

halt < 0.01 %) gefunden. Damit sind ganz offensichtlich  $\text{NO}_3^-$ -Spuren im Ausgangsmaterial die Ursache für die spontane Bildung von **1**. Die hohe Nachweisempfindlichkeit der EPR-Spektroskopie (Konzentrationen von  $\approx 0.001 \text{ Mol-}\%$  sind bei geringer Linienbreite erfassbar) spricht ebenfalls dafür.

### Experimentelles

$[\text{In}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$  wurde durch Reaktion von  $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2)$  mit  $\text{InCl}_3$  synthetisiert [14],  $^{57}\text{Fe}$ -markiertes  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  in einer Eintopfreaktion unter Verwendung von  $^{57}\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (hergestellt aus  $^{57}\text{Fe}$ ),  $\text{NO}$  und  $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNET}_2)$  [15]. Ausbeute: 50% der Theorie.

Magnetisch verdünnte  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]/[\text{In}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ -Einkristalle wurden durch langsames Auskristallisieren aus einer Lösung beider Komponenten im Verhältnis 0.5% (Fe-Komplex) zu 99.5% (In-Komplex) in Benzol unter kontrolliertem  $\text{N}_2$ -Strom nach ca. sechs Wochen erhalten. Die Kantenlängen der Kristalle betragen bis zu 5 mm.

EPR-Spektren: Die Aufnahme der Spektren erfolgte im X-Band ( $\nu \approx 9.7 \text{ GHz}$ ) bei  $T = 295 \text{ K}$  mit einem Spektrometer vom Typ ESP 300 E (Bruker). Für die Aufnahme der Winkelabhängigkeiten wurden die Spektren in drei senkrecht zueinander stehenden Ebenen in  $10^\circ$ -teils in  $5^\circ$ -Intervallen gemessen. Aufgearbeitet wurde mit dem Programm „MAGRES“ [8].

Zur Feststellung der  $\text{N}_2$ -, „Quelle“ für die Bildung von **1** bei der Präparation von  $[\text{Fe}/\text{In}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ -Einkristallen und -Pulvern wurde  $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$  eingesetzt, das unter Verwendung von analysenreinen  $\text{FeCl}_3$  (Fluka,  $\text{NO}_3^-$ -Gehalt < 0.01%) hergestellt wurde. Bei der Präparation wurde  $\text{N}_2$  oder  $\text{Ar}$  als Schutzgas verwendet.

Eingegangen am 19. Januar 1994 [Z 6634]

- [1] a) L. Gambi, L. Szego, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2591–2598; b) R. L. Martin, A. H. White, *Transition Met. Chem.* **1968**, *4*, 113–198; N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. korrig. Nachdruck der 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**, S. 1396–1398.
- [2] S. A. Cotton, J. F. Gibson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1971**, 803–809.
- [3] a) Nitrosyl- $\text{Fe}^{\text{I}}$ -dithiocarbamate wurden ausführlich in Lösung untersucht, siehe J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339–406, zit. Lit.; b)  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]/[\text{Co}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$  wurde Einkristall-EPR-spektroskopisch untersucht: R. D. Feltham, H. Crain, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *40*, 37–42; c)  $^{57}\text{Fe}$ -angereichertes  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  wurde zweimal in gefrorenen Lösungen analysiert: B. A. Goodman, J. B. Raynor, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2572–2575; N. D. Yordanov, Y. Iliev, D. Shopov, A. Jezierski, B. Jezowska-Trzciatowska, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *60*, 9–15. Der hier angegebene  $^{57}\text{Fe}$ -Tensor ist axialsymmetrisch:  $A_z^{\text{Fe}} = A_x^{\text{Fe}} \approx 1.5 \text{ mT}$ ,  $A_y^{\text{Fe}} \approx 0 \text{ mT}$ , was den Erwartungen angesichts der niedrigen Symmetrie des Moleküls widerspricht.
- [4] E. Gelerinter, N. V. Duffy, St. S. Yarish, W. Dietzsch, R. Kirmse, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 375–378.
- [5] K. Dymock, G. J. Palemik, J. Slezak, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 28–32.
- [6] Kristallstrukturdaten wurden für a)  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$  von G. R. Davies, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. H. B. Mais, P. G. Owston, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1275–1283; und b)  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$  von M. Colapietro, A. Domenicano, L. Scaramuzza, A. Vacicchio, L. Zambonelli, *Chem. Commun.* **1967**, 583–584 berichtet. Beide Strukturen sind sehr ähnlich: Fe-N-O-Winkel ( $T = 295 \text{ K}$ )  $\approx 174^\circ$ ; die Projektion des N-O-Vektors auf die Molekül-x,y-Ebene ergibt einen Winkel von  $\approx 20^\circ$  mit der x-Achse.
- [7] a) Der NO-Ligand vermag statistisch gesehen jeden der Liganden des  $[\text{In}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$ -Moleküls zu ersetzen, was zu drei strukturell und gleichzeitig magnetisch verschiedenen Einbaulagen pro In-Komplex führt, in der Elementarzelle (zwei nichtäquivalente Moleküllagen) also insgesamt zu sechs. Die gleiche Zahl magnetisch nichtäquivalenter Lagen ergibt sich auch für  $O_h$ -Symmetrie (einzählige Liganden vorausgesetzt). In diesem Fall sind pro Molekül sechs von der Anordnung her verschiedene, aber wie bei  $D_3$ -Symmetrie nur drei magnetisch nichtäquivalente Lagen möglich, da das EPR-Experiment  $180^\circ$ -Symmetrien nicht zu unterscheiden vermag. b) ENDOR-Untersuchungen: S. Salusche, R. Böttcher, R. Kirmse, unveröffentlicht. Eine Antwort darauf, warum nur zwei Einbaulagen beobachtet werden, vermögen auch diese Untersuchungen nicht zu geben.
- [8] Die EPR-Spektren wurden mit dem Spin-HAMILTON-Operator  $H_{\text{sp}} = \beta_e B_z \cdot g \cdot S + S \cdot A^{\text{Fe}} \cdot I^{\text{Fe}} + S \cdot A^{\text{N}} \cdot I^{\text{N}}$  beschrieben. Die Analyse erfolgte mittels „MAGRES“: C. P. Keijzers, E. J. Reijerse, P. Stam, M. F. Dumont, M. C. M. Gribnau, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 3493–3503.
- [9] R. Kirmse, R. Böttcher, J. P. Willems, E. J. Reijerse, E. de Boer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1991**, *87*, 3105–3111.
- [10]  $\phi(\text{Fe})$ ,  $\phi(\text{N}^{\text{NO}})$ ,  $\phi(\text{S})$  bedeuten in der angegebenen Reihenfolge Linearkombinationen der Fe-3d<sub>5</sub>/Fe-4s-, der N-2s/2p (NO-Ligand)- und S-3s/3p-Funktionen;

die Molekülorbital-Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  sind ein Maß der Delokalisation der Spindichte.

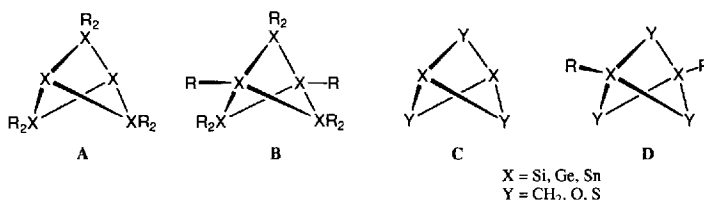
- [11] J. R. Morton, K. S. Preston, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 577–582.
- [12] R. Böttcher, R. Kirmse, J. Stach, E. J. Reijerse, C. P. Keijzers, *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 145–157.
- [13] N. V. Duffy, unveröffentlicht.
- [14] D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *11*, 233–371.
- [15] O. A. Ilperuma, R. D. Feltham, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 5–7.

## $(t\text{BuSi})_2(\text{PC}_6\text{H}_{11})_3$ : ein propellanartiges Cyclosilaphosphan mit bemerkenswerter Struktur\*\*

Matthias Drieß\*, Rolf Gleiter, Rudolf Janoschek\*, Hans Pritzkow und Michael Reisgys

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der Synthese von [1.1.1]Propellan<sup>[1a]</sup> und wegen dessen bemerkenswerter Stabilität ist die Frage nach der Existenz von Hetero[1.1.1]propellanten **A** mit schweren Elementen der 14. Gruppe als Gerüstatomen und von den damit verwandten Heterobicyclo[1.1.1]pentanen **B** sehr aktuell. **A** und **B** besitzen bemerkenswerte elektronische Strukturen, die sich von denen der Kohlenstoffverbindungen deutlich unterscheiden. So sind die verbrückten Zentren X1 und X3 in den jeweils korrespondierenden Gerüsttopologien **A** und **B** annähernd gleich weit voneinander entfernt und weisen eine nur geringe bindende Wechselwirkung auf. Dies ist durch theoretische Untersuchungen<sup>[1b]</sup> sowie einige Strukturdaten von entsprechenden Pentasil-<sup>[2a]</sup> und Pentastannverbindungen<sup>[2b]</sup> eindrucksvoll belegt.



Interessante Fragen hinsichtlich der chemischen Bindung ergeben sich auch für die strukturanalogen Verbindungstypen **C** und **D**, in denen die beiden Zentren X ( $X = \text{Si, Ge, Sn}$ ) durch drei Methylengruppen oder Heteroatome Y ( $Y = \text{CH}_2, \text{O, S}$ ) verbrückt sind. Quantenchemische Rechnungen ergaben für **C** und **D** ungewöhnlich kurze X-X-Abstände und eine antibindende Wechselwirkung zwischen den beiden Zentren X, wobei der Elektronegativitätsdifferenz zwischen X und Y eine Schlüsselrolle zuzukommen scheint<sup>[3]</sup>. Während ein Propellan-Analogon vom Typ **C** bisher nicht hergestellt werden konnte, gelang die Synthese des 2,4,5-Triselen-1,3-disilabicyclo[1.1.1]pentans  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{Si}]_2\text{Se}_3$ <sup>[4]</sup>, einer Verbindung vom Typ **D**. Wir be-

\* Priv.-Doz. Dr. M. Drieß, Dr. H. Pritzkow, Dipl.-Chem. M. Reisgys  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/56-4197

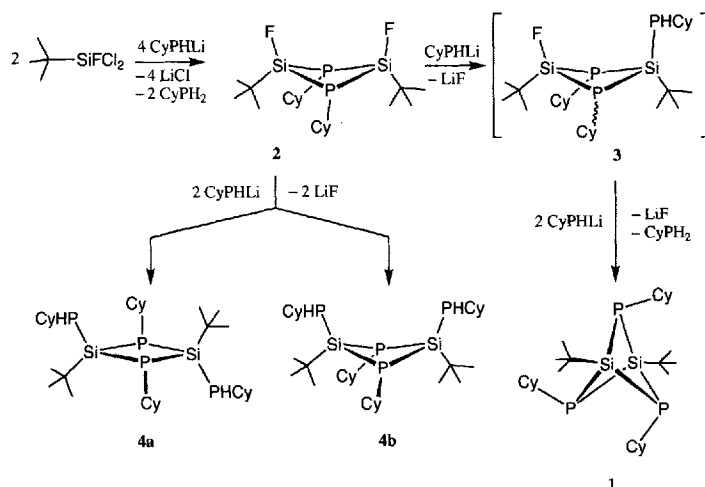
Prof. Dr. R. Janoschek  
Institut für Theoretische Chemie der Universität  
Mozartstraße 14, A-8010 Graz (Österreich)

Prof. Dr. R. Gleiter  
Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Dr 226/2-2, SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

richten nun über das erste 2,4,5-Triphospha-1,3-disilabicyclo[1.1.1]pentan **1**, dessen elektronische Struktur wir durch Photoelektronenspektroskopie und quantenchemische Rechnungen (MP2/6-31G\*, RHF/DZ + POL) bestimmt haben. Seine Molekülstruktur läßt sich mit einem konsistenten Bindungsmodell einfach erklären.

**1**<sup>[5]</sup> entsteht durch Umsetzung von *t*BuSiFCl<sub>2</sub> mit CyPHLi (Cy = Cyclohexyl) im Molverhältnis 1:3 in THF in 33% Ausbeute. Dabei reagiert das Lithiumphosphanid als Nucleophil und als Hilfsbase. Wie sich überraschend herausstellte, ist nicht nur die Art des eingesetzten *tert*-Butyltrihalogensilans, sondern auch die des Solvens entscheidend für das Gelingen der Synthese: Weder mit *t*BuSiCl<sub>3</sub> anstelle von *t*BuSiFCl<sub>2</sub> noch in Et<sub>2</sub>O als Lösungsmittel wurde der gewünschte Bicyclus erhalten (<sup>31</sup>P-NMR). Der Reaktionsmechanismus der Bildung von **1** ist bisher unbekannt. Wir gehen davon aus, daß durch Cyclokondensation aus *t*BuSiFCl<sub>2</sub> und CyPHLi zunächst das P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Heterocyclobutan **2** als Intermediat entsteht, das sich mit weiterem Phosphanid sowohl zum Si-Phosphanyl-substituierten 1,3-Diphospha-2,4-disilacyclobutan **3** als auch zu den diastereomeren Si, Si'-Diphosphanyl-substituierten Derivaten **4** umsetzt (Schema 1).



Schema 1. Postulierter Mechanismus der Bildung von **1**, **2**, **4a** und **4b**. Cy = Cyclohexyl.

Durch Metallierung des exocyclischen Phosphoratoms in **3** mit CyPHLi und anschließende Cyclisierung unter Eliminierung von LiF wird dann **1** gebildet (Schema 1). Mit diesem Mechanismus in Einklang ist die Tatsache, daß neben **1** nur die Verbindungen **4a**, **b** entstehen. Diese wurden NMR-spektroskopisch, massenspektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert (Abb. 1a, b)<sup>[6, 7]</sup>. Weiterhin konnte **2** isoliert<sup>[6]</sup> und durch eine Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup> charakterisiert werden. **2** und **4b** liegen als gefaltete Cyclen vor, und das Si<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Gerüst in **4a** hat ein Inversionszentrum.

Die Struktur von **1** ergibt sich aus den einfachen NMR-Spektren, und seine Zusammensetzung ist massenspektrometrisch sowie durch eine Elementaranalyse gesichert<sup>[5]</sup>. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\delta = -69.7$  und das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum ein Quartett bei  $\delta = -14.1$  mit  $^1J(\text{Si}, \text{P}) = 61.6$  Hz. Der Betrag der Kopplungskonstante  $^1J(\text{Si}, \text{P})$  ist für ein viergliedriges Cyclosilaphosphan unerwartet groß und liegt eher im Bereich für dreigliedrige Si, P-Ringsysteme<sup>[8]</sup>. Eine Kristallstrukturanalyse von **1**<sup>[7]</sup> belegt, daß der Bicyclus tatsächlich eine ungewöhnliche Ringgeometrie aufweist (Abb. 2).

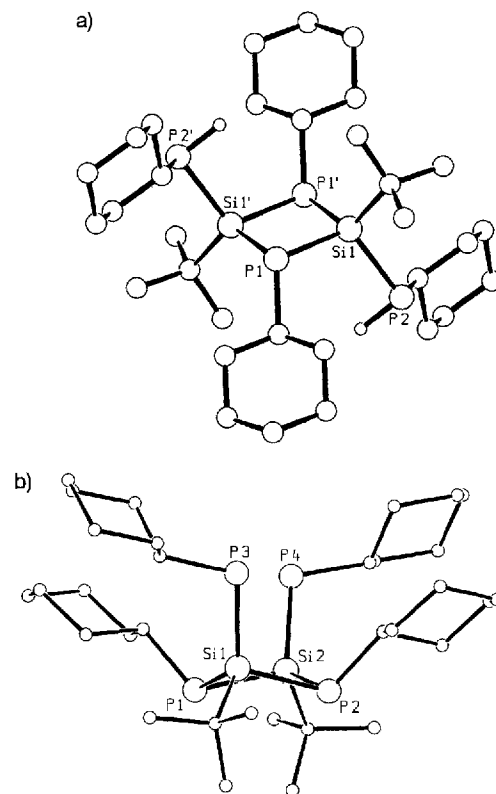


Abb. 1. a) Molekülstruktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Si1-P1 2.261(3), Si1-P2 2.278(4), Si1'-P1 2.274(4); Si1'-P1-Si1 83.86(12), P1'-Si1-P1 96.14(12), P2-Si1-P1 112.23(10), P2-Si1-P1' 107.56(12). b) Molekülstruktur von **4b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Si1-P1 2.271(2), Si2-P1 2.272(1), Si1-P2 2.269(1), Si2-P2 2.269(2), Si1-P3 2.258(1), Si2-P4 2.269(1); Si2-P1-Si1 82.16(5), Si2-P2-Si1 82.28(5), P1-Si1-P2 92.71(5), P1-Si2-P2 92.67(5).

Die endocyclischen Bindungswinkel an den pyramidal koordinierten P-Atomen liegen zwischen 66.7(1) und 67.4(1)°, d. h. sie entsprechen denen in Dreiringen, während in 1,3-Diphospha-2,4-disilacyclobutanen Werte zwischen 82 und 85° auftreten (Abb. 1a, b)<sup>[9]</sup>. Wegen des spitzen Innenwinkels am Phosphor in **1** sind die beiden Si-Atome mit einem Abstand von 2.518(3) Å einander bemerkenswert nahe. Dieser Abstand könnte eine bindende Wechselwirkung zwischen den Si-Atomen implizieren, da er im Bereich für Si-Si-Einfachbindungs-längen (2.3–2.7 Å) liegt. Gleiche geometrische Verhältnisse wurden auch für den Si<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Bicyclus [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CSi]<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><sup>[4]</sup> beobachtet. Als Erklärung für diese besondere Struktur wurde eine durch Dreizentrenbindungen („σ-brückende π-Orbitale“) verstärkte Si-Si-Bindung diskutiert und damit eine Analogie zu den Bindungsverhältnissen in Chalkogendisiliranen postuliert. In

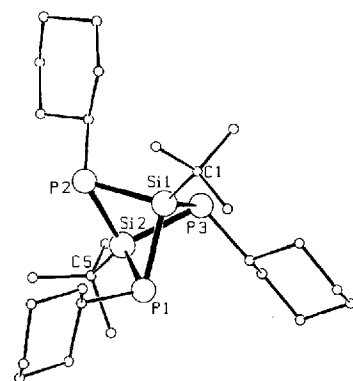


Abb. 2. Molekülstruktur von **1** im Kristall (für den Teil mit der höheren Besetzungsdichte). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Si1-C1 1.906(6), Si1-P1 2.294(3), Si1-P2 2.274(3), Si1-P3 2.275(3), Si2-C5 1.900(5), Si2-P1 2.286(4), Si2-P2 2.267(3), Si2-P3 2.261(3); Si1-P1-Si2 66.7(1), Si1-P2-Si2 67.3(1), Si1-P3-Si2 67.4(1), P1-Si1-P2 91.0(1), P2-Si1-P3 93.6(1), P1-Si1-P3 91.7(1), P1-Si2-P2 91.4(1), P2-Si2-P3 94.2(1), P1-Si2-P3 92.3(1).

diesem durch Rechnungen hergeleiteten Bindungsmodell wurden allerdings nicht alle besetzten Orbitale vollständig einbezogen<sup>[4]</sup>. Unter Berücksichtigung aller besetzten Orbitale ergibt sich nach unseren Rechnungen eine positive Nettoladung an den Siliciumatomen (0.665) und eine totale Si-Si-Bindungsordnung von  $-0.260$ , d. h. es liegt eine – im Gegensatz zum vorgeschlagenen Bindungsmodell – antibindende Si-Si-Wechselwirkung vor. Zum Vergleich: Die Si-Se-Bindungsordnung im  $\text{Si}_2\text{Se}_3$ -Bicyclus beträgt  $0.323$ <sup>[10]</sup>.

Was sind nun die Gründe für die ungewöhnliche Struktur von **1**? Wir gehen davon aus, daß vor allem geometrische Faktoren für den kurzen Si-Si-Abstand und die kleinen endocyclischen Winkel an den Phosphoratomen verantwortlich sind. Es gibt ein Tauziehen zwischen den drei Si-P-Si- und den sechs P-Si-P-Winkeln. Jede Vergrößerung des Si-Si-Abstands – und somit die Aufweitung der drei Si-P-Si-Winkel – würde zu einer Verkleinerung der sechs schon sehr kleinen P-Si-P-Winkel führen. Mit dem bei  $\text{Si}_2\text{P}_2$ -Cyclobutanen üblichen Si-P-Si-Innenwinkel von  $82^\circ$  würde sich in **1** ein P-Si-P-Winkel von  $83^\circ$  ergeben<sup>[11]</sup>. Durch eine Verringerung des Si-P-Si-Winkels auf  $67^\circ$  wird somit in **1** die Winkelspannung an den Siliciumatomen erniedrigt (Vergrößerung der endocyclischen P-Si-P-Winkel auf  $93^\circ$ ). Die P-Si-P-Winkel sind dadurch ähnlich groß wie die endocyclischen in **4b** und etwas kleiner als die in **4a**. Allerdings beträgt der Si-Si-Abstand in **4a**  $3.02 \text{ \AA}$  und in **4b**  $2.98 \text{ \AA}$ , und die gemittelten exocyclischen P-Si-P-Winkel liegen bei  $109.9$  (**4a**, Abb. 1 a) bzw.  $114^\circ$  (**4b**, Abb. 1 b).

MO-Berechnungen<sup>[12]</sup> an  $(\text{MeSi})_2(\text{PMe})_3$  (Abb. 3, Tabelle 1) ergaben wie beim  $\text{Si}_2\text{Se}_3$ -Bicyclus eine Si-Si-Bindungsordnung

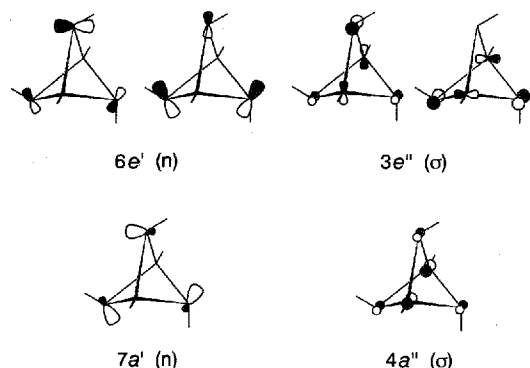


Abb. 3. Berechnete Grenzorbitale für das  $\text{Si}_2\text{P}_3$ -Gerüst.

von  $-0.300$  und eine Si-P-Bindungsordnung von  $0.348$ . In der Gleichgewichtsstruktur sind die P-Atome wie in der Struktur von **1** pyramidal koordiniert (Molekülsymmetrie  $C_{3h}$ ). Die berechneten Orbitalenergien wurden mit den gemessenen Ionisierungsenergien (vertikale Übergänge) aus dem Photoelektronenspektrum von **1** korreliert (Koopmans-Theorem<sup>[13]</sup>, Tabelle 2).

Tabelle 1. Vergleich einige Abstände [Å] und Winkel [°] von **1** mit entsprechenden berechneten Werten von  $(\text{MeSi})_2(\text{PMe})_3$  (RHF/DZ + POL) [12].

	<b>1</b>	$(\text{MeSi})_2(\text{PMe})_3$
Si-Si	2.518(3)	2.548
P-Si	2.261(3)–2.294(3)	2.262
Si-C	1.900(5), 1.907(7)	1.870
Si-P-Si	66.7(1), 67.3(1)	68.5
P-Si-P	91.7(1)–94.2(1)	91.4

Tabelle 2. Experimentelle Ionisierungsenergien  $I_{\text{vi}}$  (vertikale Übergänge) von **1** [eV] und berechnete Orbitalenergien  $-\epsilon_i$  [12] von  $(\text{MeSi})_2(\text{PMe})_3$  [ $C_{3h}$ ].

Zuordnung	$I_{\text{vi}}$ ( <b>1</b> )	$-\epsilon_i$ ( $(\text{MeSi})_2(\text{PMe})_3$ )
$6e'$ (n)	7.3	8.3
$7a'$ (n)	8.2	9.6
$3e''$ ( $\sigma$ )	8.4	9.7

Der Vergleich der Ergebnisse von MO-Rechnung und Photoelektronenspektroskopie ergibt, daß die höchsten besetzten Orbitale (Abb. 3, Tabelle 2) vom  $n_p$ -Typ sind (freie Elektronenpaare am Phosphor). Die erste  $n_p$ -Ionisierungsenergie ist ca.  $0.5$  und die  $\sigma_{\text{SiP}}$ -Energie etwa  $1 \text{ eV}$  niedriger als bei anderen Silylphosphanen<sup>[14]</sup>. Interessanterweise betragen die berechneten Inversionsbarrieren an den Phosphoratomen<sup>[15]</sup> in  $(\text{HSi})_2(\text{PH})_3$   $41.2$  (MP2/6-31G\*) und in  $(\text{MeSi})_2(\text{PMe})_3$   $43.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  pro P-Atom (RHF/DZ + POL), verglichen mit  $35.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  in  $\text{PH}_3$  (MP2/6-31G\*) und  $13.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  in  $\text{MeP}(\text{SiMe}_3)_2$  (RHF/DZ + POL). Für  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Heterocyclobutane wurde wegen des  $\sigma$ -Donoreffektes ( $\text{Si}^{\delta+}-\text{P}^{\delta-}$ ) wie für  $\text{MeP}(\text{SiMe}_3)_2$  eine niedrige P-Inversionsbarriere ( $15\text{--}20 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) berechnet<sup>[9]</sup>. Die für Silylphosphane spektakulär hohen Inversionsbarrieren bei  $(\text{HSi})_2(\text{PH})_3$  und  $(\text{MeSi})_2(\text{PMe})_3$  lassen sich mit den stark antibindenden Wechselwirkungen zwischen den rein p-artigen freien Elektronenpaaren der trigonal-planar konfigurierten Phosphoratome erklären (Molekülsymmetrie  $D_{3h}$ ). MP2/6-31G\*-Rechnungen zufolge ist die  $D_{3h}$ -Struktur von  $(\text{HSi})_2(\text{PH})_3$  die des Triplettzustandes, der sogar um  $1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  tiefer liegt als der in  $D_{3h}$  optimierte Singulettzustand<sup>[12]</sup>. Wir versuchen derzeit, eine Verbindung mit trigonal-planar koordiniertem Phosphor, durch geeignete sperrige elektropositive Substituenten stabilisiert, zu synthetisieren.

### Experimentelles

$5.3 \text{ g}$  ( $45.7 \text{ mmol}$ )  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$  (gelöst in  $150 \text{ mL}$  THF) werden bei  $-70^\circ\text{C}$  mit  $18.3 \text{ mL}$   $n\text{BuLi}$  ( $2.5 \text{ M}$  Lösung in Hexan) monolithiert. Zu dieser Lösung werden  $2.65 \text{ g}$  ( $15.2 \text{ mmol}$ )  $t\text{BuSiFCl}_2$  (gelöst in  $50 \text{ mL}$  THF) in einer Stunde zugetropft. Nach langsamem Erwärmen der hellroten klaren Lösung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt ( $10^{-2}$  Torr) und der hellgelbe, feste Rückstand in  $50 \text{ mL}$  Toluol aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren von  $\text{LiCl}$  wird erneut das Solvens entfernt und **1** durch Kristallisation in Hexan isoliert. Ausbeute:  $1.3 \text{ g}$  ( $2.54 \text{ mmol}$ ,  $33.3\%$ ), farblose Kristalle. Schmp.  $211\text{--}213^\circ\text{C}$ .

**2** und **4a, b** werden durch mehrmaliges fraktionierendes Kristallisieren aus der Mutterlauge erhalten<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 2. März 1994 [Z 6723]

- [1] a) K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 975, zit. Lit.; b) P. von R. Schleyer, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1267; D. B. Kitchen, J. E. Jackson, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3408, zit. Lit.; M. S. Gordon, K. A. Nguyen, M. T. Carroll, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1247; C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1878.
- [2] a) Y. Kabe, T. Kawase, J. Okada, O. Yamashita, M. Goto, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 794; b) L. R. Sita, R. D. Bickstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6454; L. R. Sita, J. Kinoshita, *ibid.* **1990**, *112*, 8839.
- [3] K. A. Nguyen, M. T. Carroll, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7924; S. Nagase, T. Kudo, T. Kurakake, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1063; A. Streitwieser, *ibid.* **1989**, 1261; siehe auch Lit. [1].
- [4] H. Yoshida, Y. Takahara, T. Erata, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1098.
- [5]  $^1\text{H}$ -NMR ( $200 \text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.0\text{--}2.0$  (m,  $30 \text{ H}$ ,  $\text{CH}_2$ ),  $1.33$  (s,  $18 \text{ H}$ ,  $t\text{Bu}$ ),  $3.09$  (m,  $3 \text{ H}$ , PCH);  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $81 \text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -69.7$  (s);  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $39 \text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , Inertive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer (INEPT)):  $\delta = -14.1$  (q,  $^1J(\text{Si},\text{P}) = 61.6 \text{ Hz}$ ); EI-MS:  $m/z$ :  $512$  ( $M^+$ ,  $8\%$ ),  $429$  ( $(M - \text{C}_6\text{H}_{11})^+$ ,  $100\%$ ),  $347$  ( $(M - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{C}_6\text{H}_{10})^+$ ,  $21\%$ ); korrekte Elementaranalyse.

- [6] Die NMR-Spektren und die Molekülstrukturen von **2**, **4a**, **b** und von verwandten Verbindungen werden an anderer Stelle ausführlich diskutiert: M. Drieß, M. Reisgys, H. Pritzkow, unveröffentlicht.
- [7] Kristallstrukturanalysen (Vierkreisdiffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan). a) **1**: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.524(10)$ ,  $b = 11.073(12)$ ,  $c = 15.967(15)$  Å,  $\alpha = 107.94(8)$ ,  $\beta = 89.98(8)$ ,  $\gamma = 115.89(8)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 1573$  Å $^3$ , 4084 gemessene Reflexe ( $2\theta_{\max} = 47^\circ$ ), davon 2882 beobachtete ( $I > 2\sigma(I)$ ). Das Molekül ist fehlgeordnet, die Phosphoratome mit den Cyclohexylresten besetzen zwei Lagen (Verhältnis ca. 4:1), außerdem ist eine *t*Bu-Gruppe fehlgeordnet. Verfeinerung mit allen Reflexen gegen  $F^2$  [16], Cyclohexylgruppen als starre Gruppen, Si- und P-Atome anisotrop wie auch die C-Atome der höher besetzten Lage, C-Atome der anderen Lage isotrop, H-Atome in berechneten Lagen eingegeben, 335 Parameter,  $R1 = 0.068$  (nur beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.192$  (alle Reflexe). b) **4a**: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.708(12)$ ,  $b = 10.641(15)$ ,  $c = 11.010(14)$  Å,  $\alpha = 62.62(9)$ ,  $\beta = 74.59(9)$ ,  $\gamma = 70.24(10)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $V = 942.2$  Å $^3$ , 3896 gemessene Reflexe ( $2\theta_{\max} = 53^\circ$ ), 3251 beobachtete ( $I > 2\sigma(I)$ ). Verfeinerung mit allen Reflexen gegen  $F^2$  [16], Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen eingegeben, 184 Parameter,  $R1 = 0.037$ ,  $wR2 = 0.101$  (alle Reflexe). c) **4b**: monoklin,  $P2_1/a$ ,  $a = 11.233(5)$ ,  $b = 16.578(8)$ ,  $c = 20.256(10)$  Å,  $\beta = 94.61(4)$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 3760$  Å $^3$ , 6628 gemessene Reflexe ( $2\theta_{\max} = 50^\circ$ ), davon 4354 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ). Verfeinerung mit allen Reflexen gegen  $F^2$  [16], Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Methylgruppen als starr behandelt, übrige H-Atome in berechneten Lagen eingegeben, 421 Parameter,  $R1 = 0.050$  (nur beobachtete Reflexe),  $wR2 = 0.121$  (alle Reflexe). d) **2**: rhombisch,  $I\bar{m}am$ ,  $a = 12.799(6)$ ,  $b = 13.175(6)$ ,  $c = 14.898(7)$  Å,  $Z = 4$ ,  $V = 2512$  Å $^3$ , 1549 gemessene Reflexe ( $2\theta_{\max} = 55^\circ$ ), davon 916 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ). Verfeinerung mit allen Reflexen gegen  $F^2$  [16], Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen eingegeben, 76 Parameter,  $R1 = 0.049$ ,  $wR2 = 0.125$  (alle Reflexe). e) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400 853 (**1**), -400 856 (**2**), -400 854 (**4a**) und -400 855 (**4b**) angefordert werden.
- [8] M. Baudler, J. Jongebloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *458*, 9; M. Drieß, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1038; M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1923.
- [9] U. Klingebiel, N. Vater, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1557; W. Clegg, M. Haase, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 146; M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *ibid.* **1991**, *124*, 1931; M. Drieß, U. Winkler, W. Imhof, L. Zsolnai, G. Huttner, *ibid.* im Druck.
- [10] In Lit. [4] ist eine negative Nettoladung am Siliciumatom angegeben ( $-0.18$ ), obwohl Silicium eine deutlich geringere spektroskopische Elektronegativität als Selen aufweist: L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9003.
- [11] Die endocyclischen Winkel an den Siliciumatomen ( $\alpha_{Si}$ ) und an den Phosphoratomen ( $\beta_P$ ) sind in erster Näherung über die Beziehung  $\sin(\alpha_{Si}/2) = \sin 60^\circ \cos(\beta_P/2)$  miteinander verknüpft.
- [12] Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 92 Revision C.4 durchgeführt. M. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**. Die mit RHF/DZ + POL bezeichneten Rechnungen beziehen sich auf ab-initio-Pseudopotentialrechnungen mit Sätzen von jeweils 5d-Funktionen für Si(0.45), P(0.55), Se(0.35). Alle Nettoladungen und Bindungsordnungen (Überlappungspopulationen) wurden im Rahmen von Mullikens Populationsanalyse berechnet.
- [13] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104.
- [14] S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, W. J. Savage, R. A. Whiteford, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1972**, *68*, 934; H. Bock, B. Solouki, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *458*, 53; R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, M. Baudler, G. Scholz, T. Wettling, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 757; M. Drieß, U. Winkler, H. Pritzkow, R. Gleiter, unveröffentlicht.
- [15] Obwohl die Struktur mit planar-konfigurierten Phosphoratomen für den Singulettzustand irrelevant ist, kann die durch drei dividierte relative Energie bezüglich des Minimums als „mittlere Inversionsbarriere“ an den Phosphoratomen definiert werden.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Universität Göttingen, **1993**.

## 1,3-Dialkoxycalix[4]arenkronen-6 in 1,3-alternate Konformation: Caesium-selektive Liganden, die Kation-Aren-Wechselwirkungen nutzen\*\*

Rocco Ungaro\*, Alessandro Casnati, Franco Ugozzoli, Andrea Pochini, Jean-François Dozol, Clement Hill und Hélène Rouquette

Calixarene und besonders Derivate des Calix[4]arens haben in jüngster Zeit beträchtliche Aufmerksamkeit erregt, da sie selektiv Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen binden können, und zwar mit einer Effizienz, die der von Cryptanden ähnelt<sup>[1]</sup>. Ihr Komplexierungsvermögen scheint dabei nicht nur stark von der Natur der Donorgruppen, sondern auch von deren stereochemischer Anordnung abzuhängen, die durch die Konformationen cone, partial-cone, 1,3-alternate und 1,2-alternate gegeben ist (Abb. 1)<sup>[2]</sup>. So zeigen die 1,3-Dialkoxy-*p-tert*-butylcalix[4]aren-

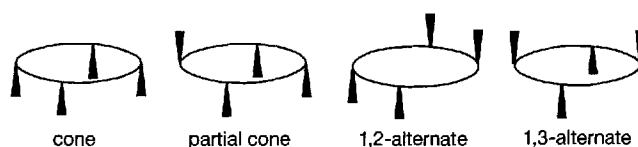
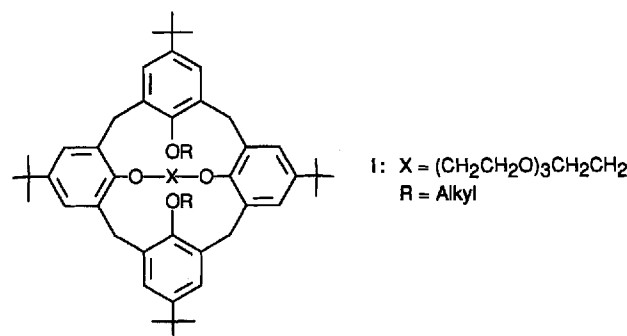


Abb. 1. Schematische Darstellung der vier möglichen Konformationen von Calix[4]arenen. Die ausgefüllten Dreiecke symbolisieren die Ärenringe, die Ellipsen die beste Ebene durch die Methylenbrücken.

kronen-5 **I** besonders dann eine außergewöhnlich hohe Selektivität für die Kalium-Ionen gegenüber den anderen Alkalimetall-Ionen, wenn sie in der partial-cone-Konformation fixiert vorliegen<sup>[3,4]</sup>. Dies ermöglicht ihren Einsatz in Ionen-selektiven Feldeffekttransistoren<sup>[5]</sup> und in auf Träger aufgetragenen Flüssigmembranen<sup>[6]</sup> zum Nachweis bzw. zur Trennung von Alkalimetall-Ionen. Die Ergebnisse sind ähnlich gut wie die mit



[\*] Prof. Dr. R. Ungaro, Dr. A. Casnati, A. Pochini  
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale  
Università degli Studi di Parma  
Viale delle Scienze 78, I-43100 Parma (Italien)  
Telefax: Int. + 521/905-472

Dr. F. Ugozzoli  
Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Analitica, Chimica Fisica e  
Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR  
Università degli Studi di Parma  
Dr. J.-F. Dozol, C. Hill, H. Rouquette  
S.E.P./S.E.T.E.D., Centre d'Etudes de Cadarache  
Commissariat à l'Energie Atomique, C.E.A. (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der europäischen Kommission im Rahmen des Forschungsprogramms „Management and Storage of Radioactive Waste“ (Nr. F12W-CT90-0062 (TSTS)) gefördert.