

Konformation: die Ebene C2-S-C5 bildet mit der Ebene der  $sp^2$ -Kohlenstoffatome einen Winkel von  $9.2^\circ$ . Die beiden Ebenen mit diesen Atomen sind  $2.644 \text{ \AA}$  voneinander entfernt. Ähnliche geometrische Parameter wurden auch beim Stammsystem [2.2](2,5)Thiophenophan gefunden<sup>[5]</sup>.

Wir nehmen an, daß die neue Reaktion über ein Cobaltacyclopentadien<sup>[6]</sup> verläuft, in welchem ein Schwefelzentrum mit dem Metall verknüpft ist. Ein solcher Komplex

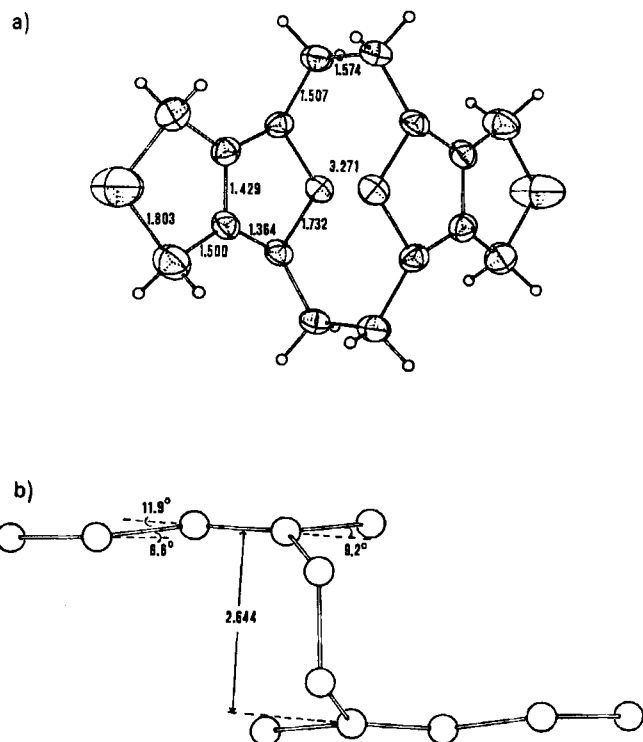


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall mit wichtigen Abständen [Å] und Winkeln. a) Blick von oben, b) Blick von der Seite.

könnte das Exomethylen-Derivat **7** ergeben, das zu **4** dimersiert.

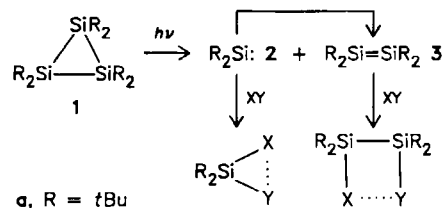
Eingegangen am 2. März 1987 [Z 2121]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 195.  
[2] G. Eglington, I. A. Cardy, R. A. Raphael, G. A. Sim, *J. Chem. Soc.* 1964, 1154.  
[3] H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel, C. W. Theobald, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1428.  
[4] **4**,  $a = 7.528(2)$ ,  $b = 8.646(3)$ ,  $c = 11.742(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.44(2)^\circ$ ,  $V = 756.0 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ . Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). Kristallgröße  $0.11 \times 0.22 \times 0.42 \text{ mm}^3$  (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Siemens-Stoe-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan ( $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ),  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7106 \text{ \AA}$ ); 1492 Reflexe, davon 1453 als beobachtet eingestuft ( $I > 2.5\sigma(I)$ ). Kristallographische Berechnungen mit dem SHELXTL-Programmpaket 5.1 (Dezember 1985). Empirische Absorptionskorrektur (5 Reflexe,  $2\theta$ -Bereich  $9\text{--}36^\circ$ ,  $\omega$ -Scan). Relativer Bereich der Transmissionsfaktoren:  $0.89\text{--}1.00$  ( $\mu = 5.9 \text{ cm}^{-1}$ ). Kleinste-Quadrat-Verfeinerung mit  $(\sum w|F_o| - |F_c|)^2$  ( $w = 1/\sigma^2(F)$ ). Strukturlösung durch direkte Methoden (SOLVE, SHELXTL). H-Atome durch Differenz-Fourier-Methoden lokalisiert und isotrop verfeinert;  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.041$ . Restelektronendichte  $< 0.55 \text{ e/\AA}^3$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52317, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[5] N. B. Pahor, M. Calligaris, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1978, 42.  
[6] H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 22; R. B. King, I. Haiduc, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4044.

## Phosphasilirene, dreigliedrige Ringe mit PC-Doppelbindung\*\*

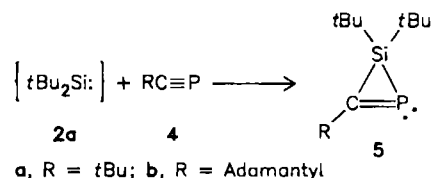
Von Annemarie Schäfer, Manfred Weidenbruch\*, Wolfgang Saak und Siegfried Pohl

Die Photolyse von Cyclotrisilanen **1** verläuft unter Spaltung zweier Si-Si-Bindungen zu einer Mischung von Silandiylen (Silylenen) **2** und Disilenen **3**, die bei geeignetem Substitutionsmuster vollständig in **3** übergeht<sup>[1,2]</sup>. Bei thermisch weniger stabilen Verbindungen **3** können **2** und **3** entweder nebeneinander oder auch einzeln durch eine Vielzahl von Insertions- und Additionsreaktionen abgefangen werden<sup>[3]</sup>.

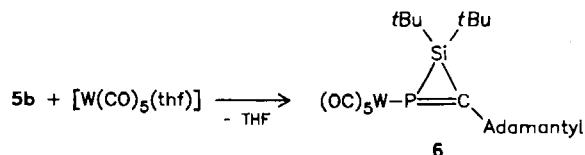


So reagiert das durch Belichtung von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan **1a**<sup>[4]</sup> erhaltene Di-*tert*-butylsilandiy **2a** mit Nitrilen ( $\text{XY} = \text{RC}\equiv\text{N}$ ) durch  $[2+1]$ -Addition an die Dreifachbindung zu Azasilirenen, die sich vermutlich wegen der zu hohen Ringspannung unter spontaner  $\sigma$ -Dimerisation zu 1,4- oder zu 1,3-Diaza-2,5-disila-1(6),3-cyclohexadienen umsetzen<sup>[5]</sup>. Weil die  $\text{C}=\text{P}$ -Bindung deutlich länger als die  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung ist, sollten bei der Addition von **2a** an Phospha-alkyne<sup>[6]</sup> spannungsärmere und damit stabilere dreigliedrige Ringe zu erwarten sein.

Belichten von **1a** und den Phospha-alkinen **4a**<sup>[7]</sup> und **4b**<sup>[8]</sup> im Molverhältnis 1:2 (um neben **2a** gegebenenfalls auch das Disilen **3a** abfangen zu können) ergibt überraschend einfach die Phosphasilirene **5a** bzw. **5b**<sup>[9]</sup> als erste dreigliedrige Ringe mit PC-Doppelbindung.



Von den formal ähnlichen „side-on“ gebundenen Komplexen von **4a** und Platin(0)<sup>[10]</sup> unterscheiden sich die Dreiringe **5** beträchtlich. Der unterschiedliche Bindungsstand spiegelt sich etwa in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wider: Die Signale für **5a** ( $\delta = 274.0$ ) und **5b** (272.6) liegen im ty-



\* Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dr. A. Schäfer, Dipl.-Chem. W. Saak, Prof. Dr. S. Pohl, Fachbereich Chemie der Universität Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11, D-2900 Oldenburg

\*\* Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG gefördert. - 29. Mitteilung: M. Weidenbruch, K.-L. Thom, S. Pohl, W. Saak, *Monatsh. Chem.*, im Druck.

pischen Bereich der Phospha-alkene, während die „Phosphaplatinacyclopropene“ mit  $\delta \approx -55^{[11]}$  für Phospha-alkene charakteristische Werte aufweisen<sup>[6]</sup>.

Einwirkung von **5b** auf  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  führt unter Verdrängung von Tetrahydrofuran (THF) zum kristallinen Komplex **6**<sup>[12]</sup>. Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[13]</sup> von **6** (Abb. 1) sichert die Dreiringstruktur. Der PC-Abstand zeigt den für Phospha-alkene typischen Wert<sup>[6]</sup> von 168.6 pm. Innerhalb des dreigliedrigen Rings tritt der kleinste Bindungswinkel am Silicium, der größte am Kohlenstoff auf. Zusammen mit dem bemerkenswert kurzen C1-Si-Abstand dokumentieren die hier gefundenen Werte eine hohe Übereinstimmung der Phosphasilirene mit den Silirenen (Silacyclopropenen), für die ähnliche Strukturparameter ermittelt wurden<sup>[14]</sup>. Bildung und Struktur von **5** können somit als weiteres Beispiel für die Analogie im Reaktionsverhalten von Phospha-alkinen und Acetylenen gewertet werden<sup>[10]</sup>.

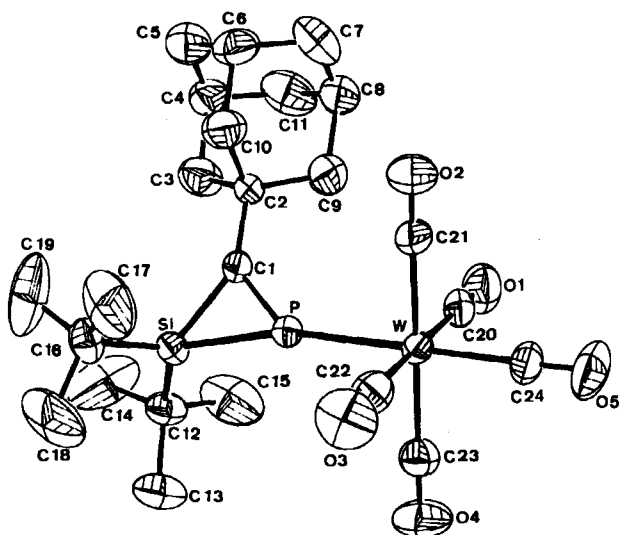


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): P-C1 168.6(6), P-Si 219.6(2), C1-Si 184.2(6), P-W 247.5(2), W-C24 199.2(7), W-C<sub>25</sub> 203.6(4), C1-C2 150.0(9), Si-C12 189.5(8), Si-C16 190.7(8), Si-P-C1 54.8(2), P-C1-Si 76.9(3), C1-Si-P 48.4(2), Si-P-W 165.1(1), C1-P-W 139.9(2). Diederwinkel [°]: W-P-Si-C1 171.1, W-P-C1-Si 176.4.

### Arbeitsvorschriften

**5a**: Belichten von 0.23 g (2.3 mmol) **4a** und 0.50 g (1.17 mmol) **1a** in 80 mL *n*-Hexan mit einer Quecksilberhochdrucklampe (TQ 150, Heraeus) führt innerhalb 1.5 h zu einer quantitativen Umsetzung. Nach Abdestillieren des *n*-Hexans läßt sich **5a** durch HPLC (RP 18, Acetonitril als Laufmittel) als hellgelbes, zersetzliches Öl isolieren.

**5b**: Analog ergibt das Belichten von 0.65 g (3.65 mmol) **4b** und 0.75 g (1.76 mmol) **1a** in 80 mL *n*-Hexan nach 3 h ein Produktgemisch, aus dem **5b** durch HPLC (Polyosil 60, *n*-Hexan) oder Säulenchromatographie (Kieselgel-60, Petrolether 40–60°C) nahezu quantitativ (bezogen auf **2a**) abgetrennt werden kann.

**6**: Es werden 2.4 g (6.9 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  in 80 mL THF solange belichtet, bis ca. 80% der zur Bildung von  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  erforderlichen Menge an CO abgespalten und aufgefangen worden sind. In diese Lösung gibt man **5b**, erhalten aus 0.97 g (5.4 mmol) **4b** und 1.10 g (2.6 mmol) **1a** in 80 mL *n*-Hexan, und rührt das Gemisch 30 min bei Raumtemperatur. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abdestilliert, Petrolether 40–60°C wird hinzugegeben, und  $\text{W}(\text{CO})_6$  wird abfiltriert. Aus der rotbraunen Lösung bilden sich bei  $-18^\circ\text{C}$  gelbe Kristalle von **6**, die noch zweimal aus Pentan umkristallisiert werden. Ausbeute 0.91 g (55% bezogen auf **2a**), Zersetzung  $>140^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 31. März 1987 [Z 2175]

[1] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1150.

- [2] S. Murakami, S. Collins, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2131.  
 [3] Übersicht: M. Weidenbruch, *Comments Inorg. Chem.* 5 (1986) 247.  
 [4] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 302.  
 [5] M. Weidenbruch, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* 314 (1986) 25.  
 [6] Übersicht: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.  
 [7] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* B 36 (1981) 16.  
 [8] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1986, 31.  
 [9] **5a**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.01$  (s, 18 H), 1.33 (d, 9 H,  $^4J(\text{PH}) < 1$  Hz).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 274.0$ . MS (CI):  $m/z$  243 ( $M^+ + 1$ , 100%). **5b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.03$  (s, 18 H), 1.6–2.1 (m, 15 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 129.3$  (d, PC  $^1J(\text{PC}) = 58$  Hz).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 272.6$ . MS (70 eV):  $m/z$  320 ( $M^+$ , 47), 263 ( $M^+ - 57$ , 100).  
 [10] Übersicht: G. Becker, *Nova Acta Leopold.* 264 (1985) 59, S. 55.  
 [11] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1141; S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *ibid.* 1984, 1080.  
 [12] **6**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.95$  (d, 18 H,  $^4J(\text{PH}) < 1$  Hz), 1.55–2.1 (m, 15 H).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 193.0$  ( $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{W}) = 186$  Hz). IR (Nujol): 2085 sh, 2080 m, 1995 m, 1975 s, 1960 s ( $\nu(\text{CO})$ ). MS (70 eV):  $m/z$  644 ( $M^+$ , 55), 560 ( $M^+ - 3 \times \text{CO}$ , 55), 532 ( $M^+ - 4 \times \text{CO}$ , 8).  
 [13] Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2).  $a = 839.1(1)$ ,  $b = 1059.7(2)$ ,  $c = 1623.9(3)$  pm,  $\alpha = 99.71(1)$ ,  $\beta = 93.39(2)$ ,  $\gamma = 104.36(2)^\circ$ ,  $V = 1372.4 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.56$  g cm<sup>-3</sup>, 4365 unabhängige Reflexe, beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ) 4131, Zahl der Variablen 298, empirische Absorptionskorrektur,  $R = 0.0412$ ,  $R_w = 0.0407$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52472, der Autoren und des Zeitschriftenzitiats angefordert werden.  
 [14] K. Hirotsu, T. Higuchi, M. Ishikawa, H. Sugisawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 726; O. M. Nefedov, M. P. Egorov, S. P. Kolesnikov, A. M. Gal'minas, Yu. T. Struchkov, J. V. Sereda, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1986, 1693.

### Der Solvenseinfluß auf die Stabilität mero-substituierter Alkylradikale\*\*

Von Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt\*

In Analogie zur Stabilisierung von Carbenium-Ionen durch elektronenliefernde Substituenten (Donoren) und von Carbanionen durch elektronenanziehende Substituenten (Acceptoren) wurde eine besonders starke Stabilisierung von Radikalen durch Substituentenpaare entgegengesetzter Polarität („capto-dativ“- oder „mero“-substituiert) postuliert<sup>[1]</sup>. Die experimentelle Prüfung dieses Konzeptes<sup>[2]</sup> an einigen Beispielen führte nicht zum Nachweis einer über die additive Wirkung der Substituenten hinausgehenden Senkung der Bildungsenthalpie für Radikale dieses Typs, z. B. **1a**, **b**<sup>[3]</sup>. Auch theoretische Studien<sup>[4]</sup> lassen nicht generell auf eine starke Extrastabilisierung capto-dativ-substituierter Radikale schließen. Vielmehr ergaben ab-initio-Berechnungen, daß der Einfluß der Substituenten auf tetrakoordinierte Kohlenstoffatome vergleichbare Energieänderungen hervorrufen kann wie in Radikalen. Dies ließ sich auch experimentell durch Bestimmung der Stärke von C–C-Bindungen nachweisen<sup>[5]</sup>. Die Wechselwirkung von zwei geminalen Substituenten mit dem  $\sigma$ -Elektronengerüst ist ähnlich stark wie die mit dem ungepaarten Elektron ( $\pi$ -System) des Radikals.

Eine Diskussion des Einflusses von Substituenten auf Radikale kann demnach nicht mehr auf reine  $\pi$ -Elektronen-Resonanzphänomene verkürzt werden. Dennoch wurde kürzlich aus der Resonanz zwischen Substituenten

[\*] Prof. Dr. C. Rüchardt, Dr. H.-D. Beckhaus  
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
 Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.