

verbindung hervor ($\Delta\delta(P_A)=155$; $\Delta\delta(P_B)=129$; $\Delta\delta(P_C)=45$ ppm): Nur die organosubstituierten P-Atome zeigen die bei Oxidation am Phosphor-Vierring erwartete starke Entschirmung^[1]. **2** ist demnach ein 2,2',3,3',4,4'-Hexa-*tert*-butyl-1,1'-bicyclotetraphosphan-2,2',3,3',4,4'-hexaoxid. Die Konfiguration und Konformation sollten aufgrund der Genese analog wie in **1** sein.

Daß **1** auch durch einen großen Überschuß von **3** nicht in ein Octaoxid überführbar ist, dürfte auf die relativ kleinen Bindungswinkel an der exocyclischen Brücke (P-P-P=96.6°^[2]) und damit auf den überwiegenden s-Charakter des freien Elektronenpaares an den „Brückenkopf“-Atomen zurückzuführen sein.

Eingegangen am 7. Januar 1987 [Z 2039]

- [1] Übersicht: M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.
 [2] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehér, *Angew. Chem.* 93 (1981) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 406.
 [3] M. Baudler, M. Michels, M. Pieroth, J. Hahn, *Angew. Chem.* 98 (1986) 465; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 471.
 [4] M. Baudler, H. Heumüller, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
 [5] **Arbeitsvorschrift:** 40 mL einer gesättigten Lösung von **1** in Toluol (0.4 mmol) werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0.52 g einer 80proz. Lösung von **3** in Cumol (2.7 mmol Peroxid, Überschuß) umgesetzt, wobei eine vorübergehende Gelbfärbung auftritt. Nach Einengen der farblosen Produktlösung auf 1.6–2.0 mL wird **2** durch präparative HPLC isoliert (Nucleosil-5-C18-Säule, Methanol, Auffangkolben: –78°C, rasches Abziehen des Lösungsmittels bei 0°C). Dreimaliges Waschen des Einengrückstandes mit je 2 mL Pentan ergibt 28 mg reines **2** (10%, bezogen auf **1**).

„Zweielektronen-Reduktion“ phosphansubstituierter Tricobaltcluster – Nachweis einer 17e-Zwischenstufe der dissoziativen ETC-Ligandensubstitution**

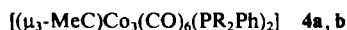
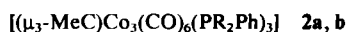
Von Klaus Hinkelmann, Falko Mahlendorf, Jürgen Heinze*, Hans-Thomas Schacht, John S. Field und Heinrich Vahrenkamp*

Das Reduktionsverhalten von μ_3 -Alkylidin-Tricobaltclustern wurde mehrfach beschrieben^[1]. In letzter Zeit hat vor allem deren Fähigkeit, effiziente ETC-Prozesse einzugehen (ETC = Electron-Transfer Chain catalyzed) und damit katalytisch aktiv zu werden, neue Untersuchungen stimuliert^[2]. Ungeklärt war bislang, ob diese Cluster, ähnlich wie andere Metallcluster^[3], in mehrstufigen Redoxprozessen reversibel reduziert werden können. So sind die Radikalanionen der Cluster $[(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_3(\text{CO})_6]$ zwar recht stabil, die Dianionen aber zersetzen sich in irreversiblen Folgereaktionen unter Zerstörung des Metallgerüsts^[1]. Bei einer erneuten elektrochemischen Untersuchung phosphansubstituierter Derivate von **1** beobachteten wir nun überraschenderweise, daß diese zum Teil in einem formalen Zweielektronenprozeß zu stabilen Dianionen reduziert werden. Eine genaue Analyse der Gesamtreoxreaktion ergab einen ungewöhnlichen, bisher bei Clustern noch nicht gefundenen Mechanismus.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. K. Hinkelmann, F. Mahlendorf
 Institut für Physikalische Chemie der Universität
 Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. H.-T. Schacht, Dr. J. S. Field
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
 Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Landesforschungsschwerpunktes „Radikale und Einelektronenübertragung“ (FR-NW 31) und durch ein Humboldt-Stipendium (für J.S.F.) gefördert.



a, R = Me; b, R = Et

Typische Beispiele sind die Verbindungen **2a** und **2b**. Ihre auffälligen Voltammogramme (z. B. von **2b**, Abb. 1a) weisen neben einer erhöhten kathodischen Welle den seltenen Crossing-Effekt sowie zwei potentialgetrennte anodische Stufen auf. Für diesen Typ von Voltammogrammen gibt es erst zwei Beispiele, die aus allerjüngster Zeit stammen: das 5,6-Dihydrobenzo[c]cinnolin-System^[4] und der phosphidoverbrückte Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\mu\text{-}t\text{Bu}_2\text{P})(\text{CO})_2]_2$ ^[5], die nach dem ersten Ladungstransfer durch eine konformative Einebnung bzw. eine Isomerisierung von einer planaren zu einer tetraedrischen Struktur den zweiten Ladungstransfer energetisch begünstigen. Als Folge davon wird im Voltammogramm ein 2e-Transfer sichtbar. Solche Redoxsysteme werden durch zwei Einelektronenübertragungsreaktionen, an die sich die strukturelle Rückumwandlung in die Ausgangsspezies anschließt, in den Neutralzustand zurückgeführt. Der Gesamtprozeß ist also reversibel, wobei aber Hin- und Rückreaktion zum Teil über unterschiedliche Zwischenstufen verlaufen.

Es liegt nahe, das Verhalten von **2** mit einem ähnlichen Mechanismus zu erklären. Die prinzipiell bekannte chemische Instabilität der Radikalanionen phosphansubstituierter Tricobaltcluster^[2b] deutet aber auf einen Reaktionsverlauf (Schema 1), bei dem auf der Stufe des Radikalanions $2^{\bullet\ominus}$ in einer Folgereaktion ein Ligand eliminiert wird und das entstehende Teilchen $4^{\bullet\ominus}$ aufgrund seines höheren Redoxpotentials sofort zum Dianion $4^{2\ominus}$ reduziert wird. Die Reoxidation würde dann in zwei potentialgetrennten Schritten über das stabile Monoanion $4^{\bullet\ominus}$ zur Neutralspezies **4** führen, an die sich der in der Diffusionsschicht noch vorhandene abgespaltene Ligand wieder anlagern kann.

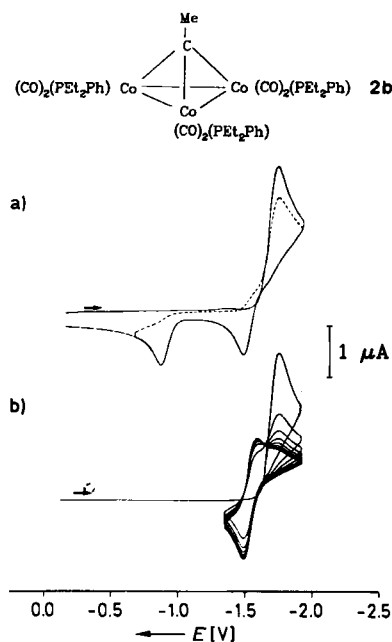
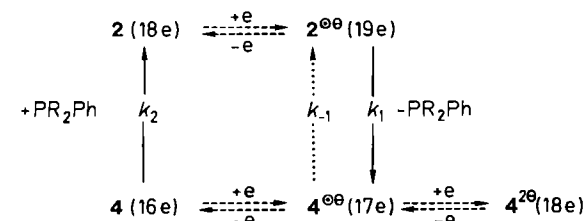


Abb. 1. a) Experimentelles Cyclovoltammogramm der Reduktion von **2b** ($c=8 \cdot 10^{-4}$ M), gestrichelte Linie = zweiter kathodischer Vorschub; in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1$ M Bu_4NPF_6 , $T=24^\circ\text{C}$, $v=0.4$ V/s, Pt-Elektrode, Ag/AgCl als Referenzelektrode. b) Multisweep-Cyclovoltammogramm (acht Umläufe) von **2b**, aufgenommen zwischen –1.3 und –1.9 V; Bedingungen wie bei a).

Daß bei der Reduktion von **2** tatsächlich Phosphan eliminiert wird, läßt sich durch Messungen in Gegenwart von **1** nachweisen, da **1** mit freien Phosphanliganden PR_3 durch ETC-Reaktion Cluster der allgemeinen Zusammensetzung $[(\mu_3\text{-MeC})\text{Co}_3(\text{CO})_8(\text{PR}_3)]$ bildet^[2]. In der Tat belegen voltammetrische Experimente mit Lösungen, die **1** und **2** enthalten, die Bildung von **3**. Da im potentiodynamischen Vorschub zunächst **1** reduziert wird, und der



$$E_{2/2^{\bullet\bullet}}^0 < E_{4^{\bullet\bullet}/4}^0 < E_{4/4^{\bullet\bullet}}^0$$

Schema 1. **2** wird nach einem ECE-Mechanismus zu **4**²⁺ reduziert, während die Reoxidation von **4**²⁺ zu **2** nach einem EEC-Mechanismus abläuft (C = chemisch, E = elektrochemisch).

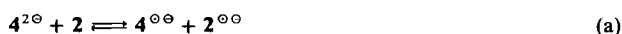
Phosphanligand erst nach der Reduktion von **2** zum Radikalanion freigesetzt wird, läßt sich das aus **1** entstehende Substitutionsprodukt **3** erst im Umkehrvorschub sowie beim zweiten kathodischen Durchlauf nachweisen. Im Kontrollexperiment, bei dem lediglich **1** in der Lösung vorhanden ist, ergeben sich aus den Voltammogrammen keine Hinweise auf die Bildung von Folgeprodukten. Einen weiteren Beweis für den Mechanismus von Schema 1 erhält man durch voltammetrische Experimente mit **2** in Gegenwart eines großen Überschusses des entsprechenden Phosphanliganden: Der kathodische Vorschub bleibt unverändert, im anodischen Umkehrvorschub verschwindet aber die Welle für **4**^{•••} → **4**, und die Welle für das normalerweise stabile Redoxpaar **4**²⁺/**4**^{•••} wird irreversibel. Dies zwingt zu dem Schluß, daß sich der Phosphanligand nach der Reoxidation von **4**²⁺ zu **4**^{•••} an die 17e-Spezies **4**^{•••} unter Rückbildung von **2**^{•••} anlagert; **2**^{•••} geht beim gegebenen Potential $[E(t) > E_{2/2^{\bullet\bullet}}^0]$ sofort in **2** über. Die Rückreaktion wird dominant, weil nach der Reoxidation von **4**²⁺ zu **4**^{•••} die Reaktionsfolge **2** → **2**^{•••} → **4**^{•••} mit Sicherheit nicht mehr ablaufen kann.

In den Voltammogrammen von **2** finden sich keine Hinweise auf andere Reaktionskanäle von **4**, z. B. Anlagerung des Solvens oder Zerfall des Metallgerüsts. Vielmehr erkennt man im zweiten kathodischen Vorschub (Abb. 1a), daß nach der Oxidation von **4**^{•••} zu **4** nur das regenerierte Ausgangssystem **2** sowie noch vorhandenes **4**^{•••} reduziert werden.

Die Neutralspezies **4** entspricht der klassischen 16e-Zwischenstufe beim thermischen dissoziativen CO-Austausch. Für die auch bei Clustern sehr erfolgreich praktizierte ETC-Reaktionsführung^[2,6] hat eine 17e-Zwischenstufe eine analoge Bedeutung. Eine solche nach Einelektronen-Reduktion und Ligandenabspaltung gebildete Spezies konnte wegen ihrer hohen Labilität bisher nur indirekt aus kinetischen Daten oder Produktverteilungen gefolgert werden^[2,7]. Daß sie nun in Form von **4**^{•••} erstmals faßbar ist, dürfte damit zusammenhängen, daß **4**^{•••} mehrere Phosphanliganden enthält, die sowohl durch ihre Donorfunktion das Elektronendefizit ausgleichen als auch durch ihre Größe die ungesättigte Spezies räumlich abschirmen.

Zwei weitere Beobachtungen vervollständigen unsere Interpretation. Der deutlich sichtbare Crossing-Effekt dokumentiert eine homogene Disproportionierungsreaktion,

die gemäß Gl. (a) zusätzlich zum heterogenen ECE-Prozeß in der Diffusionsschicht vor der Elektrode stattfindet^[8].



Obwohl die Reaktion (a) thermodynamisch nicht begünstigt ist ($E_{4^{\bullet\bullet}/4^{2+}}^0 > E_{2/2^{\bullet\bullet}}^0$), läuft sie von links nach rechts ab, da **2**^{•••} durch die Phosphanabspaltung in **4**^{•••} übergeht und somit das Produkt der Konzentrationen von **4**^{•••} und **2**^{•••} unter den vom Massenwirkungsgesetz determinierten Betrag sinkt. Da auch nach der Spannungsumkehr im Potentialbereich negativ zu $E_{4^{\bullet\bullet}/4^{2+}}^0$ die Disproportionierung weiterhin in der Diffusionsschicht stattfindet, kann das entstehende, stabile **4**^{•••} erneut an der Elektrode zum Dianion **4**²⁺ reduziert werden.

Ferner erkennt man im Multisweep-Experiment (Abb. 1b) einen Isopotentialpunkt, der analog zu einem isosbestischen Punkt interpretiert werden kann: Er zeigt an, daß die Umwandlung von **2**^{•••} in **4**^{•••} ohne Nebenreaktion und quantitativ abläuft^[5,9]. In diesem Potentialbereich verbleibt schließlich das Paar **4**^{•••}/**4**²⁺ als einziges Redoxsystem. Damit ist sowohl die Existenz einer für den dissoziativen ETC-Ligandenaustausch essentiellen Zwischenstufe (hier **4**^{•••}) eindeutig belegt als auch deren Stabilität in Lösung über einen endlichen Zeitraum gezeigt.

Eingegangen am 8. Dezember 1986 [Z 2002]

- [1] a) J. C. Kotz, J. V. Peterson, R. C. Reed, *J. Organomet. Chem.* 120 (1976) 433; b) C. M. Kirk, B. M. Peake, B. H. Robinson, J. Simpson, *Aust. J. Chem.* 36 (1983) 441, zit. Lit.
- [2] a) G. J. Bezems, P. H. Rieger, S. Visco, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 265; b) A. J. Downard, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* 5 (1986) 1122, 1132, 1140, zit. Lit.
- [3] P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.* 47 (1982) 55.
- [4] M. Dietrich, J. Heinze, H. Fischer, F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 999; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1021.
- [5] J. G. Gaudiello, T. C. Wright, R. A. Jones, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 888.
- [6] a) M. I. Bruce, J. G. Matison, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* 247 (1983) 321; b) A. Darchen, C. Mahe, H. Patin, *Nouv. J. Chim.* 6 (1982) 539; c) H. H. Ohst, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2066.
- [7] a) M. R. Richmond, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 656; b) H. H. Ohst, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2897.
- [8] C. Amatore, M. Gareil, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 147 (1983) 1, zit. Lit.
- [9] D. F. Untereker, S. Brukenstein, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1009.

Bindungsdehnungsisomerie in Bicyclo[1.1.0]tetrasilanen – das unterschiedliche Verhalten von gespannten Silicium- und Kohlenstoffringen**

Von Paul von Ragué Schleyer*, Alexander F. Sax, Josef Kalcher und Rudolf Janoschek
Professor Tilman J. De Boer gewidmet

Ein Vergleich der Spannung in Verbindungen, die kleine Siliciumringe enthalten, mit der in den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen liefert interessante Unterschiede.

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
Dr. A. F. Sax, Dr. J. Kalcher, Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Alexander Kos und Bernd Reindl, Erlangen, für die Durchführung einiger Rechnungen, Herrn Prof. Dr. W. W. Schoeller, Bielefeld, für Vorabinformationen und einem unbekannten Gutachter für nützliche Hinweise.