

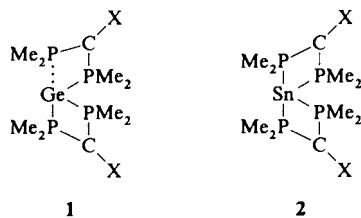
Si[(Me₂P)₂C(SiMe₃)]₂, eine stabile σ -Molekülverbindung des zweiwertigen Siliciums**

Von *Hans H. Karsch**, *Ursula Keller*, *Siegfried Gamper*
und *Gerhard Müller*

Zweiwertige Silicium-Molekülverbindungen lassen infolge ihres hohen Synthesepotentials neue Wege in der Siliciumchemie erwarten. Dementgegen scheint die bisher einzige unter Normalbedingungen stabile Verbindung dieser Art^[1], nämlich $(C_5Me_5)_2Si$ mit π -gebundenen Liganden (Silicocen)^[2], nicht unter Erhaltung der monomeren Si^{II} -Struktur derivatisierbar zu sein^[3]. Stabile Silicium(II)-Verbindungen mit σ -gebundenen Liganden sind bisher unbekannt.

Die Klasse der zu den Carbenen isoelektronischen Silanide SiR_2 ist als kurzlebige Spezies zwar intensiv untersucht worden^[4], jedoch gelang es selbst unter Verwendung sehr sperriger Substituenten bisher nicht, stabile Monomere zu isolieren. So dimerisiert z. B. Dimesitylsilandiyl schon bei tiefen Temperaturen zum Disilen^[5].

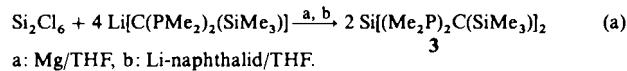
Donorliganden erhöhen die Stabilität nur wenig: Die Ad-
dukte zerfallen bereits bei Temperaturen $< -70^\circ\text{C}$ ^[6]. Nur
wenn das verbleibende freie Elektronenpaar am Silicium-
atom durch Komplexbildung mit Metallzentren deaktiviert
wird, sind solche „Si^{III}-Verbindungen („donorstabilisierte
Silandiykoplexe“) stabil^[7], doch ist hier die Oxida-
tionsstufe kaum mehr als eine reine Zählgröße.



a: $X = \text{PMe}_2$; **b:** $X = \text{SiMe}_3$

Um stabile Silicium(II)-Molekülverbindungen zu erhalten, scheint der Weg der *intramolekularen* Donorstabilisierung unter Ausnutzung des Chelateffekts am aussichtsreichsten. Gemäß den Ergebnissen bei entsprechenden Germanium(II)- und Zinn(II)-Verbindungen (vgl. 1, 2) sollten sich hierfür Di-phosphinomethanide als Liganden besonders eignen^[8, 9].

Die Abschirmung der negativen Ladung des Carbanions von elektronenreichen, niederwertigen Koordinationszentren durch die koordinierten Phosphandonoren sichert einen hohen ionischen Bindungsanteil und damit auch das Erreichen hoher Koordinationszahlen und trägt so zur Stabilisierung bei. Gleichzeitig führt diese Carbanionnatur auch zu hoher chemischer Reaktivität, die zum Ligandaustausch unter Erhalt der Oxidationsstufe genutzt werden kann. Dazu kommt, daß Phosphinomethanide im Gegensatz zu vielen anderen monoanionischen Chelatliganden reduktionsstabil sind. Somit sollte sich auch Silicium(II) durch Phosphinomethanidliganden stabilisieren lassen. Tatsächlich wird Si_2Cl_6 in Gegenwart von $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ glatt zu 3 reduziert [Gl. (a)].



Die hellgelben, lustempfindlichen Kristalle von 3 sind wie 1a, b und 2a, b in Kohlenwasserstoffen gut löslich. Eine Röntgenstrukturanalyse^[10] zeigt, daß 3 im Kristall wie 1a und 2a eine (verzerrte) pseudo-trigonal-bipyramidale (Ψ -tbp) Grundstruktur hat mit einem von vier Phosphoratomen umgebenen Siliciumatom als Spirozentrum^[12] (Abb. 1). Ge-

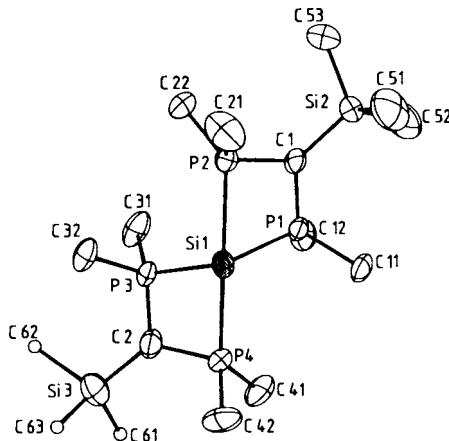


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall (ORTEP, Auslenkungsellipsoide 50%; ohne H-Atome; für die fehlgeordneten Methyl-C-Atome an Si3 ist nur eine Alternative gezeichnet). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Si1-P1 2.271(4), Si1-P2 2.514(4), Si1-P3 2.269(4), Si1-P4 2.609(4), C1-P1 1.72(1), C1-P2 1.76(1), C1-Si2 1.82(1) C2-P3 1.73(1), C2-P4 1.67(1), C2-Si3 1.89(1); P1-Si1-P2 68.4(1), P3-Si1-P4 67.3(1), P1-Si1-P3 111.6(1), P2-Si1-P4 154.2(1), P2-Si1-P3 98.0(1), P1-Si1-P4 96.3(1), C1-P1-C2 101.8(5), P3-C2-P4 106.1(6); Winkelsumme an C1: 359.8, an C2: 359.9.

meinsames Merkmal der drei Verbindungen ist auch der deutliche Unterschied axialer zu äquatorialen Element-Phosphor-Bindungslängen. Letztere entsprechen bei 3 dem Erwartungswert für Si-P-Einfachbindungen (allerdings existieren keine Vergleichsdaten für Si^{II}). Eine Verkürzung, wie sie ein Ylid-Formalismus erwarten ließe, tritt offensichtlich nicht auf. Dagegen sprechen die relativ kurzen P-C1/2-Bindungen für einen solchen Ylid-Bindungsanteil^[13].

Eine äquatoriale Position innerhalb der tbp-Grundstruktur bleibt unbesetzt und kann formal dem freien Elektronenpaar des Siliciums zugeordnet werden. Damit ist Si_3N_4 die erste stabile Silicium(II)-Verbindung mit σ -gebundenen Liganden und die erste mit formalem Elektronendezett.

Bemerkenswerterweise ähnelt die Siliciumverbindung 3 strukturell mehr der Zinnverbindung **2a** als dem Germaniumderivat **1a**^[14]. **2a** und **3** sind tetrakoordiniert; die beiden axialen M-P-Bindungslängen im jeweiligen Molekül differieren nur wenig (**2a**: 0.04 Å; **3**: 0.1 Å). Dagegen sind diese Bindungslängen bei **1a** sehr unterschiedlich (0.38 Å) und markieren so einen Übergang von Vier- zu Dreifachkoordination, wie sie auch beim Kohlenstoff typisch ist (siehe unten). Da die Werte für **3** wegen mangelnder Kristallqualität mit einem relativ großen Fehler behaftet sind, bleibt ein weitergehender Strukturvergleich einer Neumessung vorbehaltens.

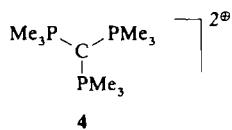
In Lösung verhält sich **3** ähnlich wie **2b**: Während sich bei der Germaniumverbindung **1b** die Pseudorotation, d. h. die Äquilibrierung axialer und äquatorialer PMe_2 -Gruppen, bei tiefer Temperatur einfrieren lässt, gelingt dies weder bei **2b** noch bei **3**; im Bereich von 50 bis -100°C wird für **3** nur ein Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum gefunden^[15]. Prinzipiell

[*] Prof. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. U. Keller, S. Gamper
Priv.-Doz. Dr. G. Müller

ANORGANISCHE CHEMIE
ANORGANISCHE CHEMISCHE INSTITUT DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT MÜNCHEN
LICHENBERGSTRASSE 4, D-8046 GARCHING

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Herren Professoren *H. Schmidbaur* für Institutsmittel, *F. R. Kreifl* für die Aufnahme des Massenspektrums sowie *B. Wrackmeyer* für die Aufnahme der aufwändigeren NMR-Spektren.

lassen sich Struktureinheiten $R_3P \rightarrow E$: wie in **1–3** auch als Phosphorylide auffassen und damit in eine Reihe mit Phosphandonor-stabilisierten Carbenen R_3P-CX_2 stellen. Dabei bietet sich ein struktureller Vergleich z. B. mit **4**^[16] an, dessen planares Carbanion von drei Phosphoniumzentren stabilisiert wird (alternativ könnte **4** als Triphosphanaddukt an $:C^{2+}$ gesehen werden).



Durch die Tendenz zur Koordinationserweiterung sowie das geringere Hybridisierungsbestreben sind die höheren Homologen aber deutlich von den Phosphor-Yliden abgegrenzt.

Arbeitsvorschrift

3: Es wird unter Stickstoff gearbeitet. Zu einer Lösung aus 0.57 g (4.48 mmol) Naphthalin und 0.03 g (4.48 mmol) Lithium in 40 mL THF werden bei -78°C zuerst 1.6 g (7.47 mmol) $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ [13], dann 0.32 mL (1.86 mmol) Si_2Cl_6 gegeben. Man läßt auf 0°C aufwärmen, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand mit 60 mL Pentan auf. Nach Filtration wird das Pentan im Vakuum entfernt und das Naphthalin absublimiert (40°C , 10^{-2} Torr, 8 h). Umkristallisation des Rückstands aus Pentan liefert hellgelbe Nadeln, 1.27 g (77%).
Fp = 95–98 °C; **MS(EI, 70 eV, 20 °C):** m/z = 442 (M^{2+} , 5.6%), 235 ($M^{2+}-\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)$, 23), 147 ($\text{CH}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)$, 7), 73 (SiMe_3 , 100); **NMR** (C_6D_6 , 20°C , TMS bzw. H_3PO_4 ext.): δ (^1H) = 1.33 (pseudo-quint; PCH_3), 0.28 (s; SiCH_3); δ (^{13}C) = 21.5 (s; PCH_3), 4.4 (s; SiCH_3); δ (^{31}P) = -5.2 (s).

Eingegangen am 20. Oktober 1989 [Z 3600]

- [1] Formal niedrigwertige Siliciumverbindungen mit Bipyridylliganden wurden zwar beschrieben, eine Festlegung der Oxidationsstufe des Siliciums ist bei diesen Liganden aber besonders problematisch, so daß hier auf eine eingehendere Würdigung verzichtet wird. Letzte einschlägige Publikation: M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **345** (1988) C12.
[2] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 164.
[3] P. Jutzi, U. Holtmann, H. Bögge, A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 305.
[4] a) W. P. Neumann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **30** (1982) 190; b) P. P. Gaspar, D. Holten, S. Konieniczny, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 329; c) R. West, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1201; d) P. P. Gaspar, *React. Intermed. (Wiley)* **3** (1985) 335.
[5] a) R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science (Washington DC)* **214** (1981) 1343; b) das bisher stabilste freie Silylen mit einer Halbwertszeit von 1 h bei 238 K wurde kürzlich in Lösung nachgewiesen: D. B. Puranik, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5951.
[6] a) C. A. Arrington, J. T. Petty, S. E. Payne, W. C. K. Haskins, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6240; b) M.-A. Pearsall, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7229; c) G. H. Noren, R. West, *Organometallics* **8** (1989) 487; d) W. Ando, S. Sekiguchi, K. Hagiwara, A. Sakakibara, H. Yoshida, *ibid.* **7** (1988) 558; e) G. Levin, P. K. Das, C. L. Lee, *ibid.* **7** (1988) 1231; f) T. Akasaka, S. Nagase, A. Yabe, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6270.
[7] a) C. Zybill, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **37** (1989) 248; b) K. Ueno, H. Tobita, M. Schimoi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4092.
[8] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Organometallics* **5** (1986) 1664.
[9] H. H. Karsch, B. Deubelly, J. Riede, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **344** (1988) 153.
[10] Kristallstrukturdaten: $C_{10}H_{42}P_4Si_3$, $M_r = 442.666$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{I}$ (Nr. 2), $a = 6.511(1)$, $b = 9.335(1)$, $c = 24.114(3)$ Å, $\alpha = 87.29(1)$, $\beta = 86.74(1)$, $\gamma = 71.12(1)$ °, $V = 1383.9$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.062$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.9$ cm $^{-1}$, $T = -50^{\circ}\text{C}$, 4341 unabhängige Reflexe, davon 3505 beobachtet mit $F_0 \geq 4.0\sigma(F_0)$; Lp-, aber keine Absorptionskorrektur (hkl -Bereich: ± 7 , ± 10 , ± 27 , $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.573$ Å $^{-1}$, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, Syntex-P2-1-Diffraktometer). Lösung durch Direkte Methoden (SHELXS-86). $R(wR) = 0.112(0.130)$ (Einheitsgewichte) für 217 verfeinerte Parameter (anisotrop, C an Si3 isotrop in drei Alternativen, SHELX-76). $\Delta\varphi_{\text{fin.}} (\text{max/min}) = 1.30/-1.45$ e Å $^{-3}$ [11].

- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54286, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[12] Vierfache P-Koordination für Silicium ist nicht völlig neu: a) tetraedrisch in $\text{Si}[\text{P}_2\text{Bu}_3]$; M. Baudler, T. Poutzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **491** (1982) 27; b) oktaedrisch in $\text{Cl}_2\text{Si}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_2$; H. H. Karsch, B. Deubelly, U. Keller, G. Müller, unveröffentlicht; vgl. B. Deubelly, *Dissertation*, Technische Universität München 1988.
[13] a) H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **352** (1988) 47; b) H. H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, K. Zellner, J. Riede, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **43** (1988) 1416.
[14] Der mögliche Einfluß der exocyclischen Gruppe PMe_2 bei **1a** und **2a** gegenüber SiMe_3 bei **3** bleibt unberücksichtigt.
[15] Das Si-Atom ist dabei durch ^{29}Si -Satelliten repräsentiert: $^1J(^{29}\text{Si}^{31}\text{P}) = 89.8$ Hz.
[16] H. H. Karsch, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, *Angew. Chem.* **91** (1979) 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 484.

Carbonylierung doppelt lithierter *N*-Pivaloylanilin-Derivate; ein neuer Weg zu Dioxindolen durch intramolekulare Afsangreaktion aromatischer Acyllithium-Verbindungen**

Von Keith Smith* und Gareth J. Pritchard

Doppelt lithiierte *N*-Pivaloylanilin-Derivate reagieren bei 0°C unter Normaldruck mit Kohlenmonoxid und bilden nach Protonierung bei der Aufarbeitung in guten Ausbeuten 3-*tert*-Butyldioxindol-Derivate. Wir wollten untersuchen, ob intramolekulare Reaktionen derartiger Acyllithium-Zwischenprodukte bequemere und allgemeiner verwendbare Synthesemethoden ermöglichen als sie bisher für Acyllithium-Verbindungen bekannt waren. Unsere Ergebnisse bestätigen die Arbeitshypothese, und die im folgenden beschriebenen Reaktionen bieten einen neuen Zugang zu Indol-Derivaten.

Während die Umsetzung von Organolithium-Verbindungen mit Kohlendioxid eine gängige Methode zur Darstellung von Carbonsäuren ist, findet die Umsetzung mit Kohlenmonoxid in der organischen Synthese kaum Verwendung. Dies hängt vermutlich mit der Instabilität und hohen Reaktivität von Acyllithium-Verbindungen zusammen, die unter Zersetzung, Dimerisierung, Aufnahme von weiterem Kohlenmonoxid oder anderweitig abreagieren und folglich auch andere als die üblichen Afsangprodukte ergeben^[1]. Um dieses Problem zu umgehen, sind eine Reihe von Acyl-Carbanion-Äquivalenten entwickelt worden, mit denen nucleophile Acylierungen durchgeführt werden können^[2]. So nützlich derartige Reagentien auch sein mögen, sie erfordern doch zusätzliche Reaktionsschritte zur Freisetzung der Carbonylfunktion, bieten nicht die Vorteile reiner Acyllithium-Verbindungen und schließen die Verwendung von isotopensubstituiertem Kohlenmonoxid aus. Die direkte Carbonylierung von Organolithium-Reagentien verdient also weiterhin besondere Aufmerksamkeit.

Seydel et al. zeigten, daß Acyllithium-Verbindungen, die durch Carbonylierung von Alkyllithium-Reagentien entstanden sind, abgefangen werden können, unter der Voraus-

[*] Prof. Dr. K. Smith, G. J. Pritchard
Department of Chemistry
University College of Swansea
GB-Swansea, SA2 8 PP (UK)

[**] Diese Arbeit wurde vom University College of Swansea durch ein Stipendium an G. J. P. gefördert.