spektroskopischen Daten sprachen zunächst für ein 1:1-Addukt eines Disilens an eine der Dreifachbindungen des Diins. Elementaranalyse und Massenspektrum bestätigten diese Vermutung. Gegen die Bildung eines [2+2]-Cycloadditionsproduktes, eines Disilacyclobutens, sprachen jedoch das ¹³C-NMR- und das IR-Spektrum. In beiden Fällen konnten die für die C-C-Dreifachbindungen typischen Resonanzen nicht beobachtet werden. Das isolierte Reaktionsprodukt sollte somit keine acetylenischen Kohlenstoff-Atome enthalten.



Weiteren Aufschluß über den Aufbau der Verbindung lieferte das ²⁹Si-NMR-Spektrum. Das Signal bei -12,66 ppm kann den SiMe₃-Gruppen zugeordnet werden. Das Signal bei 46 ppm liegt ungefähr im Bereich, in dem die Siliciumkerne der Verbindung **11** (s.o.) in Resonanz treten.

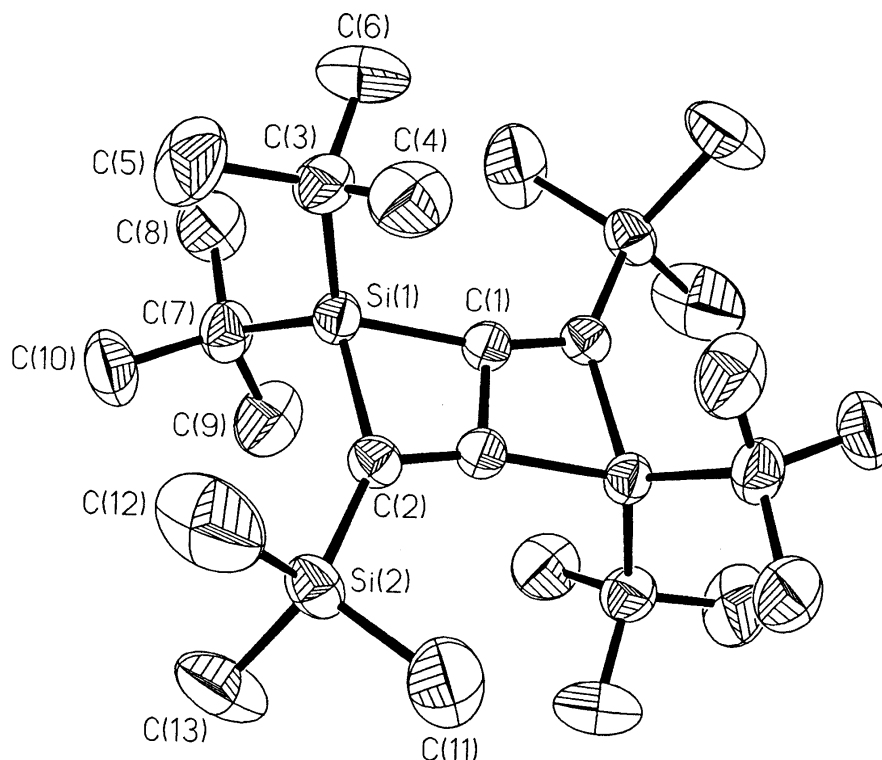


$\delta = 35 \text{ ppm}$



$\delta = 46 \text{ ppm}$

Die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Kristalls sicherte den Aufbau von **13**.



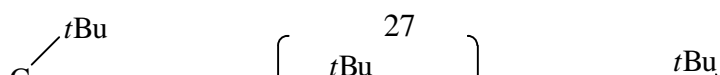
Molekülstruktur von 2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien **13** im Kristall ohne H-Atome (Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen:

Si(1)-C(1)	189,9(2)	Si(1)-C(2)	189,9(2)
C(1)-C(1a)	149,7(4)	C(1)-C(2a)	136,2(3)
C(1)-Si(1)-C(2)	76,18(8)	Si(1)-C(2)-C(1a)	88,81
C(1)-C(1a)-C(2)	110,0(2)	Si(1)-C(1)-C(1a)	85,1(2)
Si(1)-C(2)-Si(2)	142,71(11)	C(1a)-C(2)-Si(2)	128,5(2)

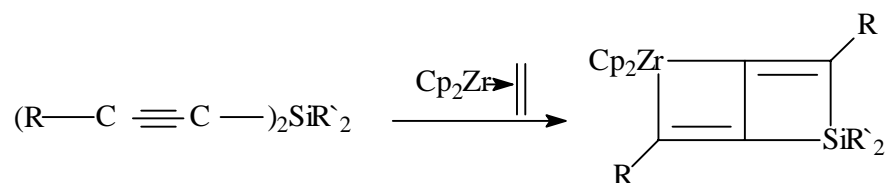
Die Molekülstruktur von **13** weist viele Gemeinsamkeiten mit der Struktur von **11** auf. Auch hier liegt das Inversionszentrum in der Mitte der C(1)-C(1a)-Bindung. Die voluminösen Trimethylsilylgruppen, sowie die *t*Bu-Gruppen bewirken eine Aufweitung des Si(1)-C(2)-Si(2)-Winkels auf 142,7 °.

Im Gegensatz zu der Verbindung **11**, die in zwei Schritten durch zweifache Silylen-Addition synthetisiert worden war, wurde der Bicyclus **13** direkt gebildet. Dies warf die Frage auf, welchem Reaktionsmechanismus die Bildung von **13** unterliegt. Unwahrscheinlich ist die Addition von Tetra-*tert*-butyldisilen an eine der Dreifachbindungen mit anschließender Si-Si-Bindungsspaltung und Umlagerung.

Die Arbeitsgruppe um Rosenthal untersucht seit einigen Jahren die Aktivierung und Spaltung der zentralen Einfachbindung in 1,4-disubstituierten 1,3-Butadienen durch Übergangsmetallkomplexe^{59, 60}. Die Untersuchungen zeigen überraschende Parallelen mit den hier vorgestellten Ergebnissen. Der Reaktionsverlauf ist stark von den Metallen, den Butadien-Substituenten und der Stöchiometrie abhängig.

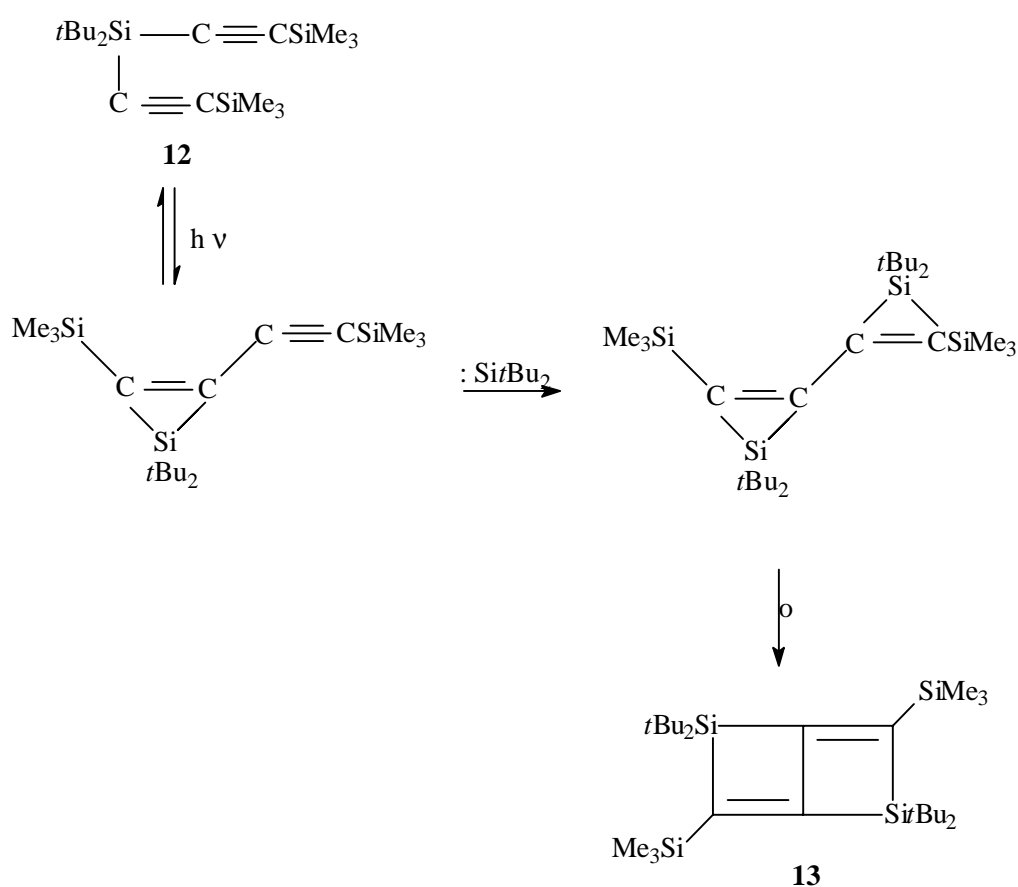


Obwohl die Bildung eines Silacyclocumulens des Typs **B** eher unwahrscheinlich ist, gibt diese Reaktionssequenz Anlaß zur Diskussion, da Titanocen auch als „anorganisches Carben“ bezeichnet wird. Ausgehend von der Diethinyl-Verbindung **A**, welche mit dem Molekül **12** vergleichbar ist, wird durch weitere Addition eines reaktiven Teilchens („Cp₂Ti“) der Bicyclus **C** gebildet. Ein ähnlicher Bicyclus wurde auch von der Arbeitsgruppe von Takahashi bei der Umsetzung eines Bis(alkinyl)silans mit Cp₂ZrEt₂ postuliert ⁶¹.

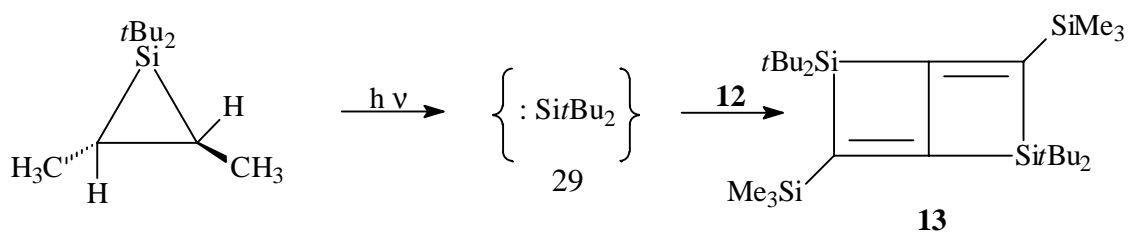


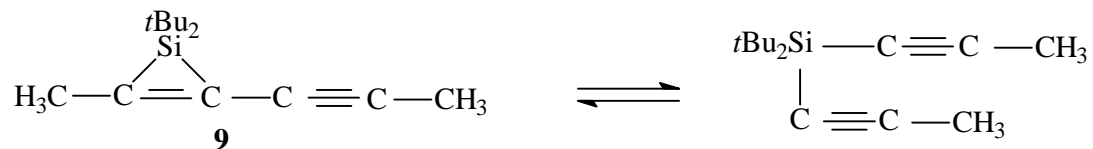
Obleich die elektronischen Zustände der Metalle innerhalb der Komplexe kaum mit denen des Siliciums vergleichbar sind, scheint es sinnvoll, den Mechanismus, der zur Bildung von **13** führt, ausgehend vom Bis(alkinyl)silan **12** zu betrachten. Wie bereits erwähnt, beobachteten Ishikawa et al., daß ein Siliren thermisch in ein Bis(alkinyl)silan überführt werden kann. Möglicherweise ist dieser Prozeß unter photolytischen Bedingungen reversibel, so daß während der Photolyse ein Gleichgewicht zwischen Siliren und Silan besteht. Eine weitere Silylen-Addition an das Siliren würde zum Bis(siliren) führen, welches unter Spaltung zweier σ -Bindungen und Knüpfung von zwei neuen Bindungen den Bicyclus **13** ergeben würde.

Einen Beleg für diesen Mechanismus lieferte eine Untersuchung, die im Rahmen einer Diplomarbeit

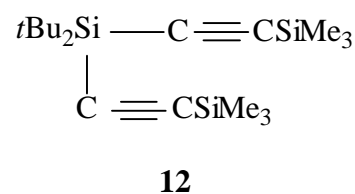
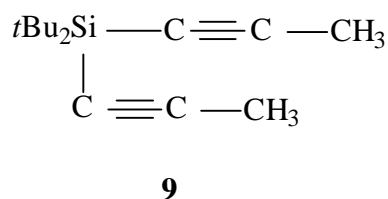


in unserem Arbeitskreis kürzlich durchgeführt wurde⁶². Das Bis(alkinyl)silan **12** wurde gezielt mit Di-*tert*-butylsilylen, welches photolytisch aus dem Siliran von Boudjouk erzeugt wurde, umgesetzt. Auch hier konnte in guten Ausbeuten der Bicyclus **13** gewonnen werden. Dieses Ergebnis sichert somit nicht nur den oben vorgeschlagenen Mechanismus, sondern liefert gleichzeitig eine Erklärung für die kleineren Signale in den NMR-Spektren des Silirens **9**.





Auch in diesem Fall könnte sich ein Gleichgewicht zwischen Siliren und Silan eingestellt haben. Die kleineren Signale in den Spektren von **9** und die NMR-Daten von **12** stehen in gutem Einklang, was für das Gleichgewicht zwischen dem Alkynylsiliren und dem Silan spricht.



²⁹Si-NMR-Spektrum (δ in ppm)

-20,34

¹³C-NMR-Spektrum (δ in ppm)

78,87; 104,23

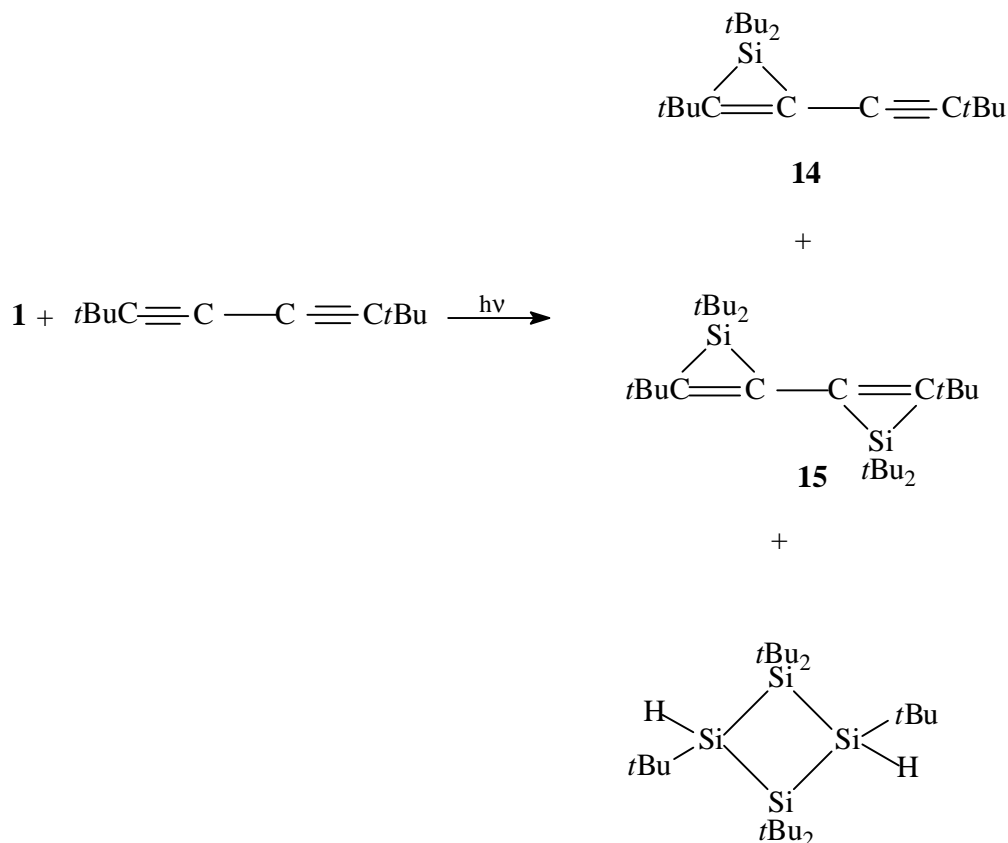
²⁹Si-NMR-Spektrum (δ in ppm)

-18,38; -20,94

¹³C-NMR-Spektrum (δ in ppm)

108,24; 116,79

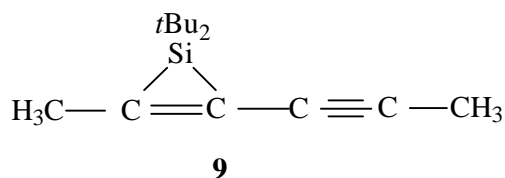
2.3.4 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 2,2,7,7-Tetramethylocta-3,5-diin



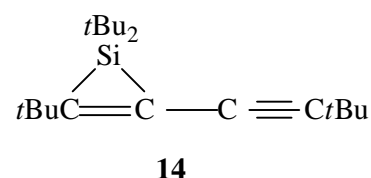
Die vorangegangenen Photolysen des Cyclotrisilans in Gegenwart von Diinen machen deutlich, daß der Reaktionsverlauf stark von den Substituenten am jeweiligen Diin abhängig ist. Die Untersuchungen wurden daher auf ein mit *tert*-Butylgruppen substituiertes Butadiin ausgeweitet. Ein 1,5-H-Shift des α -ständigen Wasserstoff-Atoms ist hier ebenso wenig möglich wie das Wandern einer Silylethynylgruppe, zwei Besonderheiten der beiden zuvor geschilderten Umsetzungen.

Etwa äquimolare Mengen der Ausgangskomponenten wurden 5 h bei Zimmertemperatur belichtet. Nachdem die Photolyse beendet war, wurde das Reaktionsgemisch wie üblich aufgearbeitet. Durch Destillation konnte zunächst in guten Ausbeuten ein farbloses Öl isoliert werden. Dessen Protonenspektrum zeigte jedoch im typischen Bereich der *tert*-Butylgruppen eine Signalanhäufung, was für ein Produktgemisch sprach. Das Öl wurde daraufhin in wenig *n*-Hexan gelöst und gekühlt. Nach kurzer Zeit kristallisierte aus der Lösung ein farbloser Feststoff, dessen spektroskopische Daten sowie der Schmelzpunkt eindeutig das Vorliegen von unumgesetzten Diin anzeigten. Das vom Edukt befreite Öl wurde erneut

spektroskopisch untersucht. Im Protonenspektrum konnten drei Signale im Verhältnis von 2:1:1 beobachtet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum traten zwei Signale bei 74 und 110,8 ppm sowie zwei Signale bei 131,4 und 171,8 ppm auf, wobei erstere acetylenischen und letztere olefinischen Kohlenstoff-Atomen zugeordnet werden können. Diese Daten legten die Vermutung nahe, daß ein Silylen an eine der Dreifachbindungen unter Bildung des Silirens **14** addiert wurde. Im Silicium-NMR-Spektrum wird ein Signal bei -64 ppm detektiert, welches im typischen Bereich *tert*-Butyl-substituierter Silirene liegt (s.o.). Vergleicht man diesen Wert mit dem des zuvor isolierten Silirens, so stehen diese in gutem Einklang.

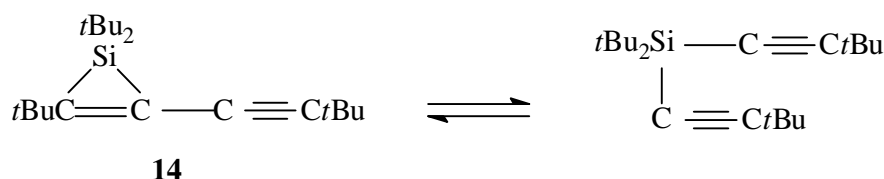


^{29}Si -NMR $\delta = -63,78$ ppm
(Nebensignal bei -20,34 ppm)



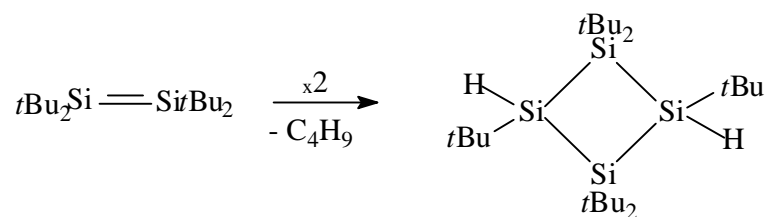
^{29}Si -NMR $\delta = -64,02$ ppm
(Nebensignal bei -20 ppm)

Sowohl das Massenspektrum als auch die Elementaranalyse bestätigen die Konstitution von **14**. Auffallend sind die kleineren Signale in den NMR-Spektren, die zunächst geringen Verunreinigungen zugeordnet wurden. Bei genauerer Betrachtung dieser Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum fällt jedoch die Gemeinsamkeit mit dem Silicium-Spektrum des Silirens **9** auf. Dort wurde das Nebensignal einem mit dem Siliren **9** im Gleichgewicht stehenden, Bis(alkinyl)silan zugeordnet. Auch das Siliren **14** scheint im Gleichgewicht mit dem Bis(alkinyl)-Isomer zu stehen. Ein weiteres Indiz dafür ist, daß Verunreinigungen das Ergebnis der Elementaranalyse maßgeblich beeinflußt hätten.



Den Beleg für dieses Gleichgewicht lieferte eine Untersuchung, die im Rahmen einer Diplomarbeit kürzlich in unserem Arbeitskreis durchgeführt wurde ⁶². Bei der Photolyse des Boudjouk-Silirans (s.o.), welches ebenfalls Di-*tert*-butylsilylen liefert, in Gegenwart des *tert*-Butyl-substituierten Diins, wurde überraschend das acyclische Isomer isoliert und strukturell charakterisiert.

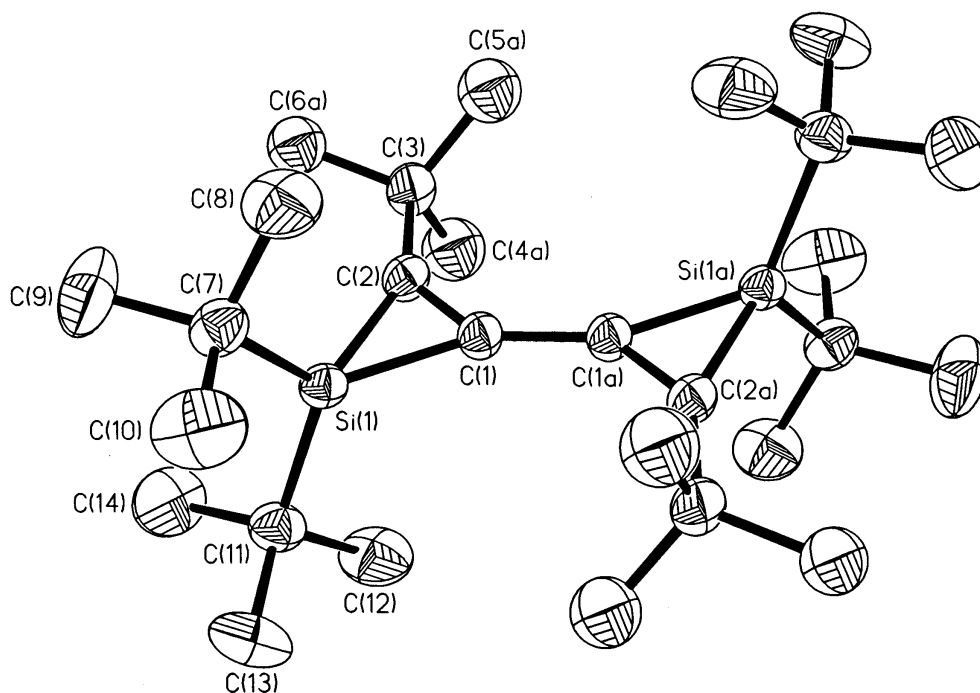
Durch Kristallisation konnten aus dem Destillationsrückstand zwei weitere Produkte gewonnen werden. Die spektroskopischen Daten sowie der Schmelzpunkt des zuerst isolierten Feststoffes zeigten, daß 1,1,2,3,3,4-Hexa-*tert*-butylcyclotetrasilan gebildet worden war. Dieser Silicium-Vierring wird immer dann isoliert, wenn Tetra-*tert*-butyldisilen entweder schlecht oder gar nicht mit einem Partner reagiert (siehe **2.1.1**).



Trotz dieses Ergebnisses deuteten die spektroskopischen sowie elementaranalytischen Untersuchungen des zweiten Feststoffes zunächst auf ein Disilen-Addukt an das Diin hin. So traten im ¹H-NMR-Spektrum zwei Signale für die Protonen der *tert*-Butylgruppen im Verhältnis von 2 : 1 auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind keine acetylenischen Kohlenstoff-Atome zu beobachten, dafür sind die beiden Peaks bei 143,48 und 153,18 ppm olefinischen C-Atomen zuzuordnen. Dies sprach ebenso gegen die Addition eines Disilens an eine der beiden Dreifachbindungen des Diins wie das Fehlen der typischen C≡C-Resonanz bei ca. 2100 cm⁻¹ im IR-Spektrum. Die Vermutung, daß sich ein Bicyclus des Typs **13** (s.o.) gebildet haben könnte, wurde durch das ²⁹Si-NMR-Spektrum widerlegt. Die chemische Verschiebung des Signals bei -64 ppm liegt im typischen Bereich *tert*-Butyl-substituierter Silirene, was auf die Bildung eines Bis(silirens) zu deuten schien.

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten gestaltete sich äußerst schwierig. Während aus Alkanen lediglich verzwilligte Kristalle isoliert

werden konnten, wurden aus polaren Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen ausschließlich Pulver gewonnen. Durch langsames Abdiffundieren eines 3:1-Gemisches aus Toluol / DME war es schließlich möglich, geeignete Kristalle zu erhalten. Die röntgenographische Untersuchung eines Einkristalls ergab, daß in der Tat das Bis(siliren) **15** gebildet worden war.



Molekülstruktur von 1,1,3,1',1',3'-Hexa-*tert*-butyl-1*H*,1*H*-[2,2']bis(siliren) (**15**) im Kristall ohne H-Atome (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) mit Standardabweichungen:

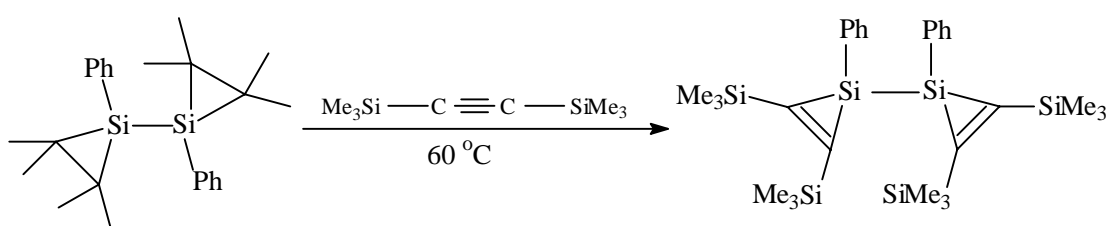
Si(1)-C(2)	181,9(2)	Si(1)-C(1)	182,2(2)
Si(1)-C(7)	190,0(3)	C(1)-C(2)	133,8(3)
C(1)-C(1a)	145,1(4)	C(2)-Si(1)-C(1)	43,12(10)
C(2)-Si(1)-C(7)	118,17(12)	C(2)-C(1)-C(1a)	137,4(3)
C(1a)-C(1)-Si(1)	154,3(2)	C(1)-C(2)-C(3)	139,4(2)
C(2)-C(1)-Si(1)	68,34(13)	C(7)-Si(1)-C(11)	118,19(12)

Die Molekülstruktur des Bis(silirens) im Kristall weist einige Besonderheiten auf. Das zentrosymmetrische Grundgerüst wird durch ein 1,3-Butadien in *s-trans*-Konfiguration mit silylenverbrückten Einheiten zwischen C(2)-C(1) und C(1a)-C(2a)

gebildet. Die π -Elektronen sind zu einem gewissen Grad delokalisiert, was sich in der deutlich verkürzten C(1)-C(1a)-Bindungslänge von 145,1 pm widerspiegelt. Verglichen mit dem freien 1,3-Butadien (134,9 pm) sind die C-C-Doppelbindungen geringfügig verkürzt (133,8 pm). Die sperrigen *t*Bu-Substituenten bewirken eine Aufweitung des C(2)-C(1)-C(1a)-Winkels auf 137,4 ° im Gegensatz zu 124,4 ° im 1,3-Butadien. Auffällig ist ebenfalls die im Vergleich zur normalen Bindungslänge um ca. 6 pm verkürzte Si(1)-C(2)-Bindungslänge von 181,9 pm, die vermutlich erzwungen ist, um den endocyclischen C-Si-C-Winkel von 43,1(1) ° nicht noch spitzer werden zu lassen.

Das UV-VIS-Spektrum zeigt zwei Absorptionsmaxima bei 204 und 234 nm. Das freie Buta-1,3-dien hingegen weist ein Maximum bei 209,5 nm auf⁵¹. Woodward beobachtete, daß jede in Butadien eingeführte Alkylgruppe die 209,5-nm-Bande um 5 nm bathochrom verschiebt⁵⁵. Der Einfluß der *tert*-Butylgruppen sowie der verbrückenden Silylen-Einheiten auf die Lage der Absorptionsmaxima ist jedoch unbekannt.

Strukturell charakterisierte Silirene sind schon seit längerer Zeit bekannt. Das Molekül **15** ist jedoch das erste Beispiel eines C-C-verknüpften Bis(silirens), eine Verbindung, welche bislang nur als Intermediat bei der Photolyse von 1,4-Bis(pentamethyldisilanyl)-butadiin mit Methanol postuliert wurde⁶³. Ein Si-Si-verknüpftes Bis(siliren) wurde kürzlich von Ando et al. synthetisiert und strukturell charakterisiert⁷⁷.

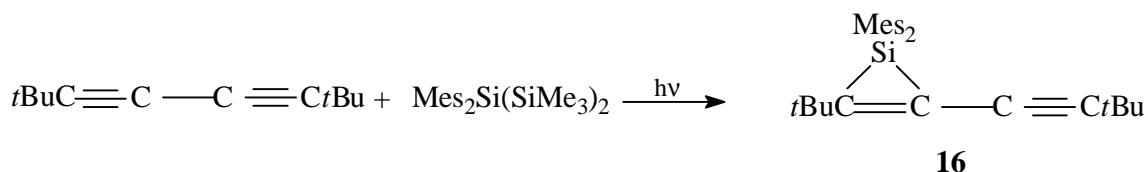


Auffällig an der Struktur dieses Bis(silirens) ist die merklich verkürzte Si-Si-Bindungslänge von 229 pm. Im Gegensatz zu Andos Bis(siliren) ist die Verbindung **15** nicht luftempfindlich, was auf die stark abschirmenden *tert*-Butylgruppen zurückzuführen ist.

Tetra-*tert*-butyldisilen scheint nicht mit 2,2,7,7-Tetramethylocta-3,5-diin reagiert zu haben. Während die Umsetzung mit dem Methyl-substituierten Diin zeigte, daß zwei Disilene an die Doppelbindungen addiert wurden, scheinen voluminösere Reste wie Trimethylsilyl- bzw. *tert*-Butyl-Gruppen eine Addition des Disilens zu verhindern.

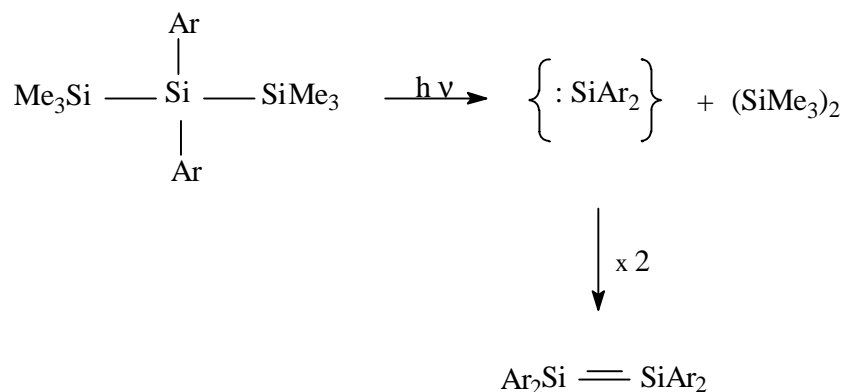
Ein weiterer Grund könnte die bei diesen Substituenten nicht mögliche 1,5-Wasserstoff-Verschiebung sein, die lediglich bei der Methylverbindung auftreten konnte.

2.3.5 Photolyse von 2,2-Dimesitylhexamethyltrisilan in Gegenwart von 2,2,7,7-Tetramethylocta-3,5-diin



Die Addition von Di-*tert*-butylsilylen an eine der Dreifachbindungen des Diins führte, abhängig vom Substitutionsmuster am jeweiligen Diin, entweder zu einem Bis(alkinyl)silan (siehe: 2.3.3) oder einem Alkinylsiliren (siehe: 2.3.1 und 2.3.4). In den NMR-Spektren der beiden Silirene sind jedoch Nebensignale zu erkennen, die für ein Gleichgewicht zwischen den beiden Spezies zu sprechen scheinen. Im Rahmen dieser Arbeit war es bisher noch nicht gelungen, ein Alkinylsiliren strukturell zu charakterisieren, da diese stets als Öle anfielen. Da Alkinylsilirene bislang noch nicht röntgenographisch untersucht wurden, galt es nun ein kristallines Siliren zu generieren.

Neben der Photolyse von Cyclotrisilanen dient auch die Photolyse von acyclischen Trisilanen, die am mittleren Si-Atom mindestens eine Arylgruppe tragen, zur Darstellung von Silylenen⁶⁴.



Findet das so erzeugte Silylen keinen Reaktionspartner, so dimerisiert es zum Tetraaryldisilen. West et al. war es auf diese Weise gelungen, 1981 das erste stabile Disilen zu isolieren.

Als Silylen-Vorstufe diente bei der Photolyse mit 2,2,7,7-Tetramethylocta-3,5-diin 2,2-Dimesitylhexamethyltrisilan. Die Mesitylgruppen am Siliciumatom des Silylens haben erfahrungsgemäß einen positiven Einfluß auf die Kristallisation von Feststoffen, was die röntgenographische Untersuchung eines isolierten Silylens ermöglichen sollte.

Nach fünf Stunden war dünnschichtchromatographisch kein Trisilan mehr nachweisbar. Die Reaktionslösung wurde eingeeengt und auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Auf diese Weise konnten ca. 100 mg eines farblosen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ isoliert werden. Im Protonenspektrum dieser Verbindung treten zwei Signale für die *tert*-Butylgruppen des Diins, sowie zwei Signale für die *ortho*- bzw. *para*-ständigen Methylprotonen der Mesitylgruppen auf. Die aromatischen Protonen der Mesitylgruppen treten bei 6,67 ppm in Resonanz. Die Integrationsverhältnisse dieser Signale deuteten auf das 1:1-Addukt **16** von Dimesitylsilylen an das Diin hin. Diese Vermutung wurde durch das ^{29}Si -NMR-Spektrum bestätigt. Die chemische Verschiebung des dort zu beobachtenden Signals von -106 ppm liegt im typischen Bereich für arylsubstituierte Silirene. Bislang war es jedoch nicht möglich, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, so daß eine strukturelle Charakterisierung dieses Silirens noch aussteht.

2.3.6 **Schlußfolgerungen aus den Umsetzungen mit Buta-1,3-diinen**

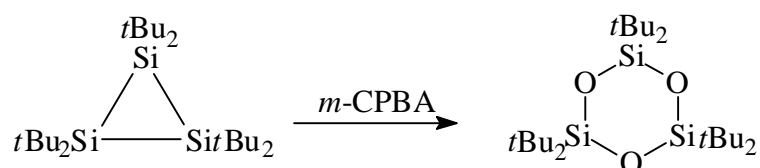
- 1.) Di-*tert*-butylsilylen reagiert glatt mit allen eingesetzten Diinen in einer [2+1]-Cycloaddition zu Alkynylsilirenen. Die so gebildeten Silirene stehen im Gleichgewicht mit den isomeren Bis(alkynyl)silanen, wobei die Lage des Gleichgewichts von der Art der Substituenten und den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen abzuhängen scheint.
- 2.) Dimesitylsilylen reagiert ebenfalls mit einer der Dreifachbindungen des *tert*-Butyl-substituierten Diins zum (Alkynyl)siliren. Hinweise auf ein Umlagerungsprodukt waren in diesem Fall nicht zu beobachten.

- 3.) Die Addition eines weiteren Silylens an die verbleibende Dreifachbindung des Alkinylsilans führt zu Bis(silirenen), die sich zu bicyclischen Hexadienen umlagern können. Lediglich bei der Umsetzung des *tert*-Butyl-substituierten Diins konnte das Bis(siliren) isoliert und strukturell charakterisiert werden.
- 4.) Tetra-*tert*-butyldisilen reagiert nur mit Hexa-2,4-diin. Bei dieser Umsetzung addieren sich sogar zwei Disilen-Moleküle an das 1,3-Diin, wobei das primär gebildete Bis(disilacyclobuten) durch eine Reihe von Umlagerungsschritten einen ungewöhnlichen Bicyclus ergab. Aus allen anderen Umsetzungen konnte kein Disilen-Addukt isoliert werden. Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß sperrige Substituenten am Diin die Addition des Disilens erschweren. Ein weiterer Grund dürfte die nur bei der Methyl-Verbindung mögliche 1,5-Wasserstoff-Verschiebung sein, durch die vermutlich die Bildung der bicyclischen Verbindung eingeleitet wird.

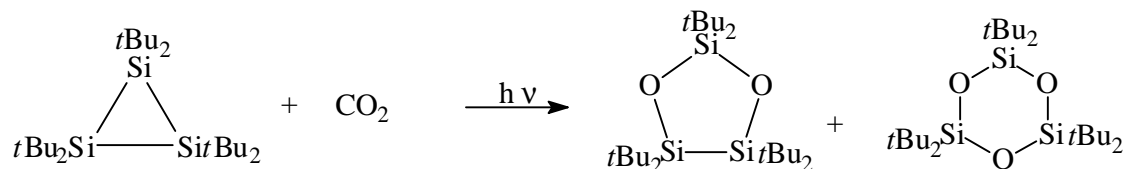
In einem Fall konnte 1,1,2,3,3,4-Hexa-*tert*-butylcyclotetrasilan gefunden werden, was immer dann gebildet wird, wenn das Disilen nicht schnell genug abreagiert.

2.3 Strukturelle Charakterisierung von 1,1,2,2,4,4-Hexa-*tert*-butyl-3,5-dioxa-1,2,4-trisilolan

Die vollständige Oxidation von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan mit *m*-Chlorperbenzoesäure führt in sehr guter Ausbeute zum Hexa-*tert*-butylcyclotrisiloxan⁶⁵.

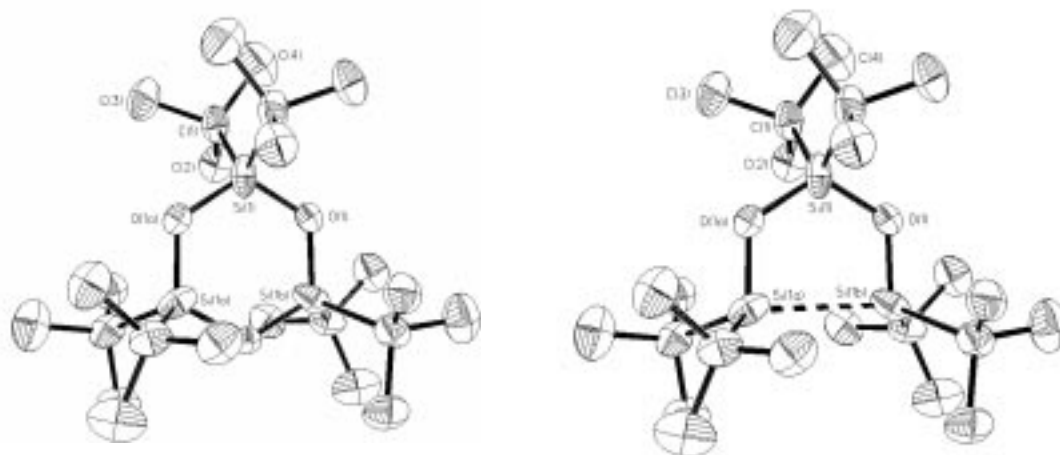


Bei dem Versuch, Tetra-*tert*-butyldisilan an eine der C=O-Doppelbindungen von CO₂ zu addieren, konnten Brand-Roth und später Grybat aus unserem Arbeitskreis ein Gemisch von cyclischen Siloxanen isolieren⁶⁶.



Die Trennung des Siloxangemisches erweist sich als äußerst schwierig. Bislang war es noch nicht gelungen, eine Röntgenstrukturanalyse des zweifachen Insertionsproduktes anzufertigen. Bei der Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan mit 2,2,7,7-Tetramethylocta-3,5-diin konnten sehr geringe Mengen eines farblosen Feststoffes gewonnen werden, dessen Protonenspektrum zwei Signale im Verhältnis von 1:2 im Bereich der *tert*-Butylgruppe zeigte. Im ¹³C-NMR-Spektrum konnten hingegen keine Signale für acetylenische bzw. olefinische Kohlenstoff-Atome beobachtet werden. Das Massenspektrum zeigt einen Peak bei *m/z* 459, der keinem Additionsprodukt an das Diin zuzuordnen war. Der hohe Schmelzpunkt von 270 °C legte die Vermutung nahe, daß es sich bei dem Feststoff um oxidiertes Cyclotrisilan handeln könnte. Der Peak im Massenspektrum mit einer relativen Intensität von 100% entspricht dem Molekülpeak (MH⁺) des zweifachen Sauerstoff-Insertionsproduktes. Durch langsames Abdiffundieren von Toluol bei

Raumtemperatur konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Diese bestätigte die vermutete Fünfringstruktur.



butyl-1,3-dioxa-2,4,5-trisilolan **17**

im Kristall ohne H-Atome. (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) mit Standardabweichungen:

Si(1)-O(1)	159,2(15)	Si(1)-C(1)	193,60(3)
Si(1a)---Si(1b)	278,9(2)	C(1)-C(2)	151,9(4)
O(1)-Si(1)-O(1a)	117,7(2)	O(1)-Si(1)-C(1)	108,3(9)

Das Molekül **14** ist fehlgeordnet um eine dreizählige Achse, wobei die Sauerstoff-Atome 2/3 aller Positionen besetzen.

Obwohl Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan als Feststoff recht stabil ist, scheint eine längere Lagerung in Gegenwart geringer Mengen an Luftsauerstoff zu einer schrittweise ablaufenden Sauerstoffinsertion in die Si-Si-Bindungen des Dreirings zu führen, die offensichtlich mit der Bildung des hier isolierten Fünfrings abgeschlossen ist.

3

Experimenteller Teil

3.1 Arbeitstechnik

3.1.1 Allgemeines

Die nachfolgend aufgeführten Reaktionen wurde aufgrund der Luft- bzw. Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Reaktanden in ausgeheizten Glasapparaturen unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die hierfür verwendeten Lösungsmittel wurden zuvor unter Stickstoff getrocknet.

Der Reaktionsverlauf der Photolysen wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die verwendete DC-Alufolie der Firma Merck, Darmstadt, war mit Kieselgel 60 F 254, der Schichtdicke 0,2 mm beschichtet.

Die säulenchromatographischen Trennungen wurden an Kieselgel 60 (Korngröße 0,063 – 0,200 mm) der Firma Merck durchgeführt.

3.1.2 Photolysen

Die Belichtungen wurden in einer 100 ml Photolyseapparatur aus Quarzglas mit einer Quecksilberhochdrucklampe der Firma Heraeus (TQ 150) durchgeführt. Das Frequenzspektrum dieser Lampe liegt zwischen 250 und 600 nm.

3.1.3 Lösungsmittel

n-Hexan , PE 40/60, Dimethoxyethan und Toluol wurden über einer Na/K-Legierung mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt und unter Stickstoffatmosphäre destilliert.

Perdeuterobenzol wurde mit Kalium getrocknet, destilliert und über Molsieb 4 Å aufbewahrt.

Essigsäureethylester wurde mit Kaliumcarbonat vorgetrocknet und über Phosphor-pentoxid destilliert.

Deuteriochloroform wurde über Molsieb 4 Å aufbewahrt.

Tetrahydrofuran wurde mit Kaliumhydroxid vorgetrocknet , über Na/K- Legierung einige Stunden unter Rückfluß erhitzt und im Stickstoffstrom destilliert.

3.1.4. Spektroskopie und Analysemethoden

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von den Analytischen Laboratorien, 51789 Lindlar, durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte diente das Gerät Mel-Temp der Firma Laboratory Devices, Cambridge (USA).

Gilman-Farbstest

In einem Reagenzglas wurden zu 0,5 ml einer einprozentigen Lösung von Michlers Keton in Benzol ungefähr 0,5 ml des auf metallorganische Verbindungen zu prüfenden Reaktionsgemisches gegeben. Eine zweiprozentige Iodlösung in Eisessig wurde nach Hydrolyse mit 0,5 ml Wasser hinzugefügt. Eine braune Farbe zeigt den vollständigen Umsatz der metallorganischen Verbindung an, während Grünfärbung auf eine unvollständige Umsetzung hinweist.

Infrarotspektroskopie

Die Substanzen wurden entweder als KBr-Preßlinge oder flüssig zwischen KBr-Platten vermessen. Verwendet wurde ein FT-IR-Gerät FTS-7 der Firma Bio Rad Laboratories GmbH, München. Bei der Angabe der Spektren wurden die üblichen Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach.

Kernresonanzspektroskopie

Zur Aufnahme der ^1H -NMR- sowie der ^{13}C -NMR-Spektren dienten die Geräte AM 300 und ARX 500 der Firma Bruker. Die Meßfrequenzen der ^1H -NMR-Spektren betragen 300,13 MHz und 500,14 MHz, die der ^{13}C -NMR-Spektren 75,47 bzw. 125,77 MHz. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt gemessen.

Die ^{29}Si -NMR- sowie die COSY-NMR-Spektren wurden von Prof. H. Marsmann in Paderborn auf dem Gerät AMX 300 der Firma Bruker gemessen. Die Meßfrequenz für die ^{29}Si -NMR-Spektren betrug 59,62 MHz.

Als Lösungsmittel fungierten D₆-Benzol bzw. Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als internem Standard.

Zur Beschreibung der Spektren dienen folgende Abkürzungen : s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Dublett von Dubletts, C_p = primäres Kohlenstoffatom, C_s = sekundäres Kohlenstoffatom, C_q = quaternäres Kohlenstoffatom

Massenspektroskopie

Zur Messung der CI-Spektren dienten die Geräte Varian-MAT 212 und Finnigan-MAT 95 der Firma Finnigan-MAT, Bremen. Zur Auswertung der gemessenen Daten wurde eine DECstation 5000/30 von Digital verwendet.

Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **10** und **11** wurden von Dr. K. Peters aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. h. c. H. G. von Schnering in Stuttgart durchgeführt.

Herr Prof. Dr. Peter G. Jones, TU Braunschweig, fertigte die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **7** an.

Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **8**, **12**, **13**, **15** und **17** wurden von Herrn Dipl.-Chem. W. Saak sowie Herrn Dipl.-Ing. D. Haase in Oldenburg durchgeführt.

Für die Strukturuntersuchungen wurden Einkristalle entweder in geeigneten Glaskapillaren oder in einem inerten Öl auf dem Goniometerkopf justiert und vermessen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit den Programmsystemen SHELXL-93 oder SHELXTL-PLUS verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit konstanten isotropen *B*-Werten in die Verfeinerungen einbezogen, alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert.

3.2 Ausgangsverbindungen

3.2.1. Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan

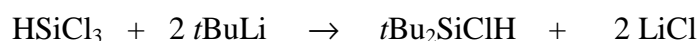
Trichlorsilan

Diese Verbindung wurde von der Firma Janssen Chimica, B-2440 Geel, bezogen.

tert-Butyllithium

tert-Butyllithium wurde von der Firma Chemetall GmbH, Frankfurt/Main, als 15 %ige Lösung in *n*-Pentan bezogen.

Di-*tert*-butylchlorsilan



In einem Einliter-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurden zu 0,8 mol *tert*-Butyllithium in 500 ml *n*-Pentan langsam 40,4 ml (0,8 mol) Trichlorsilan getropft. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und mit dem Gilman-Farbstest (s.o.) auf vollständigen Umsatz des Butyllithiums geprüft. Ausgefallenes Lithiumchlorid wurde abfiltriert, mit Petrolether 40/60 gewaschen und die Lösungsmittel abfiltriert. Fraktionierende Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen ergab 34 g (54%) Di-*tert*-butylchlorsilan.

Kp. : 168 °C (Lit. : 168 °C)

¹H-NMR-Spektrum: (CDCl₃, 300 MHz, δ in ppm)

1,08 (s, 18 H, Methylprotonen)

4,23 (s, 1 H, Si-H)

Di-*tert*-butylsilan



In eine siedende Suspension aus 2,1 g (55 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml Diethylether wurden langsam 32 g (0,21 mol) Di-*tert*-butylchlorosilan getropft und das Gemisch 2 d unter Rückfluß erhitzt. Die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert und Ether abgetrennt. Der Rückstand wurde über eine Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert, wobei 22,5 g (74 %) an reinem Di-*tert*-butylsilan erhalten wurden.

Kp. : 127-129 °C (Lit. : 127-129 °C)

¹H-NMR-Spektrum : (CDCl₃, 300 MHz, δ in ppm)

1,07 (s, 18 H, Methylprotonen)

3,40 (s, 2 H, Si-H)

Dibromdi-*tert*-butylsilan



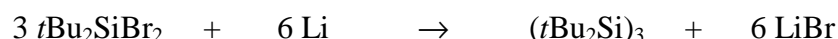
28,8 g (0,18 mol) Brom wurden unter ständigem Rühren bei – 30 °C zu einer Lösung von 13 g (0,09 mol) Di-*tert*-butylsilan in 200 ml Petrolether 40/60 getropft. Die Reaktionslösung wurde bei der gleichen Temperatur noch weitere 2 Stunden gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch aufgetaut war wurden das Lösungsmittel sowie überschüssiges Brom entfernt. Sublimation bei 40 - 50 °C/ 0,1 mbar ergab 24,6 g (91 %) an farblosem Dibromdi-*tert*-butylsilan.

Fp. : 68 °C (Lit. : 68 °C)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300 MHz, δ in ppm)

1,05 (s, Methylprotonen)

Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan



Zu einer Lösung von 28,24 g (93,5 mmol) Dibromdi-*tert*-butylsilan und 2,4 g (18,7 mmol) = 10 Mol % Naphthalin in 200 ml THF wurden 1,3 g (187 mmol) Lithiumspäne gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und über Nacht gerührt. THF wurde daraufhin gegen PE 40/60 ausgetauscht und unlösliches Lithiumbromid abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und Naphthalin im Vakuum absublimiert. Der Sublimationsrückstand wurde erneut in PE 40/60 aufgenommen und über eine 10 cm hohe Kieselgel 60 Schicht filtriert. Einengen der Lösung auf ca 100 ml und Kühlen auf –25 °C führte zu 7,9 g (60 %) hellgelbem Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan.

Ep. : 183 °C (Lit. : 184 °C)

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300 MHz, δ in ppm)

1,41 (s, Methylprotonen)

3.2.2 2,2-Dimesitylhexamethyltrisilan

n-Butyllithium

n-Butyllithium wurde als 15 %ige Lösung in *n*-Pentan von der Firma Chemetall GmbH, Frankfurt/Main, bezogen.

Brommesitylen

Brommesitylen wurde von Merck-Schuchard, Hohenbrunn, bezogen.

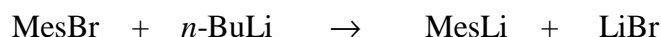
Tetrachlorsilan

Das 95 %ige Tetrachlorsilan wurden von Janssen Chimica, B-2440 Geel, erhalten.

Chlortrimethylsilan

Chlortrimethylsilan wurde von der Firma Fluka, Neu-Ulm, bezogen.

Mesityllithium



250 ml einer 1,6 molaren *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Pentan wurden bei 0 °C zu 80 g (0,40 mol) Brommesitylen in 75 ml Diethylether getropft. Es wurde hiernach solange bei Raumtemperatur weitergerührt, bis der Gilman-Farbttest das Ende der Reaktion anzeigte. Die Lösungsmittel wurden gegen 100 ml Toluol ausgetauscht und die erhaltene Suspension sofort umgesetzt.

Dichlordimesitylsilan



Die Mesityllithium-Suspension in Toluol wurde tropfenweise mit einer Lösung von 32 g (0,19 mol) Tetrachlorsilan in 50 ml Toluol versetzt. Die Reaktionslösung wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt (GC-Kontrolle). Unlösliches Lithiumchlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan aufgenommen und auf –25 °C gekühlt. Es resultierten 30,24 g (47 %) farbloses Dichlordimesitylsilan.

Fp. : 118 – 123 °C (Lit. : 118 - 122 °C)

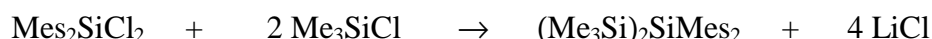
¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300 MHz, δ in ppm)

1,99 (s, 6 H, *p*-Methylprotonen)

2,46 (s, 12 H, *o*-Methylprotonen)

6,59 (s, 4 H, Arylprotonen)

2,2-Dimesitylhexamethyltrisilan



Zu einer Suspension von 0,9 g (130 mmol) Lithium in 100 ml THF wurden 7 g (64 mmol) Chlortrimethylsilan getropft. Anschließend wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 10,8 g (32 mmol) Dichlordimesitylsilan in 40 ml THF getropft. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt und der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert. Die unlöslichen Salze wurden abfiltriert und die Lösung auf $-25\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es konnten 11,4 g (87 %) an reinem Dimesitylhexamethyltrisilan gewonnen werden.

Ep. : 169-171 $^\circ\text{C}$ (Lit. : 169-171 $^\circ\text{C}$)

N-Methylpyrrol

N- Methylpyrrol wurde von der Firma Aldrich, 89555 Steinheim, bezogen und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

3.2.3 2,5- Dimethyltellurophen

Natriumtellurid

11 g Natriumtellurid, hergestellt durch Lösen von Natrium und Tellur in flüssigem Ammoniak bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und 5 g (64 mmol) Hexa-2,4-diin wurden bei Raumtemperatur in 200 ml Methanol gegeben und das Gemisch 10 h unter Rückfluß erhitzt. Es wurde noch weitere 10 d bei Raumtemperatur gerührt, bis die violette Farbe des Natriumtellurids verschwunden war. Überschüssiges Tellur wurde abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach Zugabe von wenig Wasser wurde das Tellurophen mit Diethylether extrahiert und durch fraktionierende Destillation bei $100\text{ }^\circ\text{C}/75\text{ mbar}$ isoliert. Die Ausbeute betrug 3,7 g (27 %).

^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300 MHz, δ in ppm)

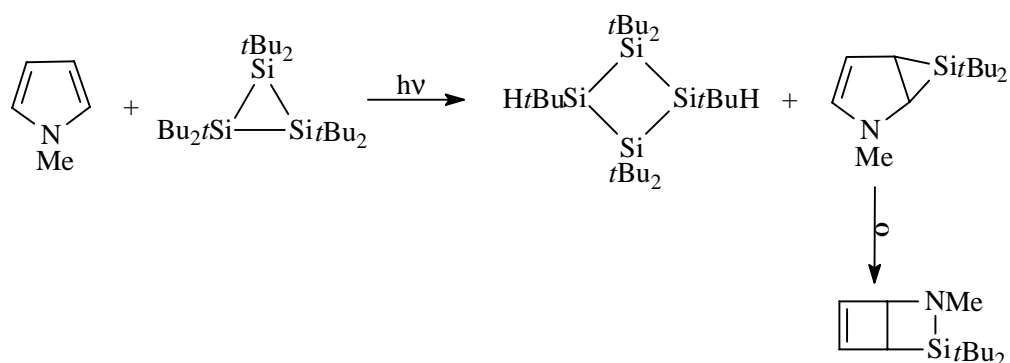
2,28 (s, 6 H, Methylprotonen)

6,87 (s, 2 H, olefinische Protonen)

3.3 Durchführung der Versuche

3.3.0 Photolysen von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilanen in Gegenwart cyclischer Hetero-1,3-diene

3.3.1 Darstellung von 3,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl-2-aza-3-silabicyclo[2.2.0]hex-5-en



Eine Lösung von 0,58 g (1,35 mmol) Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in 80 ml *n*-Hexan und 0,91 g (11,2 mmol) N-Methylpyrrol wurden 5 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt, bis dünnschichtchromatographisch kein Cyclotrisilan mehr nachweisbar war. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der ölige Rückstand in eine Kurzwegdestillationsapparatur überführt. Durch Destillation bei 60 °C/1,5 mbar konnten 0,28 g (93 %) an farblosem 3,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl-2-aza-3-silabicyclo[2.2.0]hex-5-en gewonnen werden. Der Rückstand wurde in wenig Essigsäureethylester gelöst und auf –30 °C gekühlt. Nach wenigen Tagen konnten 20 mg (6,4 %) 1,1,2,3,3,3-Hexa-*tert*-butylcyclotetrasilan isoliert werden.

3,3-Di-tert-butyl-2-methyl-2-aza-3-silabicyclo[2.2.0]hex-5-en

Ep. : - 20 °C

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300 MHz, δ in ppm)

0,7 (dd, 1 H, ³J= 4,9 Hz, ⁿJ= 1,2 Hz).

1,02 (s, 9 H).

1,23 (s, 9 H).

1,86 (dd, 1 H, ³J =4,9 Hz, ⁿJ =1,2 Hz).

2,10 (s, 3 H).

5,82 (m, 1 H, ³J =8,1 Hz, ⁿJ= 1,2 Hz).

6,87 (m, 1 H, ³J =8,1 Hz, ⁿJ= 1,2 Hz).

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆, 75,47 MHz, δ in ppm)

19,17 (C_q, *t*Bu).

19,80 (C_q, *t*Bu).

28,29 (C_p, *t*Bu).

30,37 (C_p, *t*Bu).

31,35 (CH).

48,44 (CH₃).

48,46 (CH).

130,87 (CH).

150,36 (CH).

H,C-COSY-NMR- und ¹³C-JMOD-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300 Mhz, δ in ppm)

Korr.-Peak	¹ H-Achse	¹³ C-Achse	¹³ C-JMOD	Zuordnung
1	0,79	31,35	positiv	Ring-CH
2		19,17	negativ	C _q
3		19,80	negativ	C _q
4	1,02	28,29	positiv	<i>t</i> Bu-CH ₃
5	1,23	30,38	positiv	<i>t</i> Bu-CH ₃
6	1,86	48,86	positiv	Ring-CH
7	2,10	48,44	positiv	N-CH ₃
8	5,82	130,87	negativ	C=CH
9	6,87	150,36	negativ	C=CH

²⁹Si-NMR-Spektrum (C₆D₆, 59,62 MHz, δ in ppm)

23,68

IR-Spektrum (KBr-Platten, ν in cm⁻¹)

2963 (s), 2930 (vs), 2868 (m), 2855 (vs), 2780 (w), 2708 (vw), 1547 (vw), 1472 (m), 1408 (vw), 1364 (m), 1310 (vw), 1206 (w), 1130 (w), 1107 (w), 1053 (m), 824 (vs), 768 (m), 706 (s), 644 (vs).

Massenspektrum (CI/Isobutan)

m/z	Zuordnung	rel. Intensität
416	Dimer – 2 CH ₃	82 %
224	M ⁺	100 %
167	M ⁺ - <i>t</i> Bu	4 %

Massenspektrum (EI/ 80 eV)

m/z	Zuordnung	rel. Intensität
223	M ⁺	3 %
166	M ⁺ -tBu	100 %

Eine in Benzol durchgeführte kryoskopische Molmassenbestimmung ergab eine Molmasse von 223 g/mol.

Elementaranalyse C₁₃H₂₅NSi

(M= 223,17) berechnet: C: 69,88 %, H: 11,28 %, N: 6,27 %

gefunden: C: 69,69 % H: 11,04 % N: 6,02 %

1,1,2,3,3,3-Hexa-*tert*-butylcyclotetrasilan

Fp. : ca 330 °C (Zers.)

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300 MHz, δ in ppm)

1,26 (s, 18 H, Methylprotonen)

1,32 (s, 36 H, Methylprotonen)

4,19 (s, 2 H, Si-H)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆, 75,47 MHz, δ in ppm)

21,22 (C_q)

23,49 (C_q)

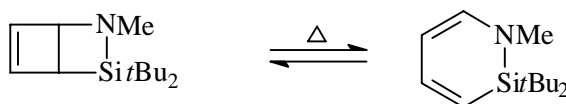
32,24 (C_p)

32,89 (C_p)

Massenspektrum (CI/ Isobutan)

m/z	Zuordnung	rel. Intensität
456	M ⁺	24 %
399	M ⁺ - <i>t</i> Bu	100 %
343	M ⁺ - <i>t</i> Bu -C ₄ H ₈	10 %

3.3.2 Umlagerung von 3,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl-2-aza-3-silabicyclo[2.2.0]hex-5-en zu 2,2-Di-*tert*-butyl-1-methyl-1aza-2-silacyclohexa-3,5-dien



200 mg 3,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl-2-aza-3-silabicyclo[2.2.0]hex-5-en wurden in 0,5 ml Deuterobenzol gelöst und 14 Tage in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 100 °C erhitzt. Nach dieser Zeit war die Umlagerung zum 2,2-Di-*tert*-butyl-1-methyl-1aza-2-silacyclohexa-3,5-dien vollständig. Es hatte sich ein dunkelgelbes Öl gebildet.

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300 MHz, δ in ppm)

1,00 (s, 18 H, *t*Bu)

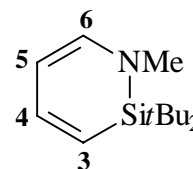
2,68 (s, 3 H, CH₃)

4,88 (m, 1 H, H5, ³J_{H5,H6} = 7,2 Hz, ³J_{H5,H4} = 6,1 Hz, ⁴J_{H5,H3} = 1,0 Hz)

5,40 (m, 1 H, H3, ³J_{H3,H4} = 14,1 Hz)

6,03 (m, 1 H, H6, ⁴J_{H6,H4} = 1,05 Hz)

7,01 (m, 1 H, H4)



^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 75,47 MHz, δ in ppm)

23,07 (C_p , *t*Bu)

29,57 (C_q , *t*Bu)

99,47 (C_5)

109,09 (C_3)

143,49 (C_6)

153,75 (C_4)

Die Zuordnungen wurden durch zweidimensionale H,H- und H,C-COSY-NMR-Spektren belegt.

^{29}Si -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 59,62 MHz, δ in ppm)

1,39

Massenspektrum (CI/ Isobutan)

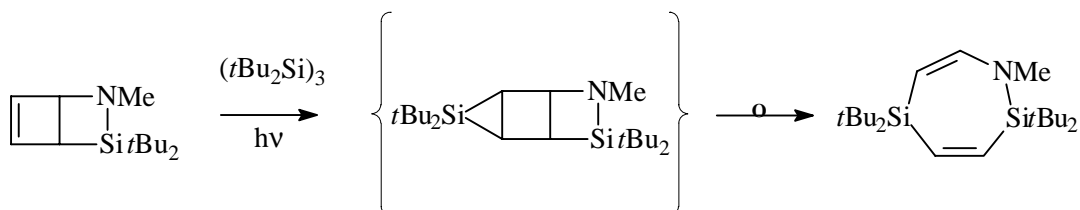
m/z	Zuordnung	rel. Intensität
223	M^+	95 %
166	$\text{M}^+ - t\text{Bu}$	100 %

Elementaranalyse $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NSi}$

($M = 223,17$) berechnet: C: 69,88 %, H: 11,28 %, N: 6,27 %

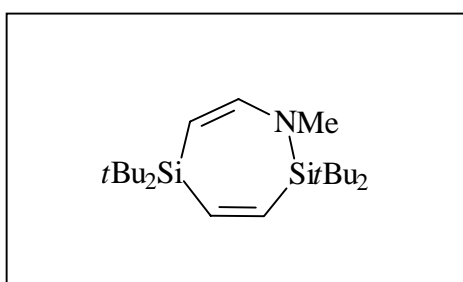
gefunden: C: 69,92 % H: 11,40 % N: 5,82 %

3.3.3 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 3,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl-2-aza-3-silabicyclo[2.2.0]hex-5-en



Eine Lösung von 200 mg (0,9 mmol) 3,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl-2-aza-3-silabicyclo[2.2.0]hex-5-en und 0,53 g (1,2 mmol) Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in 80 ml *n*-Hexan wurde 3,5 h belichtet. Das Lösungsmittel wurde abgetrennt und das zurückbleibende gelbe Öl in eine Kurzwegdestillationsapparatur überführt. Durch Destillation bei 80 °C / 0,01 mbar konnten 170 mg an farblosem Öl gewonnen werden. Das Öl wurde in wenig Essigsäureethylester gelöst und auf – 30 °C gekühlt. Nach wenigen Stunden hatten sich 120 mg (32 %) farblose Kristalle gebildet. Die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls zeigte, daß sich 2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-1-methyl-1-aza-2,5-disilacyclohepta-3,6-dien gebildet hatte.

2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-1-methyl-1-aza-2,5-disilacyclohepta-3,6-dien



Fp. : 52 °C

^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300 MHz, δ in ppm)

1,20 (s, 18 H, *t*Bu)

1,25 (s, 18 H, *t*Bu)

2,69 (s, 3 H, CH_3)

4,16 (dd, 1 H, $^3\text{J} = 12 \text{ Hz}$, $^n\text{J} = 1,6 \text{ Hz}$)

6,50 (d, 1 H, $^3\text{J} = 12 \text{ Hz}$)

6,96 (d, 1 H, $^3\text{J} = 19 \text{ Hz}$)

7,10 (dd, 1 H, $^3\text{J} = 19 \text{ Hz}$, $^n\text{J} = 1,6 \text{ Hz}$)

^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 75,47 MHz, δ in ppm)

19,77 (C_q)

22,85 (C_q)

29,08 (C_p)

29,90 (C_p)

41,40 (C_p , N- CH_3)

93,65 ($\text{C}=\text{CH}$)

146,94 ($\text{C}=\text{CH}$)

148,50 ($\text{C}=\text{CH}$)

157,43 ($\text{C}=\text{CH}$)

H,C-COSY-NMR-Spektrum (C_6D_6 , δ in ppm)

K = Korrelationspeak

^{13}C	157,43	148,50	146,94	93,65	41,40	29,90	29,08	22,85	19,77
^1H	C_t	C_t	C_t	C_t	C_p , Me	C_p , Bu	C_p , Bu	C_q , Bu	C_q , Bu
1,20							K		
1,25						K			
2,69					K				
4,16				K					
6,50	K								
6,96			K						
7,10		K							

^{29}Si -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 59,62 MHz, δ in ppm)

- 5,10

0,26

IR-Spektrum (KBr, ν in cm^{-1})

1597 (s)

1468 (s) (C=C)

Massenspektrum (CI / Isobutan)

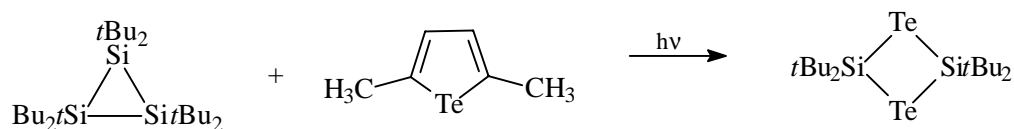
m/z	Zuordnung	rel. Intensität
366	M^+	100 %

Elementaranalyse $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{NSi}_2$

($M = 365,12$) berechnet: C: 68,96 %, H: 11,85 %, N: 3,83 %

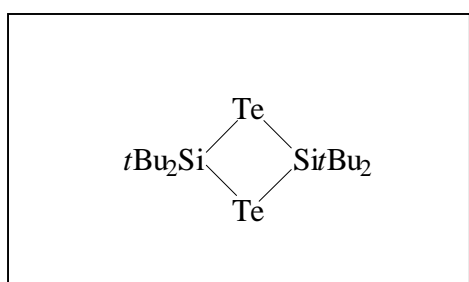
gefunden: C: 68,84 % H: 11,98 % N: 3,73 %

3.3.4 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 2,5-Dimethyltellurophen



Eine Lösung von 0,50 g (0,118 mmol) Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan und 0,50 g (2,4 mmol) 2,5-Dimethyltellurophen in *n*-Hexan wurde bei Raumtemperatur 4 h belichtet. Nach dieser Zeit war dünnschichtchromatographisch kein Cyclotrisilan mehr nachweisbar. Auf der Lampe hatte sich ein schwarzer Tellurfilm abgeschieden. Die Reaktionslösung wurde über eine 2 cm hohe Kieselschicht filtriert und das rotbraune Filtrat auf 10 ml eingengt. Bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ fiel ein farbloser Feststoff aus, der nach Kristallisation aus *n*-Hexan 0,40 g (63 %) farblose Kristalle von 2,2,4,4-Tetra-*tert*-butyl-1,3-ditellura-2,4-disiletan ergab.

2,2,4,4-Tetra-*tert*-butyl-1,3-ditellura-2,4-disiletan



Fp.: $254\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6 , 300 MHz, δ in ppm)

1,22 (s)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6 , 75,47 MHz, δ in ppm)

21,62 (C_q)

28,91 (C_p)

$^{29}\text{Si-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6 , 59,62 MHz, δ in ppm)

- 23,94 $^1\text{J} (^{29}\text{Si}, ^{129}\text{Te}) = 554 \text{ Hz}$

Massenspektrum (CI / Isobutan)

M/z	Zuordnung	rel. Intensität
541	M^+	100 %
483	$\text{M} - t\text{Bu}$	10 %

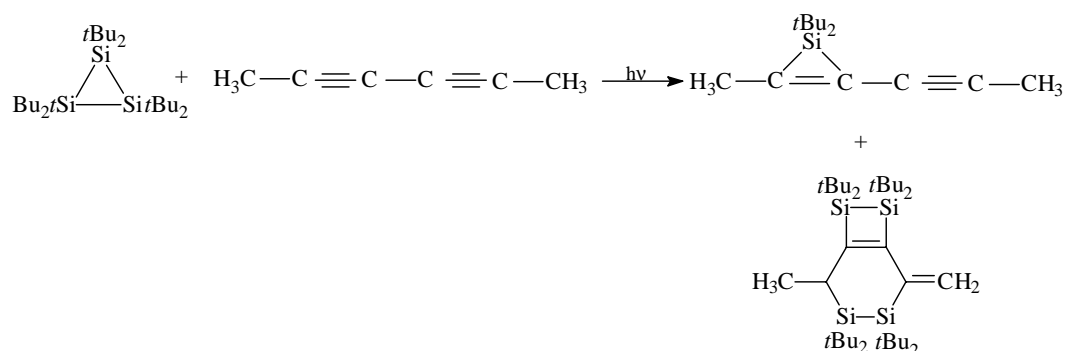
Elementaranalyse $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Si}_2\text{Te}_2$

($\text{M} = 539,8$) berechnet: C: 35,60 %, H: 6,72 %, Te: 57,68 %

gefunden: C: 35,78 % H: 6,65 % Te: 57,57 %

3.4.0 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,3-Diinen

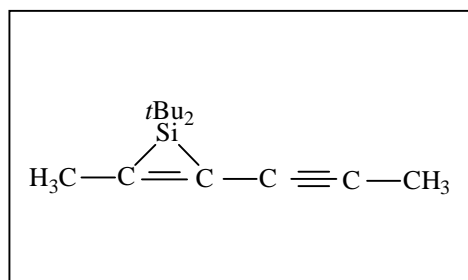
3.4.1 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von Hexa-2,4-diin



Eine Lösung von 1,02 g (2,4 mmol) Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan und 0,64 g (8,2 mmol) Hexa-2,4-diin in 80 ml *n*-Hexan wurde 5 h belichtet (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wurde entfernt und der ölige Rückstand fraktionierend destilliert. Bei 60 °C / 1,5 mbar konnten 0,41 g eines farblosen, luftempfindlichen Öls aufgefangen werden, dessen spektroskopische sowie elementaranalytische Daten für die Bildung von 1,1-Di-*tert*-butyl-2-methyl-3-propinyl-1-silacyclopropen sprechen.

Der Destillationsrückstand wurde in *n*-Hexan aufgenommen und auf -25 °C gekühlt. Es fielen 0,52 g (80 %) farbloses 3,3,4,4,7,7,8,8-Octa-*tert*-butyl-2-methylen-5-methyl-3,4,7,8-tetrasilabicyclo[4.2.0]oct-1(6)-en aus. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abdiffundieren von Dimethoxyethan bei Raumtemperatur gewonnen.

1,1-Di-*tert*-butyl-2-methyl-3-propinyl-1-silacyclopropen



Kp. : 60 °C / 1,5 mbar

^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300 MHz, δ in ppm)

0,99 (s, 18 H, *t*Bu)

1,82 (s, 3 H, CH_3)

2,19 (s, 3 H, CH_3)

Neben diesen Hauptsignalen treten zudem zwei weitere kleinere Signale bei 1,29 und 1,48 ppm auf, die von einer beginnenden Umlagerung herrühren könnten.

^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 75,47 MHz, δ in ppm)

4,50 (CH_3)

5,04 (CH_3)

21,86 (C_q)

29,74 (C_q)

73,98 ($\text{C}\equiv\text{C}$)

98,39 ($\text{C}\equiv\text{C}$)

136,58 ($\text{C}=\text{C}$)

160,41 ($\text{C}=\text{C}$)

Nebensignale bei 17,19; 28,13; 78,87; 104,23 ppm (siehe oben).

^{29}Si -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300 MHz, δ in ppm)

- 63,78

Nebensignal bei $-20,34$ ppm (siehe oben).

IR-Spektrum (KBr, ν in cm^{-1})

2182 ($\text{C}\equiv\text{C}$)

Massenspektrum (CI / Isobutan)

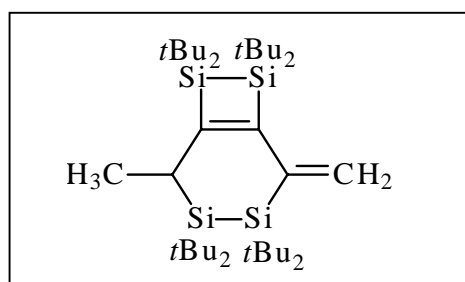
m/z	Zuordnung	rel. Intensität
221	MH^+	100 %

Elementaranalyse $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Si}$

($M = 219,8$) berechnet: C: 76,28 %, H: 10,97 %,

gefunden: C: 76,08 % H: 10,98 %

3,3,4,4,7,7,8,8-Octa-*tert*-butyl-2-methylen-5-methyl-3,4,7,8-tetrasilabicyclo-[4.2.0]oct-1(6)-en



Fp. : 284 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6 , 300 MHz, δ in ppm, 318 K)

1,26 (s, 9 H)
1,28 (s, 9 H)
1,30 (s, 9 H)
1,33 (s, 9 H)
1,34 (s, 9 H)
1,40 (s, 9 H)
1,41 (s, 9 H)
1,42 (s, 9 H)
2,00 (d, 3 H, CH_3 , $^3\text{J} = 7,7$ Hz)
2,99 (q, 1 H, CH)
5,83 (d, 1 H, CH_2 , $^2\text{J} = 2,3$ Hz)
6,05 (d, 1 H, CH_2)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6 , 75,47 MHz, δ in ppm)

22,09 – 25,35 (Signalanhäufung, C_q)
30,10 (C_p)
31,26 (C_p)
32,38 (C_p)
32,60 (C_p)
32,87 (C_p)
33,02 (C_p)
33,14 (C_p)
33,71 (C_p)
134,41 (CH_2)

Die quaternären Kohlenstoffatome konnten nicht beobachtet werden.

^{29}Si -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 59,62 MHz, δ in ppm)

- 8,49

4,12

26,45

32,24

Massenspektrum (CI / NH_3)

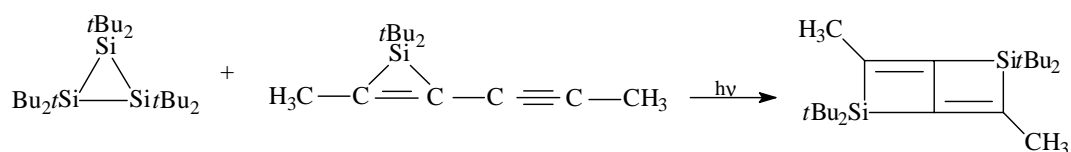
m/z	Zuordnung	rel. Intensität
665	MNH_3^+	100 %
648	M^+	40 %

Elementaranalyse $\text{C}_{38}\text{H}_{78}\text{Si}_4$

($M = 647,83$) berechnet: C: 70,46 %, H: 12,14 %,

gefunden: C: 70,22 %, H: 12,38 %

3.4.2 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,1-Di-*tert*-butyl-2-methyl-3-propinyl-1-silacyclopropen



0,53 g (2,4 mmol) 1,1-Di-*tert*-butyl-2-methyl-3-propinyl-1-silacyclopropen und 0,53 g (1,2 mmol) Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in 80 ml *n*-Hexan wurden 4 h belichtet. Hexan wurde entfernt und der Rückstand in eine Kurzwegdestillationsapparatur überführt. Durch Destillation bei 50 °C / 0,01 mbar ergab 0,12 g eines farblosen Öls,

das in wenig Essigsäureethylester gelöst wurde. Durch langsames Abdiffundieren des Esters bei Raumtemperatur konnten 0,08 g (18 %) farblose Kristalle von 2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-3,6-dimethyl-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien gewonnen werden.

Ep. : 135 °C

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300 MHz, δ in ppm)

1,14 (s, 36 H, *t*Bu)

1,96 (s, 6 H, CH₃)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆, 75,47 MHz, δ in ppm)

20,13 (CH₃)

20,40 (C_q)

28,26 (C_p)

150,23 (C=C)

174,77 (C=C)

²⁹Si-NMR-Spektrum (C₆D₆, 59,62 MHz, δ in ppm)

35,05

Massenspektrum (CI / Isobutan)

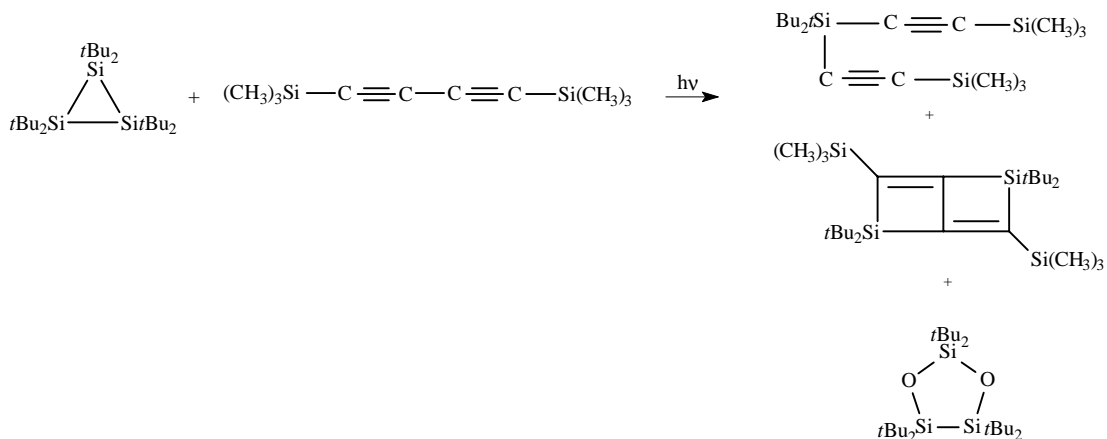
M/z	Zuordnung	rel. Intensität
362	M ⁺	100 %

Elementaranalyse C₂₂H₄₂Si₂

(M= 361,82) berechnet: C: 72,87 %, H: 11,68 %, Si: 15,45 %

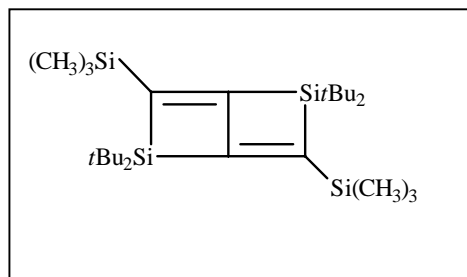
gefunden: C: 72,59 %, H: 11,72 %, Si: 15,69 %

3.4.3 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-diin



Eine Lösung von 0,70 g (1,6 mmol) Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan und 0,74 g (3,8 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-diin in ca. 80 ml n-Hexan wurde 5 h belichtet. Die rotbraune Reaktionslösung wurde auf 10 ml eingengt und auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach wenigen Stunden fiel ein gelber Feststoff aus. Umkristallisieren aus n-Hexan lieferte 60 mg (7,8 %) gelbes 2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6)3-dien. Von der Mutterlauge wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in eine Kurzwegdestillationsapparatur überführt. Bei $60^{\circ}\text{C} / 0,01\text{ mbar}$ konnten 150 mg eines farblosen Öls aufgefangen werden, welches in wenig n-Pentan gelöst und auf -30°C gekühlt wurde. Nach einer Woche hatten sich 110 mg (20,5 %) farblose Kristalle von Di-*tert*-butylbis(3-trimethylsilylethynyl)silan gebildet. Erneutes Kühlen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte 20 mg eines farblosen Feststoffes. Durch Umkristallisation aus Toluol konnten 15 mg (3,3 %) 2,2,4,4,5,5-Tetra-*tert*-butyl-1,3-dioxa-2,4,5-Trisilolan gewonnen werden.

2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien



Fp. : 250 °C

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300 MHz, δ in ppm)

0,22 (s, 18 H, CH₃)

1,15 (s, 36 H, *t*Bu)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆, 125,77 MHz, δ in ppm)

0,16 (SiMe₃)

20,90 (C_q)

28,52 (C_p)

162,69 (C=C)

196,22 (C=C)

²⁹Si-NMR-Spektrum (C₆D₆, 59,62 MHz, δ in ppm)

- 12,66

46,00

Massenspektrum (CI / Isobutan)

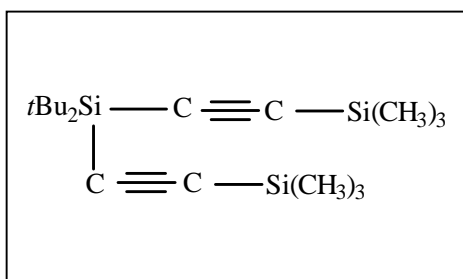
m/z	Zuordnung	rel. Intensität
478	M ⁺	100 %
421	M ⁺ - <i>t</i> Bu	10 %

Elementaranalyse C₂₆H₅₄Si₄

(M= 479,05) berechnet: C: 65,19 %, H: 11,36 %,

gefunden: C: 64,93 % H: 11,37 %

Di-*tert*-butylbis(3-trimethylsilylethynyl)silan



Fp. : 35 °C

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300 MHz, δ in ppm)

0,08 (s, 18 H, CH₃)

1,28 (s, 18 H, *t*Bu)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆, 75,47 MHz, δ in ppm)

- 3,53 (CH₃)

19,35 (C_q)

27,91 (C_p)

108,24 (C≡C)

116,79 (C≡C)

^{29}Si -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 59,62 MHz, δ in ppm)

-20,94

-18,36

IR-Spektrum (KBr, ν in cm^{-1})

2068 ($\text{C}\equiv\text{C}$)

Massenspektrum (CI / Isobutan)

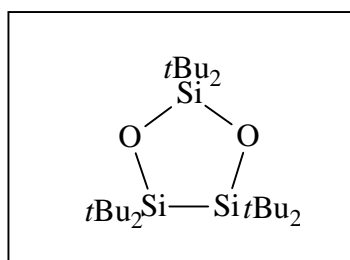
m/z	Zuordnung	rel. Intensität
337	MH^+	30 %

Elementaranalyse $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Si}_3$

($M = 336,4$) berechnet: C: 64,25 %, H: 10,79 %,

gefunden: C: 63,97 % H: 10,71 %

1,1,2,2,4,4-Hexa-*tert*-butyl-3,5-dioxa-1,2,4-trisilolan



Fp. : 270 °C (Lit. : 272 °C)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6 , 300 MHz, δ in ppm)

1,23 (s, 18 H, *t*Bu)

1,29 (s, 36 H, *t*Bu)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6 , 75,47 MHz, δ in ppm)

24,13 (C_q)

27,95 (C_q)

29,82 (C_p)

31,18 (C_p)

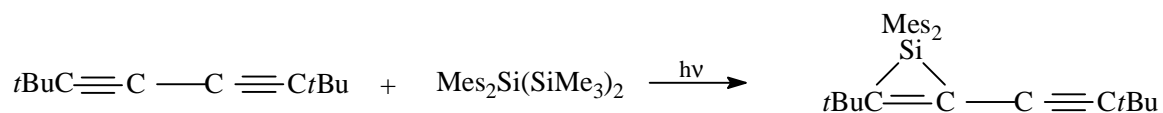
IR-Spektrum (KBr, ν in cm^{-1})

1481 (s, Si-O-Si)

Massenspektrum (CI / Isobutan)

m/z	Zuordnung	rel. Intensität
459	MH^+	100 %
401	$\text{MH}^+ - t\text{Bu}$	40 %

3.4.4 Photolyse von 2,2-Dimesitylhexamethyltrisilan in Gegenwart von 2,2,7,7-Tetramethylocta-3,5-diin



0,87 g (2,1 mmol) Dimesitylhexamethyltrisilan und 0,77 g (4,2 mmol) 2,2,7,7-Tetramethylocta-3,5-dien wurden in 80 ml n-Hexan gelöst und 5 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt (DC-Kontrolle). Die dunkelgelbe Reaktionslösung wurde auf 10 ml eingengt und bei – 30 °C gelagert. Über Nacht fielen 95 mg eines farblosen Feststoffes aus. Kristallisation aus Toluol ergaben 55 mg (6 %) an 2-*tert*-Butyl-1,1-dimesityl-3-(3,3-dimethylbut-1-yl)-1-silacyclopropen.

Fp. : 100 °C

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300 MHz, δ in ppm)

1,26 (s, 9 H, *t*Bu)

1,32 (s, 9 H, *t*Bu)

2,06 (s, 6 H, *p*-CH₃)

2,60 (s, 12 H, *o*-CH₃)

6,67 (s, 4 H, C=CH)

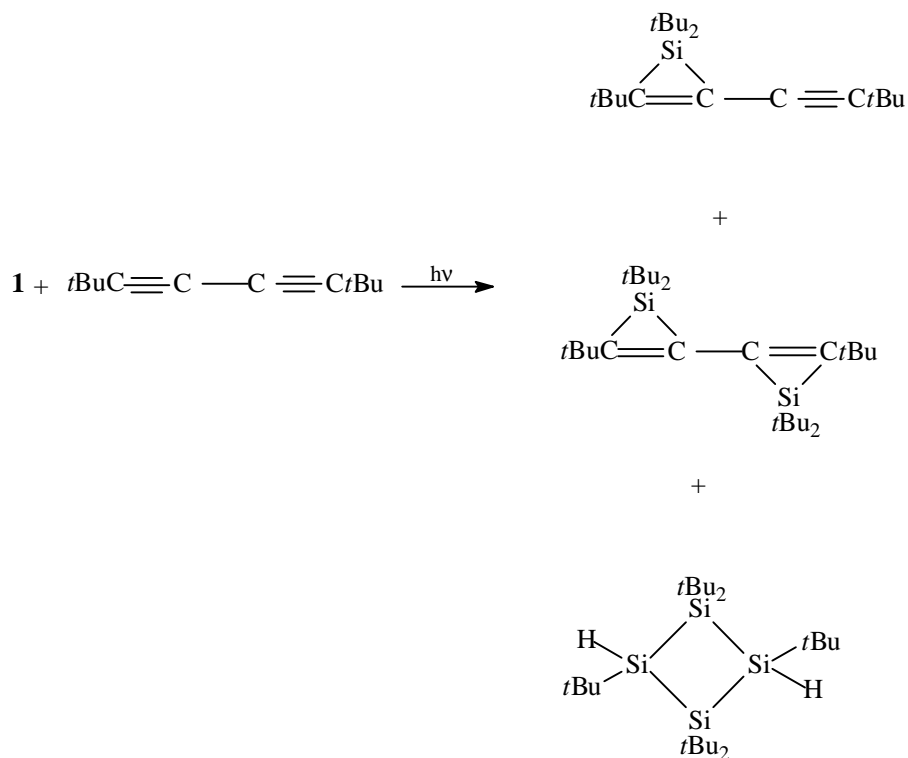
²⁹Si-NMR-Spektrum (C₆D₆, 59,62 MHz, δ in ppm)

- 106

Massenspektrum (CI / Isobutan)

m/z	Zuordnung	rel. Intensität
429	MH ⁺	100 %
309	M -Mes	90 %

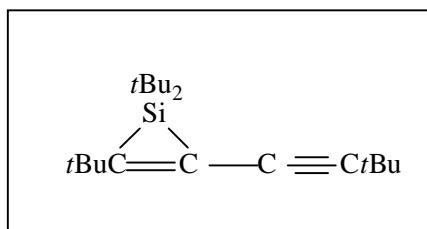
3.4.5 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 2,2,7,7-Tetramethylocta-3,5-diin



0,65 g (4 mmol) 2,2,7,7-Tetramethylocta-2,4-diin und 1,5,g (3,5 mmol) Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan wurden in 80 ml n-Hexan gelöst und mit einer Quecksilberhochdrucklampe 5 Stunden belichtet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das zurückbleibende Öl in eine Kurzwegdestillationsapparatur überführt. Bei 60 °C / 1,5 mbar sublimierte zunächst ein farbloser Feststoff, worauf 320 mg (64 %) farbloses 1,4-Di-*tert*-butyl-3-(3,3-*tert*-butyl-but-1-ynyl)1H-silacyclopropen aufgefangen werden konnten. Der Destillationsrückstand wurde in wenig n-Pentan aufgenommen und auf – 30 °C gekühlt. Aus der Lösung kristallisierte nach wenigen Stunden 50 mg (5 %) eines farblosen Feststoffes, dessen spektroskopische Daten auf 1,1,2,3,3,4-Hexa-*tert*-butylcyclotetrasilan deuteten. Die Mutterlauge wurde erneut eingengt und auf – 65 °C gekühlt. Über Nacht waren 75 mg farbloses Bissiliren (15 %) ausgefallen. Durch

langsameres Abdiffundieren von DME / Toluol konnten geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

1,4-Di-*tert*-butyl-3-(3,3-*tert*-butyl-but-1-ynyl)1H-silacyclopropen



¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300 MHz, δ in ppm)

0,98 (s, 18 H, *t*Bu)

1,05-1,16 (Signalanhäufung)

1,17 (s, 9 H, *t*Bu)

1,24 (s, 9 H, *t*Bu)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆, 125,76 MHz, δ in ppm)

19,59 (C_q)

27,99 (C_q)

28,18

28,38

28,85

28,90

Nebensignale

30,09 (C_p)

30,21 (C_p)

30,30 (Nebensignal)

30,81 (C_p)

36,63 (Nebensignal)

73,99 (C≡C)

110,84 (C=C)

131,41 (C=C)

171,81 (C=C)

^{29}Si -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 59,62 MHz, δ in ppm)

- 69,38

Neben diesem Hauptsignal tauchen noch zwei kleinere Nebensignale bei -20 und $+2$ ppm auf.

IR-Spektrum (KBr, ν in cm^{-1})

2151, 2075 ($\text{C}\equiv\text{C}$)

Massenspektrum (CI/ Isobutan)

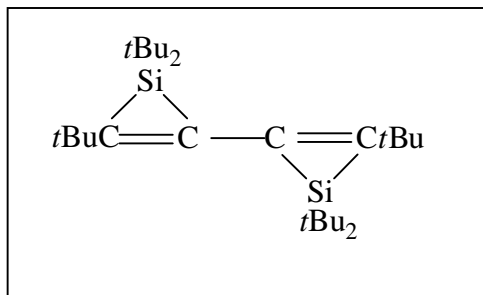
m/z	Zuordnung	rel. Intensität
317	?	15 %
305	MH^+	100 %
249	$\text{MH}^+ - t\text{Bu}^+$	8 %

Elementaranalyse $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Si}_3$

($M = 304,4$) berechnet: C: 78,88 %, H: 11,92 %,

gefunden: C: 78,62 % H: 12,00 %

1,1,1',1',3,3'-Hexa-*tert*-butyl-1*H*,1*H*-2,2-disiliren



Fp. : 124 °C

¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 300 MHz, δ in ppm)

1,12 (s, 36 H, *t*Bu)

1,30 (s, 18 H, *t*Bu)

¹³C-NMR-Spektrum (C₆D₆, 125,76 MHz, δ in ppm)

22,07 (C_q)

30,51 (C_p)

31,14 (C_p)

143,48 (C=C)

153,18 (C=C)

²⁹Si-NMR-Spektrum (C₆D₆, 59,62 MHz, δ in ppm)

- 64,02

Massenspektrum (CI/ Isobutan)

m/z	Zuordnung	rel. Intensität
446	M	100 %
389	M – <i>t</i> Bu	80 %

Elementaranalyse C₂₈H₅₄Si₂

(M= 446,63) berechnet: C: 75,24 %, H: 12,19 %,

gefunden: C: 72,59 % H: 12,33 %

UV-Vis (Cyclohexan)

$\lambda_{\max}(\epsilon)$: 205 (4800), 239 (4200) nm

1,1,2,3,3,3-Hexa-*tert*-butylcyclotetrasilan

Analytische Daten siehe Kapitel 3.3.1

3.5 Kristall- und Meßdaten zu den Röntgenstrukturanalysen

3.5.1 Röntgenstrukturanalyse von 2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-1-methyl-1-aza-2,5-disilacyclohepta-3,6-dien

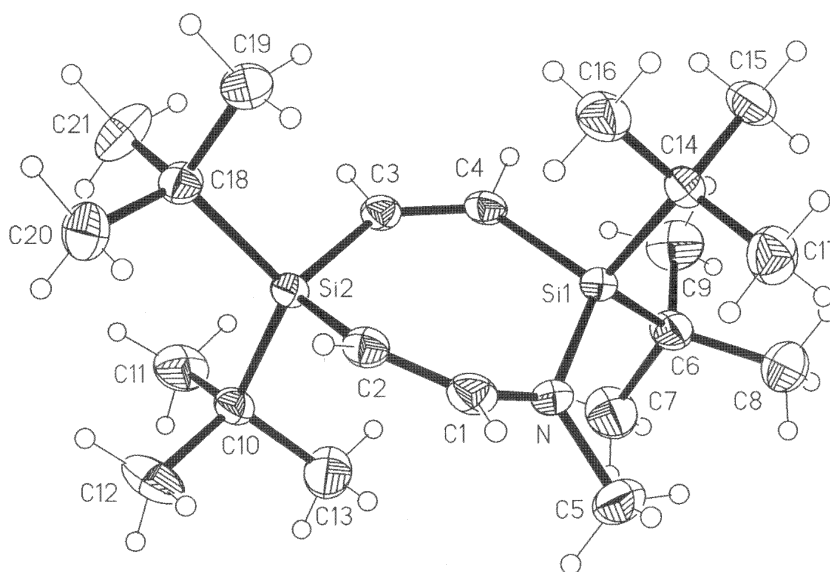


Tabelle 1 : Kristall und Meßdaten von 2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-1-methyl-1-aza-2,5-disilacyclohepta-3,6-dien

Empirische Summenformel	C ₂₁ H ₄₃ NSi
Molare Masse (g/mol)	365,74
Temperatur	143 K
Wellenlänge (pm)	71,073
Diffraktometer	Stoe STADI-4
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a (pm)	891,6(3)
b (pm)	1161,6(3)
c (pm)	1333,6(3)

α (°)	114,94(2)
β (°)	109,70(4)
δ (°)	108,38(2)
Volumen (pm ³)	1173,7 x 10 ⁶
Z	2
d _{ber.} (g/cm ³)	1,035
Absorptions Koeffizient (mm ⁻¹)	0,155
F (000)	408
Kristallgröße (mm)	0,65 x 0,40 x 0,20
θ - Bereich (°)	3,10 – 25,01
Indexbereiche	h = -10 - 1 k = -13 - 13 l = -15 - 15
Gemessene Reflexe	4947
Unabhängige Reflexe	4130
Verhältnis Daten/Restraints/Parameter	4130 / 0 / 230
Goodness-of-fit on F ²	1,034
Engültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0486 wR2 = 0,1004
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0731 wR2 = 0,1142
Größtes Maximum und Minimum (e/nm ³)	340 und -178

Tabelle 2 Orts- [$\times 10^4$] und Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen)

	x	y	z	U (eq)
Si(1)	2415.6(8)	6767.1(7)	2374.5(6)	23.3(2)
Si(2)	1602.2(8)	3462.4(6)	2572.0(5)	21.8(2)
N	3428(2)	6913(2)	3575.7(17)	28.3(5)

C(1)	2708(3)	6280(3)	4232(2)	30.1(6)
C(2)	1906(3)	4974(2)	3922(2)	26.8(5)
C(3)	1208(3)	3790(2)	1358.1(19)	24.6(5)
C(4)	1416(3)	4963(2)	1333.0(19)	25.5(5)
C(5)	4867(4)	8088(3)	4235(2)	47.1(8)
C(6)	3917(3)	1530(3)	1592(2)	33.0(6)
C(7)	5338(3)	7032(3)	1505(3)	50.2(8)
C(8)	4552(4)	9086(3)	2102(3)	46.2(8)
C(9)	3124(4)	7003(3)	380(2)	47.8(8)
C(10)	3484(3)	2995(2)	2479(2)	27.2(6)
C(11)	3367(3)	1765(3)	1377(2)	43.7(7)
C(12)	3850(4)	2713(3)	3455(3)	48.9(8)
C(13)	4881(3)	4207(3)	2538(3)	50.3(8)
C(14)	800(3)	7568(2)	2808(2)	27.5(6)
C(15)	109(3)	7822(3)	1895(2)	38.1(7)
C(16)	-597(3)	6610(3)	3066(2)	39.9(7)
C(17)	1469(4)	8918(3)	3874(2)	42.2(7)
C(18)	-346(3)	2104(2)	2505(2)	27.7(6)
C(19)	-1672(3)	2703(3)	2599(3)	39.3(7)
C(20)	-312(4)	1722(3)	3479(3)	46.4(8)
C(21)	-786(4)	802(3)	1404(3)	49.4(8)

Tabelle 3 Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°)

Si(1)-N	175.4(2)	Si(1)-C(4)	186.4(3)
Si(1)-C(14)	191.6(3)	Si(1)-C(6)	192.5(3)
Si(2)-C(2)	185.1(3)	Si(2)-C(3)	186.8(2)
Si(2)-C(10)	190.8(3)	Si(2)-C(18)	191.5(3)
N-C(1)	140.3(3)	N-C(5)	147.0(3)
C(1)-C(2)	133.0(3)	C(3)-C(4)	133.2(3)
C(6)-C(7)	153.6(4)	C(6)-C(8)	153.8(4)

C(6)-C(9)	154.1(4)	C(10)-C(12)	152.9(4)
C(10)-C(13)	152.9(4)	C(10)-C(11)	153.1(4)
C(14)-C(16)	153.6(4)	C(14)-C(17)	153.7(4)
C(14)-C(15)	153.8(3)	C(18)-C(21)	153.2(4)
C(18)-C(19)	153.2(4)	C(18)-C(20)	154.2(4)
N-Si(1)-C(4)	111.86(11)	N-Si(1)-C(14)	108.56(11)
C(4)-Si(1)-C(14)	108.06(11)	N-Si(1)-C(6)	110.17(11)
C(4)-Si(1)-C(6)	103.99(12)	C(14)-Si(1)-C(6)	114.19(11)
C(2)-Si(2)-C(3)	111.49(11)	C(2)-Si(2)-C(10)	108.29(11)
C(3)-Si(2)-C(10)	109.65(11)	C(2)-Si(2)-C(18)	106.93(11)
C(3)-Si(2)-C(18)	104.29(11)	C(10)-Si(2)-C(18)	116.18(11)
C(1)-N-C(5)	110.4(2)	C(1)-N-Si(1)	124.0(2)
C(5)-N-Si(1)	121.5(2)	C(2)-C(1)-N	128.9(2)
C(1)-C(2)-Si(2)	131.0(2)	C(4)-C(3)-Si(2)	129.2(2)
C(3)-C(4)-Si(1)	133.2(2)	C(7)-C(6)-C(8)	109.1(2)
C(7)-C(6)-C(9)	106.1(2)	C(8)-C(6)-C(9)	106.7(2)
C(7)-C(6)-Si(1)	109.6(2)	C(8)-C(6)-Si(1)	115.4(2)
C(9)-C(6)-Si(1)	109.6(2)	C(12)-C(10)-C(13)	108.3(2)
C(12)-C(10)-C(11)	108.9(2)	C(13)-C(10)-C(11)	108.0(2)
C(12)-C(10)-Si(2)	111.5(2)	C(13)-C(10)-Si(2)	107.5(2)
C(11)-C(10)-Si(2)	112.5(2)	C(16)-C(14)-C(17)	108.0(2)
C(16)-C(14)-C(15)	107.3(2)	C(17)-C(14)-C(15)	108.6(2)
C(16)-C(14)-Si(1)	109.0(2)	C(17)-C(14)-Si(1)	110.3(2)
C(15)-C(14)-Si(1)	113.5(2)	C(21)-C(18)-C(19)	108.5(2)
C(21)-C(18)-C(20)	108.0(2)	C(19)-C(18)-C(20)	107.4(2)
C(21)-C(18)-Si(2)	112.8(2)	C(19)-C(18)-Si(2)	106.8(2)
C(20)-C(18)-Si(2)	113.1(2)		
Si(1)-N	175.4(2)	Si(1)-C(4)	186.4(3)
Si(1)-C(14)	191.6(3)	Si(1)-C(6)	192.5(3)
Si(2)-C(2)	185.1(3)	Si(2)-C(3)	186.8(2)
Si(2)-C(10)	190.8(3)	Si(2)-C(18)	1911.5(3)
N-C(1)	140.3(3)	N-C(5)	147.0(3)

C(1)-C(2)	133.0(3)	C(3)-C(4)	133.2(3)
C(6)-C(7)	153.6(4)	C(6)-C(8)	153.8(4)
C(6)-C(9)	154.1(4)	C(10)-C(12)	152.9(4)
C(10)-C(13)	152.9(4)	C(10)-C(11)	153.1(4)
C(14)-C(16)	153.6(4)	C(14)-C(17)	153.7(4)
C(14)-C(15)	153.8(3)	C(18)-C(21)	153.2(4)
C(18)-C(19)	153.2(4)	C(18)-C(20)	154.2(4)
N-Si(1)-C(4)	111,86(11)	N-Si(1)-C(14)	108,56(11)
C(4)-Si(1)-C(14)	108,06(11)	N-Si(1)-C(6)	110,17(11)
C(4)-Si(1)-C(6)	103,99(12)	C(14)-Si(1)-C(6)	114,19(11)
C(2)-Si(2)-C(3)	111,49(11)	C(2)-Si(2)-C(10)	108,29(11)
C(3)-Si(2)-C(10)	109,65(11)	C(2)-Si(2)-C(18)	106,93(11)
C(3)-Si(2)-C(18)	104,29(11)	C(10)-Si(2)-C(18)	116,18(11)
C(1)-N-C(5)	110,4(2)	C(1)-N-Si(1)	124,0(2)
C(5)-N-Si(1)	121,5(2)	C(2)-C(1)-N	128,9(2)
C(1)-C(2)-Si(2)	131,0(2)	C(4)-C(3)-Si(2)	129,2(2)
C(3)-C(4)-Si(1)	133,2(2)	C(7)-C(6)-C(8)	109,1(2)
C(7)-C(6)-C(9)	106,1(2)	C(8)-C(6)-C(9)	106,7(2)
C(7)-C(6)-Si(1)	109,6(2)	C(8)-C(6)-Si(1)	115,4(2)
C(9)-C(6)-Si(1)	109,6(2)	C(12)-C(10)-C(13)	108,3(2)
C(12)-C(10)-C(11)	108,9(2)	C(13)-C(10)-C(11)	108,0(2)
C(12)-C(10)-Si(2)	111,5(2)	C(13)-C(10)-Si(2)	107,5(2)
C(11)-C(10)-Si(2)	112,5(2)	C(16)-C(14)-C(17)	108,0(2)
C(16)-C(14)-C(15)	107,3(2)	C(17)-C(14)-C(15)	108,6(2)
C(16)-C(14)-Si(1)	109,0(2)	C(17)-C(14)-Si(1)	110,3(2)
C(15)-C(14)-Si(1)	113,5(2)	C(21)-C(18)-C(19)	108,5(2)
C(21)-C(18)-C(20)	108,0(2)	C(19)-C(18)-C(20)	107,4(2)
C(21)-C(18)-Si(2)	112,8(2)	C(19)-C(18)-Si(2)	106,8(2)
C(20)-C(18)-Si(2)	113,1(2)		

3.5.2 Röntgenstrukturanalyse von 2,2,4,4-Tetra-*tert*-butyl-1,3-ditellura-2,4-disiletan

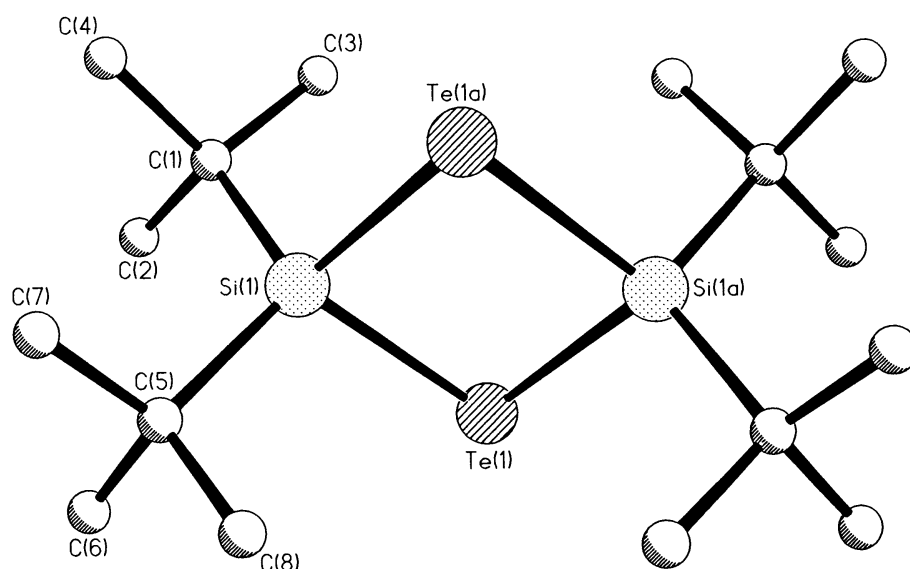


Tabelle 4 : Kristall- und Meßdaten von 2,2,4,4-Tetra-*tert*-butyl-1,3-ditellura-2,4-disiletan

Empirische Summenformel	$C_{16}H_{36}Si_2Te_2$
Molare Masse (g/mol)	539,83
Temperatur	293 K
Wellenlänge (pm)	71,073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a (pm)	851,33 (4)
b (pm)	1238,78 (4)
c (pm)	1126,15 (4)
β (°)	109,700 (4)
Volumen (pm ³)	$1118 (5) \times 10^6$
Z	2

$d_{\text{ber.}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	1,603
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	Mo K_{α}
Monochromator	Graphit
Absorptions Koeffizient (mm^{-1})	2,709
F (000)	528
Kristallgröße (mm)	0,304 · 0,190 · 0,190
θ - Bereich ($^{\circ}$)	2,53 – 25,00
Indexbereiche	$h = -10 - 9$ $k = 0 - 14$ $l = 0 - 14$
Unabhängige Reflexe	1963
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	1744
Absorptionskorrektur	keine
Verhältnis Daten/Restraints/Parameter	1954 / 0 / 91
Goodness-of-fit on F^2	1,083
Engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0300$ $wR_2 = 0,0843$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0395$ $wR_2 = 0,1325$
Größtes Maximum und Minimum (e/nm^3)	929 und -384

Tabelle 5 Orts- [$\times 10^4$] und Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen)

	x	y	z	$U(\mathbf{e}_q)$
Te(1)	1151(1)	3679(1)	19(1)	47(1)
Si(1)	-94(1)	4720(1)	1424(1)	39(1)
C(1)	-1919(6)	3943(4)	1673(5)	49(1)
C(2)	-1310(9)	2928(7)	2455(10)	123(4)

C(3)	-3193(9)	3618(5)	399(7)	79(2)
C(4)	-2844(8)	4648(6)	2330(7)	87(2)
C(5)	1619(6)	5166(4)	2975(4)	55(1)
C(6)	2442(12)	4201(7)	3744(8)	142(4)
C(7)	891(10)	5920(7)	3698(7)	103(3)
C(8)	2982(7)	5805(6)	2667(5)	72(2)

Tabelle 6 Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°)

Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome : #1 -x, -z

Te(1)-Si(1)#1	252,97(11)	Te(1)-Si(1)	253,47(11)
Si(1)-C(5)	192,5(7)	Si(1)-C(1)	192,7(5)
Si(1)-Te(1)#1	252,97(11)	C(1)-C(3)	152,2(8)
C(1)-C(4)	152,5(7)	C(1)-C(2)	152,3(8)
C(5)-C(6)	151,2(9)	C(5)-C(7)	151,8(9)
C(5)-C(8)	152,9(7)		
Si(1)#1-Te(1)-Si(1)	82,45(4)	C(5)-Si(1)-C(1)	114,6(1)
C(5)-Si(1)-Te(1)#1	110,4(2)	C(1)Si(1)-Te(1)#1	110,8(2)
C(5)-Si(1)-Te(1)	110,8(2)	C(1)-Si(1)-Te(1)	111,4(2)
Te(1)#1-Si(1)-Te(1)	97,55(4)	C(3)-C(1)-C(4)	106,7(5)
C(3)-C(1)-C(2)	108,7(6)	C(4)-C(1)-C(2)	108,9(2)
C(3)-C(1)-Si(1)	110,2(3)	C(4)-C(1)-Si(1)	111,0(4)
C(2)-C(1)-Si(1)	111,2(4)	C(6)-C(5)-C(7)	111,0(7)
C(6)-C(5)-C(8)	107,4(6)	C(7)-C(5)-C(8)	106,1(5)
C(6)-C(5)-Si(1)	111,1(4)	C(7)-C(5)-Si(1)	110,1(4)
C(8)-C(5)-Si(1)	110,9(3)		

3.5.3 Röntgenstrukturanalyse von 3,3,4,4,7,7,8,8-Octa-*tert*-butyl-2-methylen-5-methyl-3,4,7,8-tetrasilabicyclo[4.2.0]oct-1(6)-en

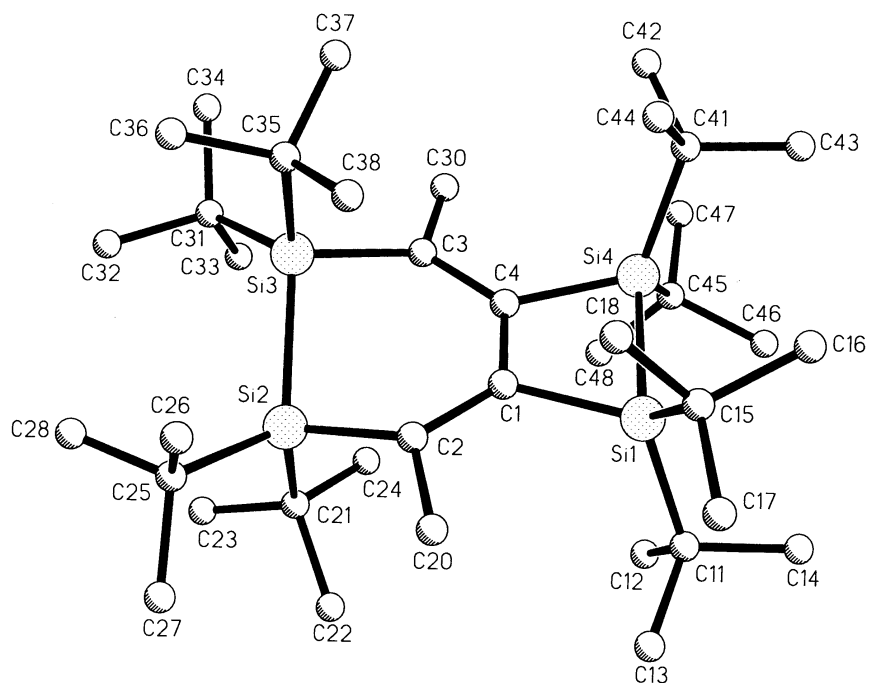


Tabelle 7 Kristall- und Meßdaten von 3,3,4,4,7,7,8,8-Octa-*tert*-butyl-2-methylen-5-methyl-3,4,7,8-tetrasilabicyclo[4.2.0]oct-1(6)-en

Empirische Summenformel	$C_{38}H_{78}Si_4$
Molare Masse (g/mol)	647,38
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a (pm)	918,65(6)
b (pm)	1062,8(1)
c (pm)	2370(1)

β (°)	91,612(6)
γ (°)	113,637(7)
Volumen (pm ³)	2083,2(3) x 10 ⁶
Z	2
d _{ber.} (g/cm ³)	1,032
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	Mo K α
Monochromator	Graphit
Kristallgröße (mm)	0,95 x 1,15 x 0,35
θ - Bereich (°)	1,75 – 27,5
Indexbereiche	h = -11 - 1 k = -12 - 13 l = -30 - 30
Gemessene Reflexe	11312
Unabhängige Reflexe	9527
Beobachtete Reflexe (F > 3 σ (F))	8069
Lösung durch	dir. Phasenbestimmung
Datensammlung	ω -Scan
Abs. Korrektur	ψ -Scan
Lin. Abs. Koeffizient (mm ⁻¹)	0,17
Verhältnis Daten zu Parameter	20,64
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0,046 R _w = 0,045
Gewichtungsschema	w = 1/ σ^2 (F)
Restelektronendichten. (e/nm ⁻³)	630, -320
Programm	SHELXTL PLUS

Tabelle 8 Orts- [$\times 10^4$] und Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen)

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	1939(1)	824(1)	1607(1)	30(1)
Si(2)	3124(1)	475(1)	3554(1)	32(1)
Si(3)	1561(1)	-2027(1)	3309(1)	30(1)
Si(4)	1503(1)	-1611(1)	1319(1)	29(1)
C(1)	2103(2)	157(2)	2307(1)	28(1)
C(2)	2357(3)	982(2)	2904(1)	40(1)
C(3)	1872(3)	-2236(2)	2512(1)	40(1)
C(4)	1846(2)	-1223(2)	2141(1)	29(1)
C(11)	3870(2)	2315(2)	1429(1)	44(1)
C(12)	5339(3)	1978(3)	1500(1)	64(1)
C(13)	4346(3)	3767(2)	1801(1)	70(1)
C(14)	3622(3)	2448(3)	798(1)	66(1)
C(15)	120(2)	1332(2)	1524(1)	39(1)
C(16)	-723(3)	737(2)	910(1)	55(1)
C(17)	498(3)	2896(2)	1620(1)	59(1)
C(18)	-1059(2)	749(2)	1962(1)	50(1)
C(20)	2610(3)	2406(2)	2948(1)	64(1)
C(21)	5404(2)	1010(2)	3512(1)	45(1)
C(22)	6285(3)	2534(2)	3428(1)	74(1)
C(23)	6233(3)	826(3)	4048(1)	67(1)
C(24)	5681(3)	126(3)	2982(1)	59(1)
C(25)	2726(3)	1453(2)	4268(1)	47(1)
C(26)	1054(3)	1458(3)	4231(1)	64(1)
C(27)	3947(3)	2982(2)	4449(1)	72(1)
C(28)	2807(3)	694(3)	4764(1)	65(1)
C(30)	1741(3)	-3521(2)	2236(1)	59(1)
C(31)	2279(2)	-3226(2)	3691(1)	42(1)

C(32)	2524(3)	-2714(2)	4346(1)	60(1)
C(33)	3887(3)	-3195 (3)	3507(1)	60(1)
C(34)	1085(3)	-4768(2)	3586(1)	58(1)
C(35)	-738(2)	-2608(2)	3332(1)	42(1)
C(36)	-1254(3)	-2712(3)	3942(1)	65(1)
C(37)	-1694(3)	-4024(2)	2937(1)	60(1)
C(38)	-1280(3)	-1570(2)	3101(1)	56(1)
C(41)	-606(2)	-3010(2)	997(1)	39(1)
C(42)	-935 (3)	-4530(2)	1035(1)	57(1)
C(43)	-824 (3)	-2926(2)	358(1)	59(1)
C(44)	-1926(3)	-2743(2)	1302(1)	54(1)
C(45)	3143(2)	-2039(2)	925(1)	43(1)
C(46)	3535(3)	-1262(3)	412(1)	66(1)
C(47)	2735(3)	-3574(2)	671(1)	63(1)
C(48)	4645(3)	-1563(3)	1345(1)	61(1)

Tabelle 9 Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°)

Si (1)-Si (4)	243.4(1)	Si (1)-C(1)	192.8(2)
Si(1)-C(11)	195.7(2)	Si(1)-C(15)	196.5(2)
Si(2)-Si(3)	242.4(1)	Si(2)-C(2)	191.4(2)
Si (2)-C(21)	194.8(2)	Si (2)-C(25)	196.7(2)
Si(3)-C(3)	191.1(2)	Si(3)-C(31)	197.0(2)
Si(3)-C(35)	195.3(2)	Si(4)-C(4)	191.8(2)
Si (4)-C(41)	194.9(2)	Si (4)-C(45)	196.2(2)
C(1) -C(2)	150.2(2)	C(1)-C(4)	137.8(2)
C(2)-H(2)	96.1(3)	C(2)-C(20)	142.2(3)
C(3)-C(4)	149.9(3)	C(3)-C(30)	137.6(3)
C(11)-C(12)	154.0(4)	C(11)-C(13)	153.8(3)

C(11)-C(14)	154.2(3)	C(12)-H(12A)	96.0
C(12)-H(12B)	96.0	C(12)-H(22C)	96.0
C(13)-H(13A)	96.0	C(13)-H(13B)	96.0
C(13)-H(13C)	96.0	C(14)-H(14A)	96.0
C(14)-H(14B)	96.0	C(14)-H(14C)	96.0
C(15)-C(16)	154.1(3)	C(15)-C(17)	153.3(3)
C(15)-C(18)	153.7(3)	C(16)-H(16A)	96.0
C(16)-H(16B)	96.0	C(16)-H(16C)	96.0
C(17)-H(17A)	96.0	C(17)-H(17B)	96.0
C(17)-H(17C)	96.0	C(18)-H(18A)	96.0
C(18)-H(18B)	96.0	C(18)-H(18C)	96.0
C(20)-H(20A)	96.0	C(20)-H(20B)	96.0
C(20)-H(20C)	96.0	C(21)-C(22)	154.1(3)
C(21)-C(23)	153.9(3)	C(21)-C(24)	153.9(3)
C(22)-H(22A)	96.0	C(22)-H(22B)	96.0
C(22)-H(22C)	96.0	C(23)-H(23A)	96.0
C(23)-H(23B)	96.0	C(23)-H(23C)	96.0
C(24)-H(24A)	96.0	C(24)-H(24B)	96.0
C(24)-H(24C)	96.0	C(25)-C(26)	153.8(4)
C(25)-C(27)	154.2(3)	C(25)-C(28)	154.2(3)
C(46)-H(46A)	96.0	C(46)-H(46B)	96.0
C(46)-H(46C)	96.0	C(47)-H(47A)	96.0
C(47)-H(47B)	96.0	C(47)-H(47C)	96.0
C(48)-H(48A)	96.0	C(48)-H(48B)	96.0
C(48)-H(48C)	96.0		

Si(4)-Si(1)-C(1)	74.0(1)	Si(4) -Si(1)-C(11)	120.2(1)
Si(3)-Si(2)-C(2)	97.7(1)	Si(3)-Si(2)-C(21)	113.2(1)
C(2)-Si(2)-C(21)	106.8(1)	Si(3)-Si(2)-C(25)	116.9(1)
C(2)-Si (2)-C(25)	110.0(1)	C(21)-Si (2)-C(25)	110.9(1)
Si(2)-Si (3)-C(3)	97.3(1)	Si(2)-Si (3)-C(31)	117.3(1)
C(3)-Si (3)-C(31)	111.0(1)	Si(2)-Si(3)-C(35)	114.5(1)

C(3)-Si(3)-C(35)	105.2(1)	C(31)-Si(3)-C(35)	110.1(1)
Si(1)-Si(4)-C(4)	74.1(1)	Si(1)-Si(4)-C(41)	120.2(1)
C(4)-Si(4)-C(41)	115.1(1)	Si(1)-Si(4)-C(45)	118.8(1)
C(4)-Si(4)-C(45)	115.2(1)	C(41)-Si(4)-C(45)	109.4(1)
Si(1)-C(1)-C(2)	125.7(1)	Si(1)-C(1)-C(4)	105.7(1)
C(2)-C(1)-C(4)	128.6(2)	Si(2)-C(2)-C(1)	122.5(2)
Si(2)-C(2)-H(2)	92.5(23)	C(1)-C(2)-H(2)	99.4(18)
Si(2)-C(2)-C(2C)	116.9(1)	C(1)-C(2)-C(20)	116.4(2)
H(2)-C(2)-C(20)	98.6(23)	Si(3)-C(3)-C(4)	123.5(1)
Si(3)-C(3)-C(30)	117.7(1)	C(4)-C(3)-C(30)	117.0(2)
Si(4)-C(4)-C(1)	106.2(1)	Si(4)-C(4)-C(3)	125.5(1)
C(1)-C(4)-C(3)	128.3(1)	Si(1)-C(11)-C(12)	111.3(2)
Si(1)-C(11)-C(13)	115.9(2)	C(12)-C(11)-C(13)	105.0(2)
Si(1)-C(11)-C(14)	108.2(1)	C(12)-C(11)-C(14)	108.4(2)
C(13)-C(11)-C(14)	107.7(2)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5(1)
C(11)-C(12)-H(12B)	109.5(1)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5(1)
C(11)-C(12)-H(120)	109.5(1)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5(1)
H(12B)-C(12)-H(120)	109.5(1)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5(1)
C(11)-C(13)-H(13B)	109.5(1)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5(1)
C(11)-C(13)-H(13C)	109.4(1)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5(1)
H(13B)-C(13)-H(130)	109.5(1)	C(11)-C(14)-H(14A)	109.4(1)
C(11)-C(14)-H(14B)	109.5(1)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5(1)
C(11)-C(14)-H(14C)	109.5(1)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5(1)
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5(1)	Si(1)-C(15)-C(16)	109.5(2)
Si(1)-C(15)-C(17)	116.8(1)	C(16)-C(15)-C(17)	105.4(2)
Si(1)-C(15)-C(18)	109.9(2)	C(16)-C(15)-C(18)	110.0(1)
C(17)-C(15)-C(18)	105.0(2)	C(15)-C(16)-H(16A)	109.4(1)
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5(1)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5(1)
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5(1)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5(1)
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5(1)	C(15)-C(17)-H(17A)	109.6(1)

C(15)-C(17)-H(17B)	109.4(1)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5(1)
C(15)-C(17)-H(17C)	109.4(1)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5(1)
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5(1)	C(15)-C(18)-H(18A)	109.4(1)
C(15)-C(18)-H(18B)	109.5(1)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5(1)
C(15)-C(18)-H(18C)	109.5(1)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5(1)
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5(1)	C(2)-C(20)-H(20A)	109.1(2)
C(2)-C(2C)-H(20B)	109.6(1)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5(1)
C(2)-C(20)-H(20C)	109.7(1)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5(1)
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5(1)	Si(2)-C(21)-C(22)	112.4(2)
Si(2)-C(21)-C(23)	112.8(1)	C(22)-C(21)-C(23)	108.0(2)
Si(2)-C(21)-C(24)	110.0(1)	C(22)-C(21)-C(24)	104.8(2)
C(23)-C(21)-C(24)	108.4(2)	C(21)-C(22)-H(22A)	109.4(1)
C(21)-C(22)-H(22B)	109.5(1)	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5(1)
C(21)-C(22)-H(22C)	109.5(1)	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5(1)
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5(1)	C(21)-C(23)-H(23A)	109.5(1)
C(21)-C(23)-H(23B)	109.4(1)	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5(1)
C(21)-C(23)-H(23C)	109.5(1)	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5(1)
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5(1)	C(21)-C(24)-H(24A)	109.5(1)
Si(4)-Si(1)-C(1)	74,0(1)	Si(4)-Si(1)-C(11)	120,2(1)
Si(3)-Si(2)-C(2)	97,7(1)	Si(3)-Si(2)-C(21)	113,2(1)
C(2)-Si(2)-C(21)	106,8(1)	Si(3)-Si(2)-C(25)	116,9(1)
C(2)-Si(2)-C(25)	110,0(1)	C(21)-Si(2)-C(25)	110,9(1)
Si(2)-Si(3)-C(3)	97,3(1)	Si(2)-Si(3)-C(31)	117,3(1)
C(3)-Si(3)-C(31)	111,0(1)	Si(2)-Si(3)-C(35)	114,5(1)
C(3)-Si(3)-C(35)	105,2(1)	C(31)-Si(3)-C(35)	110,1(1)
Si(1)-Si(4)-C(4)	74,1(1)	Si(1)-Si(4)-C(41)	120,2(1)
C(4)-Si(4)-C(41)	115,1(1)	Si(1)-Si(4)-C(45)	118,8(1)
C(4)-Si(4)-C(45)	115,2(1)	C(41)-Si(4)-C(45)	109,4(1)

Si(1)-C(1)-C(2)	125,7(1)	Si(1)-C(1)-C(4)	105,7(1)
C(2) -C(1)-C(4)	128,6(2)	Si(2)-C(2)-C(1)	122,5(2)
Si(2)-C(2)-H(2)	92,5(23)	C(1)-C(2)-H(2)	99,4(18)
Si (2)-C(2)-C(20)	116,9(1)	C(1) -C(2)-C(20)	116,4(2)
H(2)-C(2)-C(20)	98,6(23)	Si(3)-C(3)-C(4)	123,5(1)
Si(3)-C(3)-C(30)	117,7(1)	C(4)-C(3)-C(30)	117,0(2)
Si(4)-C(4)-C(1)	106,2(1)	Si(4)-C(4)-C(3)	125,5(1)
C(1)-C(4)-C(3)	128,3(1)	Si (1)-C(11)-C(12)	111,3(2)
Si(1)-C(11)-C(13)	115,9(2)	C(12)-C(11)-C(13)	105,0(2)
Si(1)-C(11)-C(14)	108,2(1)	C(12)-C(11)-C(14)	108,4(2)
C(13)-C(11)-C(14)	107,7(2)	C(11)-C(12)-H(12A)	109,5(1)
C(11)-C(12)-H(12B)	109,5(1)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109,5(1)
C(11)-C(12)-H(12C)	109,5(1)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109,5(1)
H(12B)-C(12)-H(12C)	109,5(1)	C(11)-C(13)-1-I(13A)	109,5(1)
C(11)-C(13)-H(13B)	109,5(1)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109,5(1)
C(11)-C(13)-H(13C)	109,4(1)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109,5(1)
H(13B)-C(13)-H(13C)	109,5(1)	C(11)-C(14)-H(14A)	109,4(1)
C(11)-C(14)-H(14B)	109,5(1)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109,5(1)
C(11)-C(14)-H(14C)	109,5(1)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109,5(1)
H(14B)-C(14)-H(14C)	109,5(1)	Si(1)-C(15)-C(16)	109,5(2)
Si(1)-C(15)-C(17)	116,8(1)	C(16)-C(15)-C(17)	105,4(2)
Si(1)-C(15)-C(18)	109,9(2)	C(16)-C(15)-C(18)	110,0(1)
C(17)-C(15)-C(18)	105,0(2)	C(15)-C(16)-H(16A)	109,4(1)
C(15)-C(16)-H(16B)	109,5(1)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109,5(1)
C(15)-C(16)-H(16C)	109,5(1)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109,5(1)
H(16B)-C(16)-H(16C)	109,5(1)	C(15)-C(17)-H(17A)	109,6(1)
C(15)-C(17)-H(17B)	109,4(1)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109,5(1)
C(15)-C(17)-H(17C)	109,4(1)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109,5(1)
H(17B)-C(17)-C(17C)	109,5(1)	C(15)-C(18)-H(18A)	109,4(1)
C(15)-C(18)-H(18B)	109,5(1)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109,5(1)

C(15)-C(18)-H(18C)	109,5(1)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109,5(1)
H(18B)-C(18)-H(18C)	109,5(1)	C(2)-C(20)-H(20A)	109,1(2)
C(2)-C(20)-H(20B)	109,6(1)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109,5(1)
C(2)-C(20)-H(20C)	109,7(1)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109,5(1)
H(20B)-C(20)-H(20C)	109,5(1)	Si(2)-C(21)-C(22)	112,4(2)
Si(2)-C(21)-C(23)	112,8(1)	C(22)-C(21)-C(23)	108,0(2)
Si(2)-C(21)-C(24)	110,0(1)	C(22)-C(21)-C(24)	104,8(2)
C(23)-C(21)-C(24)	108,4(2)	C(21)-C(22)-H(22A)	109,4(1)
C(21)-C(22)-H(22B)	109,5(1)	H(22A)-C(22)-H(22B)	109,5(1)
C(21)-C(22)-H(22C)	109,5(1)	H(22A)-C(22)-H(22C)	109,5(1)
H(22B)-C(22)-H(22C)	109,5(1)	C(21)-C(23)-H(23A)	109,5(1)
C(21)-C(23)-H(23B)	109,4(1)	H(23A)-C(23)-H(23B)	109,5(1)
C(21)-C(23)-H(23C)	109,5(1)	H(23A)-C(23)-H(23C)	109,5(1)
H(23B)-C(23)-H(23C)	109,5(1)	C(21)-C(24)-H(24A)	109,5(1)
C(21)-C(24)-H(24B)	109,5(1)	H(24A)-C(24)-H(24B)	109,5(1)
C(21)-C(24)-H(24C)	109,5(1)	H(24A)-C(24)-H(24C)	109,5(1)
H(24B)-C(24)-H(24C)	109,5(1)	Si(2)-C(25)-C(26)	112,3(1)
Si(2)-C(25)-C(27)	113,9(2)	C(26)-C(25)-C(27)	107,4(2)
Si(2)-C(25)-C(28)	109,4(2)	C(26)-C(25)-C(28)	106,7(2)
C(27)-C(25)-C(28)	106,8(2)	C(25)-C(26)-H(26A)	109,5(1)
C(25)-C(26)-H(26B)	109,5(1)	H(26A)-C(26)-H(26B)	109,5(1)
C(25)-C(26)-H(26C)	109,5(1)	H(26A)-C(26)-H(26C)	109,5(1)
H(26B)-C(26)-H(26C)	109,5(1)	C(25)-C(27)-H(27A)	109,6(1)
C(25)-C(27)-H(27B)	109,4(2)	H(27A)-C(27)-H(27B)	109,5(1)
C(25)-C(27)-H(27C)	109,4(1)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109,5(1)
H(27B)-C(27)-H(27C)	109,5(1)	C(25)-C(28)-H(28A)	109,5(1)
C(25)-C(28)-H(28B)	109,5(1)	H(28A)-C(28)-H(28B)	109,5(1)
C(25)-C(28)-H(28C)	109,4(1)	H(28A)-C(28)-H(28C)	109,5(1)
H(28B)-C(28)-H(28C)	109,5(1)	C(3)-C(30)-H(30A)	119,1(5)
C(3)-C(30)-H(30B)	122,0(1)	H(30A)-C(30)-H(30B)	118,5(2)
Si(3)-C(31)-C(32)	109,8(2)	Si(3)-C(31)-C(33)	112,5(1)
C(32)-C(31)-C(33)	106,7(2)	Si(3)-C(31)-C(34)	113,9(2)

C(32)-C(31)-C(34)	106,5(2)	C(33)-C(31)-C(34)	106,9(2)
C(31)-C(32)-H(32A)	109,5(1)	C(31)-C(32)-H(32B)	109,4(1)
H(32A)-C(32)-H(32B)	109,5(1)	C(31)-C(32)-H(32C)	109,5(1)
H(32A)-C(32)-H(32C)	109,5(1)	H(32B)-C(32)-H(32C)	109,5(1)
C(31)-C(33)-H(33A)	109,5(1)	C(31)-C(33)-H(33B)	109,5(1)
H(33A)-C(33)-H(33B)	109,5(1)	C(31)-C(33)-H(33C)	109,4(1)
H(33A)-C(33)-H(33C)	109,5(1)	H(33B)-C(33)-H(33C)	109,5(1)
C(31)-C(34)-H(34A)	109,5(1)	C(31)-C(34)-H(34B)	109,5(1)
H(34A)-C(34)-H(34B)	109,5(1)	C(31)-C(34)-H(34C)	109,5(1)
H(34A)-C(34)-H(34C)	109,5(1)	H(34B)-C(34)-H(34C)	109,5(1)
Si(3)-C(35)-C(36)	112,7(1)	Si(3)-C(35)-C(37)	111,6(2)
C(36)-C(35)-C(37)	108,5(2)	Si(3)-C(35)-C(38)	110,6(1)
C(36)-C(35)-C(38)	108,0(2)	C(37)-C(35)-C(38)	105,0(2)
C(35)-C(36)-H(36A)	109,6(2)	C(35)-C(36)-H(36B)	109,4(1)
H(36A)-C(36)-H(36B)	109,5(1)	C(35)-C(36)-H(36C)	109,4(1)
H(36A)-C(36)-H(36C)	109,5(1)	H(36B)-C(36)-H(36C)	109,5(1)
C(35)-C(37)-H(37A)	109,5(1)	C(35)-C(37)-H(37B)	109,5(1)
H(37A)-C(37)-H(37B)	109,5(1)	C(35)-C(37)-H(37C)	109,5(1)
H(37A)-C(37)-H(37C)	109,5(1)	H(37B)-C(37)-H(37C)	109,5(1)
C(35)-C(38)-H(38A)	109,5(1)	C(35)-C(38)-H(38B)	109,4(1)
H(38A)-C(38)-H(38B)	109,5(1)	C(35)-C(38)-H(38C)	109,5(1)
H(38A)-C(38)-H(38C)	109,5(1)	H(38B)-C(38)-H(38C)	109,5(1)
Si(4)-C(41)-C(42)	116,0(2)	Si(4)-C(41)-C(43)	108,1(1)
C(42)-C(41)-C(43)	108,0(2)	Si(4)-C(41)-C(44)	111,4(1)
C(42)-C(41)-C(44)	104,6(2)	C(43)-C(41)-C(44)	108,6(2)
C(41)-C(42)-H(42A)	109,4(1)	C(41)-C(42)-H(42B)	109,5(1)
H(42A)-C(42)-H(42B)	109,5(1)	C(41)-C(42)-H(42C)	109,5(1)
H(42A)-C(42)-H(42C)	109,5(1)	H(42B)-C(42)-H(42C)	109,5(1)
C(41)-C(43)-H(43A)	109,5(1)	C(41)-C(43)-H(43B)	109,4(1)
H(43A)-C(43)-H(43B)	109,5(1)	C(41)-C(43)-H(43C)	109,5(1)
H(43A)-C(43)-H(43C)	109,5(1)	H(43B)-C(43)-H(43C)	109,5(1)
C(41)-C(44)-H(44A)	109,4(1)	C(41)-C(44)-H(44B)	109,5(1)
H(44A)-C(44)-H(44B)	109,5(1)	C(41)-C(44)-H(44C)	109,5(1)
H(44A)-C(44)-H(44C)	109,5(1)	H(44B)-C(44)-H(44C)	109,5(1)

Si(4)-C(45)-C(46)	108,5(2)	Si(4)-C(45)-C(47)	117,6(1)
C(46)-C(45)-C(47)	105,4(2)	Si(4)-C(45)-C(48)	109,4(1)
C(46)-C(45)-C(48)	110,3(2)	C(47)-C(45)-C(48)	105,5(2)
C(45)-C(46)-H(46A)	109,4(1)	C(45)-C(46)-H(46B)	109,4(1)
H(46A)-C(46)-H(46B)	109,5(1)	C(45)-C(46)-H(46C)	109,5(2)
H(46A)-C(46)-H(46C)	109,5(1)	H(46B)-C(46)-H(46C)	109,5(1)
C(45)-C(47)-H(47A)	109,6(1)	C(45)-C(47)-H(47B)	109,4(1)
H(47A)-C(47)-H(47B)	109,5(1)	C(45)-C(47)-H(47C)	109,5(1)
H(47A)-C(47)-H(47C)	109,5(1)	H(47B)-C(47)-H(47C)	109,5(1)
C(45)-C(48)-H(48A)	109,5(1)	C(45)-C(48)-H(48B)	109,5(1)
H(48A)-C(48)-H(48B)	109,5(1)	C(45)-C(48)-H(48C)	109,4(1)
H(48A)-C(48)-H(48C)	109,5(1)	H(48B)-C(48)-H(48C)	109,5(1)

Tabelle 10 Orts- [$\times 10^4$] und Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] der Wasserstoffatome (Standardabweichungen)

	x	y	z	U
H(2)	1276(41)	614(33)	3003(14)	146(13)
H(12A)	5124	1077	1277	80
H(12B)	5567	1974	1897	80
H(12C)	6242	2674	1371	80
H(13A)	3476	4045	1776	80
H(13B)	5267	4431	1666	80
H(13C)	4592	3731	2193	80
H(14A)	3323	1553	556	80

H(14B)	4597	3105	690	80
H(14C)	2792	2767	756	80
H(16A)	-991	-247	824	80
H(16B)	-22	1195	642	80
H(16C)	-1679	893	882	80
H(17A)	1237	3332	1357	80
H(17B)	964	3317	2007	80
H(17C)	-469	3018	1556	80
H(18A)	-1350	-236	1926	80
H(18B)	-1999	910	1892	80
H(18C)	-566	1208	2343	80
H(20A)	3684	2938	2871	80
H(20B)	2451	2759	3328	80
H(20C)	1874	2483	2674	80
H(22A)	6162	3150	3746	80
H(22B)	5841	2653	3079	80
H(22C)	7399	2748	3406	80
H(23A)	5703	-119	4108	80
H(23B)	6181	1455	4376	80
H(23C)	7330	1027	3992	80
H(24A)	5161	-846	3005	80
H(24B)	6806	385	2968	80
H(24C)	5249	290	2641	80
H(26A)	951	1922	3925	80
H(26B)	910	1942	4587	80
H(26C)	259	514	4157	80
H(27A)	3936	3494	4150	80
H(27B)	4994	3006	4515	80

H(27C)	3671	3396	4795	80
H(28A)	3836	667	4803	80
H(28B)	1992	-242	4685	80
H(28C)	2644	1187	5115	80
H(30A)	1753(24)	-3667(19)	1876(9)	41(6)
H(30B)	1752(30)	-4177(24)	2430(10)	72(7)
H(32A)	3265	-1751	4433	80
H(32B)	2941	-3264	4527	80
H(32C)	1521	-2810	4485	80
H(33A)	3788	-3507	3100	80
H(33B)	4181	-3800	3701	80
H(33C)	4695	-2258	3606	80
H(34A)	894	-5133	3181	80
H(34B)	98	-4840	3734	80
H(34C)	1518	-5294	3776	80
H(36A)	-928	-3354	4096	80
H(36B)	-2394	-3038	3928	80
H(36C)	-761	-1807	4183	80
H(37A)	-1413	-4725	3058	80
H(37B)	-1451	-3952	2549	80
H(37C)	-2816	-4276	2958	80
H(38A)	-725	-656	3330	80
H(38B)	-2409	-1866	3119	80
H(38C)	-1043	-1542	2710	80
H(42A)	-144	-4775	851	80
H(42B)	-1976	-5139	848	80
H(42C)	-888	-4624	1431	80
H(43A)	-626	-1984	323	80
H(43B)	-1896	-3538	201	80
H(43C)	-86	-3205	151	80

H(44A)	-1797	-1804	1296	80
H(44B)	-1861	-2871	1693	80
H(44C)	-2948	-3386	1110	80
H(46A)	3801	-288	544	80
H(46B)	2622	-1645	132	80
H(46C)	4424	-1370	243	80
H(47A)	1799	-3936	402	80
H(47B)	2538	-4107	974	80
H(47C)	3615	-3639	479	80
H(48A)	4963	-602	1520	80
H(48B)	5494	-1661	1142	80
H(48C)	4417	-2129	1637	80

3.5.4 Röntgenstrukturanalyse von 2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-3,6-dimethyl-2,5-disilabicyclo(2,2,0)hexa-1(6),3-dien

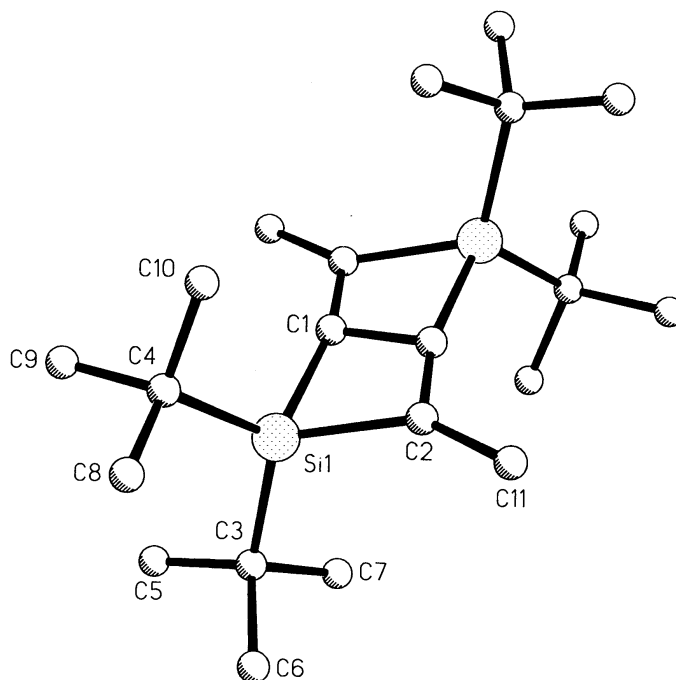


Tabelle 11 Kristall und Meßdaten von 2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-3,6-dimethyl-2,5-disilabicyclo[2,2,0]hexa-1(6),3-dien

Empirische Summenformel	C ₂₂ H ₄₂ Si ₂
Molare Masse (g/mol)	362,75
a (pm)	879,22(5)
b (pm)	1290,5(1)
c (pm)	1169,63(6)
β (°)	108,821(4)
V(pm ³)	1256,1 x 10 ⁶
Z	2
D _{ber.} (g · m ³)	0,959
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	Mo K _α
Monochromator	Graphit
Kristallgröße (mm)	0,5 x 0,55 x 0,6
Datensammlung	ω-scan
θ-Bereich (°)	1,75 - 27,5
Indexbereich	h = -11 - 0 k = -16 - 0 l = -14 - 15
Gemessene Reflexe	3206
Unabhängige Reflexe	2882
Beobachtete Reflexe F > 3σ(F)	2391
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0,14
Absorptionskorrektur	ω-scan
Lösung durch	direkte Phasenbestimmung
Verhältnis Daten zu Parameter	21,74
R, R _w	0,076, 0,083

Gewichtungsschema	$w = 1/\sigma^2(F)$
Restelektronendichten (e / nm^{-3})	450, -470
Programm	Siemens SHIELXTL PLUS

Tabelle 12 Orts- ($\times 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (Standardabweichungen)

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	1690(1)	4675(1)	1543(1)	58(1)
C(1)	-167(3)	4476(2)	193(3)	55(1)
C(2)	1481(3)	5913(3)	627(3)	62(1)
C(3)	3468(4)	3827(3)	1558(3)	70(1)
C(4)	1273(5)	4833(3)	3028(3)	82(2)
C(5)	3345 (5)	2732 (4)	1988 (5)	116 (2)
C(6)	5054 (5)	4315 (4)	2285(5)	114 (2)
C(7)	3466(5)	3726(4)	253(4)	98(2)
C(8)	2627 (7)	5192 (7)	4026 (5)	209(5)
C(9)	766 (10)	3850(5)	3447 (6)	214 (6)
C(11)	2263 (4)	6946 (3)	610 (4)	93(2)

Tabelle 13 Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$)

Si(1) -C(1)	188,7(3)	Si(1)-C(2)	190,0(3)
Si(1) -C(3)	190,4 (4)	Si(1) -C(4)	189,8(4)
C(1)-C(1A)	148,5 (6)	C(1)-C(2A)	133,9 (4)

C(2)-C(11)	150,3 (5)	C(2)-C(1A)	133,9 (4)
C(3) -C(5)	151,5 (6)	C(3) -C(6)	151,5 (5)
C(3)-C(7)	153,2 (6)	C(4)-C(8)	144,8 (6)
C(4) -C(9)	148,0(8)	C(4) -C(10)	150,6 (7)
C(1)-H(1)-C(2)	75,1(1)	C(1)-Si(1)-C(3)	114,6(1)
C(2)-Si(1)-C(3)	114,7(2)	C(1)-Si(1)-C(4)	114,2(2)
C(2)-Si (1)-C(4)	114,4(2)	C(3)-Si(1)-C(4)	117,0(2)
C(3)-Si(1)-C(1A)	121,4(1)	C(4)-Si(1)-C(1A)	121,6(2)
Si(1)-C(1)-C(1A)	85,9(2)	C(1A)-C(1)-C(2A)	10,9,5(3)
Si(1)-C(2)-C(11)	142,4(2)	Si(1)-C(2)-C(1A)	89,6(2)
C(11)-C(2)-C(1A)	128,0(3)	Si(1)-C(3)-C(5)	113,1(3)
Si (1)-C(3)-C(6)	111,8(3)	C(5)-C(3)-C(6)	110,7(3)
Si(1)-C(3)-C(7)	107,6(2)	C(5)-C(3)-C(7)	105,9(4)
C(6)-C(3)-C(7)	107,4(4)	Si(1)-C(4)-C(8)	114,9(4)
Si(1)-C(4)-C(9)	112,2(4)	C(8)-C(4)-C(9)	105,3(4)
Si (1)-C(4)-C(10)	109,1(3)	C(8)-C(4)-C(10)	108,0(4)
C(9)-C(4)-C(10)	106,9(5)		

3.5.5 Röntgenstrukturanalyse von Di-*tert*-butylbis(3-trimethylethynylsilyl)silan

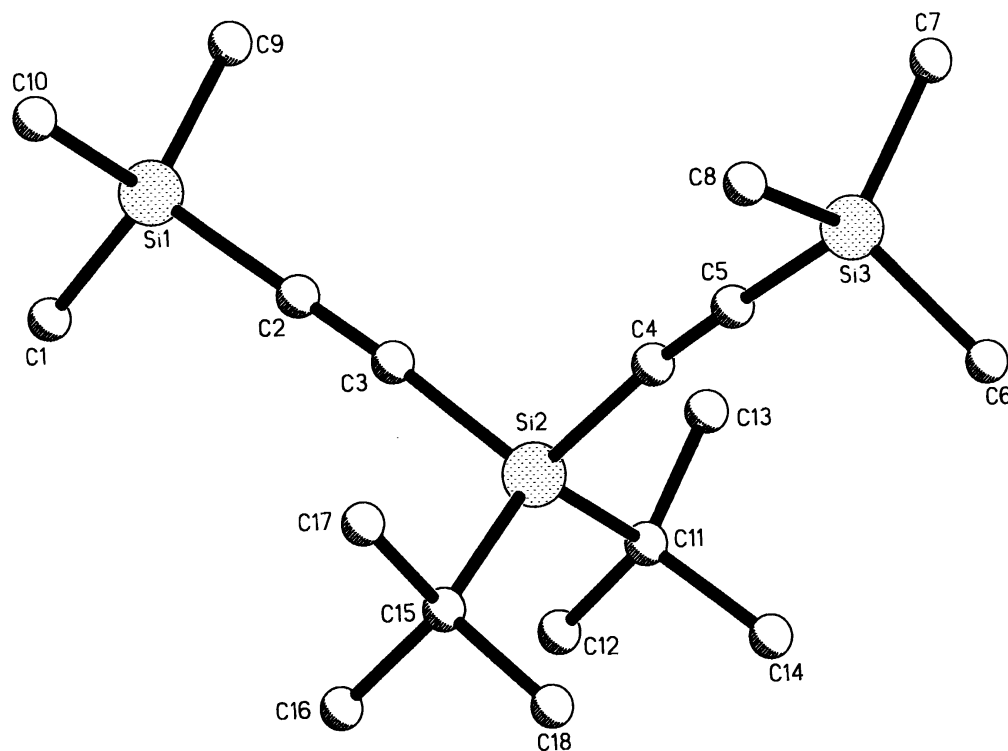


Tabelle 14 : Kristall und Meßdaten von Di-*tert*-butylbis(3-trimethylethynylsilyl)silan

Empirische Summenformel	$C_{18}H_{36}Si_3$
Molare Masse (g/mol)	336,74
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a (pm)	2728,4(2)
b (pm)	876,95(8)
c (pm)	2046,7(2)
β (°)	99,746(6)
Volumen (pm ³)	$4826,4(8) \times 10^6$
Z	8
$d_{\text{ber.}}$ (g/cm ³)	0,972

Diffraktometer	XAS P4
Strahlung	Mo K α
Monochromator	Graphit
Kristallgröße (mm)	1,2 x 1,0 x 0,3
θ - Bereich (°)	1,75 – 27,5
Indexbereiche	h = - 35 - 0 k = 0 - 11 l = -26 - 26
Gemessene Reflexe	6035
Unabhängige Reflexe	4923
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2451
Absorptionskorrektur	keine
Lösung durch	dir. Phasenkorrektur
Datensammlung	ω -Scan
Abs. Korrektur	ψ -Scan
Verhältnis Daten/Restraints/Parameter	20,65
Engültige R-Werte [$F > 3\sigma(F)$]	3924
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,059 R _w = 0,057
Gewichtungsschema	w = 1/ $\sigma^2(F)$
Restelektronendichten (e/nm ⁻³)	250, -250
Programm	SHELXTL PLUS

Tabelle 15 Orts- [$\times 10^4$] und Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen)

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	-266(1)	-1523(1)	5892(1)	54(1)
Si(2)	1208(1)	1568(1)	6694(1)	48(1)
Si(3)	1841(1)	4753(1)	5069(1)	69(1)

C(1)	-419(1)	-2546(4)	6622(2)	89(1)
C(2)	292(1)	-337(3)	6178(1)	61(1)
C(3)	653(1)	434(3)	6361(1)	58(1)
C(4)	1430(1)	2619(3)	6016(1)	61(1)
C(5)	1593(1)	3408(3)	5628(1)	66(1)
C(6)	2425(1)	5559(4)	5531(2)	115(2)
C(7)	1959(1)	3711(4)	4331(2)	104(2)
C(8)	1375(1)	6251(4)	4829(2)	113(2)
C(9)	-113(1)	-2894(3)	5268(2)	82(1)
C(10)	-784(1)	-251(3)	5531(1)	74(1)
C(11)	1716(1)	171(3)	7039(1)	67(1)
C(12)	1570(1)	-820(4)	7579(2)	11(2)
C(13)	1803(1)	-847(4)	6466(2)	113(2)
C(14)	2203(1)	989(4)	7305(2)	108(2)
C(15)	1003(1)	3069(3)	7257(1)	63(1)
C(16)	800(1)	2338(4)	7836(2)	101(2)
C(17)	597(1)	4003(4)	6853(2)	102(2)
C(18)	1431(1)	4137(4)	7536(2)	111(2)

Tabelle 16 Bindungslängen (pm)

Si(1)-C(1)	185,0(3)	Si(1)-C(2)	185,7(3)
Si(1)-C(9)	185,3(3)	Si(1)-C(10)	185,2(3)
Si(2)-C(3)	184,4(2)	Si(2)-C(4)	185,2(3)
Si(2)-C(11)	189,3(3)	Si(2)-C(15)	189,5(3)
Si(3)-C(5)	185,1(3)	Si(3)-C(6)	184,9(3)
C(2)-C(3)	120,0(4)	C(4)-C(5)	119,3(4)
C(11)-C(12)	151,1(5)	C(11)-C(13)	152,4(5)
C(11)-C(14)	152,7(4)	C(15)-C(16)	153,2(4)
C(15)-C(17)	150,8(4)	C(15)-C(18)	152,8(4)

Tabelle 17 Bindungswinkel (°)

C(1)-Si(1)-C(2)	107,6(1)	C(1)-Si(1)-C(9)	110,5(1)
C(2)-Si(1)-C(9)	108,2(1)	C(1)-Si(1)-C(10)	110,6(1)
C(2)-Si(1)-C(10)	108,6(1)	C(9)-Si(1)-C(10)	111,2(1)
C(3)-Si(2)-C(4)	110,1(1)	C(3)-Si(2)-C(11)	107,0(1)
C(4)-Si(2)-C(15)	106,1(1)	C(11)-Si(2)-C(15)	119,7(1)
C(5)-Si(3)-C(6)	107,5(1)	C(5)-Si(3)-C(7)	108,9(1)
C(6)-Si(3)-C(8)	111,1(2)	Si(2)-C(3)-C(2)	176,4(2)
Si(1)-C(2)-C(3)	179,7(2)	Si(2)-C(3)-C(2)	176,4(2)
Si(2)-C(4)-C(5)	173,0(2)	Si(3)-C(5)-C(4)	175,7(3)
Si(2)-C(11)-C(12)	112,2(2)	Si(2)-C(11)-C(13)	107,0(2)
C(12)-C(11)-C(13)	112,2(2)	Si(2)-C(11)-C(14)	111,5(2)
C(12)-C(11)-C(14)	109,3(2)	C(13)-C(11)-C(14)	108,0(3)
Si(2)-C(15)-C(16)	111,2(2)	Si(2)-C(15)-C(17)	108,0(2)
C(16)-C(15)-C(17)	108,8(2)	Si(2)-C(15)-C(18)	111,6(2)
C(16)-C(15)-C(18)	108,7(2)	C(17)-C(15)-C(18)	108,4(2)

3.5.6 Röntgenstrukturanalyse von 2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien

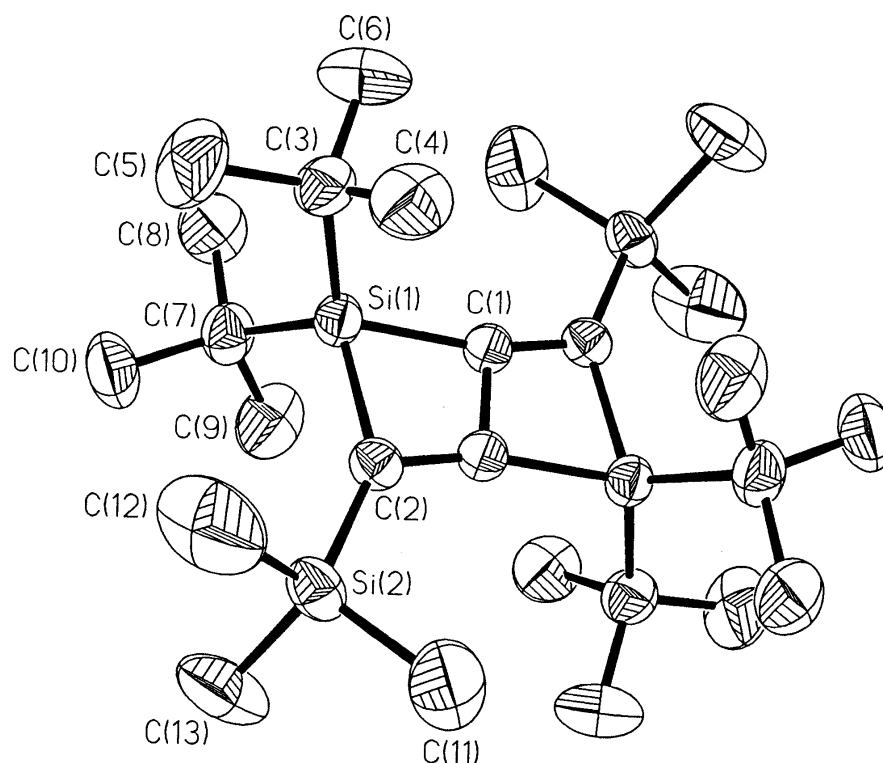


Tabelle 18 : Kristall und Meßdaten von 2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-3,6-(bis)trimethylsilyl-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien

Empirische Summenformel	C ₂₆ H ₅₄ Si ₄
Molare Masse (g/mol)	479,05
Temperatur	296 K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a (pm)	1165,73(10)
b (pm)	987,83(8)
c (pm)	1429,56(11)
β (°)	102,581(9)

Volumen (pm ³)	1606,6(2)
Z	2
d _{ber.} (g/cm ³)	0,990
Diffraktometer	Siemens-STOE AED 2
Strahlung	Mo K _α
Monochromator	Graphit
Absorptions Koeffizient (mm ⁻¹)	0,196
F (000)	523
Kristallgröße (mm)	1,16 x 0,64 x 0,27
θ - Bereich (°)	2,05 – 24,99
Indexbereiche	h = -13 - 13 k = 0 – 11 l = 0 – 16
Gemessene Reflexe	2928
Unabhängige Reflexe	2822
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2451
Absorptionskorrektur	keine
Verhältnis Daten/Restraints/Parameter	2817 / 0 / 136
Goodness-of-fit on F ²	1,140
Engültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0460 wR2 = 0,1167
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0552 wR2 = 0,1316
Größtes Maximum und Minimum (e/nm ³)	436 und -119

Tabelle 19 Orts- [$\times 10^4$] und Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen)

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	5964(1)	994(1)	4245(1)	38(1)
Si(2)	7848(1)	-1333(1)	5750(1)	46(1)
C(1)	4601(2)	489(2)	4686(1)	35(1)
C(2)	6512(2)	-372(2)	5170(1)	46(1)
C(3)	5896(2)	483(3)	2945(2)	52(1)
C(4)	5670(3)	-1048(3)	2856(2)	71(1)
C(5)	7038(3)	785(4)	2620(2)	88(1)
C(6)	4865(3)	1192(4)	2273(2)	85(1)
C(7)	6570(2)	2757(2)	4616(2)	50(1)
C(8)	6001(3)	3863(3)	3916(3)	77(1)
C(9)	6323(3)	3054(3)	5605(2)	77(1)
C(10)	7904(2)	2781(3)	4704(2)	72(1)
C(11)	7417(3)	-2941(3)	6249(3)	102(1)
C(12)	8742(3)	-1714(5)	4854(3)	118(2)
C(13)	8760(3)	-340(3)	6739(2)	88(1)

Tabelle 20 Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$)

Si(1)-C(1)	189.9(2)	Si(1)-C(2)	189.9(2)
Si(1)-C(3)	191.1(2)	Si(1)-C(7)	191.0(2)
Si(1)-C(1)#1	231.4(2)	Si(2)-C(13)	185.4(3)
Si(2)-C(2)	185.8(2)	Si(2)-C(11)	185.5(3)
Si(2)-C(12)	185.9(3)	C(1)-C(2)#1	136.2(3)
C(1)-C(1)#1	149.7(4)	C(1)-Si(1)#1	231.4(2)

C(2)-C(1)#1	136.2(3)	C(3)-C(5)	153.3(4)
C(3)-C(4)	153.6(4)	C(3)-C(6)	153.4(4)
C(7)-C(10)	153.4(3)	C(7)-C(8)	153.2(3)
C(7)-C(9)	153.0(4)		
C(1)-Si(1)-C(2)	76.18(8)	C(1)-Si(1)-C(3)	113.13(10)
C(2)-Si(1)-C(3)	115.22(10)	C(1)-Si(1)-C(7)	115.61(9)
C(2)-Si(1)-C(7)	113.98(9)	C(3)-Si(1)-C(7)	116.46(11)
C(1) -Si(1) -C(1)	140.13(9)	C(2) -Si(1)-C(1)#1	36.05(7)
C(3)-Si(1)-C(1)#1	121.19(9)	C(7)-Si(1)-C(1)#1	122.32(9)
C(13)-Si(2)-C(2)	110.90(12)	C(13)-Si(2)-C(11)	108.6(2)
C(2)-Si(2)-C(11)	109.76(12)	C(13)-Si(2)-C(12)	108.6(2)
C(2)-Si(2)-C(12)	109.69(13)	C(11)-Si(2)-C(12)	109.3(2)
C(2)#1-C(1)-C(1)#1	110.0(2)	C(2)#1-C(1)-Si(1)	165.0(2)
C(1)#1-C(1)-Si(1)	85.1(2)	C(2)#1-C(1) -Si(1)#1	55.14(10)
C(1)#1-C(1)-Si(1)#1	54.83(12)	Si(1)-C(1)-Si(1)#1	139.87(9)
C(1)#1-C(2)-Si(2)	128.5(2)	C(1)#1-C(2)-Si(1)	88.81(12)
Si(2)-C(2)-Si(1)	142.71(11)	C(5)-C(3)-C(4)	108.1(2)
C(5)-C(3)-C(6)	109.6(2)	C(4)-C(3)-C(6)	107.5(2)
C(5)-C(3)-Si(1)	112.9(2)	C(4)-C(3)-Si(1)	108.1(2)
C(6)-C(3)-Si(1)	110.5(2)	C(10)-C(7)-C(8)	109.2(2)
C(10)-C(7)-C(9).	108.2(2)	C(8)-C(7)-C(9)	109.0(2)
C(10)-C(7)-Si(1)	110.1(2)	C(8)-C(7)-Si(1)	112.8(2)
C(9)-C(7)-Si(1)	107.4(2)		

3.5.7 Röntgenstrukturanalyse von 1,1,1',1',3,3'-Hexa-*tert*-butyl-2,2'-1*H*,1'*H*-disiliren

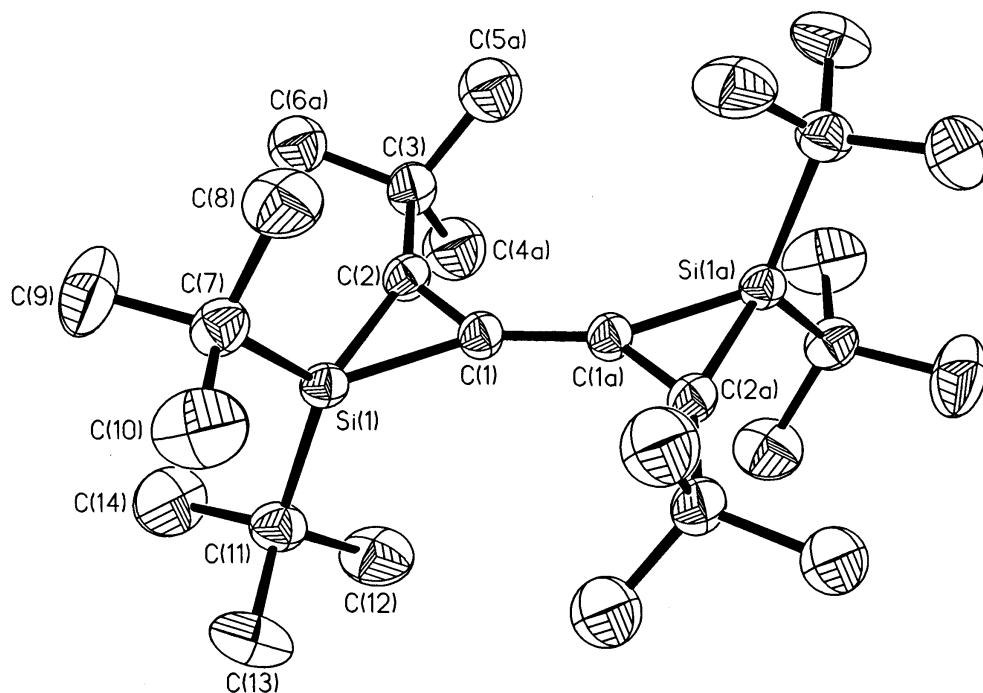


Tabelle 21 : Kristall und Meßdaten von 1,1,1',1',3,3'-Hexa-*tert*-butyl-1*H*,1'*H*-2,2'-disiliren

Empirische Summenformel	C ₂₈ H ₅₄ Si ₂
Molare Masse (g/mol)	446,90
Temperatur	213 K
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a (pm)	835,13(6)
b (pm)	987,96(9)
c (pm)	1088,99(10)
α (°)	74,609(11)
β (°)	70,217(9)
γ (°)	65,059(10)

Volumen (pm ³)	785,66 x 10 ⁶
Z	1
d _{ber.} (g/cm ³)	1,0978
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung	Mo K _α
Monochromator	Graphit
Absorptions Koeffizient (mm ⁻¹)	0,129
F (000)	250
Kristallgröße (mm)	0,70 x 0,43 x 0,17
θ - Bereich (°)	2,89 – 25,93
Indexbereiche	h = -9 - 9 k = -12 – 12 l = -13 – 13
Gemessene Reflexe	9207
Unabhängige Reflexe	2719
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2317
Verhältnis Daten/Restraints/Parameter	2719 / 0 / 145
Goodness-of-fit on F ²	1,045
Engültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0621 wR2 = 0,1562
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0721 wR2 = 0,1633
Größtes Maximum und Minimum (e/nm ³)	769 und -309

Tabelle 22 Orts- [x10⁴] und Auslenkungsparameter U_{eq} [pm² x 10⁻¹] (Standardabweichungen)

	x	y	Z	U(eq)
Si(1)	534(1)	1718(1)	7892(1)	27(1)
C(1)	410(3)	283(2)	9335(2)	29(1)
C(2)	1883(3)	-246(3)	8354(2)	30(1)

C(3)	3492(4)	-1692(3)	8059(2)	38(1)
C(4B)	3216(15)	-2337(11)	7008(10)	53(2)
C(4A)	2776(16)	-2724(12)	7752(12)	63(3)
C(4C)	4012(17)	-1879(13)	6660(11)	66(3)
C(5B)	3799(13)	-2870(10)	9270(8)	41(2)
C(5C)	3133(16)	-3060(11)	8965(10)	57(2)
C(5A)	4297(16)	-2413(13)	9241(10)	58(2)
C(6B)	5250(14)	-1352(10)	7429(11)	49(2)
C(6A)	4921(14)	-1395(10)	6875(10)	50(2)
C(6C)	5150(2)	-1563(17)	8282(16)	90(4)
C(7)	1408(4)	3218(3)	7873(3)	39(1)
C(8)	2477(5)	2644(4)	8918(3)	59(1)
C(9)	2712(6)	3477(5)	6538(3)	72(1)
C(10)	-120(5)	4729(4)	8182(4)	72(1)
C(11)	-941(4)	2133(3)	6735(2)	38(1)
C(12)	-1731(5)	901(4)	7100(4)	61(1)
C(13)	-2533(5)	3652(4)	6828(4)	64(1)
C(14)	229(5)	2106(5)	5304(3)	72(1)

Tabelle 23 Bindungslängen (pm) und -winkel (°)

Si(1)-C(2)	1.819(2)
Si(1)-C(1)	1.822(2)
Si(1)-C(7)	1.900(3)
Si(1)-C(11)	1.904(3)
C(1)-C(2)	1.338(3)
C(i)-C(1)#1	1.451(4)
C(2)-C(3)	1.511(3)
C(3)-C(4C)	1.476(11)
C(3)-C(6A)	1.492(9)
C(3)-C(5A)	1.520(10)
C(3)-C(5B)	1.524(8)
C(3)-C(5C)	1.525(10)

C(3)-C(4A)	1.530(11)
C(3)-C(6B)	1.533(10)
C(3)-C(6C)	1.547(16)
C(3)-C(4B)	1.568(10)
C(7)-C(9)	1.527(4)
C(7)-C(8)	1.527(4)
C(7)-C(10)	1.530(4)
C(11)-C(12)	1.522(4)
C(11)-C(13)	1.529(4)
C(2)-Si(1)-C(1)	43.12(10)
C(2)-Si(1)-C(7)	118.17(12)
C(1)-Si(1)-C(7)	119.32(11)
C(2)-Si(1)-C(11)	117.51(11)
C(1)-Si(1)-C(11)	118.97(12)
C(7)-Si(1)-C(11)	118.19(12)
C(2)-C(1)-C(1)#1	137.4(3)
C(2)-C(1)-Si(1)	68.34(13)
C(1)#1-C(1)-Si(1)	154.3(2)
C(1)-C(2)-C(3)	139.4(2)
C(1)-C(2)-Si(1)	68.54(14)
C(3)-C(2)-Si(1)	152.02(18)
C(4C)-C(3)-C(6A)	46.0(6)
C(4C)-C(3)-C(2)	111.7(5)
C(6A)-C(3)-C(2)	110.6(4)
C(4C)-C(3)-C(5A)	137.4(6)
C(6A)-C(3)-C(5A)	109.g(6)
C(2)-C(3)-C(5A)	110.0(4)
C(4C)-C(3)-C(5B)	130.1(6)
C(6A)-C(3)-C(5B)	127.0(6)
C(2)-C(3)-C(5B)	114.1(4)
C(5A)-C(3)-C(5B)	27.4(4)
C(4C)-C(3)-C(5C)	111.1(6)
C(6A)-C(3)-C(5C)	137.4(6)

C(2)-C(3)-C(5C)	111.6(4)
C(5A)-C(3)-C(5C)	59.3(6)
C(5B)-C(3)-C(5C)	31.8(5)
C(4C)-C(3)-C(4A)	64.1(6)
C(6A)-C(3)-C(4A)	108.4(6)
C(2)-C(3)-C(4A)	106.8(5)
C(5A)-C(3)-C(4A)	111.1(6)
C(5B)-C(3)-C(4A)	84.4(6)
C(5C)-C(3)-C(4A)	53.5(6)
C(4C)-C(3)-C(6B)	74.4(6)
C(6A)-C(3)-C(6B)	29.0(4)
C(2)-C(3)-C(6B)	109.7(4)
C(5A)-C(3)-C(6B)	83.9(6)
C(5B)-C(3)-C(6B)	106.9(6)
C(5C)-C(3)-C(6B)	131.8(6)
C(4A)-C(3)-C(6B)	132.3(6)
C(4C)-C(3)-C(6C)	105.7(8)
C(6A)-C(3)-C(6C)	62.0(6)
C(2)-C(3)-C(6C)	107.4(6)
C(5A)-C(3)-C(6C)	52.6(7)
C(5B)-C(3)-C(6C)	78.5(7)
C(5C)-C(3)-C(6C)	109.1(7)
C(4A)-C(3)-C(6C)	145.6(7)
C(6B)-C(3)-C(6C)	33.2(6)
C(4C)-C(3)-C(4B)	33.6(5)
C(6A)-C(3)-C(4B)	79.4(6)
C(2)-C(3)-C(4B)	108.2(4)
C(5A)-C(3)-C(4B)	133.7(6)
C(5B)-C(3)-C(4B)	110.9(6)

3.5.9 Röntgenstrukturanalyse von 2,2,4,4,5,5-Hexa-*tert*-butyl-1,3-dioxa-2,5,6-trisilolan

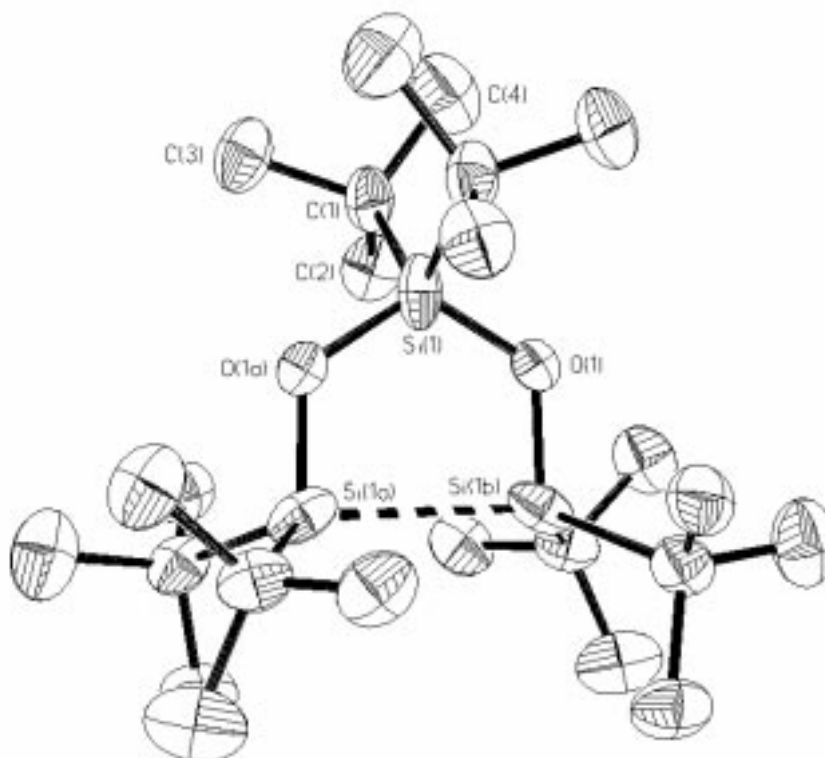


Tabelle 24 : Kristall und Meßdaten von Hexa-*tert*-butyl-1,3-dioxa-2,4,5-trisilolan

Empirische Summenformel	$C_{24}H_{54}O_2Si_3$
Molare Masse (g/mol)	458,94
Temperatur	213 K
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R \bar{3}c$
a (pm)	998,14(5)
b (pm)	998,14(5)
c (pm)	4903,5(3)
γ (°)	120
Volumen (pm ³)	$4230,8(4) \times 10^6$
Z	6

$d_{\text{ber.}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	1,081
Diffraktometer	Siemens-STOE AED 2
Strahlung	Mo K_{α}
Monochromator	Graphit
Absorptions Koeffizient (mm^{-1})	0,185
F (000)	1536
Kristallgröße (mm)	0,45 x 0,30 x 0,27
θ - Bereich ($^{\circ}$)	2,88 – 25,85
Indexbereiche	$h = -12 - 11$ $k = -12 - 12$ $l = -56 - 56$
Gemessene Reflexe	10404
Unabhängige Reflexe	882
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	701
Absorptionskorrektur	keine
Verhältnis Daten zu Parameter	882 / 0 / 47
Goodness-of-fit on F^2	1,035
Engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0508$ $wR2 = 0,1181$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0667$ $wR2 = 0,1259$
Größtes Maximum und Minimum (e/nm^3)	273 und -721

Tabelle 25 Orts- [$\times 10^4$] und Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen)

	x	y	Z	$U(\text{eq})$
Si(1)	8279(1)	3333	833	47(1)
O(1)	6667	1757(3)	833	35(1)
C(1)	9431(3)	3362(3)	514(1)	51(1)

C(2)	3492(4)	-1692(3)	8059(2)	38(1)
C(4B)	3216(15)	-2337(11)	7008(10)	53(2)
C(4A)	2776(16)	-2724(12)	7752(12)	63(3)

Tabelle 26 Bindungslängen (pm) und -winkel (°)

Si(1)-O(1)	159,18(15)	Si(1)-O(1)#1	159,18(15)
Si(1)-C(1)	196,36(3)	Si(1)-C(1)#2	193,6(3)
Si(1)-Si(1)#3	278,8(2)	Si(1)-Si(1)#1	278,8(2)
O(1)-Si(1)#3	159,19(15)	C(1)-C(2)	151,9(4)
C(1)-C(3)	153,6(3)	C(1)-C(4)	154,8(4)

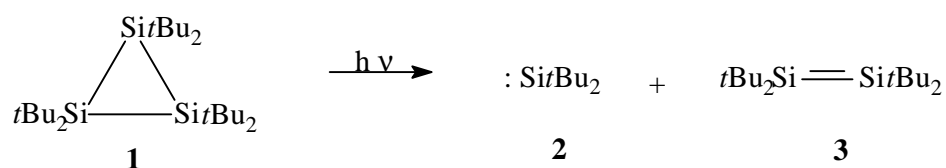
O(1)-Si(1)-O(1)#1	117,7(2)
O(1)-Si(1)-C(1)	108,31(9)
O(1)#1-Si(1)-C(1)	106,99(9)
O(1)-Si(1)-C(1)#2	108,31(9)
C(1)-Si(1)-C(1)#2	108,21(18)
O(1)-Si(1)-Si(1)#3	28,87(10)
C(1)-Si(1)-Si(1)#3	120,94(9)
C(1)#2-Si(1)-Si(1)#3	120,09(8)
O(1)-Si(1)-Si(1)#1	88,87(10)
O(1)#1-Si(1)-Si(1)#1	28,87(10)
C(1)-Si(1)-Si(1)#1	120,09(8)
C(1)#2-Si(1)-Si(1)#1	120,94(9)
Si(1)#3-Si(1)-Si(1)#1	60,0
Si(1)-O(1)-Si(1)#3	122,3(2)
C(2)-C(1)-C(3)	107,8(2)
C(2)-C(1)-C(4)	105,1(2)
C(3)-C(1)-C(4)	107,7(3)
C(2)-C(1)-Si(1)	112,6(2)
C(3)-C(1)-Si(1)	109,44(19)

C(4)-C(1)-Si(1)

113,84(18)

4 Zusammenfassung

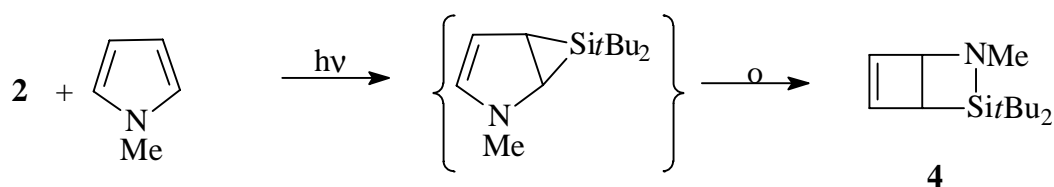
Das Reaktionsverhalten von Silylenen und Disilenen ist seit vielen Jahren Bestandteil zahlreicher Untersuchungen. Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan eignet sich hervorragend zur photolytischen Erzeugung alkylsubstituierter Spezies. Obwohl die so erzeugten Di-*tert*-butylsilylen sowie Tetra-*tert*-butyldisilen seit 14 Jahren hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens untersucht wurden, scheint ihr Synthesepotential noch nicht erschöpft.



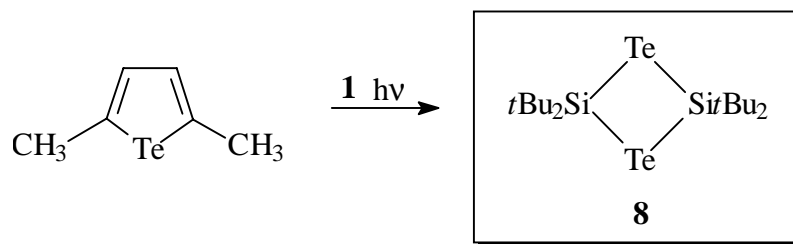
Neben Umsetzungen mit Acetylenen, Alkenen, Nitrilen, Ketonen, 1,4-Dihetero-1,3-Dienen wurden auch Reaktionen mit cyclischen 1,3-Dienen durchgeführt. Dabei konnte Kroke kürzlich neben anderen Reaktionsprodukten [4+2]-Cycloaddukte von Tetra-*tert*-butyldisilen an Cyclopentadien und Furan isolieren. Bei den Umsetzungen mit Thiophen und Selenophen wurden überraschend Chalkogenabstraktionsprodukte gewonnen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, die Untersuchungen hinsichtlich des Verhaltens von Di-*tert*-butylsilylen bzw. Tetra-*tert*-butyldisilen gegenüber anderen heterocyclischen 1,3-Dienen auszuweiten. Weiterhin sollte untersucht werden, ob die Darstellung von Bis(silirenen) und Bis(disilacyclobutenen) durch Addition von zwei Silylenen bzw. Disilenen an die Dreifachbindungen von 1,3-Dienen möglich ist.

Bei der Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von N-Methylpyrrol reagiert ausschließlich das Silylen mit dem Pyrrolring. Dabei lagert sich das vermutlich primär gebildete Siliran zu einem weniger gespannten Bicyclus um.

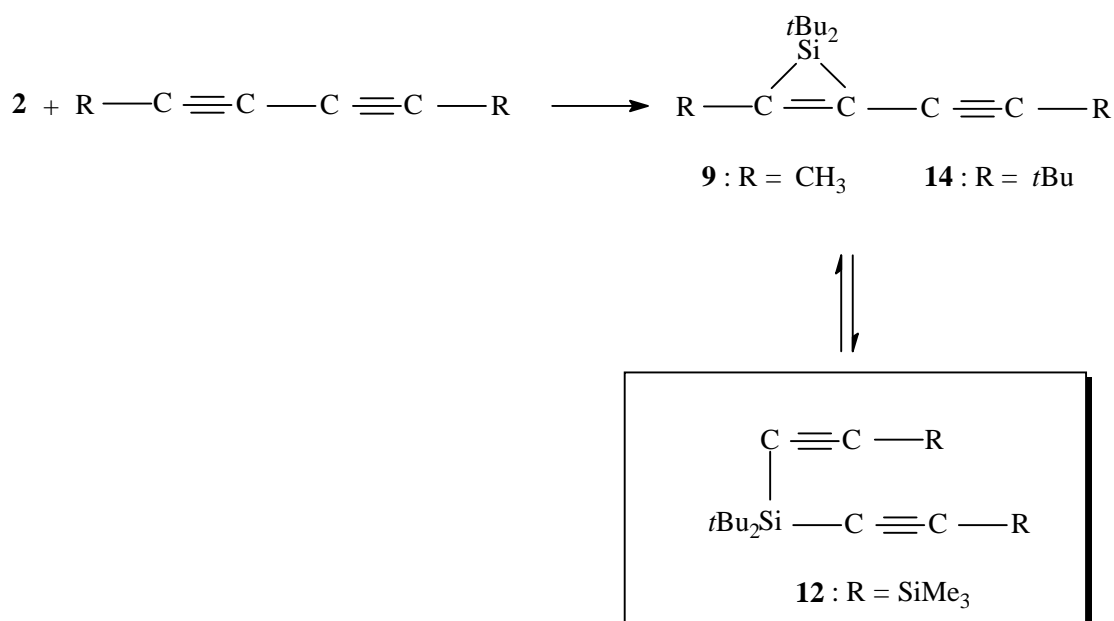


Reaktion ungeklärt. Im Gegensatz zu der von Kroke durchgeführten Reaktion mit Selenophen, konnte kein Cyclotetrasilan **5** isoliert werden.



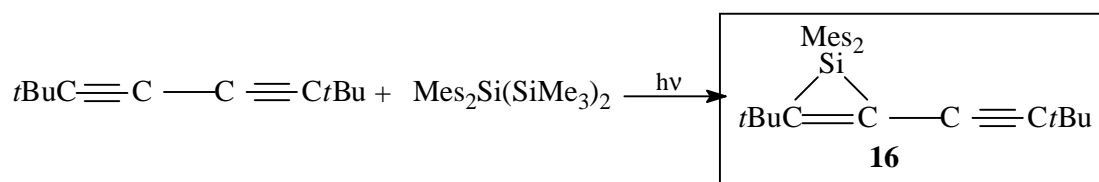
Die Bildung von **8** kann am plausibelsten mit der Abstraktion eines Telluratoms durch Di-*tert*-butylsilylen erklärt werden. Das daraus resultierende Silantellurid ergibt dann unter Kopf-Schwanz-Dimerisierung das Ditelluradisilene **8**.

Als nächstes wurde das Verhalten von Disilenen und Silylenen gegenüber Buta-1,3-diinen untersucht. Zu diesem Zweck wurde Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart der Methyl-, *tert*-Butyl und Trimethylsubstituierten Diene photolysiert. In allen drei Fällen reagierte das Silylen glatt mit einer der Dreifachbindungen.



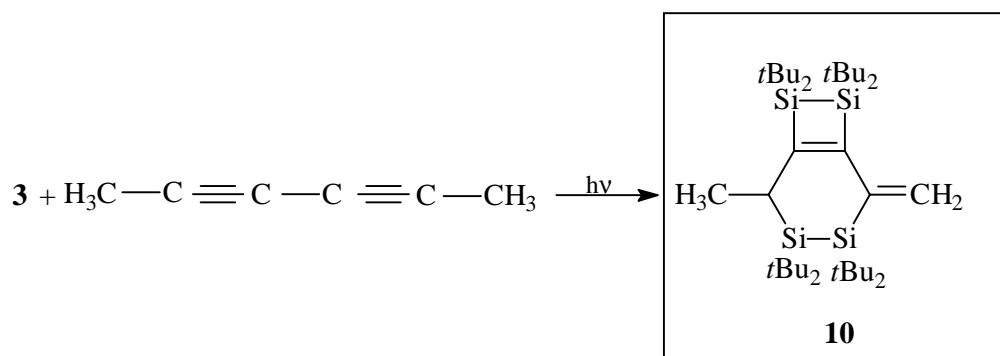
Während die Alkynylsilirene **9** und **14** in guten Ausbeuten als farblose Öle isoliert werden konnten, wurde bei der Umsetzung mit dem „Trimethylsilyldiin“ ein festes Bis(alkynyl)silan gebildet. Die NMR-Daten dieser drei Verbindungen zeigen jeweils

kleinere Signale, die für ein Gleichgewicht zwischen der Bis(siliren)- und der Alkynylsilanstruktur sprechen. Wodurch die Lage des Gleichgewichts gesteuert wird, ist noch unklar und zu diesem Zeitpunkt Gegenstand weiterer Untersuchungen. Dimethylsilylen reagiert mit dem *tert*-Butyl-substituiertem Diin ebenfalls glatt zu dem Siliren **16**.



Fest steht, daß die Silylene primär mit einer der beiden Dreifachbindungen in einer [2+1]-Cycloaddition zu Alkynylsilirenen reagieren. Im darauffolgenden Schritt, der möglicherweise von den Reaktionsbedingungen abhängt, wandert die Alkylethynylgruppe zum Silicium, wodurch das Alkynylsilan gebildet wird. Dabei scheint das Substitutionsmuster am Diin nur einen geringen Einfluß auf die Bereitschaft zur Wanderung der Ethynylgruppe zu haben.

Tetra-*tert*-butyldisilen reagiert ausschließlich mit Hexa-2,4-diin. Die Photolyse mit dem Cyclotrisilan lieferte das zweifache Disilen-Additionsprodukt **10**, dessen Röntgenstrukturanalyse ein überraschendes Ergebnis aufzeigte.

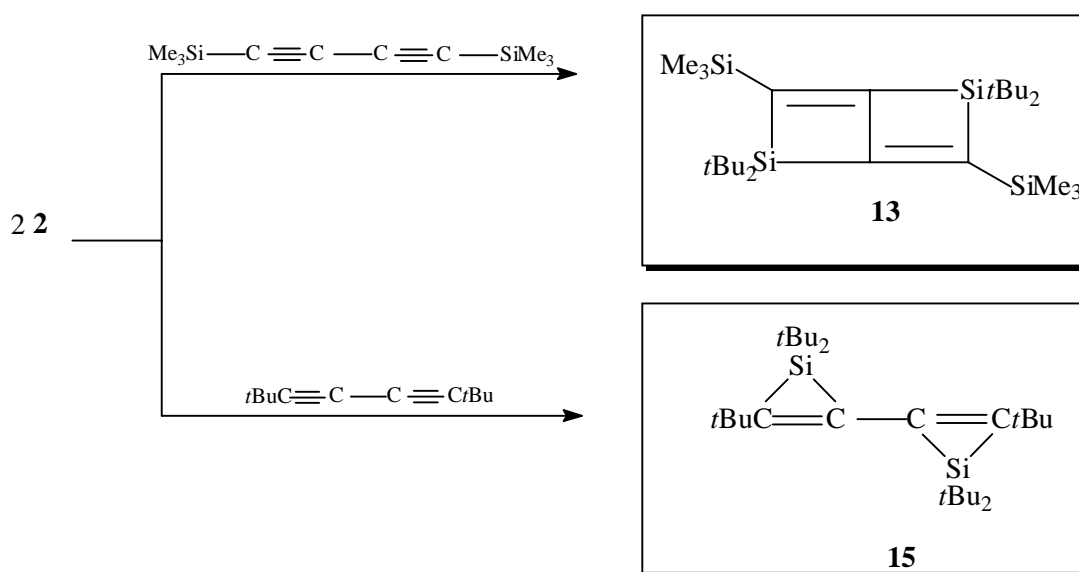


Das primär gebildete Bis(disilacyclobuten) hat sich im zweiten Schritt zu einem bicyclischen System umgelagert, wobei eine Methylgruppe durch eine 1,5-Wasserstoff-Wanderung zu einer Methylengruppe abgebaut wurde. Obgleich die Isolierung eines Bis(disilacyclobutens) nicht möglich war, ist die Struktur von **10** ein

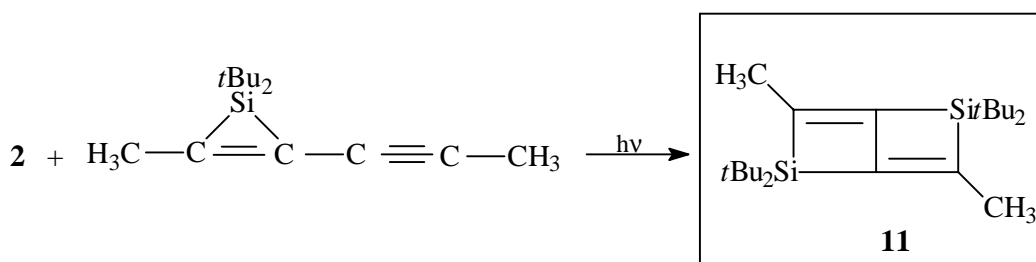
indirekter Beweis für ein solches Intermediat. Die Photolysen in Gegenwart der restlichen Diene lieferten keine Disilen-Additionsprodukte.

Daß Di-*tert*-butylsilylen wesentlich besser mit den Dreifachbindungs-Systemen reagiert als das Disilen, zeigen die Umsetzungen mit den *tert*-Butyl- bzw. SiMe₃-substituierten Diinen.

In beiden Fällen konnten zweifache Additions-Produkte des Silylens isoliert werden, jedoch mit unterschiedlichem Aufbau.



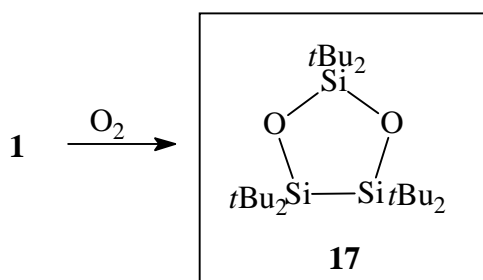
Verbindung **15** ist das erste Beispiel für ein C-C-verknüpftes Bis(siliren). Auch die Bildung von **13** ist mit einer zweifachen Silylen-Addition unter Bildung eines Bis(silirens) zu erklären. Im zweiten Schritt folgt dann eine Umlagerung zum bicyclischen Hexadien-System. Bei der Addition von Di-*tert*-butylsilylen an **9** konnte ebenfalls ein solcher Bicyclus isoliert werden.



Ungeklärt ist bislang die Frage, unter welchen Bedingungen das zweifache Silylen-Addukt auf der Stufe des Bis(silirens) stehen bleibt. Das Substitutionsmuster am Diin scheint dabei nicht unbedingt die Triebkraft für die Umlagerung zu sein.

Das gesteckte Ziel, die Darstellung von Bis(silirenen) und Bis(disilacyclobutenen), ist somit teilweise erreicht worden.

Zusätzlich konnte zum ersten Mal 1,1,2,2,4,4-Hexa-*tert*-butyl-1,3-dioxa-2,4,5-trisilolan strukturell charakterisiert werden.



5 Literaturverzeichnis

- [1] R. West, M. Fink, J. Michl, *Science (Washington)*, 214 (1981) 1343.
- [2] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J.F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1150.
- [3] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 311.
- [4] M. Weidenbruch, *Chem. Rev.*, (1995) 1497.
- [5] Übersicht: M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.*, 130 (1994) 275.
- [6] P.P. Gaspar, in *Reactive Intermediates*, M. Jones, R.A. Moss (Hrsg.), Plenum Press, Wiley, New York;
 - a) Bd. 1 (1978) Seite 229-278.
 - b) Bd. 2 (1981) Seite 355-387.
 - c) Bd. 3 (1985) Seite 333-429.
- [7] Y.-N. Tang, in *Reactive Intermediates*, Bd. 2, R. A. Abramovitch (Hrsg.), Plenum Press, New York 1982, Seite 297-366.
- [8] E. Kroke, P. Will, M. Weidenbruch, *Organosilicon Chemistry II – From Molecules to Materials*, Editors: N. Aunee, J. Weis, VCH Weinheim (1996) 309.
- [9] E. Kroke, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Organometallics*, 14 (1995) 5695.
- [10] E. Kroke, S. Willms, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Tetrahedron Lett.*, 37 (1996) 3675.
- [11] A. Lesch, *Dissertation*, Univ. Oldenburg, (1991).
- [12] H. Piel, *Dissertation*, Univ. Oldenburg, (1993).
- [13] M. Weidenbruch, A. Lesch, K. Peters, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 31-40.
- [14] M. Weidenbruch, H. Piel, K. Peters, H.G. v. Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 454 (1993) 35-43.
- [15] M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, D. Haase, J. Martens, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988), C1-C3.
- [16] M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.*, 101 (1989), 89-90.
- [17] A. Schäfer, M. Weidenbruch, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, 282, (1985) 305-313.

- [18] S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *Organometallics*, 2 (1983) 1464.
- [19] E. Kroke, *Dissertation*, Univ. Oldenburg, (1995).
- [20] M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.*, 354 (1988) C12.
- [21] R. Sustmann, M. Böhm, J. Sauer, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 862.
- [22] H.-D. Scharf, H. Plum, J. Fleischhauer, W. Schleker, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 862.
- [23] E. Kroke, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Organometallics*, 14 (1995) 5695.
- [24] M. Weidenbruch, L. Kirmaier, E. Kroke, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 623 (1997) 1277-1280.
- [25] F. Friguelli, A. Taticchi, *Dienes in the Diels-Alder Reaction*, Wiley, New York, 1990.
- [26] D.W. Young, *Heterocyclic Chemistry*, Longman, New York (1975) 57.
- [27] E. A. Williams, *The Chemistry of Organosilicon Compounds Part I*, Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport, Wiley: Chichester, U.K., (1989) 511.
- [28] Lars Kirmaier, *Diplomarbeit*, Univ. Oldenburg, 1995.
- [29] Stefan Willms, *Diplomarbeit*, Univ. Oldenburg, 1995.
- [30] Übersicht: A. Padwa, *Rearrangements in the Ground and Excited States*; Hrsg.: P. de Mayo, Academic Press: New York, 1980; Vol. 3, S. 501.
- [31] E. E. van Tamelen, *Acc. Chem. Res.*, 5 (1972) 186.
- [32] J. March, *J. Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley-Interscience: New York (1992) 1110.
- [33] W. Mack, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 940.
- [34] P. Jutzi, A. Möhrke, A. Müller, H. Bögge, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1527.
- [35] R. P.-K. Tan, G. R. Gilette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics*, 10 (1991) 546.
- [36] A. Grybat, *Diplomarbeit*, Univ. Oldenburg, 1997.
- [37] B. Gerhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Blaser, *J. Organomet. Chem.*, 521 (1996) 211.
- [38] J. M. Fink, D. J. DeYoung, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1070.
- [39] A. Schäfer, M. Weidenbruch, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 305.
- [40] D. J. DeYoung, R. West, *Chem. Lett.*, 883 (1986).

- [41] J. M. Fink, D. J. DeYoung, R. West, J. Michl, *J. Main Group Met. Chem.*, 10 (1987) 19.
- [42] R.T. Conlin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3715.
- [43] D. Seyferth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6382.
- [44] D. Seyferth, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.*, 125 (1977) C12.
- [45] M. Ishikawa, K. Nakagawa, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 117.
- [46] M. Ishikawa, K. Nishinura, H. Sugisawa, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 194 (1980) 147.
- [47] M. Ishikawa, H. Sugisawa, T. Fuchikami, M. Kumada, T. Yanabe, H. Kawakami, K. Fukui, Y. Ueki, H. Shizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2872.
- [48] K. Hirotsu, T. Higushi, M. Ishikawa, H. Sugisawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 726 (1982).
- [49] D. Pae, M. Xiao, M. Y. Chian, P.P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 1281.
- [50] T. Yamamoto, Y. Kabe, W. Ando, *Organometallics*, 12 (1993) 1996.
- [51] J. N. Murrell, *Elektronenspektren organischer Moleküle*, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1963.
- [52] P. Boudjouk, E. Black, R. Kumarathasan, *Organometallics*, 10 (1991) 2095.
- [53] M. Weidenbruch, E. Kroke, H. Marsmann, S. Pohl, W. Saak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1233 (1994).
- [54] M. Weidenbruch, E. Kroke, H. Marsmann, S. Pohl, W. Saak, *Organometallics*, 14 (1995) 5695.
- [55] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4 th Ed., Wiley, New York, 1992.
- [56] W. S. Palmer, K. A. Woerpel, *Organometallics*, 16 (1997) 4824.
- [57] A. Kunai, T. Mihara, Y. Matsuo, J. Ohshita, A. Naka, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.*, 545-546 (1997) 611-613.
- [58] M. Ishikawa, K. Nakagawa, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 117.
- [59] S. Pulst, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Angew. Chem.*, 108 (1996) 1175.
- [60] S. Pulst, F. G. Kirchbauer, B. Heller, W. Baumann, U. Rosenthal, *Angew. Chem.*, 110 (1998) 2029.

- [61] T. Takahashi, Z. Z. Xi, Y. Obora, N. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (**1995**) 2665.
- [62] D. Ostendorf, *Diplomarbeit*, Univ. Oldenburg, 1998
- [63] S. T. Lee, E. K. Baek, S. C. Shim, *Organometallics*, 15 (**1982**), 2182.
- [64] M. J. Fink, M. J. Michalcyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics*, 3 (**1984**) 793.
- [65] M. Weidenbruch, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 269 (**1984**) 231-234.
- [66] B. Brand-Roth, *Dissertation*, Univ. Oldenburg, 1990.

5 Danksagungen

Diese Arbeit entstand im Arbeitskreis von Prof. Weidenbruch in der Zeit von Dezember 1995 bis Oktober 1998. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch für die interessante Themenstellung, die ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, sowie für die motivierende Unterstützung eigener Ideen.

Herrn Prof. Dr. W. Uhl möchte ich für die freundliche Übernahme des Zweitreferats danken.

Für die schöne Laborzeit in W3-3-356 möchte ich mich bei meinen Kollegen Dr. Peter Will, Dr. Edwin Kroke, Dr. Rene Graupner, Dr. Matthias Koch, Dipl.-Chem. Andreas Jantschak und Dipl.-Chem. Helmut Schäfer bedanken. Ein Gelingen dieser Arbeit ohne die teils fachfremden Diskussionen wäre undenkbar gewesen.

Bei Dipl.-Chem. Andreas Grybat möchte ich mich für die Hilfestellung bei Soft- und Hardware-Problemen jeglicher Art herzlich bedanken.

Für die vielen klärenden Gespräche und Bereitschaft zur Diskussion danke ich Dr. Anne Schäfer.

Besonders danken möchte ich Herrn Dr. K. Peters und Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. H. G. von Schnering aus Stuttgart für die Anfertigung einiger Röntgenstrukturanalysen.

Ferner gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. H. Marsmann aus Paderborn für die Aufnahme der ²⁹Si-NMR-Spektren.

Marlies Rundshagen, Dieter Neemeyer und Dipl.-Chem. A. Grybat danke ich für die vielen NMR-Messungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dipl.-Ing. K. H. Plate für die Messung der Massenspektren.

Rainer Schmidt danke ich für die GC- und UV-Vis-Messungen.

Ein besonderer Dank gilt ferner Dipl.-Chem. Wolfgang Saak und Detlev Haase für die Röntgenstrukturanalysen.

Nicht zuletzt möchte ich Hertha BSC und den Beatles danken.

Für die stete Hilfsbereitschaft möchte ich mich bei Maria Ahrnsen bedanken, sowie bei Dr. Stefan Willms, Dipl.-Chem. Martin Stürmann, Dipl.-Chem. Ulrike Grobecker, Dr. Artur Stilter, Dipl.-Chem. Susanne Olthoff, und ganz besonders Dr. Michael Pohlmann. Dies gilt selbstverständlich auch für alle jetzigen und ehemaligen Mitarbeiter der Arbeitsgruppen Pohl, Uhl, Beckhaus und Weidenbruch.

Lebenslauf

Geburt

14. 08. 1970 in Berlin

Schule

1976 – 1980 ev. Grundschule Dormagen-Zons

1980 – 1982 Gymnasium Dormagen

1982 – 1989 Gymnasium Nordenham

Mai 1989 Abitur

Ausbildung

10/1989 – 12/95 Studium der Chemie an der Universität
Oldenburg

Juni 1993 Vordiplom

November 1995 Abschluß als Diplomchemiker. Titel der
Diplomarbeit: *Reaktionen von Silylenen mit
Pyrrolen und einem Phosphol.*

Berufserfahrung

12/1995 bis 12/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität
Oldenburg im Fachbereich Chemie bei Prof. Dr.
M. Weidenbruch

Lars Kirmaier

Oldenburg, im Oktober 1998

Lebenslauf

Geburt

14. 08. 1970 in Berlin

Schule

1976 – 1980 ev. Grundschule Dormagen-Zons

1980 – 1982 Gymnasium Dormagen

1982 – 1989 Gymnasium Nordenham

Mai 1989 Abitur

Ausbildung

10/1989 – 12/95 Studium der Chemie an der Universität
Oldenburg

Juni 1993 Vordiplom

November 1995 Abschluß als Diplomchemiker. Titel der
Diplomarbeit: *Reaktionen von Silylenen mit
Pyrrolen und einem Phosphol.*

Berufserfahrung

12/1995 bis 12/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität
Oldenburg im Fachbereich Chemie bei Prof. Dr.
M. Weidenbruch

Lars Kirmaier

Oldenburg, im Oktober 1998

Hiermit erkläre ich, daß diese Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden.

Oldenburg, 16. 10. 1998

Hiermit erkläre ich, daß diese Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden.

Oldenburg, 16. 10. 1998