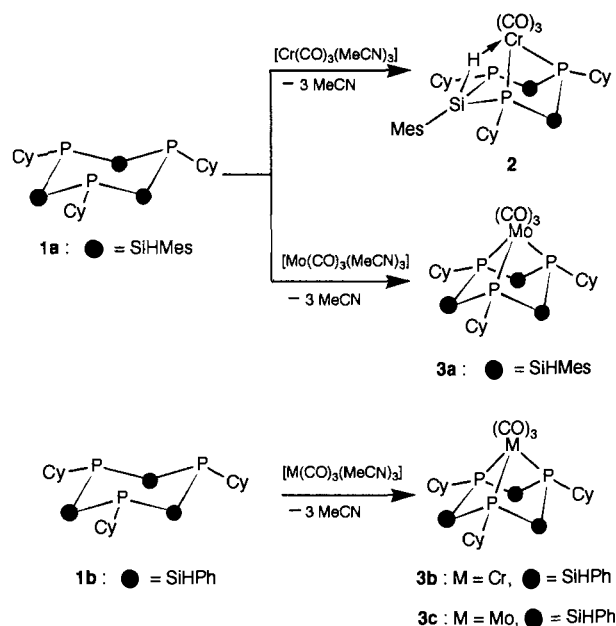


- [6] M. P. García, L. A. Oro, F. J. Lahoz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 12.
- [7] M. P. García, M. V. Jiménez, F. J. Lahoz, L. A. Oro, A. Tiripicchio, J. A. López, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1503.
- [8] M. P. García, M. V. Jiménez, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [9] R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, B. Menjón, K. Sünkel, R. Bau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 751; R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, B. Menjón, R. Bau, K. Sünkel, E. Kuwabara, *Organometallics* **1986**, *5*, 1576.
- [10] Siemens-AED-Vierkreis-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator. Komplex **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit  $a = 15.4214(7)$ ,  $b = 8.0742(5)$ ,  $c = 18.977(2)$  Å,  $\beta = 91.42(1)^\circ$ ,  $V = 2362.2(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.247$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 67.8$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 4$ . Meßbereich  $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan ( $T = 295$  K), 4365 gemessene, 1350 beobachtete Reflexe mit  $F \geq 5.0\sigma(F)$ . Absorptionskorrektur über  $\psi$ -Scans. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop verfeinert; 161 Parameter,  $R(R_w) = 0.023$  (0.0301). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Die ESR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Varian-E-112-Spektrometer in der X-Bande aufgenommen. Das Magnetfeld wurde mit einem NMR-Gaußmeter BRUKER ER035M gemessen. Zur Bestimmung der Mikrowellenfrequenzen wurde das Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH)-Resonanzsignal ( $g = 2.0037 \pm 0.0002$ ) herangezogen.



Schema 1. Synthese der Komplexe **2** und **3**. Cy = Cyclohexyl, Mes = 2,4,6-Tri-methylphenyl (Mesityl). Die Si-gebundenen H-Atome sind in allen Verbindungen axial angeordnet.

## Triphosphatrisilacyclohexane als dreizählige Coronanden in Cr- und Mo-Komplexen: frühes Stadium der Si-H-Aktivierung versus Phosphankoordination\*\*

Von Matthias Drieß\*, Michael Reisgys und Hans Pritzkow

Professor Hermann Schildknecht  
zum 70. Geburtstag gewidmet

Cyclische mehrzählige Phosphanliganden wie Phosphakronenether sind nur vereinzelt bekannt und schwer zugänglich<sup>[1]</sup>. Es besteht jedoch zunehmend Bedarf an derartigen Phosphanliganden mit großer Substituentenvariabilität, um das Design von Metallkomplexen (z.B. als katalytisch aktive Stoffe) effektiver zu gestalten, als dies mit acyclischen Systemen möglich ist. Der schwierige Zugang zu cyclischen, mehrzähligen Organophosphanen steht im Gegensatz zur einfachen Synthese von Cyclosilaphosphanen<sup>[2]</sup>, deren Eignung als Chelatliganden in der Organometallchemie bisher nur wenig untersucht wurde<sup>[3]</sup>. Als einziges Cyclosilaphosphan mit einem  $\text{P}_3\text{Si}_3$ -Ringgerüst, dessen drei Phosphoratome an  $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ , nicht aber an  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$  koordinieren können, wurde  $(\text{PhP}-\text{SiPh}_2)_3$  beschrieben<sup>[4]</sup>. Allerdings ist bisher weder der freie Ligand noch der entsprechende  $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$ -Komplex strukturell charakterisiert worden.

Wir berichten hier über die ersten hexaorganosubstituierten, kristallinen Triphosphatrisilacyclohexane **1a, b** (Schema 1) mit jeweils einer Si-H-Bindung pro Si-Atom sowie über deren ungewöhnliche Koordination an  $[\text{M}(\text{CO})_3]$ -Fragmente ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ). Aus **1a** und dem  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Fragment entsteht überraschend der  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cr}$ -Dreizentren-Zweielektronen-Komplex **2** und erst bei  $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$  tritt die erwartete Koordination durch drei P-Atome auf (**3a**). Dagegen fungiert **1b** gegenüber  $[\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) ausschließlich als dreizähliger Phosphanligand (**3b, c**).

Die  $\text{P}_3\text{Si}_3$ -Heterocyclen **1a, b** (Tabelle 1) werden durch Cyclokondensation von  $\text{RSiHCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Mes}, \text{Ph}$ ) mit  $\text{LiPH}(\text{Cy})$

gebildet. Der  $\text{P}_3\text{Si}_3$ -Ring invertiert in Lösung bei  $20^\circ\text{C}$  auf der NMR-Zeitskala schnell. Ähnliche Ringflexibilität und erniedrigte Inversionsbarrieren am Phosphor treten auch bei  $(\text{PhP}-\text{SiPh}_2)_3$  und  $(\text{HP}-\text{SiMe}_2)_3$ <sup>[4]</sup> auf. Die Substituenten an Si und P sollten wegen ihres Platzbedarfs die äquatoriale Lage bevorzugen, was eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1a**<sup>[5]</sup> belegt (Abb. 1). Der  $\text{P}_3\text{Si}_3$ -Ring liegt in der Sesselkonformation vor und ist aufgrund unterschiedlicher endocyclischer Bindungswinkel an Phosphor und Silicium erheblich verzerrt.

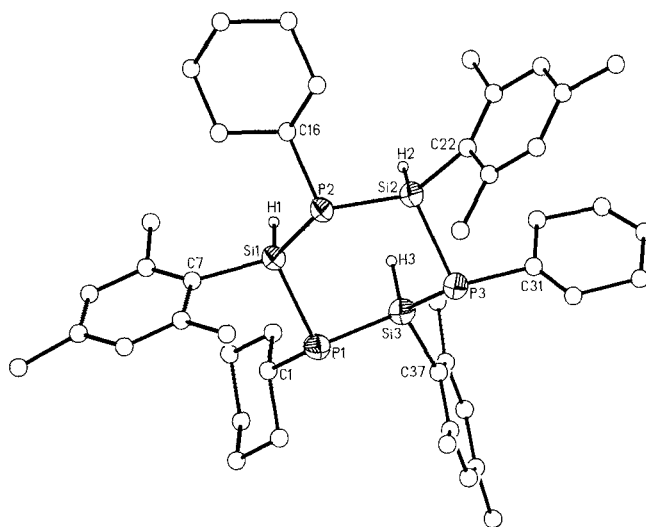


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-Si1 2.258(4), P1-Si3 2.252(4), Si1-H1 1.26(6), Si1-P2 2.272(3), Si2-P2 2.267(3), Si2-H2 1.44(6), Si2-P3 2.266(4), Si3-P3 2.252(3), Si3-H3 1.38(7); Si3-P1-Si1 99.5(1), P2-Si1-P1 113.3(1), Si2-P2-Si1 98.4(1), P3-Si2-P2 108.6(1), Si3-P3-Si2 97.8(1), P3-Si3-P1 100.2(1).

[\*] Dr. M. Drieß, Dipl.-Chem. M. Reisgys, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken den Gutachtern für wertvolle Hinweise.

Wird **1a** mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$  bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt, so entsteht nicht der zu **3a** analoge Chromkomplex, sondern **2** mit agostischer Si-H-Funktion am Chromzentrum (siehe Schema 1). Die Konstitution von **2** folgt aus den

$^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren (Tabelle 1). Das Vorliegen einer Si,H,Cr-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung geht zweifelsfrei aus den  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren hervor: **2** liefert drei  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale, die durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kopplungen zu Multipletts aufgespalten sind. Experimente mit selektiver  $^1\text{H}$ -Entkopplung sichern die Zuordnung des Multipletts bei  $\delta = -45.2$  zu dem  $^{29}\text{Si}$ -Kern, der an der Si,H,Cr-Dreizentrenbindung beteiligt ist. Der Betrag der Kopplungs-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **1**–**3**.

<p><b>1a</b>: <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{C}_6\text{D}_6</math>, <math>25^\circ\text{C}</math>, 200 MHz): <math>\delta = 0.8</math>–<math>1.7</math> (m, 33 H, <math>\text{C}_6\text{H}_{11}</math>), 2.01 (s, 9 H, <i>p</i>-Me), 2.76 (br., 9 H, <i>o</i>-Me), 3.31 (br., 9 H, <i>o</i>-Me), 6.28 (s, 3 H, SiH), 6.75–6.80 (br., 6 H, arom. H); <math>^{31}\text{P}</math>-NMR (81 MHz): <math>\delta = -162.1</math> (s); <math>^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}</math>-NMR (39.7 MHz): <math>\delta = -24.3</math> (m); IR (<math>\nu_{\text{SiH}}</math>, <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2142</math>; MS (EI, 70 eV): <math>m/z</math> (%) 785 (<math>(\text{M} - \text{H})^+</math>, 2), 702 (<math>(\text{M} - \text{H} - \text{C}_6\text{H}_{11})^+</math>, 100), 267 (<math>\text{Mes}_2\text{SiH}^+</math>, 39). Fp = <math>211</math>–<math>213^\circ\text{C}</math></p> <p><b>1b</b>: <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{C}_6\text{D}_6</math>, <math>25^\circ\text{C}</math>, 200 MHz): <math>\delta = 0.90</math>–<math>1.70</math> (m, 33 H, <math>\text{C}_6\text{H}_{11}</math>), 5.47 (m, 3 H, SiH), 7.37–7.76 (m, 15 H, arom. H); <math>^{31}\text{P}</math>-NMR (36 MHz): <math>\delta = -158.0</math> (s); IR (<math>\nu_{\text{SiH}}</math>, <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2144</math>; MS (EI, 70 eV): <math>m/z</math> (%) 660 (<math>\text{M}^+</math>, 2), 577 (<math>(\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11})^+</math>, 100), 183 (<math>\text{Ph}_2\text{SiH}^+</math>, 31). Fp = <math>232</math>–<math>234^\circ\text{C}</math></p> <p><b>2</b>: <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{C}_6\text{D}_6</math>, <math>25^\circ\text{C}</math>, 200 MHz): <math>\delta = -7.69</math> (d, 1 H, SiHCr, <math>J(\text{P,H}) = 33.6</math> Hz), <math>0.8</math>–<math>1.76</math> (m, 33 H, <math>\text{C}_6\text{H}_{11}</math>), 1.87 (s, 3 H, <i>p</i>-Me), 2.00 (s, 3 H, <i>p</i>-Me), 2.11 (s, 3 H, <i>p</i>-Me), 2.36–3.17 (m, 18 H, <i>o</i>-Me), 5.64 (d, 1 H, SiH, <math>J(\text{P,H}) = 26.1</math> Hz), 6.50 (m, 1 H, SiH), 6.73 (s, 2 H, arom. H), 6.6–6.78 (m, 4 H, arom. H); <math>^{31}\text{P}</math>-NMR (81 MHz): <math>\delta = -204.9</math> (d, <math>J(\text{P,P}) = 28.3</math> Hz), <math>-118.0</math> (dd, <math>J(\text{P,P}) = 28.3</math>, <math>90.7</math> Hz), <math>-41.1</math> (d, <math>J(\text{P,P}) = 90.7</math> Hz); <math>^{29}\text{Si}</math>-NMR (39.7 MHz): <math>\delta = -45.2</math> (dm, <math>J(\text{Si,H}) = 135.7</math>, <math>^1J(\text{Si,P}) = 69</math> Hz, SiHCr), <math>-20.5</math> (br.d, <math>^1J(\text{Si,H}) = 228.6</math>, <math>^1J(\text{Si,P}) = 9</math> Hz, <math>-16.9</math> (dd, <math>^1J(\text{Si,H}) = 210.9</math>, <math>^1J(\text{Si,P}) = 56</math> Hz); IR (<math>\nu_{\text{SiH}}</math>, <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2142</math> (SiH), 1994 (SiHCr); MS (EI, 70 eV): <math>m/z</math> (%) 922 (<math>\text{M}^+</math>, 1), 838 (<math>(\text{M} - 3\text{CO})^+</math>, 60), 703 (<math>(\text{M} - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{C}_6\text{H}_{11})^+</math>, 100), 267 (<math>\text{Mes}_2\text{SiH}^+</math>, 65). Fp = <math>209</math>–<math>212^\circ\text{C}</math> (Zers.)</p> <p><b>3a</b>: <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{C}_6\text{D}_6</math>, <math>25^\circ\text{C}</math>, 200 MHz): <math>\delta = 0.8</math>–<math>1.8</math> (m, 33 H, <math>\text{C}_6\text{H}_{11}</math>), 2.31 (s, 9 H, <i>p</i>-Me), 2.57 (s, 9 H, <i>o</i>-Me), 3.12 (s, 9 H, <i>o</i>-Me), 6.92 (s, 3 H, arom. H), 6.97 (s, 3 H, arom. H), 7.88 (m, 3 H, SiH); <math>^{31}\text{P}</math>-NMR (81 MHz): <math>\delta = -129.8</math> (s); <math>^{29}\text{Si}</math>-NMR (39.7 MHz): <math>\delta = 33.3</math> (d, <math>^1J(\text{Si,H}) = 205</math> Hz); IR (<math>\nu_{\text{SiH}}</math>, <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2165</math>; MS (EI, 70 eV): <math>m/z</math> (%) 968 (<math>\text{M}^+</math>, 0.3), 703 (<math>(\text{M} - \text{Mo}(\text{CO})_3 - \text{C}_6\text{H}_{11})^+</math>, 100), 267 (<math>\text{Mes}_2\text{SiH}^+</math>, 22). Fp = <math>205^\circ\text{C}</math> (Zers.)</p> <p><b>3b</b>: <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{C}_6\text{D}_6</math>, <math>25^\circ\text{C}</math>, 200 MHz): <math>\delta = 0.89</math>–<math>2.25</math> (br.m, 33 H, <math>\text{C}_6\text{H}_{11}</math>), 6.12 (br., 3 H, SiH), 7.07–7.79 (m, 15 H, arom. H); <math>^{31}\text{P}</math>-NMR (81 MHz): <math>\delta = -66.3</math> (s); <math>^{29}\text{Si}</math>-NMR (39.7 MHz): <math>\delta = 8.3</math> (d, <math>^1J(\text{Si,H}) = 210</math> Hz, SiH); IR (<math>\nu_{\text{SiH}}</math>, <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2120</math>; MS (EI, 70 eV): <math>m/z</math> (%) 796 (<math>\text{M}^+</math>, 1.3), 712 (<math>(\text{M} - 3\text{CO})^+</math>, 63), 577 (<math>(\text{M} - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{C}_6\text{H}_{11})^+</math>, 100), 183 (<math>\text{Ph}_2\text{SiH}^+</math>, 90). Fp = <math>215</math>–<math>217^\circ\text{C}</math> (Zers.)</p> <p><b>3c</b>: <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{C}_6\text{D}_6</math>, <math>25^\circ\text{C}</math>, 200 MHz): <math>\delta = 0.7</math>–<math>1.9</math> (m, 33 H, <math>\text{C}_6\text{H}_{11}</math>), 7.68 (br., 15 H, arom. H), 8.27 (s, 3 H, SiH); <math>^{31}\text{P}</math>-NMR (81 MHz): <math>\delta = -137.5</math> (s); <math>^{29}\text{Si}</math>-NMR (39.7 MHz): <math>\delta = 33.5</math> (d, <math>^1J(\text{Si,H}) = 209</math> Hz, SiH); IR (<math>\nu_{\text{SiH}}</math>, <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2124</math>; MS (EI, 70 eV): <math>m/z</math> (%) 842 (<math>\text{M}^+</math>, 0.4), 786 (<math>(\text{M} - 2\text{CO})^+</math>, 0.5), 758 (<math>(\text{M} - 3\text{CO})^+</math>, 0.3), 575 (<math>(\text{M} - \text{Mo}(\text{CO})_3 - \text{C}_6\text{H}_{11} - 2\text{H})^+</math>, 19), 56 (<math>\text{C}_4\text{H}_9^+</math>, 100). Fp = <math>215</math>–<math>220^\circ\text{C}</math> (Zers.)</p>
---

konstante  $J(\text{Si,H})$  ist mit 135.7 Hz der größte, der für einen solchen Komplex mit agostischer Si-H-Bindung bisher berichtet wurde<sup>[6]</sup>. Die  $^{29}\text{Si}$ -Kerne mit unbeeinflussten Si-H-Bindungen in **2** zeigen hingegen typische Beträge der Kopplungskonstanten  $^1J(\text{Si,H})$  von 210.9 und 228.6 Hz. In verwandten Dreizentrenkomplexen mit Mangan und Chrom als Koordinationszentren,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})\text{LMn}(\text{H})\text{SiR}_3]$  bzw.  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$  liegen die Beträge der Kopplungskonstanten zwischen 65 und 80 Hz, was als sicheres Indiz für eine Si-H-Bindung gewertet wird<sup>[6]</sup>. Der Betrag würde auf 10–20 Hz sinken, wenn keine Si-H-bindende Wechselwirkung mehr vorläge. Die relativ schwache Si-H-Aktivierung in **2** ist vermutlich in erster Linie auf die spezielle geometrische Situation des Moleküls zurückzuführen. Offensichtlich vermindert in diesem Fall die Koordination durch die Si-H-Bindung statt durch das dritte Phosphoratom ungünstige sterische Wechselwirkung der Substituenten im Cr-Komplex. Allerdings bewirkt bereits der Austausch des Chrom- gegen das größere Molybdänatom die Entstehung des Komplexes **3a**, in dem alle drei Phosphor- atome von **1a** an das Metallatom koordinieren.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum läßt sich die agostische Protonen- sorte in **2** leicht von den nichtagostischen unterscheiden: das an Cr koordinierte H-Atom liefert ein Dublettsignal bei cha- rakteristisch hohem Feld ( $\delta = -7.69$ ,  $J(\text{P,H}) = 33.6$  Hz), während die Signale der beiden anderen bei  $\delta = 5.64$  ( $J(\text{P,H}) = 26.1$  Hz) und  $\delta = 6.50$  (überlagerte Signalgruppe) liegen.

Die aus den NMR-Spektren abgeleitete Konstitution von **2** wird durch eine Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup> bestätigt (Abb. 2). Die Si-gebundenen H-Atome konnten mit Hilfe der Diffe- renz-Fourier-Karte lokalisiert werden, und die Si-H-, Cr-H- sowie Cr-Si-Abstände sind mit dem Befund vereinbar, daß die Si,H,Cr-Dreizentrenbindung ein ungewöhnlich frühes Stadium der Si-H-Aktivierung repräsentiert. Der Si-H-Ab-

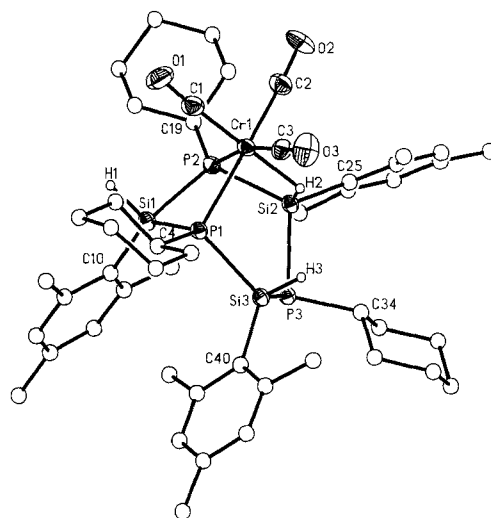


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ]: Cr1–P1 2.407(1), Cr1–P2 2.372(1), Cr1–P3 4.24, Cr1–Si2 2.616(1), Cr1–H2 1.75(5), P2–Si1 2.229(2), P3–Si2 2.272(2), P1–Si1 2.279(2), P1–Si3 2.271(2), P2–Si2 2.208(2), P3–Si3 2.250(1), Si1–H1 1.34(5), Si2–H2 1.52(4), Si3–H3 1.38(4).

stand in der Si,H,Cr-Brücke beträgt 1.52(4)  $\text{\AA}$ , während die nichtagostischen Si-H-Bindungen im Mittel 1.36(4)  $\text{\AA}$  lang sind. Der Cr-Si-Abstand (agostisches Si) liegt bei 2.616(1)  $\text{\AA}$  und ist damit deutlich größer als in Cr-Komplexen mit termi- nal gebundenen Silylliganden. Der Cr-H-Abstand (agosti- sches H) beträgt 1.75(5)  $\text{\AA}$ . Im Vergleich dazu weist der ver- wandte Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})(\text{SiHPh}_2)]$  (eben- falls mit Si,H,Cr-Dreizentrenbindung)<sup>[6]</sup> deutlich kürzere Cr-H- (1.61(4)  $\text{\AA}$ ) und Cr-Si-Abstände (2.456(1)  $\text{\AA}$ ) bei gleichzeitig längerer Si-H-Brückenbindung (1.61(4)  $\text{\AA}$ ) und normaler terminaler Si-H-Bindungslänge (1.39(3)  $\text{\AA}$ ) auf. Das Cr-Atom in **2** wird außerdem durch die Atome P1 und P2 koordiniert, die in 3- bzw. 1-Stellung zum agostischen Si-Atom liegen.

Mit  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$  hingegen reagiert **1a** zum Kom- plex **3a**, was die NMR-Spektren zweifelsfrei belegen (Tabel- le 1). Die Kristallstrukturanalyse<sup>[8]</sup> (Abb. 3) ergab, daß der  $\text{P}_3\text{Si}_3$ -Ligand durch seine dreizählige Koordination an das Mo-Atom in eine stark kronenartige Sesselkonformation ge- zwungen wird.

Im Gegensatz zu **1a** reagiert **1b** (Phenyl- statt Mesityl- gruppen an Si) überraschend sowohl mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$  als auch mit  $[\text{Mo}(\text{CO})_3]$  zu den analogen Komplexen **3b** bzw. **3c**. Dieser Befund wurde NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) und durch Kristallstrukturanalysen von **3b**, **c**<sup>[9]</sup> gesichert. Die röntgenographischen Untersuchungen der Komplexe **3** las- sen keine wesentlichen strukturellen Unterschiede erkennen. Daß die sperrigen Mesitylgruppen für das abweichende Ko- ordinationsverhalten von **1a** gegenüber  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$  maßgeb-

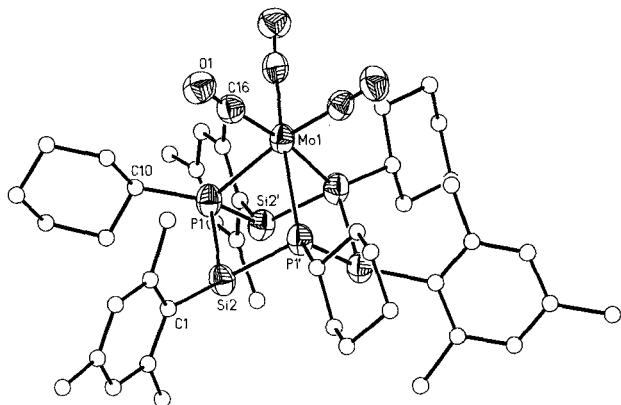


Abb. 3. Molekülstruktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mo1-P1 2.616(2), Mo1-C16 1.936(6), P1-Si2 2.290(2), P1-Si2' 2.284(2); P1-Mo1-P1' 74.8(1), Si2-P1-Si2' 97.2(1), P1-Si2-P1' 88.0(1).

lich sind, wird durch Molekülmodelle deutlich. Tauscht man in der kristallographisch ermittelten Molekülstruktur des Cr-Komplexes **3b** die Phenyl- durch Mesitylgruppen aus, erhält man eine Struktur, die wegen der *ortho*-Methylgruppen am Phenylring ungünstiger ist als die von **2**. Wir nehmen an, daß **2** nicht durch Umlagerung aus diesem weniger stabilen Isomer entsteht, sondern durch schrittweise Anlagerung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  an **1a**. Die *syn*-Stellung der Si-gebundenen H-Atome zu Chrom in **2** ergibt sich dabei zwanglos durch Inversion der Konfiguration der Phosphoratome P1 und P2. Weitere Untersuchungen sollen klären, ob die Konkurrenz Si-H-Aktivierung gegen Phosphankoordination in Cyclophosphasilanen auch durch *elektronische* Effekte wie die Natur des Metalls und seine Oxidationsstufe beeinflußt werden kann.

## Experimentelles

**1a:** 4.5 g (39 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$  werden in 50 mL THF gelöst und bei ca.  $-70^\circ\text{C}$  mit  $n\text{BuLi}$  in Hexan (2.5 M, Aldrich, 39 mmol) lithiiert. Die erhaltene Lithiumphosphidlösung wird innerhalb von 30 min bei  $-60^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von  $\text{MeSiHCl}_2$  (4.27 g, 19.5 mmol) in 100 mL THF gegeben. Anschließend wird langsam auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt und 12 h gerührt. Nach dem Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) wird der Rückstand in 30 mL Benzol aufgenommen und von LiCl abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum vollständig eingedunstet und der Rückstand mit Hexan aufgenommen. Bei  $-5^\circ\text{C}$  kristallisiert **1a** als farbloser Feststoff (2.32 g, 2.9 mmol, 45 %).

**1b:** Aus 5.4 g (46.5 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$  in 80 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird, analog zur Synthese von **1a**, eine Lösung von  $\text{LiHPC}_6\text{H}_{11}$  hergestellt. Diese Lithiumphosphidlösung wird bei  $-70^\circ\text{C}$  vorgelegt, und es werden 8.23 g (46.5 mmol)  $\text{PhSiHCl}_2$  in 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  langsam zugefügt. Man läßt auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmen und rührt 2 h nach. Anschließend wird der Ansatz auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt, und es werden 27.3 mL (46.5 mmol) einer Lösung von *t*-BuLi (1.7 M in Pentan, Aldrich) zugegeben. Die innerhalb von 8 h auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmte Suspension wird im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) vollständig eingengt und der Rückstand mit heißem Toluol extrahiert. Nach Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  lassen sich 4.13 g (6.26 mmol, 40%) **1b** als farbloser Feststoff isolieren.

2: 750 mg (0.95 mmol) **1a** und 250 mg (0.96 mmol)  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  werden in einem Schlenk-Rohr mit 40 mL Benzol bei 25 °C ca. 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird unter Rühren in 50 mL Pentan getropft, wobei 2 ausfällt. Man erhält 340 mg (0.37 mmol, 38.9 %) **2a** ockerfarbenen Feststoff.

**3a:** 440 mg (0.56 mmol) **1a** und 180 mg (0.59 mmol)  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  werden in 80 mL Hexan suspendiert und in einem teflonverschlossenen Schlenk-Rohr 6 h bei 60 °C erhitzt. Das Solvens und die leichtflüchtigen Bestandteile werden im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) abkondensiert und der hellrote Rückstand in 40 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach Filtration werden durch Kristallisation bei  $-10^\circ\text{C}$  orangefarbene Kristalle (510 mg, 0.53 mmol, 94.6%) erhalten.

**3b**: 1.68 g (2.56 mmol) **1b** und 660 mg (2.55 mmol)  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  werden in einem Schlenk-Rohr mit 50 mL Pentan versetzt und 20 h auf 40 °C erhitzt. Der erhaltene gelbe Niederschlag wird abfiltriert, in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und erneut filtriert. **3b** lässt sich mit Pentan ausfällen, wobei 910 mg (1.14 mmol, 44.5 %) als gelber Feststoff isoliert werden.

**3c:** 480 mg (0.73 mmol) **1b** werden analog zur Synthese von **3b** mit 220 mg (0.72 mmol)  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  in 10 mL Hexan bei 60 °C umgesetzt. Durch

Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden rote Kristalle erhalten (480 mg, 0.57 mmol, 78%).

Eingegangen am 16. Juni 1992 [Z 5408]

CAS-Registrier-Nummern:

**1a**, 143970-53-0; **1b**, 143970-54-1; **2**, 143970-55-2; **3a**, 143970-56-3; **3b**, 143970-57-4; **3c**, 143970-58-5;  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ , 16800-46-7;  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ , 15038-48-9;  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ , 822-68-4;  $\text{MesSiHCl}_2$ , 117560-00-6;  $\text{PhSiHCl}_2$ , 1631-84-1.

- [1] Übersicht: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1991**, S. 45.
- [2] Übersicht: D. A. Armitage in *The Silicon-Heteroatom Bond* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, S. 167, zit. Lit.
- [3] R. T. Oakley, D. A. Stanislawski, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 389; J. C. Calabrese, R. T. Oakley, R. West, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 1909; G. Fritz, R. Uhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 143.
- [4] (PbPSiPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>: H. Schumann, H. Benda, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 76; (HPSiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>: G. Fritz, R. Biastoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *535*, 63.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **1a**: Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.275(6)$ ,  $b = 13.408(9)$ ,  $c = 21.822(15)$  Å,  $\alpha = 93.10(5)$ ,  $\beta = 97.62(5)$ ,  $\gamma = 108.58(5)^\circ$ ,  $V = 2536$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ; 3606 beobachtete Reflexe,  $R = 0.077$ ,  $R_w = 0.087$  [10].
- [6] Übersicht: U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151, zit. Lit.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **2**: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 11.462(3)$ ,  $b = 21.616(9)$ ,  $c = 23.793(16)$  Å,  $\beta = 103.46(5)^\circ$ ,  $V = 5733$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; 6008 beobachtete Reflexe ( $T = -60^\circ\text{C}$ ),  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.070$  [10].
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **3a**: Raumgruppe  $P\bar{3}$ ,  $a = 14.843(9)$ ,  $b = 14.843(9)$ ,  $c = 14.533(9)$  Å,  $V = 2773$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ; 2251 beobachtete Reflexe,  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.065$  [10].
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **3b**: Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.664(6)$ ,  $b = 13.848(9)$ ,  $c = 16.644(8)$  Å,  $\alpha = 84.99(4)$ ,  $\beta = 86.98(3)$ ,  $\gamma = 66.43(3)^\circ$ ,  $V = 2454$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ; 5240 beobachtete Reflexe,  $R = 0.087$ ,  $R_w = 0.112$ ; von **3c**: Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 13.369(8)$ ,  $b = 21.661(12)$ ,  $c = 14.833(9)$  Å,  $\beta = 97.47(5)^\circ$ ,  $V = 4259$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; 6573 beobachtete Reflexe,  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.052$  [10].
- [10] Alle Analysen mit Vierkreisdiffraktometer MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan,  $I > 2\sigma(I)$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfer 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56539, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

# Nichtkatalysierte Transferhydrierung von $\alpha$ -Methylstyrol durch Dihydroanthracen oder Xanthen als Radikalreaktion\*\*

Von *Christoph Rüchardt\**, *Matthias Gerst* und *Margot Nölke*

Mit Dihydroanthracen DHA **2a** als Radikalfänger während der Thermolyse von 3-(1-Methyl-1-phenylethyl)pentan-2,4-dion bei 290 °C stellten wir fest, daß primär gebildetes  $\alpha$ -Methylstyrol **1** langsam zu Cumol **3** hydriert wird und Anthracen **4** als zusätzliches Produkt entsteht. In unabhängigen Versuchen wurde gezeigt, daß DHA **2a**  $\alpha$ -Methylstyrol **1** in einer nichtkatalysierten H-Transferreaktion bei 280–310 °C nahezu quantitativ zu hydrieren vermag.

Während übergangsmetallkatalysierte H-Transferreaktionen zwischen H-Donoren und H-Acceptoren gut bekannt sind<sup>[1]</sup> und auch Lewis-Säure-katalysierte beschrieben wurden<sup>[2]</sup>, findet man in der Literatur nur wenige nichtkatalysierte H-Transferreaktionen von organischen oder metallorganischen H-Donoren auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist nicht näher untersucht<sup>[3]</sup>, oder sie werden als pericyclische Synchronübertragungen<sup>[4]</sup> diskutiert. Bei DHA **2a** und Xanthen **2b** kommen keine pericyclischen Reaktionen in Frage, weil sie entweder nicht formulierbar oder als thermische Reaktion

[\*] Prof. Dr. C. Rüchardt, Dipl.-Chem. M. Gerst, Dipl.-Chem. M. Nölke  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

[\*\*] Bimolekulare Radikalbildung durch H-Transfer, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.