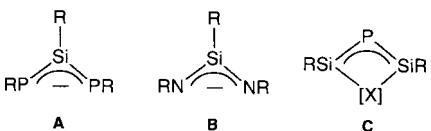


R₂Si=P-SiR₂F: 1,3-sigmatrope Fluorwanderung in einem konjugationsfähigen 2-Phospha-1,3-disilaallyl-Derivat und seine Umwandlung in Phosphadisilacyclopropane**

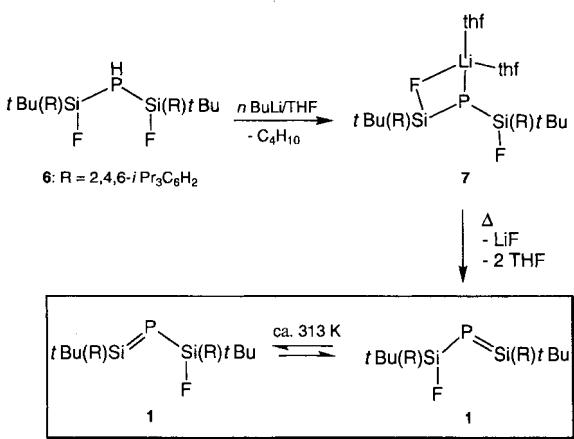
Matthias Driess,* Stefan Rell, Hans Pritzkow und Rudolf Janoschek*

Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Während stabile Verbindungen mit isolierten Si=E-Bindungen (C, Si, N, P, As, S),^[1, 2] die über ein enormes Synthesepotential verfügen, in den letzten Jahren hergestellt und auch strukturell charakterisiert werden konnten, ist über heteronucleare konjugierte Si-E- π -Systeme nur sehr wenig und über entsprechende homonucleare Si-Si- π -Systeme nichts bekannt. So sind bisher lediglich die 1,3-Diphospha- und 1,3-Diaza-2-silaallyl-Anion-Derivate A^[3] bzw. B^[4] experimentell untersucht worden. Wir beschäftigen uns mit der Synthese von stabilen konjugierten Si-P- π -Systemen C (Allyl-, Butadien- und Benzol-Analoga), deren schrittweiser Aufbau durch Salzkondensationsreaktionen wie bei der Herstellung von Phosphasilenen (Si=P-Verbindungen)^[2] möglich ist.



Nachfolgend berichten wir über das erste 2-Phospha-1,3-disilaallylfluorid-Derivat **1**, das oberhalb 40 °C 1,3-sigmatrope Verschiebung des Fluoratoms (fluktuierendes Verhalten) zeigt; auch Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen an H₂Si=P-SiH₂F



[*] Prof. Dr. M. Driess,^[+] S. Rell, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Strassoldogasse 10, A-8010 Graz (Österreich)
Telefax: Int. + 316/38 21 30
E-mail: janoschek@bkfug.kfunigraz.ac.at

[+] Neue Adresse:
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Fakultät für Chemie
Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum
Telefax: Int. + 234/709 4378
E-mail: driess@ibm.anch.ruhr-uni-bochum.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Messer-Griesheim GmbH für Chemikalienspenden.

sind damit in Einklang. Die Reduktion von **1** mit Lithium liefert unter LiF-Eliminierung überraschend leicht das *P*-Lithium-phosphadisilacyclopropanid **2**, das sehr wahrscheinlich über sein valenzisomeres 1,3-Disila-2-phosphaallyl-Anion-Derivat **5** als reaktive Zwischenstufe gebildet und leicht zur Neutralverbindung **3** reagiert.

Die Synthese von **1** erfolgte schrittweise, ausgehend vom sperrig substituierten Bis(fluorsilyl)phosphan **6**,^[5] das durch Lithierung in die Vorstufe von **1** – das Lithiumphosphanid **7** – überführt wurde. In **7** ist das Li-Zentrum mit zwei THF-Molekülen koordiniert; in Lösung bei 25 °C in Toluol liegt **7** erwartungsgemäß dissoziiert vor (Tabelle 1). Die Verbindung kristallisiert überraschend enantiomerenrein in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ und ist monomer (Abb. 1).^[6]

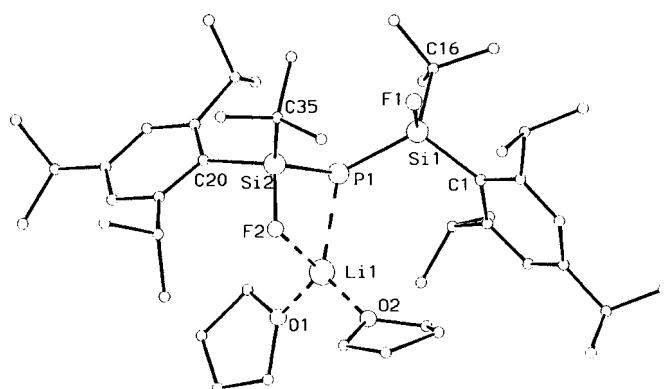


Abb. 1. Molekülstruktur von **7** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-Si1 2.199(2), P1-Si2 2.195(2), Si1-F1 1.619(3), Si2-F2 1.666(3), Li1-P1 2.538(9), Li1-F2 1.998(9), Li1-O1 1.955(10), Li1-O2 1.895(10), Si1-C1 1.914(4), Si2-C20 1.920(4), Si1-C16 1.918(5), Si2-C35 1.915(4); Si1-P1-Si2 113.56(7), Si1-P1-Li1 118.5(2), Si2-P1-Li1 74.5(2), F2-Li1-P1 81.1(3), P1-Si2-F2 99.9(1), P1-Si1-F1 110.4(1).

Das Li-Zentrum ist vierfach koordiniert, wobei es an zwei THF-Moleküle, das Phosphoratom und an ein Fluoratom gebunden ist. Dagegen wird das Li-Zentrum im analogen Bis(*tert*-butylfluorsilyl)phosphanid^[7] nicht vom Phosphoratom, sondern chelatartig von den beiden Fluoratomen koordiniert. Offenbar ist **7** sperriger substituiert, und die gefundene Anordnung ermöglicht eine günstigere Raumausfüllung. Der Li1-F2-Abstand beträgt 1.998(9) Å, und die Si2-F2-Bindung ist erwartungsgemäß länger (1.666(3) Å) als die Si1-F1-Bindung (1.619(3) Å). Dies hat aber keine Auswirkungen auf die Si-P-Abstände (2.195 und 2.199(2) Å), die im Bereich der Si-P-Abstände von verwandten Fluorsilylphosphaniden liegen.^[8]

Beim Erwärmen auf 70 °C eliminiert **7** in Lösung leicht LiF, wobei sich das gewünschte 2-Phospha-1,3-disilaallylfluorid **1** bildet, das aus heißem Toluol (!) in hellgelben Würfeln kristallisiert. Im ³¹P-NMR-Spektrum (Tabelle 1) wird ein Dublett bei für Phosphasilene vergleichsweise hohem Feld beobachtet ($\delta = -33.0$, $J(P,F) = 44$ Hz), was einen größeren σ -Donorcharakter der Fluordiorganosilyl- gegenüber einer Triorganosilylgruppe signalisiert.^[2] Alle im folgenden erwähnten, ab-initio berechneten Strukturen und die „thermisch korrigierten“ relativen freien Energien wurden auf dem MP2/6-31G*-Niveau ermittelt.^[9] Die berechnete Si=P-Bindungsänge in der Stammverbindung **D** (Schema 1) beträgt 2.070 Å, während die Si-P-Bindung in **D** 2.235 Å lang ist. Die Kristallstrukturanalyse^[6] der Verbindung **1**, die im Kristall leider fehlgeordnet ist, ergab ähnliche Abstände wie in **D**, und zeigt außerdem, daß das Fluoratom sich in *trans*-Stellung zur *tert*-Butylgruppe befindet.

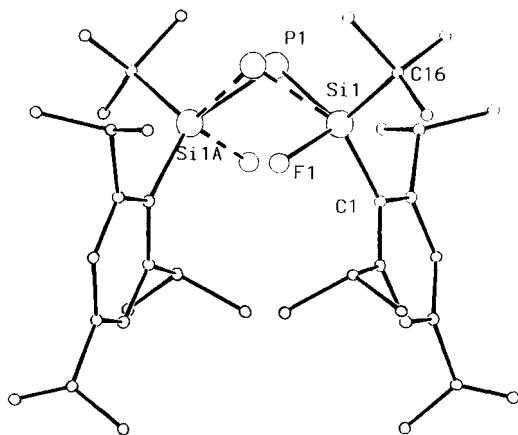
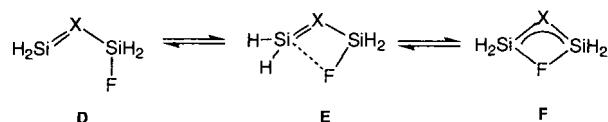


Abb. 2. Molekülstruktur von **1** im Kristall. **1** ist fehlgeordnet (zwei Lagen für das P- und F-Atom). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-Si1A 2.053(2), P1-Si1 2.207(2), Si1-F1 1.764(3), Si1-C16 1.895(4), Si1-C1 1.879(4); Si1A-P1-Si1 104.60(9), P1-Si1-F1 74.1(1), P1-Si1A-C16 105.4(1), P1-Si1A-C1 139.7(1), C1-Si1A-C16 114.1(2).

Es liegt eine isolierte Si=P-Bindung vor, wobei kein intra- oder intermolekularer Si-F-Si-Kontakt auftritt (Abb. 2).

Daß **1** auch in Lösung bei 25 °C eine isolierte Si=P-Bindung aufweist, ist durch das ¹H-NMR-Spektrum erwiesen, das zwei anisochrone *tert*-Butyl- und Aryl-Protonensorten zeigt. Erst beim Erwärmen einer Probe in [D₆]Toluol auf ca. 40 °C wird eine Äquilibrierung der *tert*-Butylgruppen und damit eine Fluktuation des Fluoratoms (suprafaciale [1,3]-sigmatrope Verschiebung) beobachtet. Daraus ergibt sich eine Gibbs-Aktivierungsenergie für diesen Prozeß von ca. 16 kcal mol⁻¹. Ein ähnliches fluktuierendes Verhalten wurde bisher nur für das Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂ beobachtet.^[10] Wir haben den Reaktionspfad der [1,3]-Fluorverschiebung bei der Stammverbindung **D** mit den Fragmenten X = P (2-Phospha-1,3-disilaallylfluorid) und X = CH (1,3-Disilaallylfluorid) durch ab-initio-Rechnungen^[9] untersucht und gefunden, daß der Übergangszustand nur bei X = CH annähernd der erwarteten Struktur **F**, mit einem symmetrisch verbrückenden Fluoratom zwischen den Siliciumzentren, entspricht, während der Übergangszustand bei X = P durch die Struktur **E** beschrieben wird (Schema 1). Die experimentell verifizierte Methylgruppenwanderung des Silaethens Me₂Si=C(SiMe₃)₂ verläuft wie bei **D** mit X = CH über einen Übergangszustand, der mit **F** strukturanalог ist.^[10] Die berechnete Barriere von 14.7 kcal mol⁻¹ bei X = P ist in guter Über-



Relative freie Energie nach Gibbs (298 K) ΔG [kcal mol⁻¹]

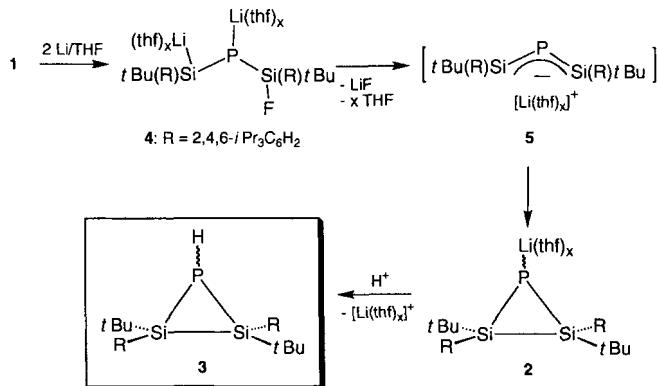
	D (<i>C_s</i> , Min.)	E (<i>C₁</i> , TS)	F (<i>C_s</i> , Min.)
X = P	0.0	14.7	12.5
X = CH	0.0	24.2	23.9
Abstände [Å]			
Si=P/Si-F	2.070/1.628	2.100/1.725 ^[a]	2.147/1.852
Si=C/Si-F	1.719/1.626	1.747/1.804 ^[b]	1.759/1.871

^[a] Si--F 2.193 Å; ^[b] Si--F 1.980 Å

Schema 1. Mit ab-initio-Methoden berechnete Fluorwanderung bei **D** mit dem Übergangszustand **E** und **F**; X = P, CH. ΔG ist der Unterschied der Gibbs-Energie [kcal mol⁻¹] bei 298.15 K; Min = Minimum, TS = Übergangszustand.

einstimmung mit dem experimentellen Wert von 16 kcal mol⁻¹ für **1**. Auffallend ist die um ca. 10 kcal mol⁻¹ höhere Barriere für das Silaethen H₂Si=CH(SiH₂F), die durch die relativ hohe Ringspannung von F zustande kommt.

Wir haben dann untersucht, ob sich **1** durch Addition von Lithium an die Si=P-Bindung zu **4** umsetzt und durch nachfolgende LiF-Eliminierung das Lithium-1,3-disila-2-phosphaallyl-Anion **5** erhältlich ist. Tatsächlich erfolgt eine Addition von Lithium an **1** bei Raumtemperatur in THF als Solvens, bei der **4** als extrem reaktives Intermediat entsteht.



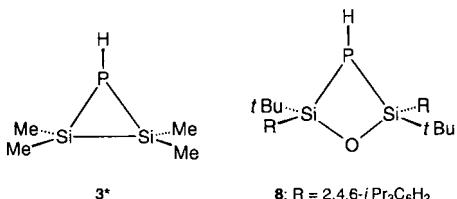
Verbindungen vom Typ **4** haben wir erst kürzlich aus anderen Phosphasilenen hergestellt.^[11] **4** zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum (Tabelle 1) bei 25 °C ein Dublett bei sehr hohem Feld ($\delta = -306$, $^2J(P,F) = 38$ Hz), doch konnte es wegen seiner hohen Reaktivität nur ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Bei gelindem Erwärmen (auf 40 °C) von **4** in THF oder Hexan bildet sich durch LiF-Eliminierung zunächst das stark basische *P*-Lithium-phosphadisilacyclopropanid **2**, das unter den Reaktionsbedingungen allmählich, bei der Aufarbeitung in wasserfreiem Hexan vollständig, protoniert wird, wobei **3** entsteht. Das H-Atom am Phosphor in **3** stammt von den THF-Liganden, die das Lithiumzentrum in **2** zunächst solvatisieren und wegen der hohen Basizität des Phosphanids teilweise gespalten werden (Etherspaltung). Die Umwandlung von **4** in die Ringverbindung **2** unter LiF-Eliminierung verläuft sehr wahrscheinlich über das 2-Phospha-1,3-disilaallyl-Anion **5**. Die Umlagerung von **5** zu **2** fände in der Isomerisierung von Bis(methylen)-phosphoranen zu Phosphacyclopropanen^[12] eine besonders interessante Parallele. Da die Elektronen im HOMO von Allyl-anionen auf den 1,3-Positionen lokalisiert sind und diese Struktur für die elektropositiven Si-Zentren sehr ungünstig ist, bietet die Si-Si-Bindungsbildung einen günstigen Ausweg aus dieser prekären Situation. Dagegen wird erwartungsgemäß bei den „inversen“ 1,3-Diphospha-2-sila-allyl-Anionen **A**, mit dem elektronegativeren Phosphor in den 1,3-Positionen, keine Cyclisierung zum Diphosphasilacyclopropan beobachtet.^[3]

Die Zusammensetzung von **3** ist massenspektrometrisch gesichert, und seine Struktur wurde NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) und kristallographisch^[6] ermittelt. So wird im ³¹P-NMR-Spektrum ein Dublett mit ²⁹Si-Satellitensignalen bei für Phosphasilacyclopropane^[14] erwartungsgemäß hohem Feld ($\delta = -325$) mit der vergleichsweise geringen Kopplungskonstante von $^1J(P,H) = 161$ Hz beobachtet. In Einklang damit ist auch der Betrag der $^1J(P,Si)$ -Kopplungskonstante mit 36 Hz im Vergleich zu anderen Phosphasilacyclopropanen ($^1J(P,Si) = 72.5$ –121.7 Hz)^[13] ungewöhnlich klein. Offenbar verringert der hohe p-Charakter der P-Si-Bindungen Ringspannung. Vom Derivat **3*** wurde eine Geometrieoptimierung mit der Dichtefunk-

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten der Verbindungen **1**, **3**, **4** und **7**. $\text{Is} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$.

1: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 1.18$ (d, 12 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, $p\text{-CHMe}_2$), 1.26 (s, 9 H, $t\text{Bu}$), 1.32 (s, 9 H, $t\text{Bu}$), 1.33–1.60 (m, 24 H, $o\text{-CHMe}_2$), 2.72 (sept, 2 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, $p\text{-CHMe}_2$), 3.35 (m, 2 H, $o\text{-CHMe}_2$), 3.62 (sept, 1 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, $o\text{-CHMe}_2$), 3.78 (sept, 1 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, $o\text{-CHMe}_2$), 6.92 (s, 2 H, arom. H), 7.14 (s, 2 H, arom. H); $^{19}\text{F-NMR}$ (84.7 MHz, C_6D_6 , 298 K, CFCl_3 ext. Standard): $\delta = -140.7$ (d, $^2J(\text{P},\text{F}) = 44$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -33.0$ (d, $^2J(\text{P},\text{F}) = 44$ Hz); MS (EI): $m/z = 626 [M^+, 8\%]$, 569 $[(M - \text{Is})^+, 15\%]$, 307 $[(t\text{BuIsSiF})^+, 90\%]$, 288 $[(t\text{BuIsSi})^+, 100\%]$; korrekte C,H-Analyse
3: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 1.05$ (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 1.25 (d, 12 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, $p\text{-CHMe}_2$), 1.30–1.80 (m, 24 H, $o\text{-CHMe}_2$), 2.78 (sept, 2 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, $p\text{-CHMe}_2$), 4.10 (sept, 2 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, $o\text{-CHMe}_2$), 7.21 (s, 4 H, arom. H); $^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -325.0$ (d, $^1J(\text{P},\text{H}) = 161$ Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$ (36 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -43.6$ (d, $^1J(\text{Si},\text{P}) = 36$ Hz); MS (EI): $m/z = 608 [M^+, 85\%]$, 551 $[(M - t\text{Bu})^+, 93\%]$, 288 $[(t\text{BuIsSi})^+, 85\%]$, 231 $[(t\text{BuSi})^+, 100\%]$
4: $^{19}\text{F-NMR}$ (84.7 MHz, THF, CFCl_3 ext. Standard): $\delta = -132.5$ (d, $^2J(\text{F},\text{P}) = 38$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$ (36 MHz, THF): $\delta = -306.0$ (d, $^2J(\text{P},\text{F}) = 38$ Hz)
7: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 1.24$ (d, 12 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, $p\text{-CHMe}_2$), 1.26 (m, 8 H, THF), 1.31 (d, 6 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, $o\text{-CHMe}_2$), 1.37 (d, 6 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, $o\text{-CHMe}_2$), 1.41 (d, 6 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, $o\text{-CHMe}_2$), 1.49 (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 1.59 (d, 6 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, $o\text{-CHMe}_2$), 2.79 (sept, 2 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, $p\text{-CHMe}_2$), 3.33 (m, 8 H, THF), 3.85 (sept, 2 H, $J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, $o\text{-CHMe}_2$), 7.15 (s, 4 H, arom. H); $^{19}\text{F-NMR}$ (84.7 MHz, C_6D_6 , 298 K, CFCl_3 ext. Standard): $\delta = -130.7$ (s); $^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -288.8$ (s)
8: $^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = -221.6$ (d, $^1J(\text{P},\text{H}) = 170.2$ Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$ (36 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 23.5$ (d, $^1J(\text{Si},\text{P}) = 15$ Hz), 24.2 (d, $^1J(\text{Si},\text{P}) = 15$ Hz); MS (EI): $m/z = 624 [M^+, 9\%]$, 567 $[(M - t\text{Bu})^+, 64\%]$, 510 $[(M - 2t\text{Bu})^+, 17\%]$, 247 $[(t\text{BuSiO})^+, 60\%]$

tionalmethode nach Becke (B3LYP/6-31G*) durchgeführt, und die ^{31}P - und ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen wurden auf dem GIAO/6-311+ + G(2d, 2p)-Niveau berechnet.^[9] Die $\delta(^3\text{P})$ - und $\delta(^2\text{Si})$ -Werte von **3*** sind mit – 344 bzw. – 48.4 in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von **3** (– 325 bzw. – 43.6 und – 44.5).



Das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum von **3** gibt durch das Vorliegen von zwei Dublett signalen bei für Silacyclopropane^[14] charakteristisch hohem Feld ($\delta = -43.6$ und – 44.5, $^1J(\text{Si},\text{P}) = 36$ Hz) zweifelsfrei zu erkennen, daß die beiden Si-Atome chemisch inequivalent sind. Letzteres ist nur mit der *trans*-Konfiguration der *tert*-Butylgruppen an Silicium und einer pyramidalen Koordination des Phosphors vereinbar, was durch eine Kristallstrukturanalyse^[6] bestätigt werden konnte (Abb. 3).

Allerdings waren bisher nur Einkristalle eines Gemisches aus **3** und dem neuartigen viergliedrigen PSi_2O -Heterocyclus **8** (Verhältnis ca. 7:1) erhältlich. Wegen dieser „Fehlordnung“ ist eine Diskussion der geometrischen Parameter nicht sinnvoll. **8** entsteht überraschend als Nebenprodukt (ca. 10%, $^{31}\text{P-NMR}$) bei der Umwandlung von **1** mit Lithium in THF als Lösungsmittel. Das Sauerstoffatom in **8** stammt sehr wahrscheinlich aus THF. Wir können sowohl unbeabsichtigten Luftzutritt als auch Oberflächenoxid/Hydroxid des Lithiumpulvers als Sauerstoffquelle ausschließen. Dies folgt aus Kontrollexperimenten in Gegen-

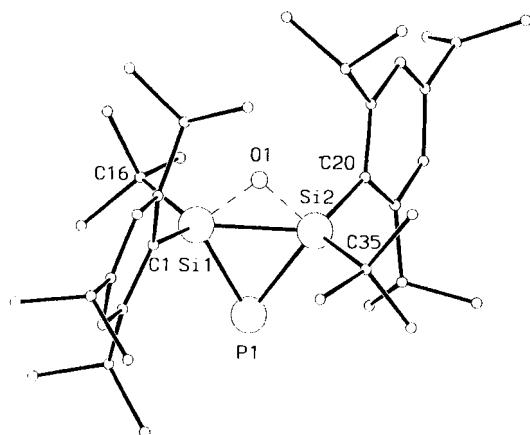


Abb. 3. Überlagerung der Molekülstrukturen von **3** und **8** (Verhältnis ca. 7:1) im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Si1-Si2 2.357(3), Si1-P1 2.292(3), Si2-P1 2.282(2), Si1-O1 1.56(2), Si2-O1 1.57(2), Si1-P1-Si2 62.04(8), P1-Si2-Si1 58.76(8), P1-Si2-Si1 59.20(7), C1-Si1-C16 114.7(2), C35-Si2-C20 115.0(2).

wart von $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$ und Luftsauerstoff. Dabei wurde festgestellt, daß **1** gegenüber einer Suspension von $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$ in THF überraschend inert ist und daß Lösungen von **3** und **8** mit Luftsauerstoff bei Raumtemperatur nicht reagieren.

Die berechneten Si-P- (2.318 Å) und Si-Si-Abstände (2.285 Å) wie auch die endocyclischen Winkel an Phosphor (59.06°) und Silicium (60.47°) in **3*** lassen keine prinzipielle Besonderheit im Vergleich zu den entsprechenden experimentellen Werten von anderen Heterodisilacyclopropanen mit einem Si_2X -Gerüst (X = O, S, Te, C, Ge, N, W)^[14] erkennen. Dagegen variiert der berechnete Si-Si-Abstand in P-metallierten Phosphadisilacyclopropan-Derivaten von **3*** sehr stark in Abhängigkeit von der Natur des Metallzentrums (s-, p- und d-Block-Metalle), da die Si-Si-Bindung gegenüber den Metallzentren als σ - und/oder π -Donor wirken kann. Derzeit bemühen wir uns um die Synthese eines Heteroallyl- π -Komplexes mit dem Si_2P -Gerüst.

Experimentelles

7: 5.0 g (7.74 mmol) **6** in 50 mL THF werden bei – 78 °C mit 0.49 g (7.74 mmol, 2.5 M Lösung in Hexan) *n*BuLi umgesetzt. Die gelbe, klare Lösung wird langsam auf 25 °C erwärmt und anschließend das Solvens im Vakuum (10^{-2} Torr) entfernt und der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen. Bei 25 °C kristallisiert das farblose, lufteinflussliche **7**. Ausbeute: 5.3 g (6.6 mmol, 86%).

1: 5.3 g (6.6 mmol) **1** werden in 50 mL Toluol 8 h bei 70 °C gerührt. Beim Abkühlen fällt das schwefelöse **1** in hellgelben, extrem lufteinflusslichen Kristallen an. Ausbeute: 3.7 g (5.9 mmol, 88%).

3: 2.0 g (3.2 mmol) **1** in 30 mL THF werden bei 25 °C mit ca. 100 mg Li-Pulver gerührt, wobei innerhalb weniger Stunden (2–4 h) **4** gebildet wird ($^{31}\text{P-NMR}$). Das Solvens wird anschließend entfernt, der gelbe Rückstand in Hexan aufgenommen und vom überschüssigen Li-Pulver abfiltriert. Die farblose Lösung wird im Vakuum (10^{-2} Torr) eingeengt, wobei sich bei 25 °C farblose Kristalle bilden, die zu ca. 90% aus **3** und 10% aus **8** bestehen ($^{31}\text{P-NMR}$). Ausbeute: 1.5 g (2.5 mmol, 78%).

Eingegangen am 5. August 1996 [Z 9425]

Stichworte: Allylverbindungen · Heterocyclen · Lithium · Phosphor · Silicium

- [1] Neuere Übersicht über $\text{Si}=\text{C}$: A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 71; $\text{Si}=\text{Si}$: R. Okazaki, R. West, *ibid.* **1996**, *39*, 232; $\text{Si}=\text{N}$: I. Hemme, U. Klingebiel, *ibid.* **1996**, *39*, 159; $\text{Si}=\text{S}$: H. Suzuki, N. Tokitoh, S. Nagase, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11578.
- [2] Neuere Übersicht über $\text{Si}=\text{P}$ und $\text{Si}=\text{As}$: M. Driess, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 193, zit. Lit.; *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 1; M. Driess, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Organometallics* **1996**, *39*, 193.
- [3] E. Niecke, E. Klein, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 751.

- [4] G. E. Underiner, R. P. Tan, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8437.
[5] M. Driess, H. Pritzkow, S. Rell, unveröffentlicht. **6** entsteht durch Salz-
kondensation von $\text{Is}(t\text{Bu})\text{Si}(\text{F})\text{-PHLi}$ mit $\text{Is}(t\text{Bu})\text{SiFCI}$. $\text{Is} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$.
[6] Kristallstrukturanalysen: Alle Intensitätsmessungen wurden mit einem Sie-
mens-Stoe-AED2-Diffraktometer bei -70°C durchgeführt. Die H-Atome
wurden in berechneten Lagen eingegeben und die anderen Atome anisotrop
verfeinert [15b]. **7**: rhombisch, $P_{2_1}2_12_1$, $a = 15.392(8)$, $b = 17.995(9)$,
 $c = 18.026(9)$ Å, $V = 4993$ Å 3 , $Z = 4$, 4880 unabhängige Reflexe (MoK_α -Strah-
lung, ω -Scans, $2\theta_{\max} = 50^\circ$), $R_1 = 0.047$ (beobachtete Reflexe, $I > 2\sigma(I)$),
 $wR_2 = 0.126$ (alle Reflexe) [15b]. Die THF-Moleküle sind fehlgeordnet. **1**:
monoklin, $C2/c$, $a = 27.94(2)$, $b = 9.905(6)$, $c = 21.443(14)$ Å, $\beta = 138.34(3)^\circ$,
 $V = 3945$ Å 3 , $Z = 4$, 3883 unabhängige Reflexe (MoK_α -Strahlung, ω -Scans,
 $2\theta_{\max} = 54^\circ$), $R_1 = 0.063$ (beobachtete Reflexe, $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.169$ (alle
Reflexe [15a]). Das Molekül ist fehlgeordnet, wobei für das Phosphor- und
Fluoratom zwei Lagen zur Hälfte besetzt sind. Außerdem zeigen die *tert*-Butyl-
gruppen und die Arylsubstituenten Rotationsfehlordnung. **3**: triklin, $P1$,
 $a = 9.312(8)$, $b = 10.300(8)$, $c = 11.673(9)$ Å, $\alpha = 74.35(6)$, $\beta = 78.38(6)$,
 $\gamma = 65.63(6)^\circ$, $V = 976.8$ Å 3 , $Z = 1$, 5591 unabhängige Reflexe (MoK_α -Strah-
lung, ω -Scans, $2\theta_{\max} = 60^\circ$), $R_1 = 0.056$ (beobachtete Reflexe, $I > 2\sigma(I)$),
 $wR_2 = 0.137$ (alle Reflexe) [15b]. Die Kristalle enthalten als Verunreinigung
Verbindung **8** mit einem viergliedrigen Si_2O -Cyclus (ca. 14%). Die beobach-
tete Struktur ist eine Überlagerung beider Strukturen. Die kristallographischen
Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen
Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100141“ beim
Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können
kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The
Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/
336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
[7] U. Klingebiel, M. Meyer, U. Pieper, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*,
19.
[8] M. Driess, U. Winkler, W. Imhof, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1994**,
127, 1031, zit. Lit.
[9] GAUSSIAN 94, Revision B.3., M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel,
P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A.
Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G.
Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen,
M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J.
Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C.
Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, USA, **1995**.
[10] N. Wiberg, H. Köpf, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 653.
[11] M. Driess, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 858.
[12] W. W. Schoeller, T. Busch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 234.
[13] M. Baudler, H. Jongbloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *458*, 9; M. Weiden-
bruch, M. Herrndorf, A. Schaefer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 7; M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**,
491, 27; M. Driess, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 751; M. Driess, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1923.
[14] Neueste Übersicht über Si_2X -Dreiringe: M. Weidenbruch, *Chem. Rev.* **1995**,
95, 1489, zit. Lit.
[15] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS86*, Universität Göttingen, **1986**; b) *SHELXL93*,
Universität Göttingen, **1993**.

Hexaphenylethan-Derivate mit neuartigem elektrochromem Verhalten**

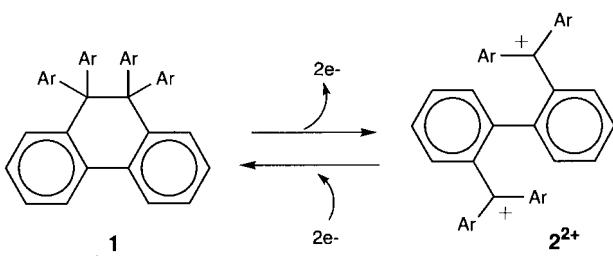
Takanori Suzuki,* Jun-ich Nishida und Takashi Tsuji

9,9,10,10-Tetraphenyl-9,10-dihydrophenanthren **3** ist eine stabile Verbindung,^[11] deren zentrale C-C-Einfachbindung vermutlich die längste bei „geklammerten“ Hexaphenylethan-Derivaten ist.^[21] Diese geschwächte Bindung bricht zwar nicht

[*] Prof. T. Suzuki, J. Nishida, Prof. T. Tsuji
Division of Chemistry, Graduate School of Science
Hokkaido University
Sapporo 060 (Japan)
Telefax: Int. +11/746-2557
E-mail: tak@science.hokudai.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Grant-Nr. 06640675 und 08640664) sowie von der Hokkaido Foundation gefördert. Wir danken Prof. Tamotsu Inabe (Hokkaido University) für die Bereitstellung seines Röntgenstrukturanalyseystems.

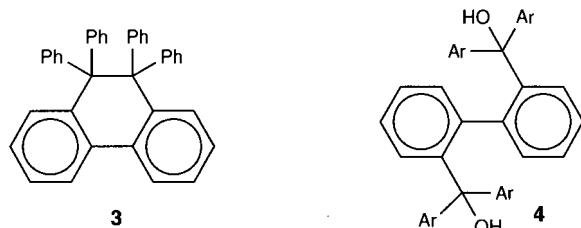
spontan homolytisch auseinander, aber durch eine Elektronen-
übertragung wird die Aktivierungsenergie für ihre Spaltung ge-
senkt,^[3] besonders dann, wenn geeignete Substituenten vorhan-
den sind. Dementsprechend haben wir ein Redoxsystem
entwickelt, in dem die reversible C-C-Bindungsspaltung und
-bildung durch eine Zwei-Elektronen-Übertragung hervorgeru-
fen werden (Schema 1). Dieses System hat folgende interessante



a: Ar = *p*-Me₂N*C*₆H₄; **b:** Ar = *p*-MeOC₆H₄

Schema 1. Dynamisches Redoxverhalten von **1** und **2²⁺**.

Eigenschaften: Erstens erleichtern die vier Dimethylamino- und Methoxysubstituenten in **1a** bzw. **1b** das Entfernen von Elek-
tronen aus diesen Molekülen, wodurch die zu spaltende Bin-
dung aktiviert wird. Zweitens sollte die zentrale Bindung in **1**, dadurch,
daß die aromatischen Substituenten die Gibbs-Akti-
vierungsenergie der homolytischen Spaltung, $\Delta G_{\text{Homolyse}}^{\ddagger}$, von
1,2-Diarylethanen wenig beeinflussen,^[3, 4] immer noch, wie in **3**,
gegenüber der Homolyse stabil sein. Drittens werden die durch
Oxidation von **1** erhaltenen Dikationen **2²⁺** durch die Delokali-
sierung der beiden positiven Ladungen über je die Hälfte des
Moleküls stabilisiert und sind wegen des Vorliegens der Triaryl-
methyleniumchromophore intensiv farbig. Schließlich sollten
die Umwandlungen zwischen **1** und **2²⁺** sehr glatt ablaufen, weil es
sich um intramolekulare Prozesse handelt. Wir berichten hier
über die Herstellung, die Eigenschaften und die Strukturen dieser
neuartigen Redoxpaare.



Die Salze **2a²⁺(BF₄)₂** und **2b²⁺(BF₄)₂** wurden aus den Dio-
len **4a**^[5] bzw. **4b** mit HBF₄ in 98 bzw. 93 % Ausbeute erhalten.
Bei der Reduktion dieser Salze mit Mg in MeCN entstanden die
Ethane **1a** und **1b** als stabile Feststoffe in 86 bzw. 93 % Ausbeu-
te. Durch Oxidation von **1a** und **1b** mit zwei Äquivalenten
(*p*-BrC₆H₄)₃N⁺·SbCl₆⁻ in CH₂Cl₂ wurden wieder die Dikatio-
nen **2a²⁺** und **2b²⁺** erhalten und als SbCl₆⁻-Salze in 85 bzw.
97% Ausbeute isoliert. Die hohen Ausbeuten der Umwandlun-
gen zwischen **1** und **2²⁺** deuten darauf hin, daß es sich um
„reversible“ Umwandlungen dieser Redoxpaare handelt, ob-
wohl Bindungsbruch und -bildung durch Elektronenübertra-
gung induziert werden.

Der deutliche Unterschied in den UV/Vis-Spektren dieser
Paare in MeCN ist bemerkenswert. Die Ethane **1** absorbieren
nur im UV-Bereich, während **2a²⁺** und **2b²⁺** intensive Ab-