

Diradikaloide

Bildung Stabiler All-Silicium Varianten von 1,3-Cyclobutandiyl im Gleichgewicht

Cem B. Yildiz, Kinga I. Leszczyńska, Sandra González-Gallardo, Michael Zimmer, Akin Azizoglu, Till Biskup, Christopher W. M. Kay, Volker Huch, Henry S. Rzepa und David Scheschkewitz*

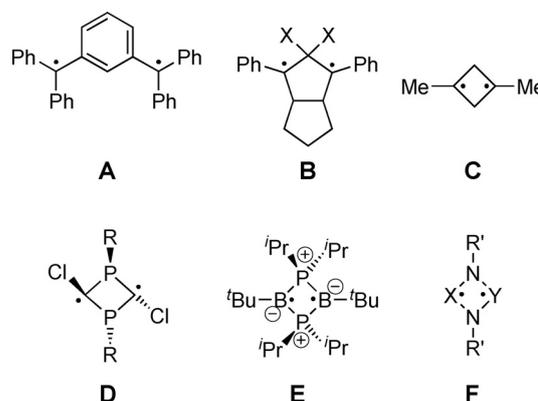
Abstract: Hauptgruppenanaloga von 1,3-Cyclobutandiylen faszinieren mit ihrer einzigartigen Reaktivität und ihren elektronischen Eigenschaften. Bisher sind allerdings nur heteronukleare Vertreter isoliert worden. Wir berichten hier über die Isolierung und Charakterisierung von All-Silicium-1,3-Cyclobutandiylen als stabile Singulettpezies mit geschlossenschaliger Konfiguration aus den reversiblen Reaktionen von Cyclotrisilen $c\text{-Si}_3\text{Tip}_4$ ($\text{Tip} = 2,4,6\text{-Triisopropylphenyl}$) mit den N -heterocyclischen Silylenen $c\text{-}[(\text{CR}_2\text{CH}_2)(\text{NtBu})_2]\text{Si}$: ($R = \text{H}$ oder Methyl) mit gesättigten Grundgerüsten. Bei erhöhten Temperaturen werden aus diesen Gleichgewichtsmischungen Tetrasilacyclobutene erhalten. Die analoge Reaktion mit dem ungesättigten N -heterocyclischen Silylen $c\text{-}(\text{CH})_2\text{-}(\text{NtBu})_2\text{Si}$: verläuft direkt zum entsprechenden Tetrasilacyclobuten ohne Nachweis des angenommenen 1,3-Cyclobutandiyl-Zwischenprodukts.

Seit die Bedeutung der Elektronenpaarbildung für Bindung und Struktur im frühen 20. Jahrhundert erkannt wurde, haben organische Moleküle mit zwei ungepaarten Elektronen großes Interesse auf sich gezogen.^[1] Solche Diradikale spielen eine grundlegende Rolle für das Verständnis der elektronischen Struktur, der Bindungsbildung und der Bindungsspaltung.^[2] Aufgrund der Ausordnung von Spins durch magnetische Wechselwirkung ungepaarter Elektronen sind di- und polyradikale Systeme auch für Anwendungen in der Materialwissenschaft vielversprechend.^[3] Organische Diradikale sind in der Regel kurzlebig und treten bei zahlreichen chemischen Reaktionen als reaktive Zwischenprodukte auf,^[4] obwohl bereits früh über stabilere Derivate wie das Schlenk-Diradikal **A** berichtet wurde (Schema 1).^[5] Bemühungen,

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 15087–15092

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202006283

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202006283



Scheme 1. Ausgewählte Beispiele für Diradikale und diradikaloide Heteroanaloga **A** bis **F** (**B**: $X = \text{F}$, OEt ; **D**: $R = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$, **F**: $R' = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $X, Y = \text{P}, \text{As}$; $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$).

zwei oder mehr ungepaarte Elektronen in engerer Nähe zueinander zu erzeugen, gipfelten in der Erzeugung transientser 1,3-Diradikale **B**, bei denen die Spins durch eine verbrückende Einheit mit nur einem Kohlenstoffatom getrennt sind.^[6] Insbesondere 1,3-Cyclobutandiyle **C** wurden in Niedrigtemperaturmatrices untersucht.^[7] Der elektronische Grundzustand wird dabei stark von den Substituenten R an den verbrückenden Einheiten beeinflusst.^[8] Elektronenziehende Gruppen wie $R = \text{OEt}$ ermöglichen eine substantielle Wechselwirkung zwischen den formal ungepaarten Elektronen durch energetisch abgesenkte σ^* -Orbitale und stabilisieren so den Singulettzustand im Vergleich zum Triplettzustand um bis zu $7.4 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[9] Basierend auf den inhärent

[*] Assoc. Prof. Dr. C. B. Yildiz
 Department of Aromatic and Medicinal Plants, Aksaray University
 68100 Aksaray (Türkei)

Dr. K. I. Leszczyńska, Dr. S. González-Gallardo, Dr. M. Zimmer,
 Dr. V. Huch, Prof. Dr. D. Scheschkewitz
 Krupp-Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie,
 Universität des Saarlandes
 66123 Saarbrücken (Deutschland)
 E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de

Prof. Dr. A. Azizoglu
 Department of Chemistry, Faculty of Science and Letters,
 University of Balikesir
 10145 Balikesir (Türkei)

Priv.-Doz. Dr. T. Biskup, Prof. Dr. C. W. M. Kay
 Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Didaktik der Chemie,
 Universität des Saarlandes
 66123 Saarbrücken (Deutschland)

Prof. Dr. C. W. M. Kay
 London Centre for Nanotechnology, University College London
 17–19 Gordon Street, London, WC1H 0AH (Vereinigtes Königreich)

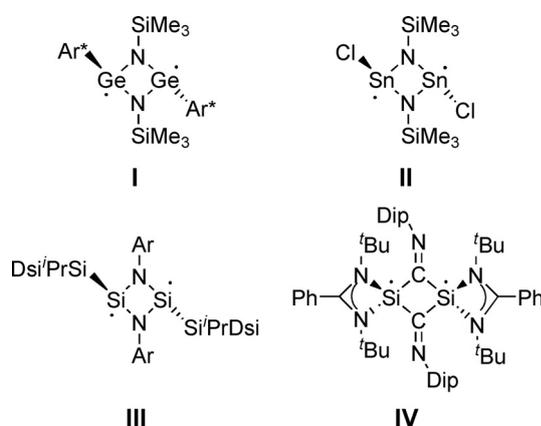
Prof. Dr. H. S. Rzepa
 Department of Chemistry, Imperial College London
 MSRH, White City Campus, 80 Wood Lane, London W12 0BZ (Vereinigtes Königreich)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern
 (ORCID) der Autoren sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202006283> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

tief liegenden σ^* -Orbitalen schwererer Hauptgruppenelemente und damit auf dem gleichen Prinzip der Stabilisierung wurde über zahlreiche Analoga zu 1,3-Cyclobutandiolen vom Typ **D** bis **F** berichtet.^[10] Sie werden typischerweise als Diradikaloide bezeichnet, um dem vergleichsweise großen Singulett-Triplett Abstand und der daraus resultierenden geschlossenschalenigen Natur ihres elektronischen Grundzustands gerecht zu werden.^[11]

Bisher enthielten alle bekannten stabilen schwereren Diradikaloide der Gruppe 14 des 1,3-Cyclobutandiyl-Typs heteronukleare verbrückende Einheiten (Schema 2). Im Jahr 2004 isolierten die Gruppen von Lappert und Power die Sn- und Ge-Derivate **I**^[12] und **II**.^[13] Sekiguchi et al. berichteten über das erste Siliciumderivat **III**,^[14] gefolgt von **IV**, einem weitgehend delokalisierten Diradikaloid, das von So und Mitarbeitern synthetisiert wurde.^[15]



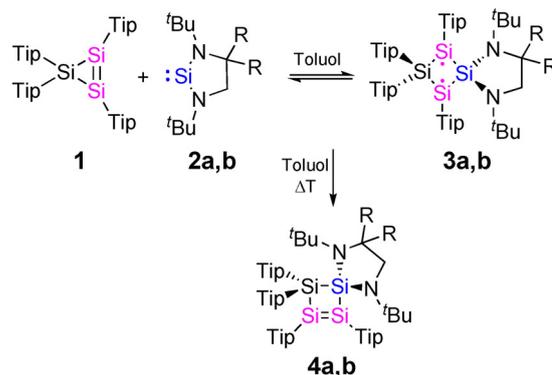
Schema 2. Silicium-, Germanium- und Zinn-zentrierte Diradikaloide (Ar* = 2,6-Dip₂C₆H₃, Dip = 2,6-iPr₂C₆H₃, Dsi = CH(SiMe₃)₂).

Obwohl Tetrasilacyclobutane als Zwischenprodukte bei der thermischen und photochemischen gegenseitigen Umwandlung von Tetrasilacyclobutenen und Tetrasilabicyclo[1.1.0]butanisomeren vorgeschlagen wurden,^[16] bleibt die Synthese homonuklearer schwerer Analoga von 1,3-Cyclobutandiolen bislang unerreichbar. Wir berichten hier über die Gleichgewichtsbildung und Isolierung von All-Silicium-Varianten.

Cyclotrisilen **1**^[17] geht willig Ringerweiterung mit Isocyaniden,^[18] Kohlenmonoxid^[19] und dem 2-Phosphaethynolat-Anion ein.^[20] Gegenüber Styrol und Benzil wird für **1** eine Disilensilylen-ähnliche Reaktivität beobachtet.^[21] Vor allem aber existiert es in Gegenwart eines N-heterocyclischen Carbens im Gleichgewicht mit einer NHC-stabilisierten Silicium-Version eines Vinylcarbens.^[22] Diese Beobachtungen veranlassen uns, die Reaktivität von **1** gegenüber N-heterocyclischen Silylenen (NHSi) als den schwereren Verwandten der NHCs zu untersuchen.^[23]

Die Umsetzung von Cyclotrisilen **1** mit einem Äquivalent des N-heterocyclischen Silylens **2a** in Toluol bei Raumtemperatur ergibt eine rotbraune Lösung, die bei niedrigerer Temperatur allmählich eine violette Farbe annimmt. Die ²⁹Si-NMR-Signale bei +172.8, -14.4 und -64.6 ppm bei 25 °C zeigen eine teilweise Umwandlung in eine neue Spezies

neben den Ausgangsmaterialien. Die Aufbewahrung einer konzentrierten Toluol-Lösung ergab dunkelviolette Einkristalle von **3a** in 63 % Ausbeute (Schema 3).



Schema 3. Gleichgewichtsreaktionen von Cyclotrisilen **1** und N-heterocyclischen Silylenen **2a,b** mit **3a,b** und Synthesen von **4a,b** (Tip = 2,4,6-triisopropylphenyl, R = H in **2a/3a/4a** und R = Methyl in **2b/3b/4b**).

Eine Röntgenbeugungsanalyse der Kristalle ergab die Struktur des homonuklearen Diradikaloids **3a** mit einer cyclischen Si₄-Untereinheit (Abbildung 1). Der viergliedrige Ring ist im Wesentlichen planar (Summe der Innenwinkel gleich 359.5°) mit einem auffallend großen Abstand zwischen den dreifach koordinierten Siliciumatomen (Si2...Si3: 2.871(1) Å), der deutlich länger als die längste jemals beschriebene Si-Si-Bindungslänge (tBu₃Si-Si-tBu₃: 2.697 Å)^[24] ist, was auf eine sehr schwache, falls überhaupt vorhandene Wechselwirkung hindeutet. Selbst in zuvor beschriebenen Systemen mit Diradikalcharakter wie Brehers Pentasilpropellan,^[25] sowie Hexasilabenzol-Isomeren^[26] sind die Si-Si-Abstände viel kürzer. Sowohl Si2 als auch Si3 weisen trigonale planare Koordinationsphären mit Bindungswinkelsummen von 359.9° bzw. 360.0° auf. Die Si-Si-Bindungen des

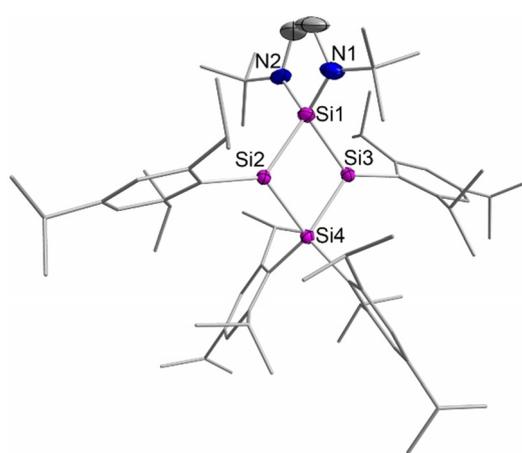


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3a** im Festkörper.^[27] Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si1-N1 1.750(2), Si1-N2 1.743(2), Si1-Si2 2.326(1), Si1-Si3 2.315(1), Si2-Si4 2.328(1), Si3-Si4 2.330(1), Si2...Si3 2.871(1).

Grundgerüsts sind etwas kürzer als typische Si-Si-Einfachbindungen (zwischen 2.315(1) und 2.330(1) Å).

Auflösen der Einkristalle von **3a** stellt das Gleichgewicht mit **1** und **2a** wieder her (Schema 3). In Übereinstimmung mit entropischen Überlegungen führt das Abkühlen der Lösung zu einer Erhöhung der Konzentration von **3a** auf Kosten von **1** und **2a**; nach dem ^{29}Si -NMR mit drei dominanten breiten Resonanzen im Intensitätsverhältnis von 2:1:1 verbleibt nur sehr wenig der Ausgangsmaterialien bei 193 K in Toluol- d_8 . Auf Grundlage der 2D ^{29}Si - ^1H -Korrelation wird das Signal bei -14.1 ppm Si1 und das Signal bei -63.1 ppm Si4 zugeordnet, während das Tieffeld-Signal bei $+198.2$ ppm auf Si2 und Si3 zurückzuführen ist. Im festen Zustand ermöglichen CP-MAS ^{29}Si -NMR-Signale bei $+203.0$ und $+198.4$ ppm die Unterscheidung zweier chemisch inäquivalenter Positionen aufgrund der geringen Symmetrie des Kristallgitters. Die durch DFT berechneten chemischen Verschiebungen des ^{29}Si -NMR (OLYP/6-311G(d,p)/SCRF = Toluol) geben die experimentellen Daten recht gut wieder ($\delta_{\text{calc}} = 232, -11$ und -61 ppm).^[28]

Der experimentell beobachtete Unterschied in freier Enthalpie für **3a** im Vergleich zu **1** und **2a** (0.113 M in Toluol) wurde auf der Basis von VT-NMR berechnet ($\Delta\Delta G_{298} = -1.1$ kcal mol $^{-1}$). Die DFT-berechnete $\Delta\Delta G_{298}$ von -5.6 kcal mol $^{-1}$ auf B3LYP-D3(bj)/6-311G(d,p)/SCRF = Toluol Niveau gibt diesen Wert im vernünftigen Rahmen wieder.^[28] UV/Vis-Experimente bei verschiedenen Konzentrationen von **2a** ergeben ein ähnliches Ergebnis von $\Delta\Delta G_{298} = -2.6$ kcal mol $^{-1}$ (Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen). Zusätzlich wurden VT-UV/Vis-Experimente für **3a** bei einer Konzentration von $2.1 \times 10^{-3}\text{ M}$ in Hexan durchgeführt. Die isosbesitischen Punkte zeigen deutlich die vollständige Reversibilität des Gleichgewichts mit steigenden Konzentrationen von **3a** bei sinkender Temperatur (293 K bis 223 K, Abbildung 2). Entsprechend den entropischen Effekten nimmt die berechnete freie Energie von **3a** mit der Temperatur ab ($\Delta\Delta G_{223} = -10.7$ kcal mol $^{-1}$).^[28] Die zunehmende Intensität der Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 370, 509$ und 590 nm bei niedrigerer Temperatur oder höherer Konzentration ermöglicht somit die eindeutige Zuordnung zu **3a**.

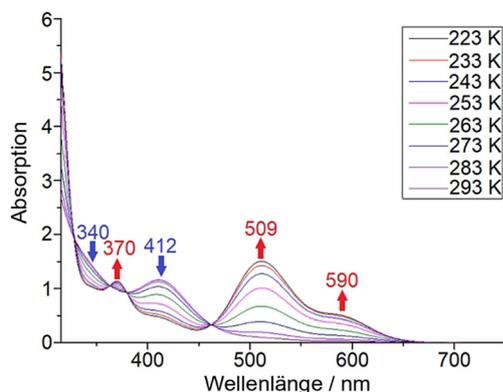


Abbildung 2. VT-UV/Vis Spektrum des Gleichgewichts zwischen **1**, **2a**, und **3a** in Hexan bei 10 K Intervallen von 223 K bis 293 K (Konzentration von **3a**: $2.1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 370, 509, \text{ und } 590$ nm für **3a**, $\lambda_{\text{max}} = 340$ und 412 nm für **1**).

Der Singulett-Grundzustand von **3a** wird durch die gut aufgelösten NMR-Spektren bei niedriger Temperatur sowie das Fehlen eines EPR-Signals bei RT, 193 K und im gefrorenen Zustand in Toluol-Lösung bestätigt. Dies wird durch DFT-Berechnungen (B3LYP-D3(bj)/6-311G(d,p)/SCRF = Toluol) untermauert, denen zufolge der Singulett-Zustand von **3a** um 8.4 kcal mol $^{-1}$ niedriger in Energie als der Triplett-Zustand liegt.^[28] Die berechnete HOMO-LUMO-Energie-lücke ($\Delta E_{\text{H-L}}$) beträgt 2.21 eV, wobei das HOMO einer „frei schwebenden“ π -Bindung (engl. „suspended π bond“, Bindungsordnung 0.57) zwischen den beiden Siliciumzentren und das LUMO dem π^* -Orbital dieser Bindung entspricht, ähnlich der Bindungssituation in **E**^[10b] (Schema 1). Fischer und Frenking et al. identifizierten ebenfalls eine solche nicht durch eine entsprechende σ -Bindung unterstützte π -Bindung in einem cyclischen Ge_2Ga_2 -Diradikaloid.^[10g]

Die nichtsdestoweniger relativ niedrigen $\Delta E_{\text{S-T}}$ und $\Delta E_{\text{H-L}}$ -Werte von **3a** veranlassten uns, dessen Lichtanregung durch zeitaufgelöste Experimente mit Elektronenspinresonanz (TR-EPR) zu untersuchen. Abbildung 3 zeigt das TR-EPR-Spektrum, das nach gepulster Laseranregung des Komplexes in gefrorener Lösung bei 80 K aufgenommen wurde, zusammen mit der entsprechenden Spektralsimulation.^[29,30] Es wird ein breites Signal beobachtet, das bei etwa 340 mT zentriert ist, ein Wert, der sich gut mit den bekannten Silicium-zentrierten Diradikalen vergleichen lässt.^[31] Die Breite des Spektrums legt nahe, dass es von der dipolaren Kopplung zwischen zwei ungepaarten Elektronen eines Triplettzustands dominiert wird. Darüber hinaus weist seine Form darauf hin, dass sich dieser Triplettzustand nicht im Boltzmann-Gleichgewicht befindet, sondern spinpolarisiert ist. Spektren mit diesen Eigenschaften^[32] weisen auf die Bildung eines Triplettzustands durch Interkombination (Intersystem Crossing) aus einem angeregten Singulettzustand nach Lichtanregung hin. Anhand der Simulationen können die beiden charakteristischen Parameter der dipolaren Kopplung

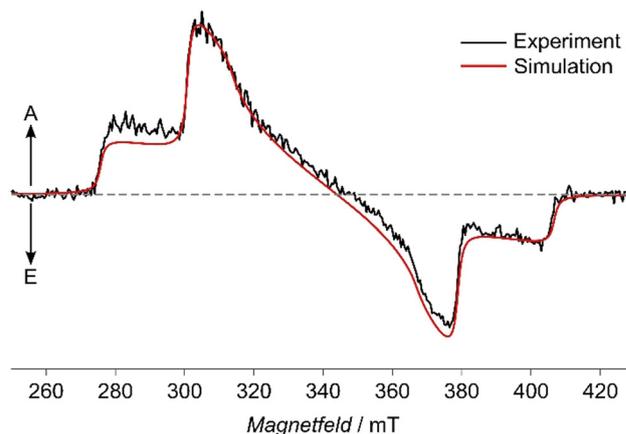


Abbildung 3. Zeitaufgelöstes EPR-Spektrum nach gepulster Laseranregung von **3a** bei 590 nm in gefrorener Lösung bei 80 K zusammen mit einer Simulation. Die Simulation wurde an das Spektrum bei 500 ns nach dem Laserblitz (gemittelt über 200 ns) angepasst. Experimentelle Parameter: Mikrowellenfrequenz 9.68964 GHz, Mikrowellenleistung 2.00 mW, 200 Akkumulationen, 5 ns Laserpulslänge mit 2 mJ pro Puls, Laserwiederholungsrate von 20 Hz.

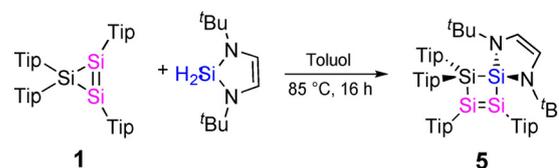
auf $|D| = (1842 \pm 5)$ MHz und $|E| = (115 \pm 2)$ MHz abgeschätzt werden (Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen). D zeigt eine inverse kubische Abhängigkeit vom Abstand zwischen den beiden ungepaarten Elektronenspins und gibt daher Auskunft über die Delokalisierung des Triplett-Excitons. Ein Vergleich des Wertes D mit denen für Naphthalin ($D = 2982$ MHz) und Anthracen ($D = 2154$ MHz)^[33] scheint darauf hinzudeuten, dass das Triplett-Exciton in **3a** stärker delokalisiert ist, obwohl solche Vergleiche mit Vorsicht zu behandeln sind, wie der noch niedrigerer Wert des thermisch angeregten Triplett-Zustands von $(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2)_2$ zeigt ($D \approx 1340$ MHz).^[31b] Die Anregung bei verschiedenen Wellenlängen innerhalb des Absorptionsspektrums führte zu identischen Spektren, sowohl hinsichtlich ihrer Form als auch in der Gesamtintensität, wenn auf die Anzahl der einfallenden Photonen normiert wird.

Da der Unterschied zwischen Bicyclo[1.1.0]butanen und 1,3-Cyclobutandiolen bisweilen subtil ist,^[34] beschlossen wir, auch die Addition von Silylen **2b** mit einem modifizierten Grundgerüst an die Si=Si-Einheit von Cyclotrisilen **1** zu untersuchen. Im Gegensatz zu **2a** bewirkt Silylen **2b** bei Raumtemperatur keine sichtbare Farbänderung des Reaktionsgemisches (Schema 3). Dementsprechend zeigen Multi-kern-NMR-Spektren (Toluol- d_6 , 300 K) nur die Signale von freiem **1** und **2b**. Vergleichbar mit der Gleichgewichtsbildung von **3a** führt das Abkühlen des Reaktionsgemisches jedoch zu einem allmählichen Farbwechsel von orange zu tiefviolett bei -80°C . Das ^{29}Si -VT-NMR-Spektrum bei niedriger Temperatur (Toluol- d_6 , 210 K) zeigt drei zusätzliche Signale bei $+191.8$ (breit), -10.4 und -62.1 ppm, die aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu denen von **3a** dem Diradikaloid **3b** zugeordnet wurden. Die relative Konzentration von **3b** bei 210 K beträgt basierend auf der Integration von Signalen im ^{29}Si -VT-NMR ungefähr 25%. Anscheinend hindert die stabilisierende Wirkung („buttressing effect“) der zusätzlichen Methylgruppen im Grundgerüst von **2b** die Bildung von **3b** bis zu einem gewissen Grad.

Trotz seiner geringen Bildungstendenz ergab die Kristallisation aus einer konzentrierten Hexanlösung bei -80°C einige für die Röntgenbeugung geeignete violette Kristalle. Die Planarität des viergliedrigen Si_4 -Ringsystems in **3b** ist etwas geringer ausgeprägt, was sich in der Summe der Innenwinkel von 357.0° manifestiert, die nicht so nahe an 360° liegt wie im Fall von **3a** (359.5°). Die trikoordinierten Si2- und Si3-Atome sind nahezu ideal planar, wobei die Summe der Winkel 359.5° bzw. 360.0° beträgt. Der Abstand zwischen den trikoordinierten Siliciumzentren in **3b** ist um 0.047 \AA kürzer als der von **3a**. VT-UV/Vis-Spektren zeigen qualitativ die gleichen Trends wie im Fall von **3a**. Unterhalb von 243 K erscheinen zwei zusätzliche breite Banden bei 518 und 601 nm, die bei weiterem Abkühlen intensiver werden. Aufgrund der niedrigeren Konzentration von **3b** sowie der geringen Intensität der Banden bei 518 und 601 nm und der teilweisen Überlappung mit der Bande von freiem **1** (412 nm) konnten wir die genaue Konzentration von **3b** bei niedrigen Temperaturen nicht bestimmen.

In Anbetracht der mutmaßlichen Rolle von Tetrasilacyclobutanen und Tetrasilabicyclo[1.1.0]butanen^[16]

waren wir interessiert, ob die schwachen Cycloaddukte **3a,b** in die isomeren Cyclotetrasilene umgewandelt werden können. Eine saubere Reaktion wurde tatsächlich durch einen Farbwechsel von rotbraun nach gelb nach Erhitzen einer 0.1M Gleichgewichtslösung von **3a** für 18 Stunden auf 65°C beobachtet. Es ist nicht überraschend, dass die Isolierung von **3a** dabei völlig unnötig ist und daher das Erhitzen einer Lösung von **1** und **2a** im Verhältnis 1:1 über Nacht zur direkten Bildung von **4a** in 68% Ausbeute führt. Verbindung **4b** wurde auf ähnliche Weise aus **1** und **2b** erhalten, auch wenn keine vollständige Umwandlung erreicht werden konnte (Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen). Obwohl das Silylen mit einem ungesättigten C=C-Grundgerüst auch bei niedriger Temperatur nicht das entsprechende Tetrasilacyclobutan-1,3-diyl bildet (Schema 4), wurde interessanterweise das σ -Insertionsprodukt Tetrasilacyclobuten **5** nach 16-stündigem Erhitzen auf 85°C isoliert, was darauf hindeutet, dass die Bildung von **4a,b** auch ohne Beteiligung von **3a,b** als Zwischenprodukte ablaufen könnte.



Scheme 4. Reaktivität von Cyclotrisilen **1** gegenüber N-heterocyclischem Silylen mit ungesättigtem Grundgerüst unter direkter Bildung von Tetrasilacyclobutenen **5**.

Die Tetrasilacyclobutene **4a,b** und **5** wurden durch ^{29}Si -, ^1H - und ^{13}C -NMR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Die ^{29}Si -NMR-Spektren von **4a** und **5** in Benzol- d_6 zeigen vier unterschiedliche Signale für jedes der Siliciumzentren. Die Tieffeld-Signale bei $+112.6$, $+95.6$ ppm für **4a** und $+122.5$, $+83.0$ ppm für **5** sind diagnostisch für die sp^2 -hybridisierten Si2- und Si3-Atome; während die NHSi-Si-Zentren (Si1) bei $+2.1$ (**4a**) und $+1.1$ (**5**) ppm erscheinen. Die Si4-Atome der Tip_2Si -Fragmente zeigen Signale bei -26.8 für **4a** und -31.1 ppm für **5**. Für **4b** wurden aufgrund der Bildung von zwei Rotameren erwartungsgemäß zwei Sätze von Signalen beobachtet. Die sp^2 -hybridisierten Si2- und Si3-Atome liegen im Bereich von $+122.3$ bis $+93.3$ ppm, zwei sehr eng beieinander liegende Signale bei $+2.1$ und $+1.5$ ppm ergeben sich aus Si1 der NHSi-Einheit von **4b**. Die beiden zusätzlichen Hochfeldsignale bei -22.7 und -28.9 ppm sind Si4 zuzuordnen. Die UV/Vis-Spektren von **4a** und **5** sind ähnlich, mit Maxima bei $\lambda_{\text{max}} = 383$ und 296 nm für **4a** und 394 und 326 nm für **5**.

Die Molekülstrukturen von **4a,b** und **5** wurden durch Röntgenkristallographie bestätigt. Die Struktur von **4a** ist als Beispiel in Abbildung 4 dargestellt. Die nahezu identischen viergliedrigen Ringe in **4a,b** und **5** sind im Wesentlichen planar (Summe der Innenwinkel: 359.6° (**4a**), 359.5° (**4b**), 357.9° (**5**)). Die Si2-Si3-Doppelbindungslängen betragen $2.170(1) \text{ \AA}$ (**4a**), $2.174(1) \text{ \AA}$ (**4b**) und $2.167(1) \text{ \AA}$ (**5**) und ähneln dem angegebenen Wert von Kiras Tetrasilacyclobuten.^[16a] Die Si1-Si4-Einfachbindungslängen von $2.473(1) \text{ \AA}$

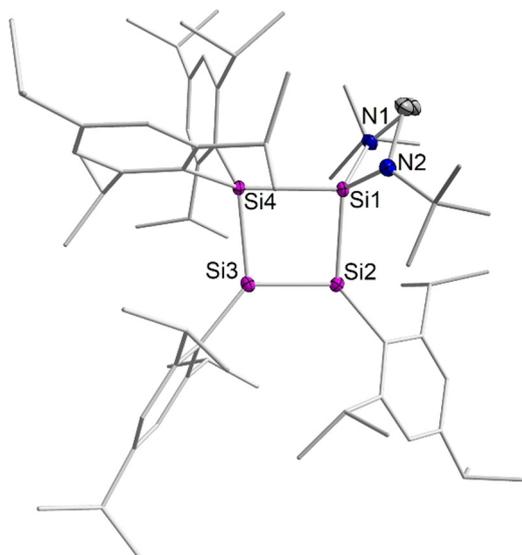


Abbildung 4. Molekülstruktur von **4a** im Festkörper.^[27] Wasserstoffatome und co-kristallisiertes Toluol nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si1-N1 1.755(2), Si1-N2 1.752(2), Si1-Si2 2.343(1), Si1-Si4 2.473(1), Si2-Si3 2.170(1), Si3-Si4 2.339(1).

für **4a**, 2.533(1) Å für **4b** und 2.458(1) Å für **5** sind aufgrund der sterischen Hinderung der sperrigen *Tip*- und *tert*-Butyl-Substituenten signifikant länger als typische Silicium-Silicium-Einfachbindungen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Gleichgewichtsbildung von homonuklearen Silicium-basierten 1,3-Cyclobutandiy-Analoga (**3a** und **3b**) aus Reaktionen gesättigter Silylene (**2a** und **2b**) mit Perarylcyclotrisilen **1** Erkenntnisse über das Zusammenspiel verschiedener niedrigvalenter Spezies liefert. Systeme, in denen scheinbar keine Reaktion stattfindet, können bei niedrigen Temperaturen immer noch schwach gebundene Komplexe bilden. Solche Komplexe sind im Zusammenhang mit der Aktivierung von Bindungen und Katalyse von erheblichem Interesse, insbesondere in Fällen wie dem kürzlich veröffentlichten kooperativen Effekt zwischen den beiden Silylenzentren verbrückter Silylene.^[35] Der energetische Wert solcher Wechselwirkungen kann dabei sogar zu gering sein, als dass sie sich experimentell erfassen ließen. Der Einfluss der Gleichgewichtsbildung von Tetrasila-1,3-cyclobutandiylen auf die Bindungsaktivierung in kleinen Molekülen wird derzeit in unseren Laboren untersucht, mit besonderem Fokus auf den Einfluss der Lichtbestrahlung. Die Anregung von **3a** in den angeregten Triplett-Zustand durch Laserpulse kann erhebliche Konsequenzen für die Reaktivität haben. Die Synthese eines weiteren Beispiels eines homonuklearen Tetrasila-1,3-Cyclobutandiy-Diradikaloids wurde nach Einreichung unseres Manuskripts durch Nukazawa und Iwamoto veröffentlicht.^[36] Die beiden unabhängigen Ergebnisse legen nahe, dass viele weitere Beispiele für dieses Strukturmotiv zugänglich sein könnten.

Danksagung

C.B.Y. ist Fellow des DAAD und TUBITAK (2214-A). K. L. dankt der BASF für die finanzielle Unterstützung ihrer Position. Die Autoren möchten sich auch bei Dr. Carsten Präsang für VT-UV/Vis-Messungen, Yannik Friedrich für die Synthese des Aminvorläufers für **2b** und Clemens Matt für die Hilfe bei der Simulation der EPR-Spektren bedanken.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Diradikaloide · Kleine Ringe · Niedervalente Spezies · Silicium · Synthese

- [1] a) A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871–893; b) M. Abe, J. Ye, M. Mishima, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3808–3820; c) T. Stuyver, B. Chen, T. Zeng, P. Geerlings, F. De Proft, R. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 11291–11351.
- [2] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [3] a) I. Ratera, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 303–349; b) Z. Zeng, X. Shi, C. Chi, J. T. López Navarrete, J. Casado, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6578–6596; c) D. Yuan, *Chem* **2019**, *5*, 744–745.
- [4] a) M. Newcomb in *Reactive Intermediate Chemistry* (Hrsg.: R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr), Wiley, Hoboken, **2004**, Chapter 4; b) K. C. Mondal, S. Roy, H. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1080–1111.
- [5] W. Schlenk, M. Brauns, *Chem. Ber.* **1915**, *48*, 661–669.
- [6] a) W. Adam, W. T. Borden, C. Burda, H. Foster, T. Heidenfelder, M. Heubes, D. A. Hrovat, F. Kita, S. B. Lewis, D. Scheutzwow, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 593–594; b) M. Abe, W. Adam, M. Hara, M. Hattori, T. Majima, M. Nojima, K. Tachibana, S. Tojo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6540–6541.
- [7] R. Jain, M. B. Sponsler, F. D. Coms, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1356–1366.
- [8] D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 88–94.
- [9] M. Abe, W. Adam, T. Heidenfelder, W. M. Nau, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2019–2026.
- [10] a) E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 555–557; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642; b) D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881; c) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–810; d) T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9136–9140; e) S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2105–2108; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2159–2162; f) S. González-Gallardo, F. Breher, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II, Bd. 1*, Elsevier, Oxford, **2013**, S. 413–455; g) A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, C. Goedecke, H. S. Rzepa, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 450–454; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 468–472; h) A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 668–672; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 678–682; i) A. Hinz, R. Kuzora, A. K. Rölke, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3611–3619.
- [11] a) G. Wittig, A. Klein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, *69*, 2087–2097; b) F. Seel, *Naturwissenschaften* **1946**, *33*, 60–61; c) M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 521–524.

- [12] H. Cox, P. Hitchcock, M. Lappert, L. Pierssens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4500–4504; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4600–4604.
- [13] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6510–6511.
- [14] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12478–12481.
- [15] S. H. Zhang, H. W. Xi, K. H. Lim, Q. Meng, M. Huang, C. W. So, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4258–4263.
- [16] a) M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10303–10304; b) T. Iwamoto, M. Kira, *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 277–278; c) T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **2011**, *30*, 2342–2344; d) M. Kira, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **2012**, *88*, 167–191.
- [17] K. Leszczyńska, K. Abersfelder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, M. J. Cowley, P. Jutzi, D. Scheschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6785–6788; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6891–6895.
- [18] Y. Ohmori, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, M. J. Cowley, V. Huch, D. Scheschke, *Organometallics* **2013**, *32*, 1591–1594.
- [19] a) M. J. Cowley, Y. Ohmori, V. Huch, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13247–13250; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13489–13492; b) M. J. Cowley, V. Huch, D. Scheschke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9221–9224.
- [20] T. P. Robinson, M. J. Cowley, D. Scheschke, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 683–686; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 693–696.
- [21] H. Zhao, K. Leszczyńska, L. Klemmer, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2445–2449; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 2470–2474.
- [22] M. J. Cowley, V. Huch, H. S. Rzepa, D. Scheschke, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 876–879.
- [23] a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692; b) R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785–788; c) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931–1932.
- [24] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 79–80; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100–101.
- [25] D. Nied, R. Koppe, W. Kloppe, H. Schnöckel, F. Breher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10264–10265.
- [26] a) K. Abersfelder, A. J. P. White, R. J. F. Berger, H. S. Rzepa, D. Scheschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7936–7939; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8082–8086; b) P. Willmes, K. Leszczyńska, Y. Heider, K. Abersfelder, M. Zimmer, V. Huch, D. Scheschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2907–2910; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2959–2963.
- [27] Die Hinterlegungsnummern 1998729 (für **3a**), 1998730 (für **3b**), 1998728 (für **4a**), 1998731 (für **4b**), und 1998727 (für **5**) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.
- [28] Primary FAIR data is available; C. B. Yildiz, K. I. Leszczyńska, S. Gallardo, M. Zimmer, A. Azizoglu, T. Biskup, C. W. M. Kay, V. Huch, H. S. Rzepa, D. Scheschke, Imperial College Data Repository, **2020**, <https://doi.org/10.14469/hpc/6773> and sub-collections therein.
- [29] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- [30] D. L. Meyer, F. Lombeck, S. Huettner, M. Sommer, T. Biskup, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1677–1682.
- [31] a) T. Nozawa, M. Nagata, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5773–5775; b) A. Kostenko, B. Tumanskii, M. Karni, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12144–12148; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12312–12316.
- [32] a) M. M. Roessler, E. Salvadori, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2534–2553; b) T. Biskup, *Front. Chem.* **2019**, *7*, 10.
- [33] M. Schwoerer, H. C. Wolf, in *Organic Molecular Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [34] D. Scheschke, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 585–587; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 595–597.
- [35] a) Y. P. Zhou, S. Raoufmoghaddam, T. Szilvási, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12868–12872; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13060–13064; b) Y. Wang, A. Kostenko, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13499–13506; c) Y. Wang, M. Karni, S. Yao, A. Kaushansky, Y. Apeloig, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12916–12927; d) Y. Xiong, S. Yao, T. Szilvási, A. Ruzicka, M. Driess, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 747–750.
- [36] T. Nukazawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9920–9924.

Manuskript erhalten: 30. April 2020

Akzeptierte Fassung online: 15. Mai 2020

Endgültige Fassung online: 15. Juni 2020