

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. MacDougal, 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. Pietraszkiewicz, 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. Hsiao, 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, 429; 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. Segmuller, *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. Sharpe, 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. Mendelev 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. Hachgenc, 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 ($M_{0.6}$ -Strahlung). $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_3\text{Au}_{13}\text{Ag}_1\text{Cl}_4\text{I}_1\text{PF}_6\text{I}_1\text{EtOH}$: monoklin, P_2_1 , $a = 20.410(1)$, $b = 20.767(3)$, $c = 28.182(3)$ Å, $\gamma = 91.71(4)$; $V = 11939.9(4)$ Å³, $Z = 2$. Die Tolylgruppen und das PF_6^- -Anion wurden als starre Gruppen verfeinert (siehe [10 g] für Details). Anisotrope (Schweratome)/isotrope (C-Atome) Verfeinerung bis $R_1 = 0.112\%$ für 6706 unabhängige Reflexe ($2\theta \leq 46^\circ$) mit $I > 3\sigma$.
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fach-informationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-techni-

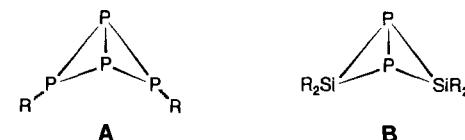
sche Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56021, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [22] Interessanterweise liegen die isotropen thermischen Parameter für alle Au-Atome (Au1–Au12) im engen Bereich von $B = 2\text{--}3$ 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. Pyykko, J. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276; b) K. S. Pitzer, *ibid.* **1979**, 12, 271.

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

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

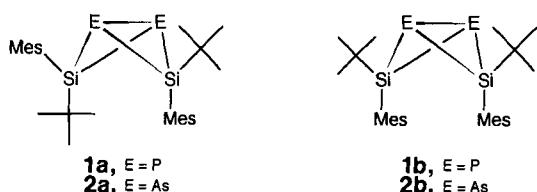
Uns interessiert der Einfluß von Silicium als Gerüstatom auf die Ringspannung und das Isomerieverhältnis (*exo*, *endo*, *exo*, *exo*) in Phosphabicyclo[1.1.0]butanen^[1]. Bereits bekannt ist, daß der Ersatz der beiden peripheren Organophosphor-diyli-Fragmente R-P: in Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butanen **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 λ^3 , σ^3 -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 Brückenkopfatome 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

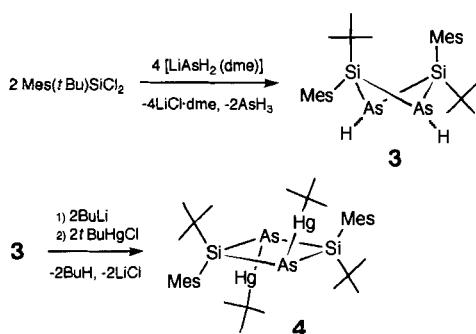
[*] Dr. M. Drieß, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg
Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

[**] 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-Diarsadisiletane. **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. 1 a) gesichert.

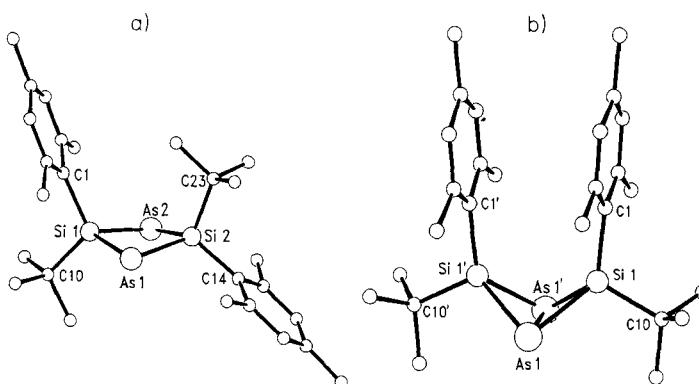


Abb. 1. a) Molekülstruktur von **3**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si-As 2.382–2.401(1), Si-C 1.900–1.914(6); Si-As-Si 83.6(1), As-Si-As 94.2, 94.9(1). b) Molekülstruktur von **2b**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1-As1' 2.602(3), As1-Si1 2.355(3), Si-C 1.904(6), 1.926(4); Si1-As1-As1' 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 Heterocyclus 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 lufstempfindlich sind. Eine Kristallstrukturanalyse^[9] von **2b** (Abb. 1 b) 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

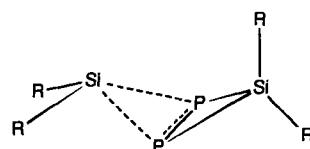


Abb. 2. C_s-symmetrische Übergangsstruktur der Si-Inversion in 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanen.

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-Brückenkopfbindung 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).

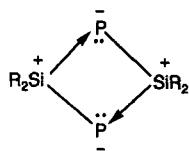


Abb. 3. Valenzformel zur Beschreibung der P-P-Wechselwirkung in 1,3-Diphospho-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanen.

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**^[11]. 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) $\text{Mes}(\text{tBu})\text{SiCl}_2$ in 30 mL THF wird bei -78 °C eine Lösung von 5.06 g (29.08 mmol) $[\text{LiAsH}_2(\text{dme})]$ 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 2 d bei 28 °C 2.52 g (4.50 mmol, 62%) trapezförmige, farblose Kristalle. $\text{Fp} = 188\text{--}190$ °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 langsam eine Lösung von 1.046 g (3.56 mmol) tBuHgCl 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%). $\text{Fp} = 176$ °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 eingeengt, 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; $\text{MeS}(\text{tBu})\text{SiCl}_2$, 89486-31-7; $[\text{LiAsH}_2(\text{dme})]$, 138435-85-5; tBuHgCl , 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. Flück, *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, C_6D_6): $\delta = 1.069$ (s, 18 H, tBu), 2.074 (s, 6 H, *p*-Me), 2.708 (br., 14 H, *o*-Me und AsH_3), 6.725 (s, 4 H, aromat.H); ²⁹Si-NMR (298 K, INEPT): $\delta = -14.09$ (s); MS(EI, 70 eV): *m/z* (%) 560 (M^+ , 73.4), 501 ($(M - \text{tBu} - 2\text{H})^+$, 5.9), 267 (Mes_2SiH^+ , 74.1), 163 (100).
[5] Röntgenstrukturanalyse von **3**: Raumgruppe $\overline{P}1$, $a = 8.739(4)$, $b = 14.280(7)$, $c = 15.336(8)$ Å, $\alpha = 109.79(3)$ °, $\beta = 106.17(3)$ °, $\gamma = 103.07(3)$ °, $V = 1617$ Å³, $Z = 2$, 4327 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), Vierkreisdiffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -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, C_6D_6): $\delta = 1.191$ (s, 18 H, tBuSi), 1.327 (s, 18 H, tBuHg), $^3J(\text{H}, ^{199}\text{Hg}) = 166$ Hz, 2.107 (s, 6 H, *p*-Me), 2.729 (s, 12 H, *o*-Me), 6.756 (s, 4 H, aromat. H); ²⁹Si-NMR: $\delta = -2.56$ (s); korrekte C,H-Analyse.
- [7] **2a:** ¹H-NMR-Spektren aufgrund gehinderter Rotation der Mes-Gruppen temperaturvariant: ¹H-NMR (200 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 0.801$ (s, 9 H, tBu), 1.20 (s, 9 H, tBu), 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, aromat. H), 6.772 (s, 2 H, aromat. H); ²⁹Si-NMR: $\delta = 1.62$ (s, 1 Si), 8.51 (s, 1 Si). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) 558 (M^+ , 25.3), 501 ($(M - \text{tBu})^+$, 32.4), 267 (Mes_2SiH^+ , 20.0), 57 (C_6H_5^+ , 100).
- [8] **2b:** ¹H-NMR (200 MHz, 298 K, C_6D_6): $\delta = 1.215$ (s, 18 H, tBu), 2.368 (s, 6 H, *p*-Me), 2.770 (s, 12 H, *o*-Me), 6.289 (s, 4 H, aromat. H); ²⁹Si-NMR: $\delta = -25.71$ (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, $\beta = 108.51(3)$ °, $V = 2790$ Å³, $Z = 4$, 1049 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), Vierkreisdiffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -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. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 789.
- [11] $[(\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PAs}]_2$: P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1990**, *9*, 1459; $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdAs}]_2$: 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. Rajahavachari, 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. 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. Int. Ed.* **1987**, *29*, 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 Kristallstrukturerorschungen 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.