

# Von Disilien ( $\text{Si}=\text{Si}$ ) über Phosphasilien ( $\text{Si}=\text{P}$ ) zum Phosphakumulen ( $\text{P}=\text{C}=\text{N}$ )\*\*

Philipp Willmes, Michael J. Cowley, Marco Hartmann, Michael Zimmer, Volker Huch und David Scheschkewitz\*

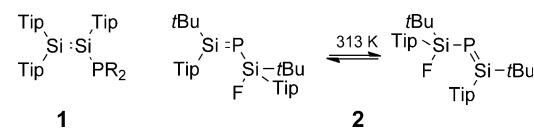
**Abstract:** Die Erzeugung schwerer Doppelbindungssysteme ohne Bildung von Koppel- oder Nebenprodukten ist von großer Bedeutung für deren Anwendung in der Synthese. Peripherie funktionelle Gruppen sind in dieser Hinsicht wegen der ihnen eigenen Mobilität vielversprechend. In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des *N*-Alkylsubstituenten *R* ergibt die Reaktion des Disilienids  $\text{Ar}_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Ar})\text{Li}$  ( $\text{Ar}=2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) mit Chlorphosphanen  $\text{ClP}(\text{NR}_2)_2$  entweder das Phosphinodisilien  $\text{Ar}_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Ar})\text{P}(\text{NR}_2)_2$  (für  $\text{R}=\text{iPr}$ ) oder *P*-aminofunktionalisierte Phosphasilene  $\text{Ar}_2(\text{R}_2\text{N})\text{Si}=\text{Si}(\text{Ar})=\text{P}(\text{NR}_2)$  (für  $\text{R}=\text{Et}, \text{Me}$ ) über 1,3-Verschiebung einer der Aminogruppen. Im Fall von  $\text{R}=\text{Me}$  erfolgt nach Zugabe eines Äquivalents *tert*-Butylisocyanid eine zweite Aminogruppenwanderung zum 1-Aza-3-phosphaallen  $\text{Ar}_2(\text{R}_2\text{N})\text{Si}=\text{Si}(\text{NR}_2)(\text{Ar})-\text{P}=\text{C}=\text{N}i\text{Bu}$  mit ausgeprägtem Ylid-Charakter. Alle neuen Verbindungen wurden durch Multikern-NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert, zusätzlich in ausgewählten Fällen durch Einkristall-Röntgenbeugung und DFT-Rechnungen.

Nach Isolierung des ersten stabilen Disilens<sup>[1]</sup> gerieten bald Doppelbindungen zwischen unterschiedlichen schwereren Hauptgruppenelementen ins Zentrum der Aufmerksamkeit.<sup>[2]</sup> Besonders Phosphasilene boten frühzeitig die Möglichkeit der peripheren Funktionalisierung,<sup>[3]</sup> während das Hauptaugenmerk bei Disilien anfänglich eher auf Reaktivitätsstudien nichtfunktionalisierter  $\text{Si}=\text{Si}$ -Einheiten lag.<sup>[4]</sup> Seit einigen Jahren finden funktionalisierte Disilene vermehrt Beachtung,<sup>[5]</sup> wodurch Möglichkeiten zur Ausnutzung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der  $\text{Si}=\text{Si}$ -Bindung eröffnet werden. Beispielsweise liefert die Synthese von konjugierten  $\pi$ -Systemen aus Disilenen bessere Ausbeuten als klassische reduktive Kupplungstechniken,<sup>[6]</sup> obgleich letztere Methode nach wie vor erfolgreich ist. So gelang es Tamao et al. sowohl luftstabile und lumineszierende Disilene<sup>[7]</sup> als auch konjugierte  $\pi$ -Systeme mit  $\text{Si}=\text{P}$ -Bindungen zu erhalten.<sup>[8]</sup> Kürzlich wurde der Machbarkeitsnachweis für

organische lichtemittierende Bauteile basierend auf Tamao Disilenen erbracht.<sup>[9]</sup> Das *P*-wasserstoffsubstituierte Phosphasilen  $\text{HP}=\text{SiTip-Si}(i\text{Bu})_3$  ( $\text{Tip}=2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) wurde zur Einführung sowohl einer  $\text{ZnMe}_2$ <sup>[10]</sup> als auch einer Blei(II)-Einheit<sup>[11]</sup> an die  $\text{Si}=\text{P}$ -Einheit verwendet, um *P*-metallierte Phosphasilene zu erhalten.

Hinsichtlich der Synthese neuer polymerer Materialien ist die Umwandlung niedervalenter Funktionalitäten ineinander von entscheidender Bedeutung, möglichst reversibel und ohne Nebenprodukte.<sup>[12]</sup> Während die Überführung einer  $\text{Si}=\text{Si}$ -Einheit anionischer Disilene in  $\text{Si}=\text{C}$ -Silene unter  $\text{LiCl}$ -Eliminierung beschrieben wurde,<sup>[13]</sup> war die Addition eines Disilienids an ein sterisch anspruchsvolles Keton gefolgt von einer Peterson-Umlagerung zum Silen bis vor kurzem das einzige Beispiel für eine solche Reaktivität ohne systematische Bildung eines Koppelproduktes.<sup>[14]</sup> Anfang dieses Jahres berichteten wir über die vollständige Spaltung der  $\text{Si}=\text{Si}$ -Bindung unsymmetrisch substituierter Disilene durch Isocyanide unter Bildung von Silenen mit  $\text{Si}=\text{C}$ -Bindung, eine Reaktion welche unter Verwendung von  $\text{BEt}_3$  als Isocyanid-fänger vollständig reversibel ist.<sup>[15]</sup> Auch die Reaktion von Isocyaniden mit Cyclotrisilien zu iminofunktionalisierten cyclischen Disilenen zeigt Hinweise auf Reversibilität.<sup>[16]</sup> Die reversible Bildung eines basenstabilisierten Arsasilens ist ein Meilenstein bezüglich heteronuklearer Doppelbindungen.<sup>[17]</sup> Ein verwandtes Phosphasilen bietet die Möglichkeit, das Phosphiniden-Stammsystem auf *N*-heterocyclische Carbene zu übertragen.<sup>[18]</sup>

Kürzlich berichteten wir über stabile Dialkylphosphinodisilene **1** (Schema 1) und deren Verwendung als Liganden in



**Schema 1.** *P*-Diorganophosphinodisilene **1** ( $\text{Tip}=2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $\text{R}=\text{Alkyl, Aryl}$ )<sup>[19]</sup> und entartete Umlagerung von *P*-Fluorsilylphosphasilen **2**.<sup>[20]</sup>

Palladiumkomplexen.<sup>[19]</sup> Die von Driess und Mitarbeitern beschriebene Umlagerung von Phosphasilen **2**<sup>[20]</sup> ließ uns vermuten, dass die Verwendung von donorsubstituierten Phosphinogruppen als Substituenten an der  $\text{Si}=\text{Si}$ -Einheit in einer 1,3-Migration der funktionellen Donorgruppe zum  $\beta$ -Siliciumatom resultieren und so zur Umwandlung von  $\text{Si}=\text{Si}$  in  $\text{Si}=\text{P}$ -Bindungen führen könnte.

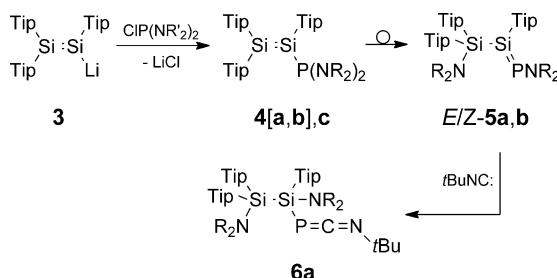
Tatsächlich entstehen bei den Reaktionen von Disilienid **3** mit Diaminochlorphosphanen abhängig vom sterischen An-

[\*] P. Willmes, Dr. M. J. Cowley, M. Hartmann, Dr. M. Zimmer, Dr. V. Huch, Prof. Dr. D. Scheschkewitz  
Krupp-Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie  
Universität des Saarlandes, 66125 Saarbrücken (Deutschland)  
E-Mail: scheschkewitz@mx.uni-saarland.de  
Homepage: <http://www.uni-saarland.de/fak8/scheschkewitz/index.html>

[\*\*] Förderung durch den EPSRC (EP/H048804/1) und die Alfried Krupp Stiftung.

Icon: Computer monitor. Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308525> zu finden.

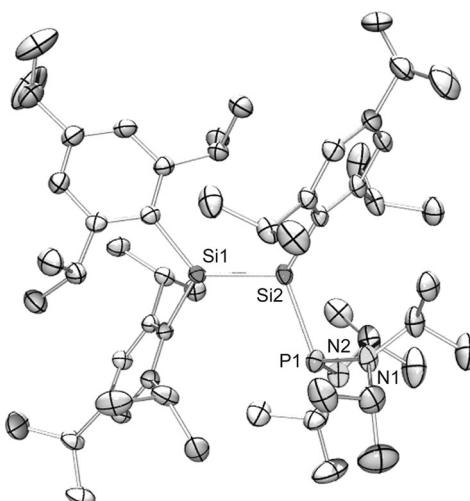
spruch der Aminosubstituenten entweder *P*-Diaminophosphinodisilen **4c** ( $R = i\text{Pr}$ ) oder *E/Z*-Mischungen der isomeren Phosphasilene **5a,b** ( $R = \text{Me}$ , Et). Die Phosphasilene **5a,b** sind formal die Produkte einer 1,3-Migration einer der Aminogruppen der nicht beobachteten aber plausiblen Intermediate [**4a,b**]. Anschließende Zugabe von *tert*-Butylisocyanid zu **5a** liefert 1-Aza-3-phosphaallen **6a**, sprich es erfolgt eine Umwandlung der  $\text{Si}=\text{P}$ - in eine  $\text{P}=\text{C}$ -Bindung (Schema 2).



**Schema 2.** Synthese von *P*-Diaminophosphinodisilen **4c**, Phosphasilenen *E/Z*-**5a,b** und Umwandlung von **5a** in 1-Aza-3-phosphaallen **6a** ( $\text{Tip} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ; **a**:  $R = \text{Me}$ ; **b**:  $R = \text{Et}$ ; **c**:  $R = i\text{Pr}$ ).

Diaminophosphinodisilen **4c** wird in 76 % Ausbeute in Form orangefarbener Kristalle isoliert. Die Dubletts im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 90.7$  und 71.1 ppm erscheinen im Bereich gängiger chemischer Verschiebungen von  $\text{Tip}_2\text{Si}=\text{SiTip}$ -Einheiten<sup>[5,6,19]</sup> Kurioserweise sind die beiden Si-P-Kopplungskonstanten fast identisch ( $^1J_{\text{PSi}} = 115$  Hz;  $^2J_{\text{PSi}} = 109$  Hz), was eine gewisse räumliche Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Phosphor und dem  $\beta$ -Siliciumatom nahelegt. Tatsächlich spricht die durch DFT-Rechnungen an einem vereinfachten Modell **4cPh** (Ph-Gruppen statt Tip; siehe die Hintergrundinformationen für die MOs) erhaltenen Form der Molekülorbitale für eine solche Wechselwirkung. Das HOMO-1, obwohl im Prinzip dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom entsprechend, zeigt eine ausgeprägte Delokalisierung mit signifikantem Si-Si- $\sigma$ -Anteil. Außerdem ist eine deutliche Mischung der nichtbindenden Orbitale am Phosphorzentrum mit dem hauptsächlich Si-Si- $\pi$ -bindenden HOMO zu erkennen (etwas weniger im hauptsächlich phosphorbasierten HOMO-3). Das wenig diagnostische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von **4c** bei  $\delta = 58.4$  ppm wird im typischen Bereich für Bis(diisopropylamino)-substituierte Phosphorverbindungen zwischen ca. 30 und 100 ppm beobachtet.<sup>[21]</sup> Die langwelligste Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum von **4c** bei  $\lambda_{\text{max}} = 441$  nm ist verglichen mit Dialkylphosphinodisilenen um ca. 20 nm rotverschoben.<sup>[19]</sup> Basierend auf der Intensität ( $\varepsilon = 23600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) wird diese Bande dem  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang zugeordnet.

Eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **4c** bestätigt die Struktur eines Phosphinodisilens (Abbildung 1),<sup>[22]</sup> auch wenn die Si-Si- und Si-P-Bindungen signifikant länger (Si1-Si2 2.1968(9), Si2-P1 2.3126(10) Å) sind als die entsprechenden Bindungen im zuvor publizierten Di-cyclohexylphosphinodisilen **1a** (Schema 1,  $R = \text{Cyclohexyl}$ ). Diese Beobachtung ist jedoch im Einklang mit einer deutlich



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **4c** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 50%; H-Atome und fehlgeordnete  $i\text{Pr}$ -Gruppen nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Si1-Si2 2.1968(9), Si2-P1 2.3126(10), P1-N1 1.699(2), P1-N2 1.714(2).

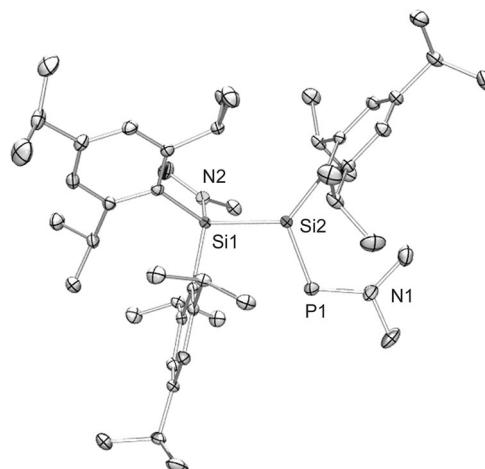
ausgeprägteren *trans*-Abwinklung der Si-Si-Bindungen in **4c** verglichen mit nur moderat *trans*-abgewinkeltem **1a** (**4c**:  $\theta^{\text{SiTip}} = 30.8^\circ$ ;  $\theta^{\text{SiTip}_2} = 19.2^\circ$ ; **1a**:  $\theta^{\text{SiTip}} = 7.7^\circ$ ;  $\theta^{\text{SiTip}_2} = 8.9^\circ$ ). Das Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier(CGMT)-Modell prognostiziert stärkere *trans*-Abwinklung für elektronegativere Substituenten (Dialkylphosphino in **1a** verglichen mit Di-aminophosphino in **4c**).<sup>[23]</sup> Das Phosphoratom in **4c** ist deutlich stärker pyramidalisiert als das des P-cyclohexylsubstituierten Gegenstücks **1a** (Winkelsumme an P1: 320.91°). Der Regel von Bent<sup>[24]</sup> zufolge induzieren elektronegativere Substituenten höhere s-Charakter des freien Elektronenpaares am Phosphoratom.

Das Phosphinodisilen **4c** schmilzt bei 163 °C unter nahezu vollständiger Zersetzung in eine nicht aufklärbare Mischung von Produkten (mindestens acht Hauptsignale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwischen  $\delta = +100$  und  $-300$  ppm und außerdem  $>20$  Signale geringer Intensität) ohne jeden Hinweis auf Umwandlung in ein hypothetisches Phosphasilen **5c**. Im Fall von *P*-Aminosubstituenten mit geringerem sterischem Anspruch jedoch ( $R = \text{Me}$ , Et) werden *E/Z*-Isomerenmischungen der Phosphasilene **5a,b** unmittelbar aus Disilicium **3** und den entsprechenden Chlorphosphanen erhalten. Offenbar resultiert die Entstehung von **5a,b** aus einer 1,3-Migration einer Aminogruppe von Phosphor zu Silicium in den nicht detektierten aber plausiblen Intermediate [**4a,b**] (Schema 2). DFT-Rechnungen mit Modellsystemen **4a-cPh** und **5a-cPh** bestätigen trotz Vereinfachung (Ph statt Tip), dass das Phosphasilen in sterisch weniger gehinderten Systemen begünstigt ist (*E*-**5aPh** verglichen mit **4aPh**:  $\Delta G_{298} = -28.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; *E*-**5cPh** verglichen mit **4cPh**:  $\Delta G_{298} = -18.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; siehe die Hintergrundinformationen für Details). Auch wenn beide Rohprodukte sehr sauber sind, konnte nur **5a** ( $R = \text{Me}$ ) als hellgelbe Kristalle in exzellenten 97 % Ausbeute isoliert werden. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen Signale am Tieffeldende des Spektrums von Phosphasilenen bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 344.8$  und 336.2 ppm für die beiden Isomeren von **5a** und bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 344.8$  und 336.7 ppm für die

von **5b** (*E/Z*-Verhältnisse: **5a** 95:5; **5b** 70:30). Stärker abgeschirmte  $^{31}\text{P}$ -Signale wurden nur von Sekiguchi et al. im Falle ihres „push-pull“-substituierten Phosphasilens, für das ein gewisses Maß an inverser<sup>[25]</sup> Polarisierung der Si=P-Bindung impliziert wurde, beobachtet.<sup>[26]</sup> DFT-Berechnungen der Mulliken-Ladungen mit der Modellverbindung *E*-**5aPh** bestätigen im vorliegenden Fall eine echte inverse Polarisierung (Si2: -0.095, P1: +0.169) die zweifellos auf die elektronegativen  $\pi$ -donierenden Aminogruppen am Phosphorende der Doppelbindung zurückzuführen ist.<sup>[27]</sup> Anders als beim Phosphinodisilene **4c** ermöglicht die Größe der Kopplungskonstanten, welche im typischen Bereich für Phosphasilene ist, die Unterscheidung der beiden Siliciumkerne in **5a** (*E*-**5a**  $^1\text{J}_{\text{P-Si}} = 186.5$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{P-Si}} = 40.8$  Hz). Für das  $\text{NEt}_2$ -Derivat **5b** deuteten die bei Raumtemperatur breiten Signale an, dass die Umwandlung der beiden Stereoisomere auf der NMR-Zeitskala schnell sein könnte. Tatsächlich sind die Signale bei 243 K scharf genug um die  $^2\text{J}_{\text{P-Si}}$ -Kopplungskonstante der beiden Isomere zu bestimmen (bei 243 K: *E*-**5b**  $^1\text{J}_{\text{P-Si}} = 187.6$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{P-Si}} = 44.3$  Hz; *Z*-**5b**  $^1\text{J}_{\text{P-Si}} = 188.3$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{P-Si}} \approx 28$  Hz). Die aufgrund der *cis*-Beziehung zwischen dem freien Elektronenpaar am Phosphor und dem  $\beta$ -Siliciumatom größere  $^2\text{J}_{\text{P-Si}}$ -Kopplung ermöglicht die zweifelsfreie Zuordnung des Hauptisomers *E*-**5b**.<sup>[28]</sup>

Auch wenn *E/Z*-Isomerisierung von Driess et al.<sup>[29]</sup> für unsymmetrisch substituierte Phosphasilene beobachtet wurde, verhinderte die große Barriere des Prozesses die Koaleszenz der Signale im beobachtbaren Temperaturfens-ter.<sup>[30]</sup> Diese Barriere hängt eng mit der Stärke der P-Si- $\pi$ -Bindungen zusammen. Auch wenn der Austausch bei Raumtemperatur in beiden Fällen, **5a** und **5b**, schnell genug ist, beschränkten wir eine pulsselektive  $^{31}\text{P}$ -NMR-Studie<sup>[31-33]</sup> aufgrund günstigerer Isomerenverhältnisse auf **5b** (siehe die Hintergrundinformationen für Details). Die Freie Aktivierungsenergie für die Umwandlung von *E*-**5b** in *Z*-**5b** wurde mit dem Programm DynaFit<sup>[34]</sup> zu  $\Delta G^{\#}_{300} = 59.5 \pm 0.8$  kJ mol<sup>-1</sup>, und  $\Delta G^{\#}_{300} = (55.5 \pm 2.1)$  kJ mol<sup>-1</sup> für die Rückreaktion berechnet. Dadurch kann die P-Si- $\pi$  Bindungsenergie eines Phosphasilens erstmalig auf Grundlage von experimentellen Daten bestimmt werden. Der Wert, welcher über Koaleszenz der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale von *E/Z*-**5b** bei 347 K erhalten wurde ( $\Delta G^{\#}_{347} \sim 64$  kJ mol<sup>-1</sup>) bestätigt diese Ergebnisse und ist nur minimal größer als der berechnete Wert für das kürzlich von der Driess-Gruppe veröffentlichte (hauptsächlich ylidische und somit eher einfach gebundene) Phosphasilene mit Stickstoffdonoren am Siliciumende der Si=P-Bindung.<sup>[18]</sup>

Einkristalle von *E*-**5a** wurden aus Pentan erhalten. Eine Strukturanalyse durch Röntgenbeugung bestätigt die Struktur eines Phosphasilens mit an Phosphor und das  $\beta$ -Silicium gebundenen Dimethylaminogruppen. (Abbildung 2).<sup>[22]</sup> Die P1=Si2-Bindungslänge von 2.1187(7) Å ist ziemlich charakteristisch für Phosphasilene. Das dreifach koordinierte Si2 ist leicht pyramidalisiert (Winkelsumme an Si2: 358.85°) was ebenfalls die „inverse Polarisierung“ der P1=Si2-Bindung bestätigt. Dies ist im Einklang mit einer Planarisierung beider  $\text{NMe}_2$ -Gruppen, anscheinend durch die Donation des freien Elektronenpaares am Stickstoff zum benachbarten Phosphor bzw. Siliciumatom (Winkelsumme an N1: 359.5°; N2: 359.5°).

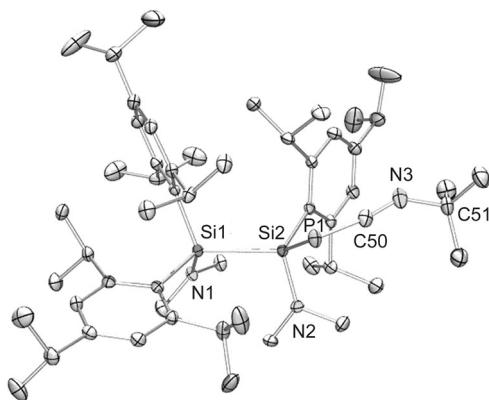


**Abbildung 2.** Molekülstruktur von *E*-**5a** im Festkörper (thermische Elipse bei 50%; H-Atome, cokristallisiertes Pentan und fehlgeordnete iPr-Gruppen weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si2-P1 2.1187(7), Si1-Si2 2.3895(7), P1-N1 1.6872(18), Si1-N2 1.7399(16).

Üblicherweise gelingt die Synthese von stabilen 1-Aza-3-phosphaallenen durch entweder intra- oder intermolekulare Eliminierung von Disiloxanen bzw. Silanolaten.<sup>[35]</sup> Wir vermuteten, dass die Gegenwart einer Aminogruppe als einzige Funktionalität am Phosphoratom das Phosphasilen **5a** zu einem geeigneten Phosphiniden(PR)-Äquivalent machen könnte, das mit Isocyaniden zu 1-Aza-3-phosphaallenen ohne jegliches systematisch gebildetes Nebenprodukt kombiniert werden könnte. Tatsächlich führt die Reaktion von **5a** mit einem Äquivalent *tert*-Butylisocyanid nach Erhitzen auf 55°C in Toluol über Nacht zu vollständiger Umsetzung zu 1-Aza-3-phosphaallen **6a**, welches aus Toluol als gelbe Kristalle in 77% Ausbeute isoliert wurde. Die Struktur von **6a** wurde durch Multikern-NMR-Analyse abgeleitet. Obwohl 1-Aza-3-phosphaallene typischerweise im  $^{31}\text{P}$ -NMR zwischen etwa -140 und -60 ppm<sup>[34]</sup> erscheinen, passt das Signal von **6a** bei  $\delta = -214.5$  ppm zu einem bisher unbekannten P-silylsubstituierten Derivat. Während die Kopplungskonstante  $^1\text{J}_{\text{PSi}} = 91.2$  Hz zum  $\alpha$ -Silicium eine Einfachbindung nahelegt, ist das  $^{13}\text{C}$ -Signal bei  $\delta = 173.3$  ppm mit  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 87.0$  Hz im charakteristischen Bereich für ein relativ ylidisches Phosphaallen-gerüst.

Die Struktur von **6a** im Festkörper bestätigt die strukturelle Zuordnung (Abbildung 3).<sup>[22]</sup> Verglichen mit dem von der Yoshifuji-Gruppe publizierten kristallographisch charakterisierten 1-Aza-3-phosphaallen (Mes\*P=C=NPh (**7**); Mes\* = *t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sup>[34d]</sup> ist die P1-C50-Bindung leicht verlängert [1.6739(19) für **6a**; 1.651 Å für **7**] und der Winkel am Phosphorzentrum signifikant spitzer [95.86(7)° für **6a**; 99.2° für **7**]. Die C50-N3-Bindung hingegen ist etwas kürzer [1.195(3) für **6a**; 1.209 Å für **7**] und der Winkel am Iminostickstoff näher an der Linearität [142.0(2)° für **6a**; 130.5° für **7**]. All diese Beobachtungen sprechen für einen signifikant ylidischen Anteil der Grundstruktur von **6a** entlang von R-P=C=N<sup>+</sup>-*t*Bu (R = Disilanyleinheit).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass im Fall von ausreichend kleinen Aminogruppen am Phosphor Phosphasilene gegenüber den isomeren Phosphinodisilenen be-



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **6a** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 50%; H-Atome und fehlgeordnete *iPr*-Gruppen weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: N3-C51 1.471(2), N3-C50 1.195(3), P1-C50 1.6739(19), Si2-P1 2.2934(7), Si2-N2 1.7357(17), Si1-Si2 2.5011(6).

günstigt sind. Die Aminogruppen in diesem System sind durchaus mobil und somit führt die Umsetzung mit einem Isocyanid als recht starkem Donor zu einer Wanderung der zweiten Aminogruppe vom Phosphor (**5a**) zum Silicium (**6a**), wobei ein 1-Aza-3-phosphaallen durch einen neuen Nebenproduktfreien Ansatz zu Heterokumulenen erhalten wird. Zusätzlich zu diesem kinetischen Argument trägt zweifellos auch die schrittweise Stärkung der Doppelbindung von Si=Si über Si=P zu P=C zur steigenden thermodynamischen Stabilität bei. Untersuchungen bezüglich des Anwendungsreiches dieser neuartigen Reaktivität und zur weiteren Manipulation der verbleibenden Funktionalität sind gegenwärtig im Gange.

Eingegangen am 30. September 2013,  
veränderte Fassung am 21. November 2013  
Online veröffentlicht am 23. Januar 2014

**Stichwörter:** Disilene · Heterokumulene · Mehrfachbindungen · Phosphor · Silicium

- [1] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [2] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3504; b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [3] a) M. Driess, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 979–981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1022–1024; b) M. Driess, H. Pritzkow, U. Winkler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 313–321.
- [4] Übersichtsartikel: a) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 231–273; b) M. Weidenbruch in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Bd. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**, Kap. 5; c) M. Karni, Y. Apeloig, J. Kapp, P. von R. Schleyer, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Bd. 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**, Kap. 1; d) M. Kira, T. Iwamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *54*, 73–148; e) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low-coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley, Chichester, **2010**, Kap. 5.
- [5] a) D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2476–2485; b) D. Scheschkewitz, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 2–11.
- [6] a) I. Bejan, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5885–5888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5783–5786; b) J. Jeck, I. Bejan, A. J. P. White, D. Nied, F. Breher, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17306–17315.
- [7] a) A. Fukazawa, Y. Li, S. Yamaguchi, H. Tsuji, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14164–14165; b) T. Matsuo, M. Kobayashi, K. Tamao, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9203–9208; c) M. Kobayashi, T. Matsuo, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15162–15163; d) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3174–3175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3118–3119.
- [8] a) B. Li, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13222–13223; b) B. Li, T. Matsuo, T. Fukunaga, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Organometallics* **2011**, *30*, 3453–3456.
- [9] K. Tamao, M. Kobayashi, T. Matsuo, S. Furukawa, H. Tsuji, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1030–1032.
- [10] M. Driess, S. Block, M. Brym, M. T. Gamar, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2351–2354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2293–2296.
- [11] S. Yao, S. Block, M. Brym, M. Driess, *Chem. Commun.* **2007**, *3844*–3846.
- [12] G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 176–188.
- [13] a) I. Bejan, D. Güclü, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3413–3416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3349–3352; b) I. Bejan, S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, D. Scheschkewitz, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7119–7122.
- [14] S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3410–3412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3346–3348.
- [15] a) M. Majumdar, V. Huch, I. Bejan, A. Meltzer, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3601–3605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3516–3520; b) A. Meltzer, M. Majumdar, A. P. White, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Organometallics* **2013**, *32*, 6844–6850.
- [16] Y. Ohmori, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, M. J. Cowley, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Organometallics* **2013**, *32*, 1591–1594.
- [17] C. Präsang, M. Staelzel, S. Inoue, A. Meltzer, M. Driess, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10199–10202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10002–10005.
- [18] K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, S. Inoue, J. Epping, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11795–11798.
- [19] M. Hartmann, A. Haji-Abdi, K. Abersfelder, P. R. Haycock, A. J. P. White, D. Scheschkewitz, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9288–9295.
- [20] M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1384–1387; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1326–1329.
- [21] H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1194–1202.
- [22] Kristallstrukturbestimmung bei  $T=152(2)$  K an einem Bruker SMART APEX II CCD Diffraktometer mit  $Mo_K\alpha$ -Strahlung. – **4c**: gelbe Quader aus Pentan;  $C_{57}H_{97}N_2PSi_2$ ,  $M_r=897.52$  g mol $^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $P21/n$ ,  $a=12.4858(7)$ ,  $b=13.5009(8)$ ,  $c=34.718(2)$  Å,  $\beta=98.565(3)$ °,  $V=5787.2(6)$  Å $^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.030$  g cm $^{-3}$ ; Kristallabmessungen:  $0.51 \times 0.37 \times 0.20$  mm $^3$ ;  $F(000)=1984$ ,  $\mu=0.123$  mm $^{-1}$ ;  $2\Theta_{\text{max}}=52.74$ °; 105610 Reflexe, 11818 unabhängig ( $R_{\text{int}}=0.0506$ ),  $R_1=0.0610$  ( $I>2\sigma(I)$ ) und  $wR_2$ (alle Daten)=0.1715,  $GooF=1.032$ , max/min Restelektronendichte: 1.8842/–0.467 e Å $^{-3}$ . – **5a**: gelbe Quader aus Pentan;  $C_{49}H_{81}N_2PSi_2 \cdot C_5H_{12}$ ,  $M_r=857.45$  g mol $^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $P21/n$ ,  $a=17.5336(11)$ ,  $b=18.3070(11)$ ,  $c=18.2234(10)$  Å,  $\beta=112.709(2)$ °,  $V=5396.0(6)$  Å $^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.055$  g cm $^{-3}$ ; Kristallabmessungen  $0.72 \times 0.51 \times 0.33$  mm $^3$ ;  $F(000)=1896$ ,  $\mu=0.130$  mm $^{-1}$ ;  $2\Theta_{\text{max}}=55.78$ °; 50097 Reflexe, 12837 unabhängig ( $R_{\text{int}}=0.0480$ ),  $R_1=0.0504$  ( $I>2\sigma(I)$ ) und  $wR_2$ (alle Daten)=0.1360,  $GooF=1.026$ , max/min Restelektronendichte: 0.732/

$-0.492 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ . – **6**: farblose Kuboide aus Toluol;  $\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{N}_3\text{PSi}_2$ ,  $M_r = 868.44 \text{ g mol}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2(1)$ ,  $a = 12.2643(4)$ ,  $b = 15.9882(4)$ ,  $c = 13.6518(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.927(2)^\circ$ ,  $V = 2675.39(12) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.078 \text{ g cm}^{-3}$ ; Kristallabmessungen:  $0.56 \times 0.45 \times 0.16 \text{ mm}^3$ ;  $F(000) = 956$ ,  $\mu = 0.132 \text{ mm}^{-1}$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 55.66^\circ$ ; 26092 Reflexe, 10486 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0350$ ),  $R_1 = 0.0359$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) und  $wR_2$ (alle Daten) = 0.0841,  $\text{GooF} = 1.026$ , max/min Restelektronendichte:  $0.322/-0.218 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ . CCDC-963244 (**4c**), -963245 (**5a**) und -963246 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

- [23] a) E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998–1001; b) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303–5315; c) J.-P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5916–5921; d) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828–856; e) H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2317–2325.
- [24] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [25] Auch bekannt als „reverse Polarisierung“: A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667–5672.
- [26] V. Y. Lee, M. Kawai, A. Sekiguchi, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Organometallics* **2009**, *28*, 4262–4265.
- [27] Für das ursprüngliche Phosphasilien wurden die Mulliken-Ladungen von +0.391 am Silicium und -0.181 am Phosphor be-

rechnet auf HF/6-31G\*-Niveau: M. Driess, R. Janoschek, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1994**, *313*, 129–139.

- [28] Übersichtsartikel: V. M. S. Gil, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 409–430.
- [29] M. Driess, S. Rell, K. Merz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1119–1123.
- [30] Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten des P-phosphinosubstituierten Phosphasilens von Driess et al.<sup>[3a]</sup> legen eine Äquivalenz der beiden Substituenten am Siliciumende der Si=P-Bindung nahe und damit eine auf der NMR-Zeitskala schnelle Rotation.
- [31] In diesem Experiment wird das  $^{31}\text{P}$ -Signal des Hauptisomers selektiv angeregt. Das Zeitintervall zwischen Anregung und Aufnahme bestimmt die relative Intensität des Signals des anderen Isomers als Funktion der Isomerisierungsgeschwindigkeit.
- [32] Früher Bericht einer 1D-Version von  $^1\text{H}$ -pulsselektiven NMR Techniken: F. W. Dahlquist, K. J. Longmuir, R. B. du Vernet, *J. Magn. Reson.* **1975**, *17*, 406–410.
- [33] Übersichtsartikel über 2D-Versionen des Experiments: C. Perrin, T. J. Dwyer, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 935–967.
- [34] P. Kuzmic, *Anal. Biochem.* **1996**, *237*, 260–273.
- [35] a) O. Kolodiaznyi, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4933–4936; b) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1809–1812; c) R. Appel, C. Behnke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *555*, 23–25; d) M. Yoshifuji, T. Niitsu, K. Toyota, N. Inamoto, K. Hirotsu, Y. Odagaki, T. Higuchi, S. Nagase, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2213–2216; e) T. Niitsu, N. Inamoto, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2736–2738; f) T. Wegmann, M. Hafner, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2525–2530.