

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

Eingegangen am 7. März 1988 [Z 2650]

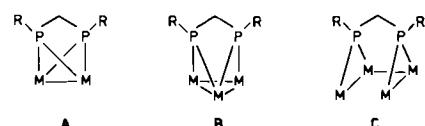
- [1] T. Kauffmann, R. Fobker, M. Wensing, *Angew. Chem. 100* (1988) 1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) Nr. 7.
 - [2] T. Kauffmann, T. Abel, M. Schreer, D. Wingbermühle, *Tetrahedron 43* (1987) 2021, zit. Lit. 7b.
 - [3] T. Abel, T. Kauffmann, unveröffentlicht.
 - [4] Die abnehmende Nucleophilie von 1 in der angegebenen Reihenfolge beruht auf der zunehmenden Blockierung von Koordinationsstellen, ohne daß es zur Heterolyse der $\text{Ti}-\text{CH}_3$ -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 Me_2NbCl_3 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)₂Cl₂(py)₅], ein neuartiger Cu¹-Cluster mit fünffach koordiniertem Phosphor in μ₅-PR'-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 $\text{HRPCH}_2\text{PRH}^{[1]}$ lassen sich durch oxidative Additionen^[2] in difunktionelle Phosphidobrückenden RPCH_2PR überführen, die bis zu vier Übergangsmetallatome binden können (A - C).



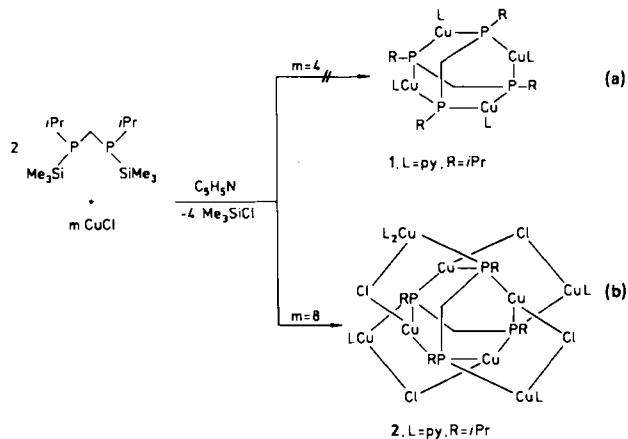
Versuche, vierkernige Komplexe des einwertigen Kupfers mit dianionischen PCP-Liganden durch Spaltung der P–Si-Bindungen in $(Me_3Si)_2PrPC_2H_5_2Pr(SiMe_3)_2$ ^[3] mit Kupferchlorid in Gegenwart von Pyridin entsprechend Reaktion (a) darzustellen, lieferten ein Produktgemisch. Wird dagegen CuCl im Überschuß (CuCl : Phosphanligand = 4 : 1) eingesetzt, so erhält man glatt den Cluster $[Cu_8(iPrPC_2H_5_2Pr)_2Cl_4(py)_5]$ 2 [Reaktion (b)].

Der diamagnetische Cu_8 -Komplex **2** ist in CH_2Cl_2 -Lösung ein Nichtelektrolyt und zeigt im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 25°C) ein Singulett bei $\delta = -61.1$, das durch den Quadrupoleffekt von $^{63}Cu/^{65}Cu$ verbreitert ist (Halbwertsbreite ca. 50 Hz). Molekulargewichtsbestimmungen (osmometrisch in CH_2Cl_2) liefern niedrigere (ca. 850) als die für **2** zu erwartenden Werte (1369.95). Diese Befunde deuten darauf hin, daß einer der fünf Pyridinli-

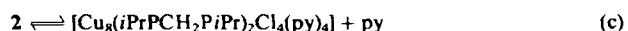
[*] Prof. Dr. O. Stelzer, Dipl.-Chem. F. Gol,
 Dipl.-Chem. P. C. Knüppel
 FB 9 (Anorganische Chemie) der Universität - Gesamthochschule
 Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

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

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



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



Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse^[4] ist **2** aus einer zentralen $[\text{Cu}_4(i\text{PrCH}_2)_2\text{P(iPr)}_2]$ -Einheit aufgebaut, an die vier $\text{CuCl}(\text{py})_x$ -Einheiten ($x = 1, 2$) über $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}$ - und $\text{Cu}-\text{P}-\text{Cu}$ -Brücken angegliedert sind (Abb. 1).

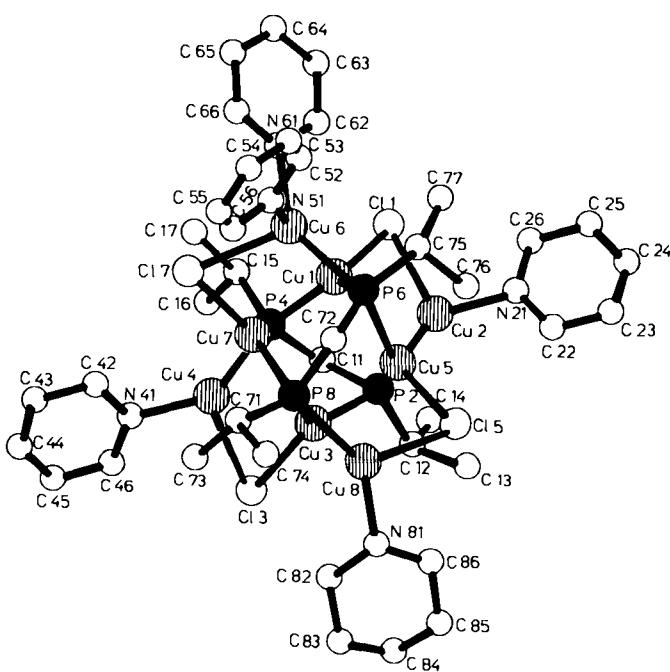


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall [4].

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)].

Als neuartiges Strukturelement weist **2** $[\text{Cu}_3\text{PRR}']$ -Einheiten ($\text{R} = i\text{Pr}$, $\text{R}' = \text{CH}_2$) 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.

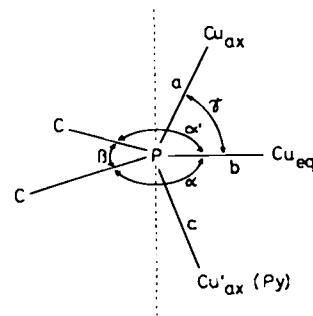
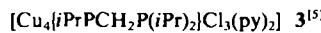
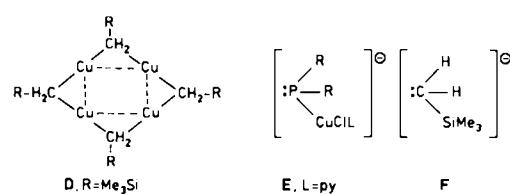


Abb. 2. μ_3 -PRR'-Gruppierung: Mittelwerte $\bar{a} = 233.1$ pm, $\bar{b} = 232.9$ pm, $\bar{c} = 226.0$ pm; $\bar{\alpha} = 128.3^\circ$, $\bar{\alpha}' = 128.5^\circ$, $\bar{\beta} = 103.1^\circ$, $\bar{\gamma} = 67.0^\circ$.

Für die Bindung der drei Cu¹-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 Cu¹-Ionen im zentralen achtgliedrigen Ring. Analoge Bindungsverhältnisse liegen im Elektronenmangelsystem der Organo-kupfer(I)-Verbindungen des Typs **D**^[6] vor, bei denen statt der $[\text{PRR}'\text{CuClL}]^\ominus$ -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 ($\text{Cu}(n)$ –P(n); $n = 2, 4, 6, 8$; \bar{c} , Abb. 2).

Die beiden orthogonalen PCP-Brücken in **2** binden die acht Cu¹-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 $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ **4** mit μ_2 -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 M₃PRR'-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) $(\text{Me}_3\text{Si})\text{iPrPCH}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$ 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.

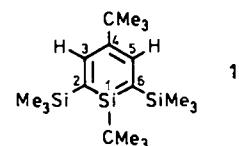
Eingegangen am 5. Januar,
veränderte Fassung am 9. März 1988 [Z 2564]

- [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. B* **40** (1985) 961.
- [3] F. Gol, G. Hasselkuß, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B* **43** (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; Mo_{Kα}-Strahlung, Scanbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 6725 gemessene Reflexe, 4315 beobachtet ($F_0 \geq 2\sigma(F_0)$), $R = 0.054$, $R_w = 0.047$. 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 223.8(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–Cu4 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 Silaethenen, die unter Schutzgas selbst bei Raumtemperatur beständig sind, sind vergleichbar stabile Silabenzolzonderivate bis heute nicht bekannt. In einer Argon-Matrix bei 10 K konnten Silabenzol und 1-Methyl-silabenzol^[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 N₂-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