

Konformation; die Ebene C2-S-C5 bildet mit der Ebene der sp^2 -Kohlenstoffatome einen Winkel von 9.2° . Die beiden Ebenen mit diesen Atomen sind 2.644 \AA voneinander entfernt. Ähnliche geometrische Parameter wurden auch beim Stammsystem [2.2](2,5)Thiophenophan gefunden^[5].

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

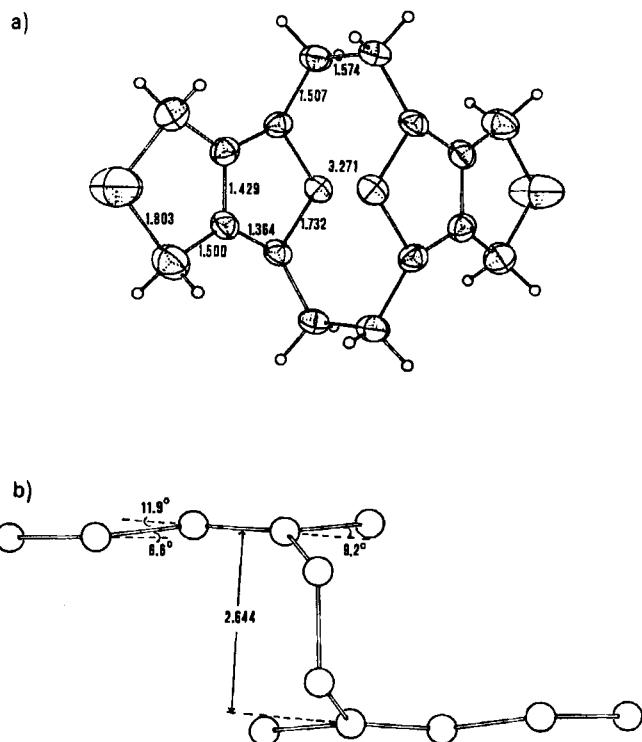


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall mit wichtigen Abständen [\AA] und Winkeln.
a) Blick von oben, b) Blick von der Seite.

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

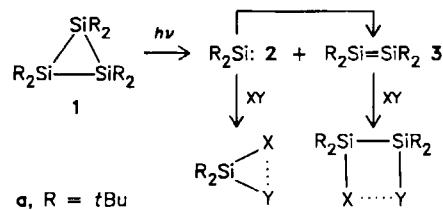
Eingegangen am 2. März 1987 [Z 2121]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [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, $a = 7.528(2)$, $b = 8.646(3)$, $c = 11.742(3)$ Å, $\beta = 98.44(2)^\circ$, $V = 756.0$ Å 3 , $Z = 2$. Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Kristallgröße $0.11 \times 0.22 \times 0.42$ mm 3 (aus CH_2Cl_2). Siemens-Stoe-Diffraktometer, ω -Scan ($3^\circ < 2\theta < 60^\circ$), MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.7106$ Å); 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, 2θ-Bereich 9–36°, ω -Scan). Relativer Bereich der Transmissionsfaktoren: 0.89–1.00 ($\mu = 5.9$ cm $^{-1}$). Kleinste-Quadrat-Verfeinerung mit $(\Sigma w|F_{\text{obs}} - |F_{\text{cal}}|)^2/w = 1/\sigma^2(F)$. Strukturlösung durch direkte Methoden (SOLVE, SHELXTL). H-Atome durch Differenz-Fourier-Methoden lokalisiert und isotrop verfeinert; $R = 0.046$, $R_{\text{w}} = 0.041$. Restelektronendichte < 0.55 e/Å 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 Zeitschriftentitats angefordert werden.
 - [5] N. B. Pahor, M. Calligaris, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1978, 42.
 - [6] H. Yamazaki, N. Hagiwara, *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 22; R. B. King, J. Haiduc, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4044.

Phosphasilirene, dreigliedrige Ringe mit PC-Doppelbindung**

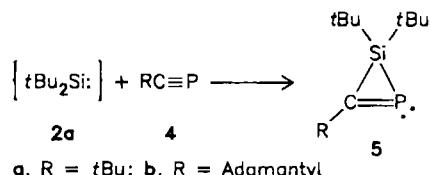
Von *Annemarie Schäfer, Manfred Weidenbruch*, Wolfgang Saak und Siegfried Pohl*

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

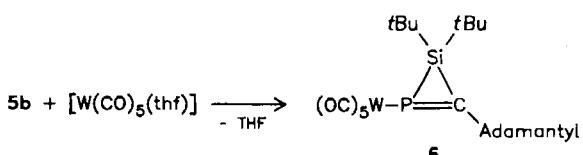


So reagiert das durch Belichtung von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan **1a**^[4] erhaltene Di-*tert*-butylsilandiyli **2a** mit Nitrilen ($XY = RC\equiv N$) durch [2+1]-Addition an die Dreifachbindung zu Azasiliren, die sich vermutlich wegen der zu hohen Ringspannung unter spontaner σ -Dimerisation zu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

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



Von den formal ähnlichen „side-on“ gebundenen Komplexen von **4a** und Platin(0)^[10] unterscheiden sich die Dreiringe **5** beträchtlich. Der unterschiedliche Bindungszustand spiegelt sich etwa in den ³¹P-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.*, in Druck.

ischen Bereich der Phospha-alkene, während die „Phosphaplatinacyclopentene“ mit $\delta \approx -55$ ^[11] für Phospha-alkine charakteristische Werte aufweisen^[6].

Einwirkung von **5b** auf $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ führt unter Verdrängung von Tetrahydrofuran (THF) zum kristallinen Komplex **6**^[12]. Die Röntgen-Strukturanalyse^[13] von **6** (Abb. 1) sichert die Dreiringstruktur. Der PC-Abstand zeigt den für Phospha-alkene typischen Wert^[6] 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 Siliren (Silacyclopropen), für die ähnliche Strukturparameter ermittelt wurden^[14]. Bildung und Struktur von **5** können somit als weiteres Beispiel für die Analogie im Reaktionsverhalten von Phospha-alkinen und Acetylenen gewertet werden^[10].

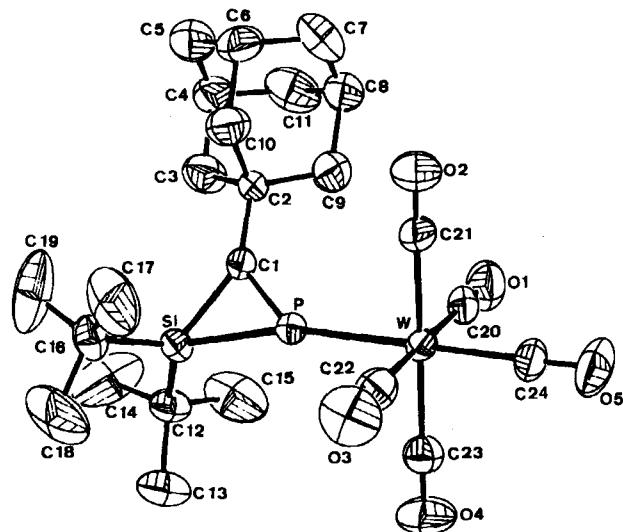


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungs-längen [pm] und -winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen): P-C1 168.6(6), P-Si 219.6(2), C1-Si 184.2(6), P-W 247.5(2), W-C24 199.2(7), W-C₁₅ 203.6(4), C1-C2 150.0(9), Si-C12 189.5(8), Si-C16 190.7(8); Si-P-C1 54.8(2), P-C1-Si 76.9(3), C1-Si-P 48.4(2), Si-P-W 165.1(1), C1-P-W 139.9(2). Diederwinkel [$^\circ$]: 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, zersetzbles 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 (Polygosil 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) $[\text{W}(\text{CO})_5]$ 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 röhrt das Gemisch 30 min bei Raumtemperatur. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abdestilliert, Petrolether 40–60°C wird hinzugegeben, und $[\text{W}(\text{CO})_5]$ wird abfiltriert. Aus der rotbraunen Lösung bilden sich bei –18°C gelbe Kristalle von **6**, die noch zweimal aus Pentan umkristallisiert werden. Ausbeute 0.91 g (55% bezogen auf **2a**), Zersetzung > 140°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:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.01$ (s, 18 H), 1.33 (d, 9 H, $^4\text{J}(\text{PH}) < 1$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 274.0$. MS (Cl): m/z 243 ($M^+ + 1$, 100%). **5b:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.03$ (s, 18 H), 1.6–2.1 (m, 15 H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{THF}$): $\delta = 129.3$ (d, PC $^1\text{J}(\text{PC}) = 58$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 272.6$. MS (70 eV): m/z 320 (M^+ , 47), 263 ($M^+ - 4$, 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:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.95$ (d, 18 H, $^4\text{J}(\text{PH}) < 1$ Hz), 1.55–2.1 (m, 15 H). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 193.0$ ($^1\text{J}^{(31)\text{P}}(^{18}\text{W}) = 186$ 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 $\bar{P}1$ (Nr. 2). $a = 839.1(1)$, $b = 1059.7(2)$, $c = 1623.9(3)$ pm, $\alpha = 99.71(1)$, $\beta = 93.39(2)$, $\gamma = 104.36(2)^\circ$, $V = 1372.4 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 2$, $\rho_{\text{rel.}} = 1.56$ g cm⁻³, 4365 unabhängige Reflexe, beobachtet ($F > 2\sigma(F)$) 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 Zeitschriftenzitats 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 Solvenceinfluß auf die Stabilität mero-substituierter Alkyradikale**

Von Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt*

In Analogie zur Stabilisierung von Carbenium-Ionen durch elektronenliefernde Substituenten (Donoren) und von Carbanionen durch elektronenanziehende Substituenten (Aczeptoren) wurde eine besonders starke Stabilisierung von Radikalen durch Substituentenpaare entgegengesetzter Polarität („capto-dativ“- oder „mero“-substituiert) postuliert^[11]. Die experimentelle Prüfung dieses Konzeptes^[2] 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**^[3]. Auch theoretische Studien^[4] 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^[5]. Die Wechselwirkung von zwei geminalen Substituenten mit dem σ -Elektronengerüst ist ähnlich stark wie die mit dem ungepaarten Elektron (π -System) des Radikals.

Eine Diskussion des Einflusses von Substituenten auf Radikale kann demnach nicht mehr auf reine π -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.