

4: Reaktionsdurchführung wie für **1**, jedoch mit 791 mg (10.0 mmol) Pyridin. Aus dem hellroten Filtrat scheiden sich bei -78°C feine gelbe Kristalle ab. Ausbeute 1.66 g (86%). 200 MHz- $^{1}\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 8.79$ (2H, NCH), 7.80 (1H, CH), 7.41 (2H, CH, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 2.51 (8H, C_2H_2); 75.5 MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 152.7$ (2C, NCH), 136.2 (1C, CH), 125.5 (2C, CH, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 55.4 (4C, C_2H_2).

5: Reaktionsdurchführung wie für **1**, jedoch mit 560 mg (5.0 mmol) 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan in 20 mL Ether. Bei -50°C feine gelbe Kristalle, Ausbeute 360 mg (21%). 400 MHz- $^{1}\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 3.17$ (12H, NCH₂), 2.41 (16H, C_2H_4); 75.5 MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -105°C): $\delta = 55.8$ (8C, C_2H_4), 52.6 (6C, NCH₂).

6: Eine Lösung von 2.21 g (10.0 mmol) **1** in 60 mL Ether nimmt bei 0°C unter Röhren 330 mL (13.5 mmol) CO auf. Der ausfallende dunkelbraune Niederschlag wird abfiltriert, und das Filtrat wird im Ölumpenvakuum bei -30°C zu einem gelben Rohprodukt (756 mg, 37%) eingeengt. Umkristallisation aus Pentan liefert gelbe Würfel. Ausbeute 395 mg (20%); korrekte Elementaranalyse. IR (THF-Lösung): $\nu [\text{cm}^{-1}] = 2030 (\text{A}_1)$, 1970 (E, C≡O).

Eingegangen am 13. Januar 1989 [Z 3119]

- [1] W. Kaschube, K. R. Pörschke, K. Seevogel, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 367 (1989) 233.
- [2] W. Kaschube, K. R. Pörschke, K. Angermund, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1921.
- [3] a) H. Behrens, H. Zizlspurger, *J. Prakt. Chem.*, 4. Reihe, 14 (1961) 249; b) W. Hieber, J. Ellermann, E. Zahn, *Z. Naturforsch. B* 18 (1963) 589.
- [4] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533; *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 581, 643.
- [5] a) K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* 118 (1985) 275; b) K. R. Pörschke, G. Wilke, R. Mynott, *ibid.* 118 (1985) 298; c) K. R. Pörschke, *ibid.* 120 (1987) 425.
- [6] a) K. R. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.* 118 (1985) 313; b) W. Kleimann, K. R. Pörschke, G. Wilke, *ibid.* 118 (1985) 323.
- [7] W. Kaschube, *Dissertation*, Universität Bochum 1987.
- [8] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565.
- [9] W. Schröder, K. R. Pörschke, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) 385.
- [10] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: Raumgruppe *Pnma*, $a = 13.310(1)$, $b = 11.565(1)$, $c = 7.303(1)$ Å, $V = 1124.1$ Å³, $Z = 4$, $T = -100^{\circ}\text{C}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 16.92 \text{ cm}^{-1}$, CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer, 5031 gemessene Reflexe, 1700 unabhängige Reflexe, davon 1310 beobachtet ($I \geq 2 \sigma(I)$), 67 verfeinerte Parameter, $R = 0.042$, $R_w = 0.049$. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53485, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [11] a) C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* 34 (1972) 387; b) K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 88 (1976) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 621; c) C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, *Z. Kristallogr.* 149 (1979) 109; d) K. R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K. H. Claus, C. Krüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 991; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1527; e) K. R. Pörschke, G. Wilke, C. Krüger, *ibid.* 95 (1983) 564 bzw. 22 (1983) 547 bzw. 1983, 726.
- [12] a) [(tmEDA) $\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{O})$]: K. Jonas, C. Krüger, unveröffentlicht; K. Blum, *Dissertation*, Universität Bochum 1978; b) [(tmEDA) $\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$]: W. Kaschube, K. R. Pörschke, K. Angermund, C. Krüger, unveröffentlicht, sowie [7].
- [13] W. Schröder, K. R. Pörschke, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 919.
- [14] R. Fourme, *J. Phys. (Orsay, Fr.)* 40 (1979) 557.
- [15] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2953.

Synthese, Struktur und Reaktivität eines 1,3-Diphospho-2-silaallyl-Anions**

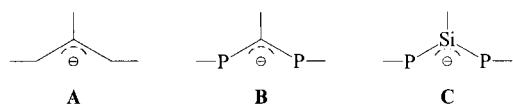
Von Edgar Niecke*, Elke Klein und Martin Nieger

Der formale Ersatz der beiden terminalen Positionen im Allyl-Anion **A**^[1] durch Phosphorzentren der Koordinationszahl 2 führt zum 1,3-Diphosphoallyl-System **B**^[2], das als

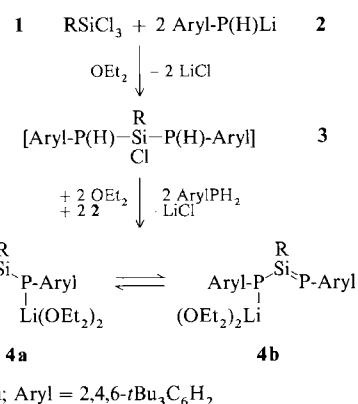
[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. E. Klein, M. Nieger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Komplexligand in zunehmendem Maße an Bedeutung gewinnt^[3]. Wir berichten hier über die Synthese des zu **B** homologen 1,3-Diphospho-2-silaallyl-Anions **C**, bei dem es sich um das erste Beispiel eines stabilen delokalisierten 3p(π)-Bindungssystems handelt.



Der Zugang zu **C** gelang überraschend einfach in einer Eintopfreaktion durch Umsetzung von *tert*-Butyltrichlorsilan **1** mit vier Äquivalenten des Lithiophosphans **2** in Diethylether^[4]. Das Lithiumsalz des Allyl-Anions erhält man als Diether-Addukt **4** in Form tiefroter, extrem hydrolyseempfindlicher, thermisch stabiler Kristalle ($\text{Fp} = 150$ – 152°C). Diese sind unter Inertgas bei Raumtemperatur einige Wochen beständig. Die Konstitution von **4** ist durch Elementaranalyse, NMR-Spektren^[5] sowie Röntgenstrukturanalyse^[6] gesichert.



Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **4** (25°C , C_6D_6) treten im Hochfeldbereich ($\delta = -45.1$) vier äquidistante Linien auf, die eine Wechselwirkung mit dem Lithiumkern anzeigen ($J_{\text{PLi}} = 46.5 \text{ Hz}$)^[5]. Dieser Befund kann mit einem raschen Austauschprozeß $\mathbf{4a} \rightleftharpoons \mathbf{4b}$ gedeutet werden.

Die Röntgenstrukturanalyse^[6] (Abb. 1) erhärtet die Interpretation der spektroskopischen Befunde. Danach liegt **4** im festen Zustand als η^2 -Lithio-1,3-diphospho-2-silaallyl-Sy-

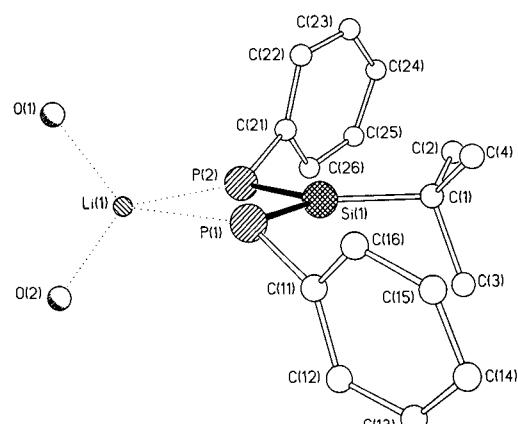
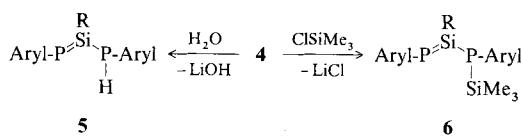


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall (ohne peripherie Gruppen). Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Si(1)-P(1) 211.4(3), Si(1)-P(2) 211.3(3), Si(1)-C(1) 191.5(7), Li1-P(1) 263.9(14), Li1-P(2) 267.0(13), Li1-O(1) 193.9(13), Li1-O(2) 193.8(12); P(1)-Si(1)-P(2) 104.9(1), Si(1)-P(1)-Li1 88.8(3), P(1)-Li1-P(2) 78.3(3), Si(1)-P(1)-Li1 88.0(3), O(1)-Li1-O(2) 110.1(6). – Die Atome P(1)-Si(1)-P(2)-Li1 liegen in einer Ebene ($\sigma = 0.2 \text{ pm}$).

stem vor („eingefrorener Übergangszustand“ von **4a** \rightleftharpoons **4b**), wobei die Anordnung des Lithiums in der P1-Si1-P2-Ebene **4** als einen σ -Komplex ausweist. Die Li-P-Bindungen (264–267 pm) sind infolge der Koordination des Lithiums an zwei Phosphorzentren erwartungsgemäß länger als in den bislang untersuchten Lithiophosphanen^[7]. Die Bindungssituation im Anion-Fragment mit der beobachteten planaren Anordnung des Gerüstes C11-P1-Si1[-C1]-P2-C21 sowie den sehr kurzen P-Si-Abständen von 211 pm (Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung: 224 pm^[8]) ist in Einklang mit einer Beschreibung von **4** als 4-Elektronen-3-Zentren-3p(π)-Bindungssystem, wobei der relativ kleine P1-Si1-P2-Winkel von 105° auf den chelatisierenden Effekt des Lithiumatoms zurückgeführt werden kann. Die Arylliganden sind beide orthogonal zum p(π)-System angeordnet, wofür in erster Linie sterische Effekte („Raumerfüllung“ der tert-Butylgruppen) maßgeblich sind. Die Koordinationslücke am Lithium wird durch zwei Solvensmoleküle (Et_2O) geschlossen, die dem „Kation“ eine verzerrt tetraedrische Anordnung verleihen.



In Gegenwart von Spuren an Feuchtigkeit wird **4** augenblicklich in das Phosphinlderivat **5** überführt. Durch Reaktion von **4** mit Chlortrimethylsilan ist die Silylphosphinoverbindung **6** zugänglich. Wie aus den ^{31}P -NMR-Spektren hervorgeht (**5**: $\delta = 142, -125$ ($J_{\text{PP}} = 6$ Hz); **6**: $\delta = 83.3, -110.1$ ($J_{\text{PP}} = 63$ Hz)), enthalten **5** und **6** eine P-Si-Doppelbindung. Verbindungen dieses Typs sind durch die Arbeiten von *Bickelhaupt et al.* wohl bekannt^[9].

Arbeitsvorschrift

4: 1.8 g (15 mmol) 2,4,6-tBu₃C₆H₂PH₂ [10] werden in 20 mL wasserfreiem Ether bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium (15% in *n*-Hexan) versetzt. Anschließend wird 1 h gerührt. Die auf diesem Wege erhaltene Lösung des Lithiophosphans **2** wird bei –65°C langsam zu 0.72 g (3.75 mmol) **1** in 15 mL wasserfreiem Ether getropft. Man erhält so eine goldgelbe Lösung, die sich beim Erwärmen auf 25°C intensiv rot färbt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben den Signalen von **4** ausschließlich die des primären Phosphans [9] ($\delta = -132$ (t, $J_{\text{PH}} = 207$ Hz)). Nach dem Eindampfen der Lösung nimmt man den Rückstand in wasserfreiem *n*-Hexan auf, filtriert vom LiCl ab und engt das Filtrat im Vakuum erneut ein. Aus einem Ether/Hexan-Gemisch (1:3) kristallisiert **4** in Form tiefroter Nadeln; Ausbeute 2.25 g (77%).

Eingegangen am 13. Januar 1989 [Z 3118]

CAS-Registry-Nummern:

1, 18171-74-9; **4**, 120496-38-0; **5**, 120477-62-5; **6**, 120477-63-6; 2,4,6-tBu₃C₆H₂PH₂, 83115-12-2.

- [1] D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965.
- [2] a) H. H. Karsch, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 419; b) W. Schuhn, *Dissertation*, Universität Bonn 1988; R. Appel, W. Schuhn, unveröffentlicht.
- [3] a) R. Appel, W. Schuhn, F. Knob, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 420; b) *J. Organomet. Chem.* 319 (1987) 345; c) R. Appel, W. Schuhn, *ibid.* 329 (1987) 179; d) R. Appel, W. Schuhn, M. Nieger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 416.
- [4] Die Zwischenstufe eines Bisphosphinosilans **3** ist für R = Cl strukturell gesichert; E. Niecke, E. Klein, M. Nieger, H. Ranaivonjatovo, unveröffentlicht.

[5] ^7Li -NMR (C₆D₆, 25°C): $\delta = 2.66$ (t, $J_{\text{LiP}} = 49$ Hz).

[6] Kristallstrukturanalyse von **4** (C₄₈H₈₀O₂P₂SiLi): Rote Kristalle aus Ether/Hexan; Kristalldimensionen 0.5 × 0.5 × 0.8 mm³, $M_r = 793.2$; Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 18.107(8)$, $b = 16.193(13)$, $c = 19.492(14)$ Å, $\beta = 112.22(5)$ °,

$V = 5.291$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 0.99$ g cm^{–3}, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.13$ mm^{–1}; 6922 symmetrieunabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$), davon 3483 mit $|F| > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (485 Parameter) verwendet. Nicht-Wasserstoffatome anisotrop (fehlgeordnete tert-Butylgruppe am Si isotrop; Besetzungsfaktor (C2, C3, C4 = 0.67 (1)), H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert; $R = 0.083$ ($R_w = 0.080$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0012 F^2$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53667, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

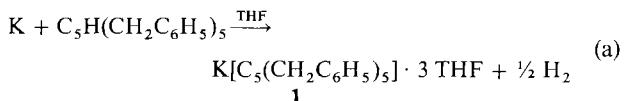
- [7] Die Summe der Kovalenzradien von Li und P beträgt 244 pm.
- [8] Es liegen bislang keine Strukturdaten für P-Si-p(π)-Bindungssysteme vor. Theoretische Berechnungen ergeben für die Stammverbindung HP = SiH₂ einen Wert von 204 pm: K. J. Dykema, T. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4535.
- [9] F. Bickelhaupt, C. N. Smit, *Organometallics* 6 (1987) 1156.
- [10] M. Yoshifuji, L. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2495.

Pentabenzylcyclopentadienylkalium · 3 THF, eine Organokaliumverbindung mit „Klavierstuhl“-Geometrie

Von *Jörg Lorberth**, *Sung-Hee Shin*, *Sigrid Wocadlo* und *Werner Massa*

Die Anionen von Pentamethylcyclopentadien^[11] und Pentabenzylcyclopentadien sind günstige Liganden zur Stabilisierung von Komplexen sowohl der Übergangs- als auch der Hauptgruppenmetalle in niedrigen Oxidationsstufen: Jüngste Beispiele mit Pentamethylcyclopentadienid finden sich für Sb^I^[2] sowie mit Pentabenzylcyclopentadienid für Ge^{II}-, Sn^{II}-, Pb^{II}^[3] und Tl^I-Verbindungen^[4, 5].

Wir erhielten nun das Kaliumsalz **1** des „sperrigen“ Pentabenzylcyclopentadiens C₅H(CH₂C₆H₅)₅ in glatter Reaktion nach Gleichung (a).



Anders als von Organolithium- und -natriumverbindungen sind von entsprechenden Kaliumverbindungen nur wenige Kristallstrukturanalysen bekannt^[6]; die Molekül- und Kristallstrukturen z. B. von KCD₃^[7] und K[C₅H₄(SiMe₃)]^[8] sind erst in jüngster Zeit beschrieben worden. Wir haben von **1** Einkristalle erhalten und diese einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen^[9]: Das Kalium-Ion ist η^5 an einen planaren Cyclopentadienylring gebunden, die „Ring Slippage“ beträgt nur 17.4 pm; die drei Sauerstoffatome der THF-Moleküle vervollständigen das Koordinationspolyeder um das Zentralatom zur Koordinationszahl 8 (Abb. 1).

Drei der Benzylsubstituenten und die drei THF-Moleküle stehen ekliptisch zueinander, so daß man die Geometrie um das Kalium-Ion auch als trigonales Prisma, bei dem zwei Flächen mit Benzylsubstituenten überdeckt sind, beschreiben könnte; in KCH₃ sind die CH₃⁺-Ionen trigonal-prismatisch von K⁺-Ionen umgeben, diese hingegen pseudo-oktaedrisch von CH₃⁺-Ionen^[10]. Ein THF-Molekül ist aus sterischen Gründen abgewinkelt, was den großen Platzbedarf von Benzylgruppen anschaulich dokumentiert. Im dimeren [Tl^I{C₅(CH₂C₆H₅)₅}]₂ sind jeweils drei Benzylsubstituenten eines Cp-Rings auf das Schweratom hin orientiert^[11] und schirmen die beiden Thallium-Ionen weitgehend ab. Die erste Röntgenstrukturanalyse eines Übergangsme-

[*] Prof. Dr. J. Lorberth, MSc. S.-H. Shin, S. Wocadlo, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg