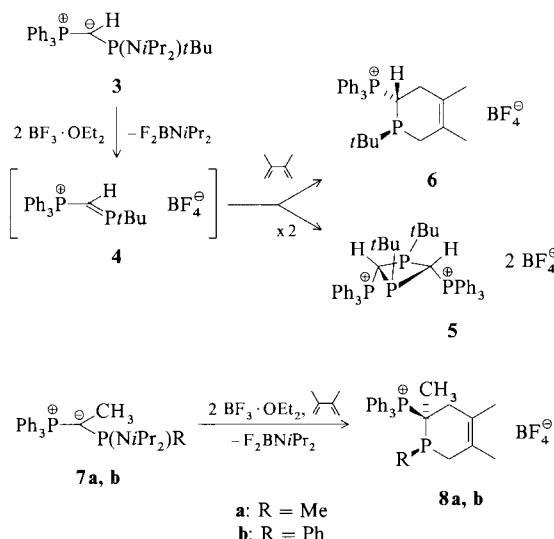


isch sowie röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde<sup>[10]</sup>. 1,3-Diphosphethane sind als Dimerisierungsprodukte von Phosphaalkenen gut bekannt<sup>[11]</sup>. Daß intermediär **4** entsteht, wird durch die Abspaltung von  $F_2BNiPr_2$  bestätigt, dem nahezu quantitativ gebildeten Produkt einer [2 + 4]-Cycloaddition an die P=C-Bindung<sup>[12]</sup>. Ähnlich führt die Reaktion von **7a,b** mit  $BF_3 \cdot OEt_2$  in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien im Überschuß zu den Heterocyclen **8a** und **8b**. Allerdings verläuft die Umsetzung von **7b** nicht einheitlich: Durch Abspaltung von  $F_2BPh$  statt  $F_2BNiPr_2$  bildet sich **2b** als Nebenprodukt. **6**, **8a** und **8b**<sup>[13]</sup> entstehen als Racemate, ohne daß Diastereomere gefunden wurden, was für eine konzertierte [2 + 4]-Cycloaddition spricht. **2a** und **2b** reagieren unter den beschriebenen Bedingungen nicht mit 2,3-Dimethylbutadien. Produkte einer [1 + 4]-Cycloaddition können nicht nachgewiesen werden<sup>[14]</sup>.



Schema 2.

Die aus einer Strukturuntersuchung gewonnenen Bindungsparameter und die Daten aus den UV/VIS-Spektren von **2a** und **2b** sowie die Reaktivität der Verbindungen **4**, **7a** und **7b** ähneln denen der bisher bekannten Phosphaalkene. Die hier beschriebenen Synthesen sind attraktive neue Varianten zur Darstellung von Phosphaalkenen, da die als Edukte benötigten Phosphinomethyltriphenylphosphorane leicht zugänglich sind und vielfältig variiert werden können.

Eingegangen am 24. Januar 1989 [Z 3139]

- [1] H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 98 (1986) 467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 454.
- [2] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, H. Hildenbrandt, M. Westerhausen, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 349.
- [3] Theoretische Analyse der Bindungsverhältnisse in Phosphor-Yliden und Phosphaalkenen: M. M. Franc, R. C. Pellow, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3723.
- [4] K. Issleib, R. Lindner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 40; H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.* 9 (1970) 259.
- [5] J. G. Verkade, L. D. Quin (Hrsg.): *Methods in Stereochemical Analysis*, Vol. 8, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
- [6] **2a:**  $Pbn_2$ ;  $a = 9.225$  (5),  $b = 15.097$  (9),  $c = 19.419$  (12) Å,  $V = 2704$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , 1035 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  (Vierkreisdiffraktometer, Mo $K_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan).  $R = 0.089$ ,  $R_w = 0.048$  (P anisotrop, F, N, C, B isotrop, das fehlgeordnete Anion mit zwei starren  $BF_4^-$ -Tetraedern, Methygruppen und Phenylringe als starre Gruppen mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor für die H-Atome verfeinert). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53721, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [7] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 771.

- [8] A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7015.
- [9] D. Gudat, *Dissertation*, Universität Bielefeld 1987; D. Gudat, E. Niecke, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 796.
- [10] L. Zsolnai, G. Huttner, unveröffentlicht.
- [11] G. Becker, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 35; R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2466, zit. Lit.
- [12] R. Appel, F. Knoch, R. Zimmermann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 814; R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, *ibid.* 118 (1985) 4068.
- [13] *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: 5 mmol des jeweiligen Phosphinomethyltriphenylphosphorans (**1a,b**, **3**, **7a,b**) werden in 30 mL wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1,2,6 mL (10 mmol) frisch destilliertem  $BF_3 \cdot OEt_2$  sowie 2,1 g (25 mmol) 2,3-Dimethylbutadien versetzt. Anschließend erwärmt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur, entfernt alle flüchtigen Bestandteile bei 0,01 Torr, wäscht den Rückstand mit Ether und kristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether um. – **2a:**  $F_p = 146^\circ\text{C}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (36.19 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $27^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 19.5$  (d,  $\text{PPh}_3$ ); 303.5 (d, PN,  $^2J = 124.6$  Hz).  $^1\text{H}$ -NMR (89.99 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $27^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.25$  (d, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 6.6$  Hz); 3.75–4.46 (m, 2H, CH); 6.41 (dd, 1H, CH,  $^2J(\text{P}^{III}\text{H}) = 10.7$ ,  $^2J(\text{P}^{IV}\text{H}) = 1.7$  Hz); 7.49–7.60 (m, 15H, Aren-CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (22.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 20.96$  (s,  $\text{CH}_3$ ); 25.87 (s,  $\text{CH}_3$ ); 51.25 (s, CH); 52.76 (s, CH); 88.40 (dd, CH,  $^1J(\text{P}^{III}\text{C}) = 92.5$ ,  $^1J(\text{P}^{IV}\text{C}) = 34.3$  Hz); 121.58 (d, *ipso*-C,  $^1J(\text{P}^{IV}\text{C}) = 89.4$  Hz); 129.72 (d, m-C,  $^3J(\text{P}^{IV}\text{C}) = 12.5$  Hz); 133.2 (d, o-C,  $^2J(\text{P}^{IV}\text{C}) = 10.1$  Hz) 134.2 (s, p-C). – **2b:**  $F_p = 143^\circ\text{C}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (36.19 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $27^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 28.5$  (d,  $\text{PPPh}_3$ ), 302.5 (d, PN,  $^2J = 168.6$  Hz).  $^1\text{H}$ -NMR (89.99 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $27^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.11$  (d, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 6.9$  Hz); 2.15 (dd, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{P}^{IV}\text{H}) = 17$ ,  $^3J(\text{P}^{III}\text{H}) = 7.2$  Hz); 4.03 (sept., 2H, CH,  $^3J = 6.9$  Hz); 7.46–7.55 (m, 15H, Aren-CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (22.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $27^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 19.02$  (d,  $\text{CH}_3$ ,  $^2J(\text{P}^{III}\text{C}) = 8.8$ ,  $^2J(\text{P}^{IV}\text{C}) = 3.0$  Hz); 24.16 (d,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{P}^{III}\text{C}) = 7.4$  Hz); 51.37 (d, CH,  $^2J(\text{P}^{III}\text{C}) = 6.1$  Hz); 104.29 (dd,  $\text{CCH}_3$ ,  $^1J(\text{P}^{III}\text{C}) = 76.2$ ,  $^1J(\text{P}^{IV}\text{C}) = 68.9$  Hz) 119.79 (dd, *ipso*-C,  $^1J(\text{P}^{IV}\text{C}) = 89.4$ ,  $^3J(\text{P}^{IV}\text{C}) = 7.3$  Hz); 129.45 (d, m-C,  $^3J(\text{P}^{IV}\text{C}) = 13.2$  Hz); 133.64 (d, o-C,  $^2J(\text{P}^{IV}\text{C}) = 13.2$  Hz); 133.83 (s, p-C). – **5:**  $F_p = 249^\circ\text{C}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (36.19 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $27^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 21.42$  (m, AA'XX'-System).  $^1\text{H}$ -NMR (89.99 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $27^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.43$ –0.57 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ); 3.5 (m, 2H, CH); 7.34–7.75 (m, 30H, Aren-CH). – **6:**  $F_p = 166$ –167°C.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (36.19 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $27^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -25.2$  (d,  $\text{PBr}_2$ ); 24.76 (d,  $\text{PPPh}_3$ ,  $^2J = 80.6$  Hz). – **8a:**  $F_p = 193^\circ\text{C}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (36.19 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $27^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -24.8$  (d,  $\text{PCH}_3$ ); 36.3 (d,  $\text{PPPh}_3$ ,  $J = 95.1$  Hz). – **8b:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (36.19 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $0^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -20.97$  (d,  $\text{PPPh}_3$ ); 31.2 (d,  $\text{PPPh}_3$ ,  $^2J = 85.3$  Hz).
- [14] E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1050; V. D. Romanenko, A. B. Drapailo, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 1402; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 57 (1987) 1253.

## Überraschende Reaktionen von Decamethylsilicocen mit $\pi$ -Systemen des Typs $X=C=Y$

Von Peter Jutzi\* und Andreas Möhrke

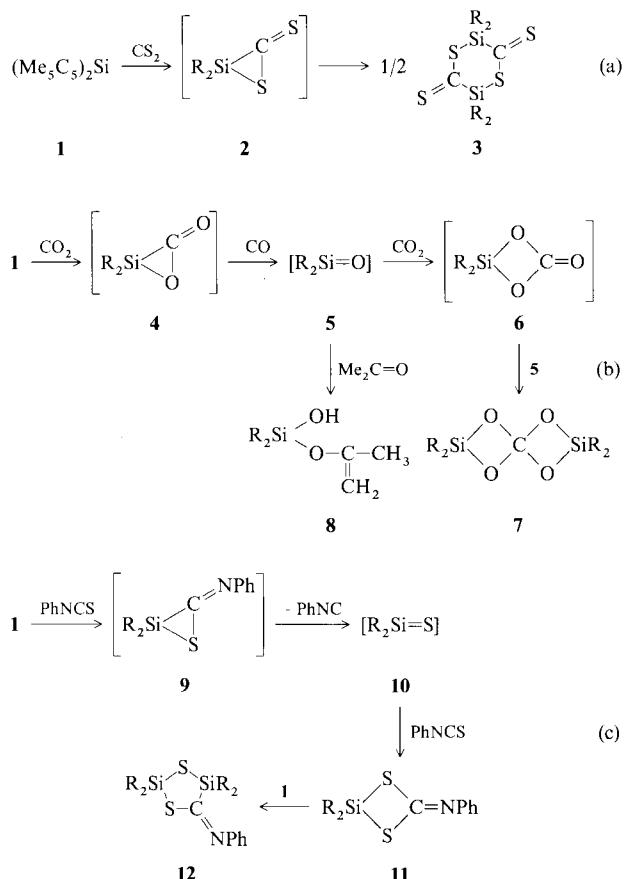
Kürzlich berichteten wir über die Synthese von Decamethylsilicocen **1**<sup>[1]</sup>. Dieser metallocenartige  $\pi$ -Komplex ist die bisher einzige unter Normalbedingungen stabile Verbindung mit zweiwertigem Silicium. Bei unseren Untersuchungen zur Chemie von **1** haben wir unter anderem<sup>[2]</sup> Reaktionen mit einfachen organischen Verbindungen des Typs  $X=C=Y$  durchgeführt. Im folgenden beschreiben wir die zum Teil sehr überraschenden Ergebnisse der Umsetzungen von **1** mit Schwefelkohlenstoff, Kohlendioxid und Phenylisothiocyanat.

Schon bei Raumtemperatur reagiert **1** in benzolischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff, wobei nahezu quantitativ der cyclische Thioester **3** gebildet wird. Es liegt nahe, daß zunächst unter [2 + 1]-Cycloaddition das instabile Thiasiliran **2** entsteht, welches umgehend zu **3** dimerisiert [Gl. (a)].

Ganz anders verläuft die Umsetzung von **1** mit Kohlendioxid: Leitet man  $\text{CO}_2$  bei Raumtemperatur in eine Lösung von **1** in Toluol, so erhält man überraschenderweise nahezu quantitativ die Spiroverbindung **7**. Hierfür diskutieren wir

[\*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. A. Möhrke  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

folgenden Reaktionsablauf [Gl. (b)]: Das primär analog zu **2** gebildete [2 + 1]-Cycloadditionsprodukt **4** reagiert unter Abspaltung von Kohlenmonoxid zum Silanon **5**, welches sich mit Kohlendioxid in einer [2 + 2]-Cycloaddition zum cyclischen Kohlensäuresilandiester **6** umsetzt, der seinerseits mit weiterem Silanon **5** zum Endprodukt **7** reagiert. Das bei dieser Sequenz entstandene Kohlenmonoxid wurde als Carbonyl-Komplex nachgewiesen<sup>[3]</sup>. Führt man die Reaktion nach Gleichung (b) in Gegenwart von Aceton durch, so entsteht in einer En-Reaktion<sup>[4]</sup> mit dem als Intermediat postulierten Silanon **5** quantitativ der Hydroxysilylenolether **8**.



Schema 1. R = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>.

Wiederum anders reagiert **1** mit Phenylisothiocyanat: In Toluol bei etwa 60 °C bildet sich in hoher Ausbeute das Dithiasiletan **11**. Nach dem in Gleichung (c) skizzierten Reaktionsablauf entsteht auch hier zunächst durch [2 + 1]-Cycloaddition das zu **2** und **4** analoge Siliran **9**, das mit Phenylisothiocyanat zu **11** weiterreagiert. Der Heterocyclus **11** erweist sich im Gegensatz zu **6** als unter den Reaktionsbedingungen stabil. Das Nebenprodukt Phenylisocyanid lässt sich NMR-spektroskopisch nachweisen<sup>[5]</sup>. Das als Intermediat postulierte Silathion **10** konnte auf anderem Wege bisher nicht abgefangen werden.

Werden **1** und **11** bei etwa 100 °C in Toluol umgesetzt, entsteht durch Einschub von **1** in eine der beiden Schwefel-Kohlenstoff-Bindungen von **11** das Dithiadisilolan **12**. Läßt man **1** mit Phenylisothiocyanat von vornherein bei erhöhter Temperatur reagieren, so entsteht unabhängig vom Molverhältnis der Reaktanten direkt **12**.

Zusammensetzung und Konstitution von **3**, **7**, **8**, **11** und **12** sind durch NMR- und Massenspektren sowie elementaranalytisch belegt. Anders als in **1** sind in diesen Verbindungen die Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden jeweils monohapto an die Siliciumatome gebunden. Der leichte Haptizitätswechsel ist vermutlich die Ursache dafür, daß das im

Grundzustand durch die π-Bindungen äußerst elektronenreiche **1** letztlich wie ein elektronenärmeres Dialkylsilandiyl reagieren kann<sup>[6]</sup>. Die den Verbindungen **3**, **7**, **11** und **12** zugrundeliegenden Heterocyclen waren unseres Wissens noch nicht bekannt. Pentamethylcyclopentadienyl als Ligand verleiht diesen Systemen eine zusätzliche Funktionalität.

Wie die Reaktionen (a)–(c) zeigen, bietet sich die Umsetzung von Decamethylsilicocen **1** mit Substraten des Typs X=C=Y zur Darstellung neuartiger Silacyclen an. Darüber hinaus verdient die Möglichkeit, p<sub>π</sub>-p<sub>π</sub>-Doppelbindungsysteme R<sub>2</sub>Si=X aus reaktiven Dreiring-Vorstufen des Typs R<sub>2</sub>Si—X—C=Y zu erzeugen, Beachtung.

### Experimentelles

**3:** Man versetzt eine Lösung von 0.60 g (2.0 mmol) **1** in 10 mL Benzol mit 1.26 mL (20.0 mmol) Schwefelkohlenstoff und hält 20 h bei Raumtemperatur. Bei der anschließenden Zugabe von n-Pentan entsteht ein feiner, farbloser Niederschlag, der nach Abfiltrieren und Kristallisation aus Toluol in Form farbloser Kuben anfällt. Ausbeute 85%; Fp = 237 °C; <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.6; MS (70 eV): m/z 748 (M<sup>+</sup>, 12%).

**7:** Durch eine Lösung von 1.46 g (4.9 mmol) **1** in 25 mL Toluol wird bei Raumtemperatur 3 h CO<sub>2</sub> geleitet; anschließend wird noch 16 h in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit n-Pentan gewaschen und aus Toluol kristallisiert. Ausbeute 83%; Fp = 175 °C (Zers.); <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.3; MS (70 eV): m/z 672 (M<sup>+</sup>, 29%).

**8:** Durch eine Lösung von 1.59 g (5.36 mmol) **1** in 70 mL Aceton wird bei Raumtemperatur 1 h CO<sub>2</sub> geleitet; anschließend wird noch 18 h in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Sublimation (0.01 bar, 90 °C) gereinigt. Ausbeute 92%; Fp = 42 °C; <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -24.0; MS (70 eV): m/z 372 (M<sup>+</sup>, 21%).

**11/12:** Man versetzt eine Lösung von 1.50 g (5.03 mmol) **1** in Toluol mit 1.5 mL (12.5 mmol) Phenylisothiocyanat und hält 5 h bei 60 °C (**11**) bzw. 20 h bei 100 °C (**12**). Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile verbleibt ein orangefarbener Rückstand, der aus n-Pentan (**11**) bzw. Toluol (**12**) umkristallisiert wird. **11:** blaßgelbe Rauten, Ausbeute 55%; Fp = 118 °C (Zers.); <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.0; MS (70 eV): m/z 465 (M<sup>+</sup>, 4%). **12:** hellgelbes Pulver, Ausbeute 67%; Fp = 264 °C; <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.4, -0.4; MS (70 eV): m/z 763 (M<sup>+</sup>, 6%).

Eingegangen am 10. Februar 1989 [Z 3167]

- [1] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 164.
- [2] P. Jutzi, U. Holtmann, H. Bögge, A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 305.
- [3] Umsetzung mit [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(Me<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> zum Carbonyl-Komplex;  $\tilde{\nu}$ (CO) = 1980, 1730 cm<sup>-1</sup>.
- [4] Eine vergleichbare En-Reaktion mit Aceton ist in der Si=C-Chemie beschrieben worden: N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, *Z. Naturforsch.* B42d (1987) 1062.
- [5] <sup>13</sup>C-NMR von PhNC: δ = 165.5 (in H. D. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1984: δ = 165.7).
- [6] Trotz umfangreicher Untersuchungen mit reaktiven Silandiolen sind Umsetzungen mit Substraten des Typs X=C=Y bisher nicht beschrieben; siehe hierzu P. P. Gaspar, *React. Intermed.* (Wiley) 3 (1985) 335.

### Diisocyan oder Cyanisocyan?\*\*

Von Lorenz S. Cederbaum\*, Francesco Tarantelli, Hans-Georg Weikert, Markus Scheller und Horst Köppel

Während das stabile Molekül Dicyan NCCN seit langem bekannt ist, bereitet die Synthese seiner Isomere Diisocyan

[\*] Prof. Dr. L. S. Cederbaum, Dr. F. Tarantelli<sup>[+]</sup>, H.-G. Weikert, M. Scheller, Dr. H. Köppel  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 253, D-6900 Heidelberg

[+] Alexander-von Humboldt-Stipendiat; ständige Adresse:  
Dipartimento di Chimica, Università di Perugia  
I-06100 Perugia (Italien)

[\*\*] Wir danken C. A. deLange, Amsterdam, für die Vorabmitteilung des PE-Spektrums und für viele interessante Diskussionen.