

schnittliche inter-ikosaedrische Abstand von 2,872 Å (Au13-zentriert). Daher sind die intra-ikosaedrischen Bindungen vermutlich stärker als die inter-ikosaedrischen, was wiederum für das obengenannte Konzept spricht, demzufolge das individuelle Ikosaeder den Grundbaustein repräsentiert.

Eingegangen am 2. Oktober 1991 [Z 4951]

- [1] *Physics and Technology of Submicron Structures* (Hrsg.: H. Heinrich, G. Bauer, F. Kuchar), Springer, Berlin, 1988.
- [2] a) H. I. Smith, H. G. Craighead, *Phys. Today* **1990**, 43(2), 24; b) J. N. Randall, M. A. Reed, G. A. Frazier, *J. Vac. Sci. Tech. B* **1989**, 7, 1398.
- [3] a) G. D. Stucky, N. Herron, Y. Wang, M. Eddy, D. Cox, K. Moller, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 530; b) G. D. Stucky, J. E. MacDougall, H. Eckert, N. Herron, Y. Wang, K. Moller, T. Bein, *ibid.* **1989**, 111, 8006.
- [4] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304; b) *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 871; c) *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- [5] a) F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, 101, 1129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, 28, 1103; b) P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131; R. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Crystal, K. P. Parry, M. Pietrasiewicz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1991**, 102, 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1042.
- [6] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153.
- [7] M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldberg, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6549.
- [8] B. K. Teo, H. Zhang, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1991**, 88, 5067, zit. Lit.
- [9] Übersichten: a) B. K. Teo, H. Zhang, *J. Cluster Sci.* **1990**, 1, 223; b) *ibid.* **1990**, 1, 155; c) *Polyhedron*, **1990**, 9, 1985; d) B. K. Teo, *ibid.* **1988**, 7, 2317.
- [10] a) B. K. Teo, K. Keating, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2224; b) B. K. Teo, H. Zhang, X. Shi, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2083; c) B. K. Teo, X. Shi, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4329; d) B. K. Teo, H. Zhang, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3115; e) B. K. Teo, M. Hong, H. Zhang, D. Huang, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 897; f) B. K. Teo, M. Hong, H. Zhang, D. Huang, X. Shi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 204; g) B. K. Teo, H. Zhang, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8552; h) B. K. Teo, H. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 144, 173; i) *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 414.
- [11] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York, 1983.
- [12] H. O. Peitgen, P. Richter, *The Beauty of Fractals*, Springer, Heidelberg, 1986.
- [13] A. J. Whoolery, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6683.
- [14] J.-F. You, B. S. Snyder, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6589.
- [15] a) R. D. Adams, Z. Dawoodi, D. F. Forest, B. E. Segmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 831; b) P. D. Williams, M. D. Curtis, D. N. Duffey, W. M. Butler, *Organometallics* **1983**, 2, 165; c) B. F. G. Johnson, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1982**, 308, 5.
- [16] a) C. M. T. Hayward, J. R. Shapley, M. R. Churchill, C. Bueno, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7347; b) S. Martinengo, A. Fumagalli, R. Bonfichi, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 825; c) V. G. Albano, P. L. Bellon, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 405; d) R. D. Pergola, F. Demartin, L. Garlaschelli, M. Manassero, S. Martinengo, M. Sansoni, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3487; e) A. Fumagalli, S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 453.
- [17] S. R. Drake, K. Henrick, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, J. Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 928.
- [18] a) E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, *J. Organomet. Chem.* **1986**, C35–C37, 301; b) E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Mendeleev Chem. Soc. (Russian)*, zit. in [4a]; c) E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, S. P. Gubin, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 247.
- [19] Übersichten über Metallcluster siehe z.B. a) K. Kharas, L. Dahl, *Adv. Chem. Phys.* **1988**, 70, 1; b) P. Chini, *Gazz. Chim. Ital.* **1979**, 109, 225; c) *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 37; d) P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, 14, 285; e) *Transition Metal Clusters* (Hrsg.: B. F. G. Johnson), Wiley-Interscience, Chichester, England, **1980**; f) B. F. G. Johnson, R. E. Benfield, *Top. Inorg. Organomet. Stereochem.* (Hrsg.: G. Geoffroy) **1981**; g) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1277; h) G. Schmidt, *Struct. Bonding (Berlin)* **1985**, 62, 51.
- [20] Die Einkristall-Röntgenbeugungsdaten wurden mit einem Enraf-Nonius-Diffraktometer erhalten (Mo_{Kα}-Strahlung). [(p-Tol₃P)₁₀Au₁₃Ag₁₂Cl₆](PF₆)·nEtOH: monoklin, *P*₂/₁, *a* = 20.410(1), *b* = 20.767(3), *c* = 28.182(3) Å, γ = 91.71(4); *V* = 11939.9(4) Å³, *Z* = 2. Die Tolygruppen und das PF₆[−]-Anion wurden als starre Gruppen verfeinert (siehe [10g] für Details). Anisotrope (Schweratome)/isotrope (C-Atome) Verfeinerung bis *R*₁ = 0.112% für 6706 unabhängige Reflexe (2θ ≤ 46°) mit *I* > 3σ.
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-techni-

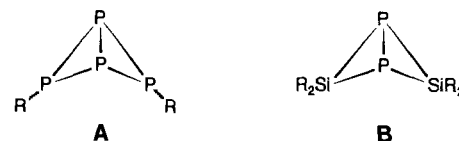
sche Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56021, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [22] Interessanterweise liegen die isotropen thermischen Parameter für alle Au-Atome (Au1–Au12) im engen Bereich von *B* = 2–3 Å², mit der Ausnahme der gemeinsamen Ecke (Au13), welche einen *B*-Wert von 6.6 Å² aufweist. Dieser hohe Wert könnte auf eine größere thermische Bewegung und/oder auf eine Fehlordnung (gesplittete Peaks) der gemeinsamen Ecke hindeuten. Die *B*-Werte der Ag-Atome liegen zwischen 3 und 5 Å².
- [23] a) P. Pytko, J. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276; b) K. S. Pitzer, *ibid.* **1979**, 12, 271.

(H₂Si)₂E₂ und (Mes(*t*Bu)Si)₂E₂ (E = As, P): inkommensurable Systeme unterschiedlicher Stabilität mit ungewöhnlich langen E-E-Bindungen**

Von Matthias Drieß*, Rudolf Janoschek und Hans Pritzkow
In memoriam Manfred L. Ziegler

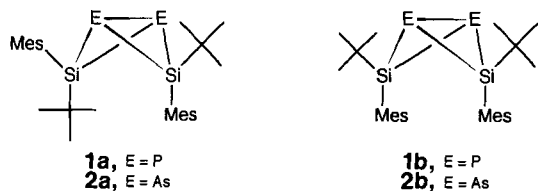
Uns interessiert der Einfluß von Silicium als Gerüstatom auf die Ringspannung und das Isomerenverhältnis (*exo, endo*; *exo, exo*) in Phosphabicyclo[1.1.0]butanen^[1]. Bereits bekannt ist, daß der Ersatz der beiden peripheren Organophosphandiyl-Fragmente R-P: in Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butanen **A** durch isovalenzelektronische Diorganosilandiyl-Reste R₂Si: (**B**) eine drastische Änderung des Charakters der P-P-Brückenkopfbindung zur Folge hat. So ist die P-P-Brückenkopfbindung in **A** ca. 0.10 Å kürzer als in üblichen Diphosphanen mit λ³, σ³-P-Atomen (2.20–2.23 Å), während Derivate vom Typ **B** inverses Verhalten zeigen, d.h. etwa 0.15 Å längere P-P-Bindungen haben^[2]. Die relativ kurze zentrale P-P-Bindung in **A** ist auf partiellen π-Charakter zurückzuführen^[3].



Die längere Brückenkopfbindung im P₂Si₂-System **B** kann qualitativ auch damit erklärt werden, daß Silicium in der peripheren Position eine hohe Baeyer-Spannung bewirkt. Ein weiteres Merkmal von Siliciumatomen im P₂Si₂-System **B** ist deren Fähigkeit, sehr ungünstigen sterischen Wechselwirkungen in der *endo*-Position durch *exo, endo* → *exo, exo*-Umlagerung (Si-Inversion) auszuweichen^[1, 2]. Eine solche Isomerisierung von 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanen **B** wurde erstmals an den Derivaten **1a** und **1b** beobachtet, die am Silicium *tert*-Butyl- und Mesityl-substituiert sind. Zum Verständnis dieser bei Silicium neuen Umlagerung sind vergleichende experimentelle und theoretische Untersuchungen nötig. Um nun zu erfahren, wie die Größe der Brückenkopf-atome die Länge der zentralen Bindung und die relative Stabilität der *exo, endo*- und *exo, exo*-Isomere beeinflusst, haben wir die zu **1a** und **1b** homologen Verbindungen

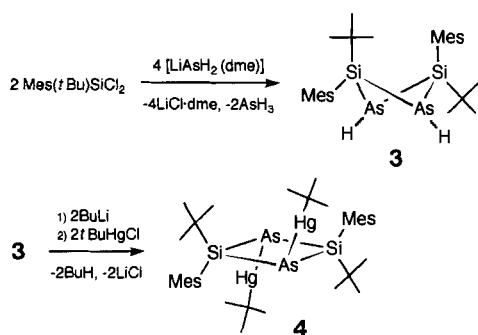
[*] Dr. M. Drieß, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg
Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Messer-Griesheim GmbH (Chemikalienspende) gefördert. Herrn Prof. Dr. W. Siebert sind wir für seine spontane, wohlwollende Unterstützung sehr verbunden.



2 synthetisiert, die in den Brückenkopfpositionen statt Phosphor- Arsenatome tragen.

2a wurde analog zu **1a** durch intramolekulare As-As-Bindungsknüpfung hergestellt. Die Vorstufen **3** und **4** sind zugleich die ersten bekannten 1,3,2,4-Diarsadisilolane. **3** entsteht durch Cyclokondensation aus Mes(*t*Bu)SiCl₂ (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) und [LiAsH₂(dme)] (dme = Dimethoxyethan) im Molverhältnis 1:2. Erstaunlicherweise



wird nur dasjenige Diastereomer von **3** gebildet, in dem die *tert*-Butylgruppen *trans*-konfiguriert sind. Die Konstitution von **3** wurde NMR-spektroskopisch^[4] und durch eine Röntgenstrukturanalyse^[5] (Abb. 1a) gesichert.

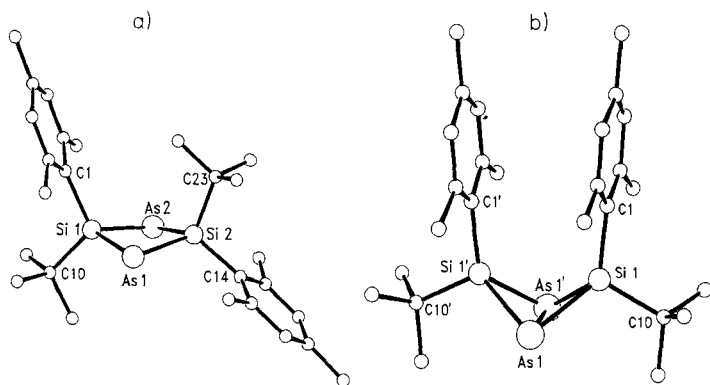


Abb. 1. a) Molekülstruktur von **3**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: Si-As 2.382–2.401(1), Si-C 1.900–1.914(6); Si-As-Si 83.6(1), As-Si-As 94.2, 94.9(1). b) Molekülstruktur von **2b**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1-As1' 2.602(3), As1-Si1 2.355(3), Si-C 1.904(6), 1.926(4); Si1-As1-Si1' 84.3(1), As1'-As1-Si1 56.5(1), As1-Si1-As1' 67.1(1).

Die ¹H-NMR-Spektren von **3**^[4] sind temperaturvariant, was in Analogie zur Interpretation bei den entsprechenden P₂Si₂-Cyclobutanen auf dynamische Effekte an den Arsenzentren (As-Inversion, *cis*/*trans*-Isomerie der H-Atome am Arsen) zurückgeführt wird. Der Heterocyclen in **3** ist nicht planar (As1-Si1-As2/As1-Si2-As2 21.5°), und die Bindungslängen und -winkel sind im erwarteten Bereich. Der keiner Bindung entsprechende As-As-Abstand beträgt 3.51 Å.

Doppelte Deprotonierung von **3** mit zwei Äquivalenten BuLi und nachfolgende Mercurierung mit *t*BuHgCl führt zum 1,3-Dimercurio-Derivat **4**^[6], in dem, laut ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektren, die *t*BuHg-Gruppen *trans* angeordnet sind.

Photolyse einer farblosen 0.025 M Lösung von **4** mit Licht einer Glühlampe (150 Watt) in Benzol ergibt nach 24 h eine gelbe Lösung von **2a**, elementares Hg, Isobuten und H₂. Im Gegensatz zu **1a**, das unter den gleichen Reaktionsbedingungen rasch zu **1b** (*exo,exo*-Isomer) umlagert^[1], kann **2a** (*exo,endo*-Isomer) rein isoliert werden.^[7] Die *exo,endo*-Konfiguration der Si-*tert*-Butylgruppen in **2a** ist durch die ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektren^[7] eindeutig belegt (je zwei Sorten *t*Bu- und Mes-Gruppen; zwei chemisch nicht äquivalente ²⁹Si-Kerne).

Beim mehrwöchigen Lagern einer Lösung von **2a** in Hexan bei 25 °C oder bei längerer Bestrahlung (ca. 1 Woche) ist ¹H- und ²⁹Si-NMR-spektroskopisch^[8] die allmähliche Bildung einer geringen Menge des *exo,exo*-Isomers **2b** als einziges Produkt zu beobachten. Bei höherer Temperatur oder bei Bestrahlung mit UV-Licht treten überwiegend nicht charakterisierte Produkte auf. **2b** wird in 8% Ausbeute in Form orange-gelber Kristalle isoliert, die nur wenig luftempfindlich sind. Eine Kristallstrukturanalyse^[9] von **2b** (Abb. 1b) belegt zusätzlich die *exo,exo*-Konfiguration.

Der Faltungswinkel As1-Si1-As1'/As1-Si1'-As1' beträgt 72.8° und unterscheidet sich damit wenig von dem in **1b**^[1] (71.7°). Die As-Si-Bindungslänge ist mit 2.355(3) Å deutlich kürzer als in **3** (gemittelt 2.391(1) Å), liegt jedoch in dem für As-Si-Einfachbindungen charakteristischen Bereich^[10]. Auffälligstes Merkmal der Struktur von **2b** ist die extrem große As-As-Bindungslänge von 2.602(3) Å. Dagegen sind bei isostrukturellen Molekülen mit As-As-Brückenkopfbindung die Bindungen *kürzer*^[11] als normale As-As-Einfachbindungen [*d*(As-As) ≈ 2.44 Å]. Die lange As-As-Bindung in **2b** ist nur mit der im Realgar As₄S₄ (2.59 Å)^[12] vergleichbar und somit für eine As₂-Gruppierung in einem kleinen Ringsystem sehr ungewöhnlich. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Ersatz der Phosphoratome in den Brückenkopfpositionen durch Arsenatome die Stabilität des *exo,endo*-Isomers beträchtlich erhöht. Dagegen ändert sich beim Übergang von einer P₂- zu einer As₂-Brücke im Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst die Verlängerung der Brückenkopfbindung relativ zur Einfachbindung kaum: Die zentrale As-As-Bindung im umgelagerten *exo,exo*-Produkt **2b** wie auch die P-P-Bindung im analogen **1b** sind ca. 6% länger als eine normale Einfachbindung.

Wie lassen sich nun Si-Inversion und unterschiedliche Stabilität der *exo,endo*- und *exo,exo*-Isomere deuten? Aus energetischen Gründen ist anzunehmen, und Rechnungen sprechen dafür, daß die Si-Inversion nicht über einen radikalischen Bindungsbruch, sondern über eine Übergangsstruktur mit C_s-Symmetrie verläuft (Abb. 2), d.h. für die Inversion sollte sich eine SiR₂-Einheit 180° um die R-Si-R-Winkelhalbierende drehen. Wird für die Stammverbindung (H₂Si)₂P₂

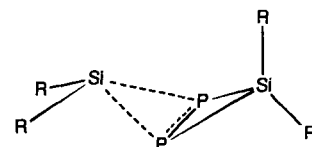


Abb. 2. C_s-symmetrische Übergangsstruktur der Si-Inversion in 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanen.

eine ab-initio-Berechnung^[13] (SCF/6-31G*) unter C_s-Restriktion durchgeführt, ergibt sich jedoch für die postulierte Übergangsstruktur (vgl. Abb. 2) nicht das erforderliche

Energieminimum. Sie liegt vielmehr energetisch über dem Dissoziationslimit für $(\text{H}_2\text{Si})_2\text{P}_2 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{P}_2(\text{SiH}_2)$ (SCF: 62.5 kcal mol⁻¹; MP2: 71.0 kcal mol⁻¹).

Die Rechnungen ergaben darüber hinaus, daß auch durch eine Kopplung mit der Ringinversion (D_{2h}) keine Si-Inversion ohne Dissoziation möglich ist. Während in Tetrasilabicyclo[1.1.0]butan eine Bindungsdehnungsisomerie vorliegt^[14], die in Einklang ist mit der bei Raumtemperatur schnellen Inversion des gefalteten Bicyclus, ergibt sich für $(\text{H}_2\text{Si})_2\text{P}_2$ mit 52.0 (SCF) oder 51.0 kcal mol⁻¹ (MP2) eine relativ hohe Ringinversionsbarriere. Ein zweites Energieminimum für eine Struktur mit längerer P-P-Brückenkopfbinding konnte nicht gefunden werden. Die Frage nach einem Diradikal-Charakter von $(\text{H}_2\text{Si})_2\text{P}_2$ bei so großen P-P-Abständen wie in der gefalteten Gleichgewichtsstruktur (C_{2v} , 2.360 Å) und in der planaren Übergangsstruktur der Ringinversion (D_{2h} , 2.667 Å) kann nach der Berechnung von Mehrkonfigurationen-Wellenfunktionen (MCSCF)^[15] eindeutig verneint werden: Eine CAS-MCSCF/6-31G*-Berechnung der Wellenfunktion^[16] der Übergangsstruktur mit den für die P-P-Wechselwirkung wichtigen aktiven Orbitalen π , π^* und σ^* erbrachte als Besetzungszahlen 1.992, 1.899 bzw. 0.109, die einen Diradikal-Charakter (das wären Besetzungszahlen von etwa 1, 1 bzw. 2) widerlegen und statt dessen eine ionische Donor-Acceptor-Schreibweise nahelegen (Abb. 3).

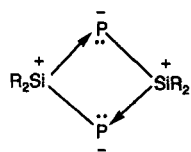


Abb. 3. Valenzformel zur Beschreibung der P-P-Wechselwirkung in 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanen.

Ähnliche Resultate wurden für die gefaltete Struktur erhalten. In Einklang mit dieser Interpretation der elektronischen Struktur sind die Atomladungen von -0.483 an P und $+0.675$ an Si sowie die hohe relative Energie des Triplettzustandes von 88.4 kcal mol⁻¹ (UMP2). Die Zuverlässigkeit der ab-initio-Berechnung von $(\text{H}_2\text{Si})_2\text{P}_2$ spiegelt sich in der guten Übereinstimmung von berechneten und experimentellen (substituiertes System) Abständen und Winkeln wider. Für die Gleichgewichtsstruktur (C_{2v}) wird ein großer P-P-Abstand von 2.360 Å berechnet, der nur 0.02 Å kürzer ist, als der experimentelle Wert für **1b**^[1]. Die negativen Befunde der ab-initio-Berechnungen hinsichtlich der Si-Inversion legen nahe, daß dieser Prozeß in **1a** erst durch die sperrigen Substituenten erzwungen wird, also keine Eigenart des gefalteten P_2Si_2 -Bicyclus ist. Die Unvergleichbarkeit von Stammverbindung und sperrig substituiertem Derivat dürfte auch für Diarsadisilabicyclo[1.1.0]butane gelten, wobei die höhere Stabilität des *exo,endo*-Isomers **2a** gegenüber **1a** vermutlich auf ungünstigen As-As-Wechselwirkungen im Übergangszustand der Si-Inversion beruht.

Experimentelles

3: Zu einer Lösung von 4 g (14.54 mmol) Mes(*t*Bu)SiCl₂ in 30 mL THF wird bei -78°C eine Lösung von 5.06 g (29.08 mmol) [LiAsH₂(dme)] in 30 mL THF gegeben. Anschließend wird innerhalb 2 h auf -30°C erwärmt, weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf 28°C erwärmt. Nach 8 h bei 28°C wird alles Leichtflüchtige bei 10^{-2} Torr abgezogen, der Rückstand in ca. 30 mL Benzol aufgenommen und Unlösliches abfiltriert. Einengen des hellgelben, klaren Filtrats auf ca. 5 mL ergibt nach **2d** bei 28°C 2.52 g (4.50 mmol, 62%) trapezförmige, farblose Kristalle. Fp = 188–190 °C.

4: 1 g (1.78 mmol) **3** wird in 20 mL THF gelöst und bei -78°C mit 227.8 mg (3.56 mmol) BuLi (2.5 M Lösung in Hexan) versetzt. Die zunächst farblose Lösung wird sofort intensiv orange-gelb. Nach 30 min bei -40°C wird lang-

sam eine Lösung von 1.046 g (3.56 mmol) *t*BuHgCl in THF zugefügt, wobei eine farblose Lösung entsteht. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 10 mL Hexan aufgenommen, filtriert und bei -78°C kristallisiert. **4** wird in Form farbloser, lichtempfindlicher Kristalle isoliert (1.859 g, 1.58 mmol, 89%). Fp = 176 °C (Zers.).

2a: 100 mL einer Lösung von **4** in Benzol (0.025 M) werden unter starkem Rühren 24 h bei 25°C mit einer Glühlampe (150 Watt) belichtet. Die gebildete gelbe Suspension wird durch mehrfaches Filtrieren über getrocknetes Kieselgel vom Quecksilber befreit. Eventuell noch anhaftendes Hg wird später im Vakuum (10^{-3} Torr) entfernt. Einengen der intensiv gelben Lösung ergibt ¹H- und ²⁹Si-NMR spektroskopisch reines **2** (1.353 g, 2.42 mmol, 97%).

2b: 60 mL einer 0.017 M Lösung von **2a** in Hexan werden analog wie zur Herstellung von **2a** beschrieben 1 Woche bei 25°C bestrahlt. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. 1 mL eingengt, und innerhalb 2 Wochen kristallisiert **2b** vollständig aus (¹H-NMR-Kontrolle, 45.6 mg, 8%).

Eingegangen am 25. Oktober 1991 [Z 4988]

CAS-Registry-Nummern:

2a, 139130-93-1; **2b**, 139238-12-5; **3**, 139130-91-9; **4**, 139130-92-0; MeSi(*t*Bu)SiCl₂, 89486-31-7; [LiAsH₂(dme)], 138435-85-5; *t*BuHgCl, 38442-51-2.

- [1] M. Drieß, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 979–981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 31, 1022–1024; M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1923.
- [2] Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butane: E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 544; R. Riedel, H.-D. Hansen, E. Fluck, *ibid.* **1985**, 97, 1050 bzw. **1985**, 24, 1056; Diphosphadisilabicyclo[1.1.0]butan: M. Drieß, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *ibid.* **1989**, 101, 1087 bzw. **1989**, 29, 1038 siehe auch [1].
- [3] T. Dabisch, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 896; W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2992.
- [4] **3**: ¹H-NMR (200 MHz, 340 K, C₆D₆): δ = 1.069 (s, 18 H, *t*Bu), 2.074 (s, 6 H, *p*-Me), 2.708 (br., 14 H, *o*-Me und AsH), 6.725 (s, 4 H, arom. H); ²⁹Si-NMR (298 K, INEPT): δ = -14.09 (s); MS(EI, 70 eV): m/z (%) 560 (M^+ , 73.4), 501 ($(M-t\text{Bu}-2\text{H})^+$, 5.9), 267 (Mes_2SiH^+ , 74.1), 163 (100).
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **3**: Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 8.739(4), b = 14.280(7), c = 15.336(8) Å, α = 109.79(3)°, β = 106.17(3)°, γ = 103.07(3)°, V = 1617 Å³, Z = 2, 4327 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$, Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, ω -Scan). Die Verfeinerung (As, Si, C anisotrop, Methylgruppen als starre Gruppen) ergab R = 0.049, R_w = 0.055. **3** kristallisiert mit Benzol[17].
- [6] **4**: ¹H-NMR (200 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 1.191 (s, 18 H, *t*BuSi), 1.327 (s, 18 H, *t*BuHg), ³J(¹H, ¹⁹⁹Hg) = 166 Hz), 2.107 (s, 6 H, *p*-Me), 2.729 (s, 12 H, *o*-Me), 6.756 (s, 4 H, arom. H); ²⁹Si-NMR: δ = -2.56 (s); korrekte C,H-Analyse.
- [7] **2a**: ¹H-NMR-Spektren aufgrund gehinderter Rotation der Mes-Gruppen temperaturvariant; ¹H-NMR (200 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 0.801 (s, 9 H, *t*Bu), 1.20 (s, 9 H, *o*-Me), 1.331 (s, 3 H, *o*-Me), 1.572 (s, 3 H, *o*-Me), 2.078–2.114 (m, 6 H, *p*-Me), 2.757–2.767 (br., 6 H, *o*-Me), 6.745 (s, 2 H, arom. H), 6.772 (s, 2 H, arom. H); ²⁹Si-NMR: δ = 1.62 (s, 1 Si), 8.51 (s, 1 Si). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) 558 (M^+ , 25.3), 501 ($(M-t\text{Bu})^+$, 32.4), 267 (Mes_2SiH^+ , 20.0), 57 (C_6H_5^+ , 100).
- [8] **2b**: ¹H-NMR (200 MHz, 298 K, C₆D₆): δ = 1.215 (s, 18 H, *t*Bu), 2.368 (s, 6 H, *p*-Me), 2.770 (s, 12 H, *o*-Me), 6.289 (s, 4 H, arom. H); ²⁹Si-NMR: δ = -25.71 (s). – MS (EI, 70 eV): identisch mit dem von **2**.
- [9] **2b** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$, a = 19.679(20), b = 11.935(10), c = 12.527(10) Å, β = 108.51(3)°, V = 2790 Å³, Z = 4. 1049 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$, Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, ω -Scan). Das Molekül hat eine kristallographisch bedingte zweizählige Achse. Die Verfeinerung (As, Si, C anisotrop, Methyl- und Phenylgruppen als starre Gruppen) ergab R = 0.071, R_w = 0.074[17].
- [10] W. Hönl, H.G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1980**, 35, 789.
- [11] [(*t*Bu)₂C₆H₄)PAs]₂: P. Jutz, U. Meyer, S. Opiela, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1990**, 9, 1459; [(Ph₃P)₂PdAs]₂: D. Fenske, H. Fleischer, C. Persau, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1665.
- [12] E. J. Porter, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1347.
- [13] GAUSSIAN 88: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1988**.
- [14] P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 374–377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 364–366.
- [15] R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, 25, 59–66.
- [16] MOLEKEL: H. J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5794; H. J. Werner, E. A. Reinsch, *ibid.* **1982**, 76, 3144.
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55938, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.