

verfahren). Die in diesem Beitrag beschriebene Selektivitätsumkehrung durch Verwendung von Phosphankomplexen dürfte wegen der sehr einfachen Synthese der Reagentien präparativ attraktiver sein.

Eingegangen am 7. März 1988 [Z 2650]

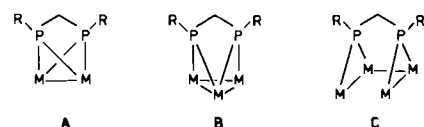
- [1] T. Kauffmann, R. Fobker, M. Wensing, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 7.
- [2] T. Kauffmann, T. Abel, M. Schreer, D. Wingbermühle, *Tetrahedron* 43 (1987) 2021, zit. Lit. 7b.
- [3] T. Abel, T. Kauffmann, unveröffentlicht.
- [4] Die abnehmende Nucleophilie von 1 in der angegebenen Reihenfolge beruht auf der zunehmenden Blockierung von Koordinationsstellen, ohne daß es zur Heterolyse der Ti-CH₃-Bindung kommt.
- [5] C. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7736.
- [6] G. W. A. Fowles, D. A. Rice, J. D. Wilkins, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1920.
- [7] Wie bei der Umsetzung von Me₂NbCl₃ mit Benzaldehyd (J. D. Wilkins, *J. Organomet. Chem.* 80 (1974) 357) wird auch bei der Reaktion von 6 mit Benzaldehyd nicht nur methyliert, sondern auch die OH-Gruppe durch Cl ersetzt. Für diesen Chlorierungsprozeß wurde ein Radikalmechanismus nachgewiesen: M. Schreer, T. Kauffmann, unveröffentlicht.
- [8] M. T. Reetz, B. Wenderoth, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5259; M. T. Reetz, B. Wenderoth, R. Peter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 406; M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* 106 (1982) 1.

[Cu₈(iPrPCH₂PiPr)₂Cl₄(py)₅], ein neuartiger Cu^I-Cluster mit fünffach koordiniertem Phosphor in μ₃-PRR'-Brücken (R = iPr, R' = CH₂PiPr)**

Von Franjo Gol, Peter C. Knüppel, Othmar Stelzer* und William S. Sheldrick

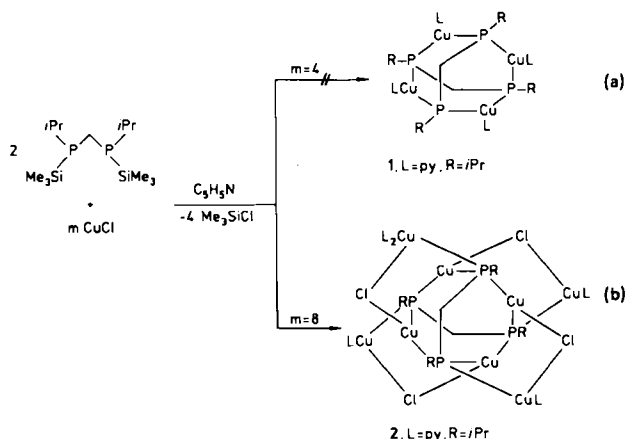
Professor Ulrich Wannagat zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Methylenbisphosphane HRPCH₂PRH^[1] lassen sich durch oxidative Additionen^[2] in difunktionelle Phosphidobridgen R₂PCH₂PR überführen, die bis zu vier Übergangsmetallatome binden können (A-C).

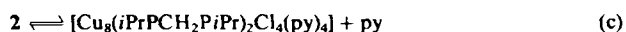


Versuche, vierkernige Komplexe des einwertigen Kupfers mit dianionischen PCP-Liganden durch Spaltung der P-Si-Bindungen in (Me₃Si)₂iPrPCH₂PiPr(SiMe₃)^[3] mit Kupferchlorid in Gegenwart von Pyridin entsprechend Reaktion (a) darzustellen, lieferten ein Produktgemisch. Wird dagegen CuCl im Überschuß (CuCl:Phosphanligand = 4:1) eingesetzt, so erhält man glatt den Cluster [Cu₈(iPrPCH₂PiPr)₂Cl₄(py)₅] 2 [Reaktion (b)].

Der diamagnetische Cu₈-Komplex 2 ist in CH₂Cl₂-Lösung ein Nichtelektrolyt und zeigt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (CH₂Cl₂, 25°C) ein Singulett bei δ = -61.1, das durch den Quadrupoleffekt von ⁶³Cu/⁶⁵Cu verbreitert ist (Halbwertsbreite ca. 50 Hz). Molekulargewichtsbestimmungen (osmometrisch in CH₂Cl₂) liefern niedrigere (ca. 850) als die für 2 zu erwartenden Werte (1369.95). Diese Befunde deuten darauf hin, daß einer der fünf Pyridinlin-



ganden (siehe unten Diskussion der Struktur im Kristall) leicht abgespalten wird [Gleichgewichtsreaktion (c)].



Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse^[4] ist 2 aus einer zentralen [Cu₄(iPrPCH₂PiPr)₂]-Einheit aufgebaut, an die vier CuCl(py)_x-Einheiten (x = 1, 2) über Cu-Cl-Cu- und Cu-P-Cu-Brücken angegliedert sind (Abb. 1).

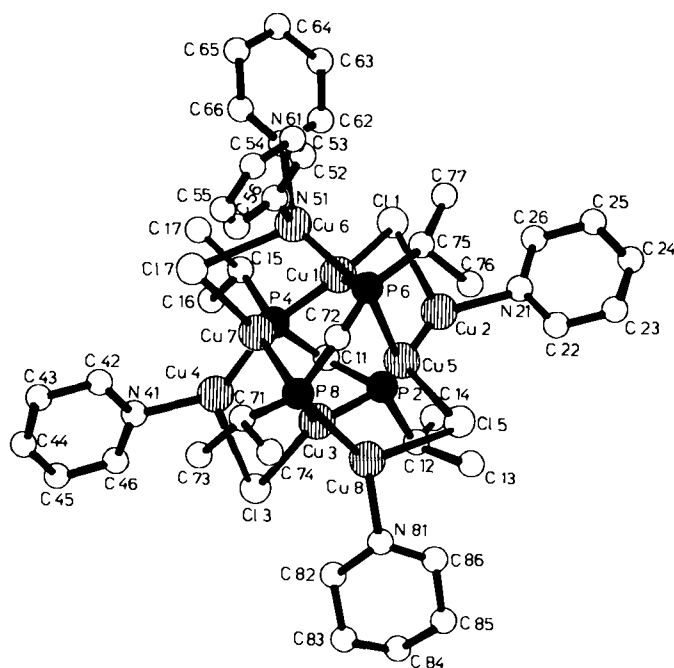


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall [4].

Die Cu-Atome Cu1, Cu3, Cu5 und Cu7 und P-Atome P2, P4, P6 und P8 bilden einen achtgliedrigen Ring mit verzerrter Wannenkonformation. P2 und P4 sowie P6 und P8 sind über CH₂-Brücken spannungsfrei verknüpft (P2-C11-P4 105.1(4)°, P6-C72-P8 105.3(4)°, P2-C11 188.7(8), P4-C11 187.7(8), P6-C72 187.5(8), P8-C72 188.2(8) pm). Außer an Cu6 ist die Ligandenanordnung an den Kupferatomen verzerrt trigonal-planar (Summe der Bindungswinkel = 358.3 bis 359.8°). Von den beiden Pyridinliganden an Cu6 ist einer (N51) lockerer gebunden, wie der Vergleich der Bindungslängen Cu6-N51 (214.8(8) pm) und Cu6-N61 (205.2(8) pm) zeigt. Dieser Ligand dürfte in Lösungen von 2 bevorzugt abgespalten werden [vgl. Gleichgewicht (c)].

* Prof. Dr. O. Stelzer, Dipl.-Chem. F. Gol, Dipl.-Chem. P. C. Knüppel, FB 9 (Anorganische Chemie) der Universität - Gesamthochschule Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

Prof. Dr. W. S. Sheldrick, Fachbereich Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

** Lineare Oligophosphaalkane, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 21. Mitteilung: [5].

Als neuartiges Strukturelement weist **2** $[\text{Cu}_3\text{PRR}']$ -Einheiten ($\text{R} = i\text{Pr}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) mit verzerrt trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung an den P-Atomen auf. Zwei C-Atome sowie ein Cu-Atom bilden hierbei zusammen mit dem P-Atom eine Koordinationsebene. Die beiden „axialen“ P–Cu-Bindungen sind gegeneinander in Richtung auf die „äquatoriale“ P–Cu-Bindung geneigt (Abb. 2). Die in 2 vorliegende μ_3 -Koordination sekundärer Phosphidoliganden PRR' wurde bislang nur im Falle des von uns kürzlich beschriebenen Komplexes **3** gefunden.

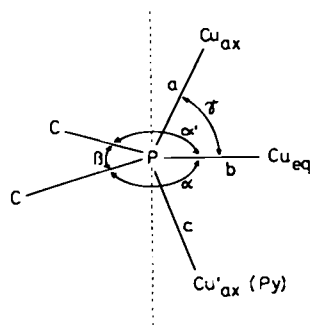
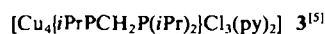
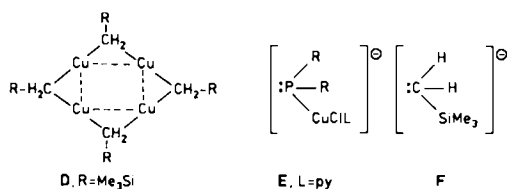


Abb. 2. μ_3 -PRR-Gruppierung: Mittelwerte $\bar{a}=233.1$ pm, $\bar{b}=232.9$ pm, $\bar{c}=226.0$ pm; $\bar{\alpha}=128.3^\circ$, $\bar{\alpha}'=128.5^\circ$, $\bar{\beta}=103.1^\circ$, $\bar{\gamma}=67.0^\circ$.

Für die Bindung der drei Cu^{I} -Ionen in den $[\text{Cu}_3\text{PRR}]$ -Einheiten stehen nur zwei Elektronenpaare zur Verfügung. Verwendet man jeweils eines zur Koordination der exocyclischen $\text{CuCl}(\text{py})_x$ -Gruppen ($x = 1, 2$), so verbleibt noch ein Elektronenpaar zur Verknüpfung der vier Cu^{I} -Ionen im zentralen achtgliedrigen Ring. Analoge Bindungsverhältnisse liegen im Elektronenmangelsystem der Organokupfer(I)-Verbindungen des Typs **D**^[6] vor, bei denen statt der $[\text{PRR}'\text{CuCl}]^{\ominus}$ -Einheiten **E** die isoelektronischen Liganden $[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]^{\ominus}$ **F** als Brücken fungieren.



In Übereinstimmung mit dieser formalen Beschreibung der Cu–P-Bindung im $[\text{Cu}_4(\text{PCH}_2\text{P})_2]$ -Kern von **2** als Elektronenmangelbindung sind die endocyclischen Cu–P-Abstände (\bar{a} , \bar{b} , Abb. 2) bis zu 10 pm länger als die exocyclischen ($\text{Cu}(\text{n})\text{--P}(\text{n})$; $\text{n}=2, 4, 6, 8$; \bar{c} , Abb. 2).

Die beiden orthogonalen PCP-Brücken in **2** binden die acht Cu^I-Ionen in engem Abstand und schaffen damit die Voraussetzung für eine attraktive Wechselwirkung der 3d¹⁰-Systeme^[6]. Die Abstände der PRR'-verbrückten Cu-Atome (265.0(2)–247.1(1) pm) sind dementsprechend kurz und ähneln denen in Kupfer (255.6 pm)^[7]. In [Cu₂(PPh₂)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂] **4** mit μ₂-PPh₂-Brücken dagegen ist der Abstand der Cu-Atome mit 333.0(1) pm erheblich größer^[8].

Mit 2 und 3 wird die geringe Zahl der bislang strukturell charakterisierten Phosphidokomplexe der Münzmetalle um Beispiele mit neuartiger Bindungssituation an den PRR'-Brücken erweitert. 2 ist die erste Clusterverbindung der Übergangsmetalle, die aus M_3 PRR'-Einheiten aufgebaut ist.

Arbeitsvorschrift

In die auf 0°C gekühlte Lösung von 3.96 g (40 mmol) CuCl und 6.32 g (80 mmol) Pyridin in 10 mL Acetonitril werden innerhalb von 10 min 3.08 g (10 mmol) (Me₂Si)₂PrPCH₂₂Pr (SiMe₃) getropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Dabei fallen gelbe Kristalle von **2** aus, die abgesaugt und mit 2 mL kaltem (0°C) Acetonitril gewaschen werden. Ausbeute 3.71 g (54%). Aus der Reaktionslösung läßt sich weiteres **2** isolieren.

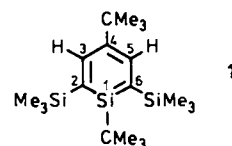
Eingegangen am 5. Januar,
veränderte Fassung am 9. März 1988 [Z 2564]

- [1] S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3400.
- [2] D. J. Brauer, G. Hasselkuß, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 961.
- [3] F. Gol, G. Hasselkuß, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B43* (1988) 31.
- [4] Monoklin, $P2_1/c$, $a = 14.055(3)$, $b = 17.252(4)$, $c = 21.673(4)$ Å, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 93.42(2)^\circ$, $V = 5245.7(34)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.73$ g cm⁻³; MoK α -Strahlung, Scanbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 6725 gemessene Reflexe, 4315 beobachtet ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$), $R = 0.054$, $R_w = 0.047$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53201, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Wichtige Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Cu1-Cu5 265.0(2), Cu1-Cu6 256.6(2), Cu1-Cu7 251.7(2), Cu4-Cu7 253.7(2), Cu2-Cu5 247.1(2), Cu3-Cu5 256.2(2), Cu3-Cu7 259.9(2), Cu3-Cu8 251.6(2), P2-Cu2 225.5(3), P2-Cu3 234.2(3), P2-Cu5 231.7(3), P4-Cu1 234.7(3), P4-Cu4 222.8(3), P4-Cu7 234.5(3), P6-Cu1 229.4(3), P6-Cu5 231.8(3), P6-Cu6 228.9(3), P8-Cu3 236.2(3), P8-Cu7 231.7(3), P8-Cu8 226.0(3); Cu2-P2-Cu5 65.41(7), Cu5-P2-Cu3 66.72(7), Cu2-P2-Cu3 128.1(1), Cu5-P2-C11 129.1(3), Cu5-P2-C12 126.7(3), C11-P2-C12 104.2(4).
- [5] D. J. Brauer, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [6] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187.
- [7] L. E. Sutton in: *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956-1959*, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 18, The Chemical Society, London 1965, S. 59.
- [8] T. Graser, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 516; G. van Koten, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) 441.

**1,4-Di-*tert*-butyl-2,6-bis(trimethylsilyl)silabenzol,
das erste in Lösung bis – 100 °C stabile Silabenzol**

Von G. Märkl* und W. Schlosser

Im Gegensatz zu den von A. G. Brook et al.^[1] und N. Wiberg et al.^[2] in den letzten Jahren dargestellten, kinetisch stabilisierten Siläthenen, die unter Schutzgas selbst bei Raumtemperatur beständig sind, sind vergleichbar stabile Silabenzolderivate bis heute nicht bekannt. In einer Argon-Matrix bei 10 K konnten Silabenzol und 1-Methylsilabenzol^[3-5] spektroskopisch charakterisiert werden. 1-Methylsilabenzol^[6] und 1,4-Di-*tert*-butyl-silabenzol^[7] wurden durch Abfangreaktionen mit Hexafluorbutin^[6] bzw. 1,3-Dienen^[7] und durch Dimerenbildung^[7] nachgewiesen. Wir berichten hier über 1,4-Di-*tert*-butyl-2,6-bis-(trimethylsilyl)silabenzol **1**, das bis ca. -100°C stabil ist.



Vor kurzem beschrieben wir die photochemische und thermische N_2 -Eliminierung aus 6-Diazo-1-methoxy-1,2-bis(trimethylsilyl)-4-*tert*-butyl-1-sila-2,4-cyclohexadien **2**^[8a]. Wir postulierten, daß das primär entstehende Carben unter 1,2-Silylverschiebung in das Silabenzol **3** und unter

[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. W. Schlosser
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg