

# Eine einfache Synthese von 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanen und Isomerisierung durch Silicium-Inversion

Matthias Drieß\*, Hans Pritzkow und Michael Reigys

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Eingegangen am 25. Februar 1991

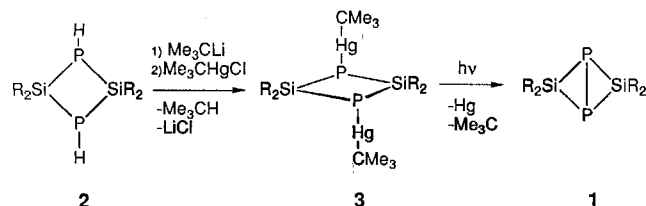
**Key Words:** 1,3,2,4-Diphosphadisiletanes, 1,3-bis(*tert*-butylmercurio)-substituted / Mercury – phosphorus bond / 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanes / Silicon inversion

## A Facile Synthesis of 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanes and Isomerization by Silicon Inversion

Dilithiation of the PH positions of the  $P_2Si_2$  cyclobutanes **2a–h** with *n*-BuLi and treatment with *t*BuHgCl leads to the 1,3-bis(*tert*-butylmercurio) compounds **3a–h**. According to NMR spectroscopy and X-ray structural analysis the *tert*-butylmercurio groups at phosphorus occupy *trans* configuration. Photolysis of solutions of **3a–d** and **3f, g** in toluene yields the corresponding 1,3-diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanes **1a–d** and **1f, g**. Interestingly, the dimercury compound **3e** (R = mesityl and *tert*-butoxy) is quite stable in visible light, probably due to intramolecular donor (*t*BuO) acceptor (Hg) stabilization. Starting from **3b**, the light-induced elimination of the *t*BuHg groups gives the expected *exo,endo*- $P_2Si_2$ -bicy-

clo[1.1.0]butane **1b** only as intermediate. The final product of the latter photolysis is the  $CMe_3/CMe_3$ -*exo,exo* isomer **1b'**. The formation of **1b'** from **1b** is an irreversible silicon inversion process caused by unfavourable interaction of the *endo* substituents in **1b**. In comparison, the *exo,endo* isomer of **1g** (R = isityl and  $CMe_3$  at silicon) does not rearrange to the  $Me_3C/Me_3C$ -*exo,exo* derivative **1g'** under similar photolysis conditions or when heated at 140°C for several days. The route to 1,3-diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanes **1** described herein allows the synthesis of new derivatives which cannot be prepared from disilenes and white phosphorus.

Üblicherweise werden drei- und viergliedrige Diorgano-Silicium-Phosphor-Heterocyclen durch Cyclokondensation aus Dihalogendiorganosilanen und Alkalimetallphosphiden hergestellt<sup>1)</sup>. Mit dem Aufbau des ebenfalls gespannten  $P_2Si_2$ -Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüsts in **1** aus Tetramesityldisilen und weißem Phosphor wurde nach unserer Kenntnis erstmals eine andere Strategie zur Synthese kleiner P–Si-Ringe gefunden<sup>2)</sup>. Wir berichten hier über eine einfache Methode, neue Derivate von **1** ohne Verwendung kinetisch stabilisierter Disilene herzustellen. Durch Reaktion von 2,2,4,4-tetraorganosubstituierten 1,3,2,4-Diphosphadisiletanen **2**<sup>3)</sup> mit zwei Äquivalenten  $Me_3C-Li$  und  $Me_3C-HgCl$  entstehen 1,3-Bis(*tert*-butylmercurio)-Derivate **3**, die durch Homolyse der licht- und wärmelabilen P–Hg-Bindungen<sup>4)</sup> in 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butane **1** umgewandelt werden.

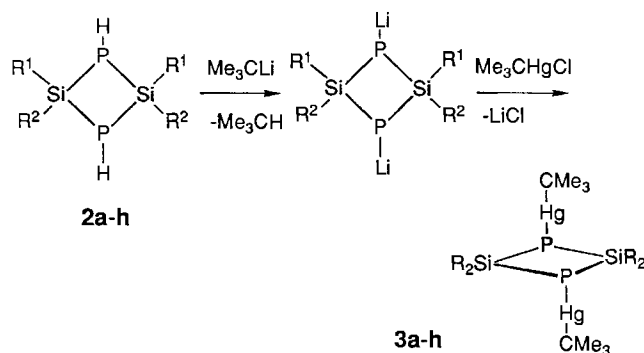


Außerdem gelingt mit Hilfe dieser Reaktionssequenz die gezielte Darstellung des  $Me_3C/Me_3C$ -*exo,endo*-konfigurierten Isomers **1b** [ $R_2Si = Mes(Me_3C)Si$ ], das sehr leicht zum *exo,exo*-Isomer **1b'** umlagert. Damit ist **1b** unseres Wissens

das erste Beispiel für eine Konfigurationsisomerisierung durch Silicium-Inversion in gespannten Heterocyclosilanen.

## Darstellung, Struktur und Eigenschaften der P–Hg-substituierten 1,3,2,4-Diphosphadisiletane **3a–h**

Die Einführung der *tert*-Butylquecksilbergruppen am Phosphor gelingt durch P-Lithiierung von **2a–h** und anschließende Mercurierung mit *tert*-Butylquecksilberchlorid.



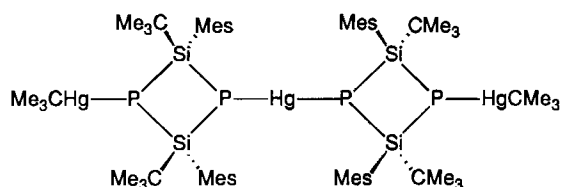
<b>3</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>	<b>h</b>
R1	Mes	Mes	Mes	Mes	Mes	Is	Is	$CMe_3$
R2	Mes	$CMe_3$	CH <sub>2</sub> EtMe	Xyl	OCMe <sub>3</sub>	Is	$CMe_3$	$CMe_3$

Mes = 2, 4, 6-Trimethylphenyl, Xyl = 2, 6-Dimethylphenyl,  
Is = 2, 4, 6-Triisopropylphenyl

Die Derivate **2c–e** wurden als Diastereomerengemische (Konfigurationsisomere bezüglich der Organogruppen am Silicium) eingesetzt, da eine Trennung bisher nicht gelang<sup>3)</sup>. Die Reaktionen von **2a–g** mit zwei Äquivalenten Me<sub>3</sub>C–Li ergeben bei –78 °C in THF die entsprechenden 1,3-Dilithiumphosphide, die durch ihre <sup>31</sup>P-NMR-Spektren charakterisiert sind (s. Exp. Teil). In allen Fällen wurden die Dilithiumphosphide jedoch nicht isoliert, sondern direkt mit äquimolaren Mengen Me<sub>3</sub>C–HgCl zu **3a–g** umgesetzt. Die Darstellung von **3h** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CMe<sub>3</sub>) erfolgt dagegen aus dem Monolithiumphosphid, da das korrespondierende Dilithiumphosphid nicht ohne weiteres zugänglich ist<sup>5)</sup>. Zunächst wird aus dem P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Cyclobutan **2h** das Monolithiumsalz [(Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>(PH)(PLi) · 2 dme (dme = 1,2-Dimethoxyethan)<sup>5)</sup> hergestellt, das durch nachfolgende Reaktion mit Me<sub>3</sub>C–HgCl (Molverhältnis 2:1) **3h** und **2h** im Molverhältnis 1:1 ergibt, d. h. ein Äquivalent Lithiumphosphid dient hierbei als Metallierungsreagenz für das intermediäre Monoquecksilberderivat. Eine analoge Ummetallierungsreaktion wird bei der Umsetzung des entsprechenden Monolithiumphosphids von **2a** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Mes) mit Me<sub>3</sub>C–HgCl beobachtet. Dabei entstehen das P,P'-Diquecksilberderivat **3a** und **2a** im Molverhältnis 1:1 (<sup>31</sup>P-NMR).

Die Derivate **3a–h** werden als farblose Feststoffe erhalten, die mit Ausnahme von **3a, d** und **h** in Hexan gut löslich sind. **3a, d** sind auch in Benzol nur mäßig löslich. Nach den <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren stehen die *tert*-Butylquecksilbergruppen am Phosphor *trans* zueinander. Nach Kalottenmodellen führt eine *cis*-Anordnung zu einer erheblichen Abstoßung dieser Gruppen. Die aus NMR-spektroskopischen Daten abgeleitete *trans*-Konfiguration der Me<sub>3</sub>CHg-Gruppen wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse (s. unten) von **3a** bestätigt. Entsprechend den PH-Derivaten **2c–e**<sup>3)</sup> liegen die P,P'-Diquecksilberverbindungen **3c–e** als Diastereomerengemische vor. Im Gegensatz zu **2c–e**<sup>3)</sup> ermöglichen die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **3c–e** Anzahl und ungefähres Verhältnis der Isomeren sowie relative Lage (*cis* oder *trans*) der unterschiedlichen Organogruppen am Silicium zueinander zu bestimmen (s. NMR-Spektren).

Da die Phosphor-Mercurierung in allen Fällen nahezu quantitativ verläuft, kann auch das Diastereomerenverhältnis von **2** indirekt abgeschätzt werden. Mit Ausnahme von **3b** (R<sup>1</sup> = Mes, R<sup>2</sup> = CMe<sub>3</sub>) sind die Derivate **3** unter Licht- und Luftausschluß bei 25 °C einige Wochen beständig (<sup>31</sup>P-NMR). Aus einer Lösung von **3b** in Hexan scheiden sich im Dunklen in vier Wochen einige farblose Kristalle von **4b** ab, die in Benzol, THF und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unlöslich sind. Nach Massenspektren (EI, DCI-Verfahren) weist **4b** keinen Molekülpeak, sondern die gleichen Molekülfragment-Ionen wie **3b**



**4b**

auf. Die Bestimmung der Molekülstruktur von **4b** gelang durch Kristallstrukturanalyse. Es liegen zwei P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Cyclobutanringe vor, die über Hg miteinander verknüpft sind und jeweils an dem anderen P-Atom eine Me<sub>3</sub>CHg-Gruppe besitzen.

Im Gegensatz zu **3b** sind jedoch die Me<sub>3</sub>C-Gruppen am Silicium in **4b** *cis*-ständig zueinander angeordnet. Die Konfiguration der Organosubstituenten am Silicium, die schlechte Löslichkeit und die sehr geringe Ausbeute (0.5–1%) sind Belege dafür, daß **4b** kein Zwischenprodukt bei der Umwandlung von **3b** in **1b** (Me<sub>3</sub>C/Me<sub>3</sub>C: *exo,endo*) und **1b'** (Me<sub>3</sub>C/Me<sub>3</sub>C: *exo,exo*) sein kann. **4b** wird vermutlich durch Reaktion von **1b'** mit Me<sub>3</sub>C–Hg-Radikalen gebildet. Die Entstehung geringer Mengen **1b'** läßt sich durch langsame thermische Umwandlung von **3b** erklären.

### NMR-Spektren von **3a–h**

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Als besonderes Merkmal beobachtet man bei 25 °C für **3a–g** gehinderte Rotation der Arylgruppen<sup>3)</sup>. Im Falle von **3a, b, f–h** ergeben die H-Atome der Me<sub>3</sub>C–Hg-Gruppen Singulett mit <sup>199</sup>Hg-Satelliten. Dagegen werden für **3c–e** mehrere Singulett signale gefunden: Neben der Tatsache, daß hier Isomerengemische vorliegen, wird eine Anisochronie der Me<sub>3</sub>C–Hg-Substituenten auch bei *cis*-Stellung der gleichen Organosubstituenten am Silicium im Molekül hervorgerufen, da die Me<sub>3</sub>C–Hg-Gruppen *trans*-Lage zueinander einnehmen. Der Betrag von <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>199</sup>Hg) liegt zwischen 166 und 170 Hz und ist um ca. 80 Hz kleiner als in Me<sub>3</sub>C–HgCl.

<sup>31</sup>P- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren: In Tab. 1 sind die Daten für **3a–h** zusammengestellt. Für die Derivate **3a, d–f** wurden keine <sup>29</sup>Si-Resonanzsignale mit der INEPT- und DEPT-Pulsfolge beobachtet.

Auffällig ist, daß die Substitution von Wasserstoff am Phosphor in **2**<sup>3)</sup> durch Me<sub>3</sub>C–Hg-Gruppen zu einer Tiefeldwanderung der <sup>31</sup>P-Resonanzen führt. Die Werte von <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>199</sup>Hg) liegen im Bereich von 917–4058 Hz. In einigen Fällen beobachtet man – vermutlich wegen zu großer Li-

Tab. 1. δ<sup>31</sup>P- und δ<sup>29</sup>Si-NMR-Daten von **3a–h**, Beträge der Kopplungskonstanten J [Hz], n. b. = nicht beobachtet. 300 K in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

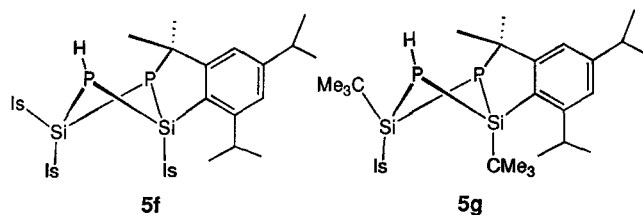
	<sup>31</sup> P	<sup>29</sup> Si	<sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>29</sup> Si)	<sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>199</sup> Hg)
<b>3a</b>	–77.0 (s)	n. b.	–	944
<b>3b</b>	–136.8 (s)	10.9 (t)	48.7	1050
<b>3c</b>	–139 (br) <sup>a)</sup>	0.7 (dd)	63.4, 64.0	n. b.
	–146 (br) <sup>a)</sup>	0.7 (dd)	63.4, 64.0	n. b.
<b>3d</b>	–148.4 (s) <sup>b)</sup>	n. b.	–	n. b.
	–75.2 (d) <sup>c)</sup>	n. b.	–	n. b.
	–77.3 (d) <sup>c)</sup>	n. b.	–	n. b.
<b>3e</b>	–76.3 (s)	n. b.	–	n. b.
	–61.9 (s) <sup>d)</sup>	n. b.	–	917
	–61.8 (br) <sup>e)</sup>	n. b.	–	n. b.
<b>3f</b>	–70.1 (br) <sup>e)</sup>	n. b.	–	n. b.
	–60.4 (s)	n. b.	–	1086
<b>3g</b>	–127.3 (s)	17.6 (t)	52.5	1140
<b>3h</b>	–211.6 (s)	30.5 (t)	47.3	4058

<sup>a)</sup> Mes/Mes-*cis*. – <sup>b)</sup> Mes/Mes-*trans*. – <sup>c)</sup> Mes/Mes-*cis*, <sup>2</sup>J(P,P) = 16.3 Hz. – <sup>d)</sup> Mes/Mes-*trans*. – <sup>e)</sup> Mes/Mes-*cis*.

nienbreiten – keine  $^{199}\text{Hg}$ -Satelliten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Der  $\delta$ -Wert und der Betrag von  $^1J(^{31}\text{P}, ^{199}\text{Hg})$  für **3h** stellen eine Ausnahme innerhalb der Reihe **3a–h** dar. Die beiden  $\text{CMe}_3$ -Gruppen pro Siliciumatom in **3h** führen zu einer stärkeren Abschirmung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns (zunehmender Ladungstransfer von Si zu P) verglichen mit **3b** ( $\text{R}^1 = \text{Mes}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CMe}_3$ ) und **3g** ( $\text{R}^1 = \text{Is}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CMe}_3$ ), was offensichtlich auch eine Zunahme des Betrags von  $^1J(^{31}\text{P}, ^{199}\text{Hg})$  bewirkt. Entsprechend wird im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **3h** im Vergleich zu **3b, g** eine Tieffeldverlagerung des Resonanzsignals gefunden, jedoch ohne signifikante Änderung von  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P})$ .

### Synthese der $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Bicyclo[1.1.0]butane **1a–d** und **1f, g**

Durch Einwirkung von Sonnenlicht oder Licht einer Glühlampe (200 W) scheidet sich außer bei **3e** ( $\text{R}^1 = \text{Mes}$ ,  $\text{R}^2 = \text{OCMe}_3$ ) aus Lösungen von **3a–g** in Toluol Quecksilber ab. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen ist schon nach wenigen Stunden die Bildung der  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Bicyclo[1.1.0]butane **1a–d** und **1f, g** zu beobachten (Tab. 2). Zur vollständigen Umwandlung einer 0.025–0.005 M Lösung eines Diquecksilberderivats **3** zu **1** werden etwa drei bis vier Tage benötigt. Es zeigt sich, daß bei Konzentrationen  $> 0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  die Photolyse erheblich langsamer verläuft. Außerdem wird die  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Bicyclo[1.1.0]butan-Bildung zugunsten von Nebenprodukten teilweise stark zurückgedrängt. Die relativ geringe Löslichkeit von **3a, d** (etwa 0.03 M) erlaubt in diesen Fällen glatte Umwandlung zu **1a, d**. Bei der Bestrahlung von 0.06 M Lösungen von **1b, c, f, g** werden auch Nebenprodukte erhalten, die nicht isoliert wurden. Die Photolyse konzentrierter Lösungen von **3f, g** führt mit ca. 60% ( $^{31}\text{P}$ -NMR) zu den Insertionsprodukten **5f, g**.

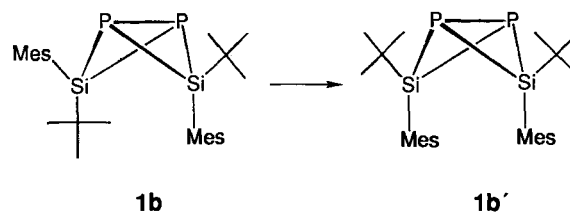


Is = 2,4,6-Triisopropylphenyl

Der Nachweis von **5f, g** erfolgte  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch aus der Reaktionslösung [**5f**:  $\delta = -82.6$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 23.8$  Hz),  $-179.4$  (dd,  $^2J(\text{PP}) = 23.8$ ,  $^1J(\text{PH}) = 179.4$  Hz), **5g**:  $\delta = -30.8$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 29$  Hz),  $-227.6$  (dd,  $^2J(\text{PP}) = 29$ ,  $^1J(\text{PH}) = 178$  Hz)]. Die erhebliche Bildung von Nebenprodukten bei der Photolyse „konzentrierter“ Lösungen ist vermutlich auf höhere lokale Radikalkonzentrationen zurückzuführen, die durch Homolyse der P–Hg-Bindungen auftreten und auch andere Reaktionspfade als die intramolekulare P–P-Verknüpfung begünstigen. Die Anwendung von UV-Strahlung führt in allen Fällen zur unkontrollierten Zersetzung der Diquecksilberderivate. Die Bestrahlung von **3h** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CMe}_3$ ) mit weißem Licht hat zwar Abscheidung von Hg zur Folge, jedoch konnte kein Reaktionsprodukt identifiziert werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird ein breites Signal ( $h_{1/2}$  ca. 300

Hz) bei  $\delta = 0$  gefunden. Gegen Bestrahlung bemerkenswert inert ist dagegen **3e** ( $\text{R}^1 = \text{Mes}$ ,  $\text{R}^2 = \text{OCMe}_3$ ), das auch nach 14 Tagen unverändert vorliegt. Die extreme Stabilität gründet sich auf die Nachbarschaft der Hg-Atome zu den *tert*-Butoxygruppen, die eine Donor( $\text{OCMe}_3$ )-Akzeptor-(Hg)-Stabilisierung der P–Hg-Bindungen bewirken.

Die Photolyse von **3b** ( $\text{R}^1 = \text{Mes}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CMe}_3$ ), das als  $\text{CMe}_3/\text{CMe}_3$ -*trans*-Isomer vorliegt, erlaubt erstmals den Nachweis, daß geeignete  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Bicyclo[1.1.0]butane zur Stereoisomerisierung befähigt sind. Zu Beginn der Bestrahlung (25°C, 200-W-Lampe) wird erwartungsgemäß im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Abnahme der Intensität des Singulettens von **3b** ( $\delta = -136.8$ ) beobachtet, jedoch entstehen dafür zwei neue Singulettensignale mit  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten bei  $\delta = -315.0$  [ $^1J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si})$  ca. 81 Hz] und  $-351.7$  [ $^1J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si})$  ca. 77 Hz] im Verhältnis 1:1. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum derselben Probe finden sich neben dem Tripletts von **3b** ( $\delta = 10.9$ ) drei weitere Triplettsignale bei  $\delta = -7.52$  [ $^1J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}) = 79.3$  Hz],  $-15.57$  [ $^1J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}) = 83.4$  Hz] und  $-24.94$  [ $^1J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}) = 77.6$  Hz]. Gegen Ende der Photolyse ist nur noch das Signal bei  $\delta = -351.7$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sowie das Tripletts bei  $\delta = -24.94$  im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum vorhanden.



Die Charakterisierung des Produkts durch NMR-Spektren (Tab. 2 und Exp. Teil) und Massenspektrometrie zeigt, daß nicht, wie zunächst erwartet, das  $\text{CMe}_3/\text{CMe}_3$ -*exo,endo*-Isomer **1b**, sondern das *exo,exo*-Isomer **1b'** entstanden ist. Die *exo,exo*-Stellung der  $\text{CMe}_3$ -Gruppen wird auch röntgenographisch bewiesen (s. unten). Die im Verlauf der vollständigen Umwandlung **3b**  $\rightarrow$  **1b'** aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren belegen (vgl. Tab. 2), daß das erwartete *exo,endo*-Konfigurationsisomer **1b** [ $\delta(^{31}\text{P}) = -315.0$ ] nur als Zwischenstufe auftritt. Die Isolierung von **1b** gelang bisher nicht. Offensichtlich lagert unter den Reaktionsbedingungen **1b** in **1b'** um. Dabei muß an einem Si-Atom eine Konfigurationsumkehr stattfinden. Als Triebkraft dieser irreversiblen Isomerisierung werden sterische Faktoren angenommen. Die Anordnung der  $\text{CMe}_3$ -Gruppen am Silicium in *exo,exo*-Stellung ist wegen der essentiellen Faltung des  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Gerüsts günstiger als im Falle der *exo,endo*-Konfiguration. Wird dagegen der Raumbedarf der Arylgruppe am Silicium wie in **1g** ( $\text{R}^1 = \text{Is}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CMe}_3$ ) signifikant vergrößert, so ist die *exo,endo*  $\rightarrow$  *exo,exo*-Isomerisierung nicht mehr zu beobachten! Photolyse einer 0.005 M Lösung von **3g** (*Is/Is-trans*) ergibt in drei Tagen quantitativ das Bicyclo[1.1.0]butan **1g**, in dem die  $\text{CMe}_3$ -Gruppen *exo,endo*-Lage besitzen (Tab. 2). Mehrtägiges Erhitzen einer Lösung von **1g** in  $[\text{D}_8]$ Toluol im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 140°C führt zu keinem Umlagerungsprodukt ( $^{31}\text{P}$ -NMR). Ähnliches wird festgestellt, wenn am Silicium zwei verschiedene aber vergleichsweise sterisch weniger anspruchsvolle Gruppen wie in **1d** ( $\text{R}^1 = \text{Mes}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Xyl}$ ) vorhanden sind. Bestrahlung des Stereoisomerenmischens von **3d** (*Mes/Mes-trans*:*Mes/Mes-cis* ca. 1:3) ergibt nach vier Tagen quantitative Umwandlung in die beiden isomeren  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Bicyclo[1.1.0]butane **1d** (*Mes/Mes-exo,endo*) und **1d'** (*Mes/Mes-exo,exo*),

die danach im Verhältnis von ca. 1:3 vorliegen. Unter  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Kontrolle war durch Erhitzen einer Probe auf  $140^\circ\text{C}$  keine Änderung des Verhältnisses von **1d**:**1d'** festzustellen. Somit konnte bisher kein Beispiel für eine reversible *exo,exo*  $\rightleftharpoons$  *exo,endo*-Isomerisierung gefunden werden. Im Falle der Photolyse von **3c** ( $\text{R}^1 = \text{Mes}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Isobutyl/Diastereomergemisch!}$ ) überrascht nicht, daß nur das Isobutyl/Isobutyl-*exo,exo*-Isomer **1c'** erhalten wird, da schon das Diquecksilberderivat **3c** überwiegend (5:1) in der *Mes/Mes-cis*-Form vorliegt. Der Befund, daß in den vorliegenden Fällen nur für **1b** und **1c** eine irreversible Umlagerung (**1b, c**  $\rightarrow$  **1b', c'**) beobachtet wird, läßt erkennen, daß keine elektronischen, sondern sterische Verhältnisse diesen Prozeß auslösen. Bisher ist nicht bekannt, nach welchem Mechanismus die Silicium-Inversion erfolgt. Die erhaltenen Ergebnisse sind auch in Bezug auf die Resultate der Reaktion von (*E*)-1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dimesityldisilen mit  $\text{P}_4$  interessant<sup>6,7</sup>. Bei dieser Umsetzung wurde **1b'** als thermodynamisch stabilstes Isomer  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen und in Form seines *P, P'*-Bis(pentacarbonylwolfram)-Komplexes charakterisiert<sup>6</sup>. Die  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Bicyclo[1.1.0]butane **1a, b', c', d, f, g** werden als hellgelbe Feststoffe in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Im Hinblick auf die Tatsache, daß **1c', f, g** aus entsprechenden Disilenen und weißem Phosphor nicht zugänglich sind, stellt die hier beschriebenen Synthese einen effizienten Weg dar, neue Derivate zu erhalten und deren Reaktivität zu untersuchen.

Tab. 2.  $\delta^{31}\text{P}$ - und  $\delta^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten sowie  $^1J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si})$ -Werte [Hz], n. b. = nicht beobachtet, 300 K in  $\text{C}_6\text{D}_6$

	$^{31}\text{P}$ (s)	$^{29}\text{Si}$ (t)	$^1J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P})$	$^{31}\text{P}$ (s)	$^{29}\text{Si}$ (t)	$^1J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P})$
<b>1a</b>	-322.4	-49.6	77.0	<b>1d</b>	-321.9 <sup>a)</sup>	n. b.
<b>1b</b>	-315.0	-7.5	79.3	<b>1d'</b>	-322.3 <sup>a)</sup>	-45.1
		-15.5	83.4	<b>1f</b>	-301.5	n. b.
<b>1b'</b>	-351.7	-24.9	77.6	<b>1g</b>	-319.4	-4.7
<b>1c'</b>	-359.2	-21.8	76.9			-11.5

<sup>a)</sup> Verhältnis **1d**:**1d'** ca. 1:3. — <sup>b)</sup> Aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum,  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten.

### Kristallstrukturanalysen von **1b', 3a, 4b**

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1b'** zeigt, daß ein gefaltetes Ringsystem vorliegt (Abb. 1). Der Diederwinkel  $\text{P1Si1P1'}/\text{P1Si1'P1'}$  beträgt  $108^\circ$  und ist damit geringfügig kleiner als im *P, P'*-Bis(pentacarbonylwolfram)-Komplex ( $110^\circ$ )<sup>6,7</sup>. Die Si—P-Bindungslängen sind mit 2.227(1) und 2.228(1) Å im Vergleich zu  $\text{Si}_2\text{P}_2$ -Cyclobutan-derivaten<sup>3</sup> deutlich kürzer, entsprechen aber Si—P-Einfachbindungen in Dreiringen<sup>8</sup>. Der endocyclische Winkel am Silicium ist mit  $64.7(1)^\circ$  im Vergleich zu anderen  $\text{SiP}_2$ -Dreiringgerüsten um ca.  $5^\circ$  größer. Der bisher kleinste Bindungswinkel am Silicium wurde im  $\text{PW}(\text{CO})_5$ -Komplex eines Phosphasilirens mit  $54.8^\circ$  gefunden<sup>9</sup>.

Bemerkenswert ist weiterhin die extrem große P—P-Bindungslänge von 2.384(1) Å, die damit um ca. 0.17 Å länger ist als in normalen Diphosphanen (ca. 2.20–2.22 Å). Dies ist um so erstaunlicher, als in anderen Phosphor-Bicyclo[1.1.0]butanen mit einer P—P-Brückenkopfbindung normalerweise Bindungslängenverkürzung um 0.1 Å gefunden werden<sup>10,12</sup>. Eine Erklärung für diese Bindungsaufweitung in  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Bicyclo[1.1.0]butanen läßt sich aus MNDO-MO-

Modellrechnungen ableiten<sup>11</sup>). Geometrieoptimierungen am Stammsystem  $(\text{H}_2\text{Si})_2\text{P}_2$  haben ergeben, daß das Molekül  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie besitzt und daß das HOMO im wesentlichen am Phosphor lokalisierten antisymmetrischen ( $\pi^*$ ) Orbitalen mit  $2b_1$ -Symmetrie entspricht, das zu einer Aufweitung der P—P-Bindung führt. Im Gegensatz dazu besitzen beispielsweise Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butane HOMOs mit  $a_1$ -Symmetrie („olefinischer Charakter“), die eine Bindungsverkürzung zur Folge haben<sup>12</sup>. Eine ähnlich große P—P-Bindungslänge wie in **1b'** wird auch in einem analogen  $\text{B}_2\text{P}_2$ -Bicyclo[1.1.0]butan gefunden<sup>13</sup>.

Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur von **3a** für den festen Zustand. Das Molekül besitzt ein Symmetriezentrum, und der  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Vierring ist daher im Gegensatz zum analogen P-unsubstituierten  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Cyclobutan<sup>3</sup> planar. Aufgrund des höheren s-Anteils in den Bindungorbitalen ist der endocyclische Winkel am Silicium  $[95.1(1)^\circ]$  erwartungsgemäß

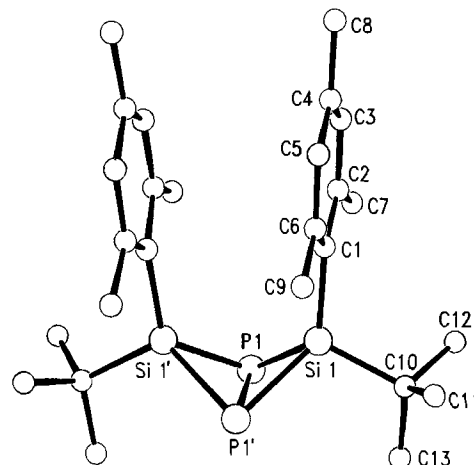


Abb. 1. Molekülstruktur von **1b'**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Si1—P1 2.227(1), Si1—P1' 2.228(1), P1—P1' 2.384(1); P1'—Si1—P1 64.7(1), Si1—P1—Si1' 86.4(1), Si1—P1—P1' 57.7(1)

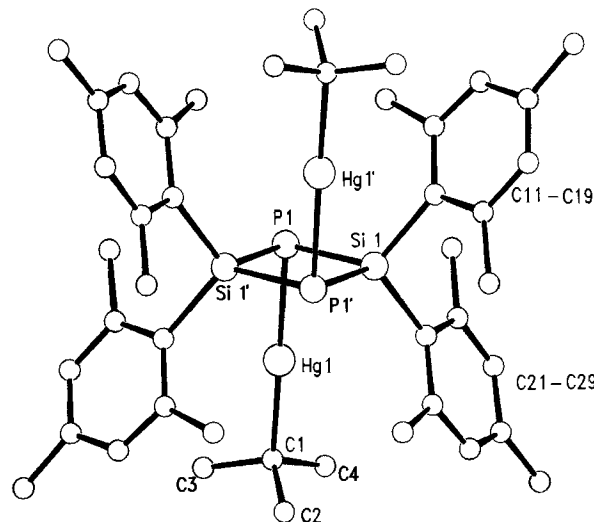


Abb. 2. Molekülstruktur von **3a**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Hg1—P1 2.434(2), Hg1—C1 2.149(8), P1—Si1 2.266(3), P1—Si1' 2.277(3); C1—Hg1—P1 177.3(2), Si1—P1—Hg1 94.5(1), Si1'—P1—Hg1 94.6(1), Si1—P1—Si1' 84.9(1), P1—Si1—P1' 95.1(1)

größer als der entsprechende Winkel am Phosphor [84.9(1)°].

Der C1–Hg–P-Winkel ist mit 177.3(2)° nahezu linear. Die P–Si-Bindungsabstände sind im Vergleich zum analogen P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Cyclobutan nur geringfügig kürzer.

Die Röntgenbeugungsanalyse an einem Einkristall von **4b** beweist das Vorliegen zweier P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Cyclobutanringe, die über ein Hg-Atom am Phosphor miteinander verknüpft sind (Abb. 3). An die beiden restlichen P-Atome ist jeweils eine Hg–CMe<sub>3</sub>-Gruppe gebunden, und die Hg-Atome sind annähernd linear koordiniert (Tab. 6).

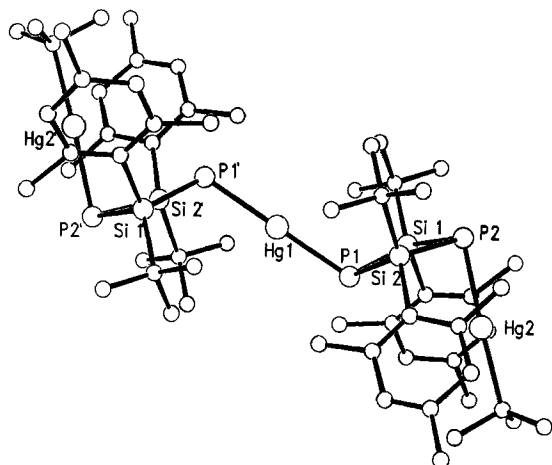


Abb. 3. Molekülstruktur von **4b**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Hg1–P1 2.396(13), Hg2–P2 2.439(13), Hg2–C27 2.256(58), P1–Si1 2.266(20), P1–Si2 2.290(20), P2–Si1 2.286(20), P2–Si2 2.292(20), P1–Hg1–P1 180.0, C27–Hg2–P2 176.8(16), Si1–P1–Hg1 111.7(7), Si2–P1–Si1 88.0(7), Si1–P2–Hg2 90.0(5), Si2–P2–Hg2 90.2(6), Si2–P2–Si1 87.5(7), P2–Si1–P1 91.7(7), P2–Si2–P1 90.9(6)

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

NMR: Bruker AC 200 (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>29</sup>Si), Jeol-FX-90 (<sup>19</sup>F). Standards: Me<sub>4</sub>Si (extern), 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (extern), CFCl<sub>3</sub> (extern). – MS: Finnigan MAT 8230, 70 eV. – Alle Untersuchungen wurden unter trockenem N<sub>2</sub> ausgeführt. – Schmelzpunkte, unkorrigiert: Apparatur nach Dr. Tottoli. – C,H-Elementaranalysen: Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg. – Die 1,3,2,4-Diphosphadisilolane **2a–h** wurden aus entsprechenden Dihalogendiorganosilanen und LiPH<sub>2</sub>·dme erhalten<sup>3)</sup>.

*tert*-Butylmercurierung von **2a–h** zu **3a–h**. *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 3a–g*: Die Umsetzungen von 1 mmol **2a–g** in THF (–78°C) mit 2 mmol *t*BuLi (2.5 M Lösung in Hexan) liefern sofort mindestens zu 95% die entsprechenden Dilithiumdiphosphide, die als intensiv gelbe Lösungen vorliegen. Sie werden <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch charakterisiert: <sup>31</sup>P (aus **2a**): δ = –163.2 (s), (aus **2b**) = –205.2 (s), (aus **2c**) = –218 (br), (aus **2d**) = –159.4 (s), –162.6 (s), (aus **2e**) = –187 (br), (aus **2f**) = –121 (br), (aus **2g**) = –212.8 (s). Die Lösungen der Dilithiumdiphosphide werden auf 0°C erwärmt und innerhalb 10 min mit einer Lösung von 2 mmol *tert*-Butylquecksilberchlorid (586 mg) in 10 ml THF versetzt. Es wird auf 25°C erwärmt, 2 h gerührt und anschließend alles Leichtflüchtige im Ölpumpenvak. entfernt. Der Rück-

stand wird in Toluol aufgenommen, die Lösung über eine GIII-Fritte filtriert und das Rohprodukt durch Umkristallisation gereinigt. Ausb. **3a** (aus Toluol, 25°C): 800 mg (0.72 mmol, 72%), Schmp. 245°C (Zers.); **3b** (aus wenig Pentan, –30°C): 769 mg (0.78 mmol, 78%), Schmp. 299–305°C (Zers.); **3c** (aus wenig Pentan, –30°C): 717 mg (0.73 mmol, 73%), Schmp. 324–326°C (Zers.); **3d** (aus Toluol, 25°C): 960 mg (0.89 mmol, 89%), Schmp. 286°C (Zers.); **3e** (aus wenig Pentan, –78°C): 672 (0.66 mmol, 66%), Schmp. 379–382°C (Zers.); **3f** (aus wenig Pentan, –30°C): 1.273 g (0.88 mmol, 88%), Schmp. 338–340°C (Zers.); **3g** (aus wenig Pentan, –30°C): 935 mg (0.81 mmol, 81%), Schmp. 361–364°C (Zers.).

**3a**: δ<sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 0.89 [s, 18H, HgCMe<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H,Hg) = 166 Hz], 2.05 (s, 12H, *p*-Me), 2.50 (br, 12H, *o*-Me), 3.44 (br, 12H, *o*-Me), 6.67–6.75 (br, 8H, *m*-H). – MS (EI): *m/z* (%) = 854 [M – HgCMe<sub>3</sub> + 1]<sup>+</sup> (40), 651 [M – 2 Hg – CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (15), 596 [M – 2 HgCMe<sub>3</sub> + 1]<sup>+</sup> (100), 267 [Me<sub>2</sub>SiH]<sup>+</sup> (95).

C<sub>44</sub>H<sub>62</sub>Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (1110.3) Ber. C 47.52 H 5.62  
Gef. C 47.43 H 5.46

**3b**: δ<sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 1.12 [s, 18H, HgCMe<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(H,Hg) = 168 Hz], 1.20 (s, 18H, CMe<sub>3</sub>), 2.10 (s, 6H, *p*-Me), 2.81 (br, 12H, *o*-Me), 6.77 (s, 4H, *m*-H). – MS (EI): *m/z* (%) = 730 [M – HgCMe<sub>3</sub> + 1]<sup>+</sup> (38), 527 [M – 2 Hg – CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (18), 471 [M – 2 HgCMe<sub>3</sub> + 1]<sup>+</sup> (50), 470 [M – 2 HgCMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (91).

C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (986.1) Ber. C 41.41 H 5.9  
Gef. C 40.12 H 5.38

**3c**: δ<sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 0.95–1.08 (m, *iso*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.18 (br, HgCMe<sub>3</sub>), 1.23 (s, HgCMe<sub>3</sub>), 1.35–1.36 (m, *iso*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.04, 2.07, 2.12 (s, *p*-Me), 2.63, 2.73, 2.76 (br, *o*-Me), 6.70, 6.72 (s, *m*-H). – MS (EI): analog wie **3b**.

C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (986.1) Ber. C 41.41 H 5.92  
Gef. C 40.03 H 5.44

**3d**: δ<sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 0.89 (s, HgCMe<sub>3</sub>), 0.91 (s, HgMe<sub>3</sub>), 0.92 (s, HgCMe<sub>3</sub>), <sup>3</sup>J(H,Hg) ca. 170 Hz (<sup>199</sup>Hg-Satelliten), 2.05 (s, 6H, *p*-Me), 2.50 (br, 12H, *o*-Me), 3.44 (br, 12H, *o*-Me), 6.60–7.05 (m, 10H, arom. H). – MS (EI): *m/z* (%) = 826 [M – HgCMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (80), 253 [Mes(Xyl)SiH]<sup>+</sup> (100).

C<sub>42</sub>H<sub>58</sub>Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (1082.2) Ber. C 46.61 H 5.40  
Gef. C 45.18 H 5.31

**3e**: δ<sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 1.23 (br, HgCMe<sub>3</sub>), 1.30 (s, OCMe<sub>3</sub>), 1.32 (s, OCMe<sub>3</sub>), 2.04 (s, *p*-Me), 2.11 (s, *p*-Me), 2.83 (s, *o*-Me), 2.91 (s, *o*-Me), 6.77 (m, arom. H). – MS (EI): *m/z* (%) = 762 [M – HgCMe<sub>3</sub> + 1]<sup>+</sup> (40), 503 [M – 2 HgCMe<sub>3</sub> + 1]<sup>+</sup> (100), 502 (M – 2 HgCMe)<sup>+</sup> (83), 267 [Mes<sub>2</sub>SiH]<sup>+</sup> (90).

C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>Hg<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (1018.1) Ber. C 40.12 H 5.74  
Gef. C 39.53 H 5.48

**3f**: δ<sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 0.67 (br, 12h, *o*-CHMe<sub>2</sub>), 1.05 [d, 18H, HgCMe<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J(P,H) = 2.2 Hz], 1.23 [d, 24H, *p*-CHMe<sub>2</sub>, J(H,H) = 6.6 Hz], 1.51 (br, 36h, *o*-CHMe<sub>2</sub>), 2.74 [sept, 4H, *p*-CHMe<sub>2</sub>, J(H,H) = 6.6 Hz], 3.57 (br, 4H, *o*-CHMe<sub>2</sub>), 5.18 (br, 4H, *o*-CHMe<sub>2</sub>), 6.91 (br, 4H, *m*-H), 7.21 (br, 4H, *m*-H). – MS (EI): *m/z* (%) = 1190 [M<sup>+</sup> – HgCMe<sub>3</sub> + 1]<sup>+</sup> (28), 931 [M – 2 HgCMe<sub>3</sub> + 1]<sup>+</sup> (100), 930 [M – 2 HgCMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (81), 435 [Is<sub>2</sub>SiH]<sup>+</sup> (60), 231 [IsSiH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (100).

C<sub>68</sub>H<sub>110</sub>Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (1446.9) Ber. C 56.45 H 7.66  
Gef. C 55.88 H 7.52

**3g**: δ<sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 1.21 [d, 18H, HgCMe<sub>3</sub>, J(P,H) = 2.0 Hz], 1.26–1.46 (br, m, 42H, CMe<sub>3</sub> und CHMe<sub>2</sub>), 1.83 [d, 12H, CHMe<sub>2</sub>, J(H,H) = 6.8 Hz], 2.84 [br, sept, 3H, CHMe<sub>2</sub>, J(H,H) = 6.8 Hz], 3.97 [br, sept, 3H, CHMe<sub>2</sub>, J(H,H) = 6.5 Hz], 7.15 (s, 4H,

*m*-H). — MS (EI):  $m/z$  (%) = 899 [M — HgCMe<sub>3</sub> + 1]<sup>+</sup> (34), 640 [M — 2 HgCMe<sub>3</sub> + 1]<sup>+</sup> (100), 639 [M — 2 HgCMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (82).

C<sub>46</sub>H<sub>82</sub>Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (1154.5) Ber. C 47.85 H 7.16  
Gef. C 47.18 H 7.02

**Darstellung von 3h:** 1.174 g [(Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>(PH)PLi · 2 dme<sup>5</sup> (2.2 mmol) werden in 20 ml THF gelöst. Bei -60°C wird langsam die Lösung von 322 mg (1.1 mmol) Me<sub>3</sub>CHgCl in 5 ml THF zugetropft. Nach Erwärmen auf 25°C wird noch 1 h gerührt und analog zur Synthese von 3a–g aufgearbeitet. Fraktionierende Kristallisation aus Benzol bei 25°C ergibt 793 mg (0.92 mmol, 42%) 3h als mikrokristallinen Feststoff. Schmp. 219–221°C (Zers.). — δ<sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 1.44 [br, <sup>3</sup>J(H,Hg) = 158 Hz]. — MS (EI):  $m/z$  (%) = 862 [M<sup>+</sup>] (36), 806 [M — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> + 1]<sup>+</sup> (18), 605 [M — HgCMe<sub>3</sub> + 1]<sup>+</sup> (40), 347 [M — 2 HgCMe<sub>3</sub> + 1]<sup>+</sup> (100), 346 [M — 2 HgCMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100).

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (862.0) Ber. C 33.44 H 6.31  
Gef. C 33.12 H 6.28

**Synthese der P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Bicyclo[1.1.0]butane 1a–d und 1f, g:** Eine Lösung von jeweils 1 mmol 3a–h in 100 ml Toluol wird unter Rühren sowie Luftkühlung 3–4 d mit einer 200-W-Glühlampe bestrahlt. Der Reaktionsfortschritt wird <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch kontrolliert. Vom Hg wird dekantiert, das Toluol i. Vak. entfernt und der Rückstand aus wenig Benzol oder Hexan bei 10°C umkristallisiert. Die Umsetzungen führen mit Ausnahme von 3e und 3h zu den entsprechenden P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Bicyclo[1.1.0]butanen. 3e wird vollständig zurückgewonnen. Ausbeuten: 1a: 425 mg (0.715 mmol, 71.5%) hellgelbes Pulver. Vergleich mit authentischer Probe. 1b': 458 mg (0.973 mmol, 97.3%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 236–237°C. 1c: 205 mg (0.435 mmol, 43.6%) gelbes Pulver, Schmp. 260–262°C. 1d: 498 mg (0.878 mmol, 87.7%) hellgelber Feststoff,

Tab. 3. Experimentelle Daten zu den Kristallstrukturanalysen

	1b'	3a	4b
Formel	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>62</sub> Hg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>98</sub> Hg <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
Molmasse	470.72	1110.27	1657.44
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Zellparameter	a=19.387(11) [A] und [°] b=11.981(6) c=12.440(6) α= 90.0 β=108.27(4) γ= 90.0	a= 8.917(6) b=11.771(7) c=12.188(6) α= 74.18(4) β= 68.98(4) γ= 86.78(5)	a=12.362(18) b=12.764(17) c=14.627(19) α= 95.13(11) β=112.11(10) γ= 97.34(11)
Zellvolumen[A <sup>3</sup> ]	2744	1147.6	2097
Z	4	1	1
d <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.14	1.43	1.31
μ(Mo-Kα) [cm <sup>-1</sup> ]	2.2	65.6	54.2
Kristallgröße[mm]	0.3·0.3·0.6	0.2·0.4·0.4	0.3·0.1·0.4
Transmission	0.87 – 0.91	0.22 – 0.95	0.26 – 0.60
Reflexe			
2θ <sub>max</sub> [°]	60.0	50.0	40.0
hkl-Bereich gemessen	28,17,±17	±11,±14,15	±11,±12,14
beobachtet	4327	7034	4314
Verfeinerung			
Zahl der Parameter	216	256	173
R, R <sub>w</sub>	0.051, 0.060	0.055, 0.062	0.078, 0.099
Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.5	1.5	1.6

Schmp. 269–271°C. 1f: 850 mg (0.912 mmol, 91.2%) gelbes Pulver, Schmp. 304–306°C. 1g: 420 mg (0.657 mmol, 65.7%) hellgelber Feststoff, Schmp. 326–327°C.

1b': δ<sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 1.21 (s, 18H, CMe<sub>3</sub>), 1.92 (s, 6H, *p*-Me), 2.48 (s, 12H, *o*-Me), 6.27 (s, 4H, *m*-H). — MS (EI):  $m/z$  (%) = 470 [M]<sup>+</sup> (100), 413 [M — CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (98).

C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (470.7) Ber. C 66.33 H 8.56  
Gef. C 66.22 H 8.49

1c': δ<sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 0.88–1.57 (m, Isobutyl), 1.98 (s, 6H, *p*-Me), 2.44 (s, 12H, *o*-Me), 6.31 (s, 4H, *m*-H). — MS (EI):  $m/z$  (%) = 470 [M]<sup>+</sup> (81), 455 [M — Me]<sup>+</sup> (20), 442 [M — Et + 1]<sup>+</sup> (19).

C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (470.7) Ber. C 66.33 H 8.56  
Gef. C 65.64 H 8.44

1d: δ<sup>1</sup>H (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 2.11 (s, *p*-Me), 2.15 (s, *p*-Me), 2.43 (br, *o*-Me), 2.73 (s, *o*-Me), 2.77 (s, *o*-Me), 6.87 (m, arom. H), 6.97

Tab. 4. Atomparameter für 1b';  $\bar{U}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen *U*-Tensors

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
Si1	0.42062(3)	0.11457(5)	0.17613(5)	0.045
P1	0.51853(3)	0.02258(6)	0.16723(5)	0.053
C1	0.40919(11)	0.27021(19)	0.17251(18)	0.046
C2	0.38107(13)	0.3251(2)	0.2507(2)	0.052
C3	0.37541(14)	0.4409(2)	0.2481(2)	0.061
C4	0.39538(15)	0.5057(2)	0.1717(2)	0.063
C5	0.42071(15)	0.4522(2)	0.0947(2)	0.060
C6	0.42797(12)	0.3369(2)	0.0920(2)	0.050
C7	0.3541(2)	0.2626(4)	0.3349(3)	0.078
C8	0.3878(4)	0.6310(3)	0.1708(5)	0.101
C9	0.4552(3)	0.2879(3)	0.0022(3)	0.077
C10	0.33424(13)	0.0399(2)	0.0879(2)	0.059
C11	0.3188(2)	0.0724(5)	-0.0365(3)	0.092
C12	0.26904(18)	0.0773(5)	0.1234(4)	0.092
C13	0.3439(3)	-0.0865(3)	0.1010(6)	0.111

Tab. 5. Atomparameter für 3a;  $\bar{U}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen *U*-Tensors

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
Hg1	0.80939(4)	0.64041(3)	-0.04369(3)	0.051
P1	0.6705(2)	0.44833(18)	0.01893(17)	0.045
Si1	0.4331(3)	0.50693(18)	0.13268(18)	0.043
C1	0.9417(10)	0.8059(7)	-0.0980(8)	0.054
C2	0.8385(14)	0.9060(9)	-0.1281(11)	0.080
C3	1.0898(14)	0.8073(10)	-0.2098(11)	0.092
C4	0.9890(17)	0.8157(11)	0.0074(12)	0.090
C11	0.2812(9)	0.3945(7)	0.2689(6)	0.046
C12	0.1302(11)	0.4385(8)	0.3235(7)	0.057
C13	0.0086(12)	0.3631(10)	0.4208(8)	0.072
C14	0.0330(12)	0.2492(9)	0.4647(8)	0.070
C15	0.1809(13)	0.2064(8)	0.4121(8)	0.068
C16	0.3046(10)	0.2745(7)	0.3146(7)	0.053
C17	0.0859(12)	0.5662(8)	0.2806(8)	0.068
C18	-0.1004(17)	0.1636(14)	0.5661(13)	0.132
C19	0.4580(13)	0.2142(8)	0.2677(10)	0.073
C21	0.4820(9)	0.6275(7)	0.1950(6)	0.050
C22	0.5595(11)	0.5911(8)	0.2822(7)	0.056
C23	0.6040(12)	0.6739(9)	0.3285(8)	0.064
C24	0.5766(13)	0.7926(9)	0.2935(9)	0.070
C25	0.5033(11)	0.8272(8)	0.2091(9)	0.062
C26	0.4587( )	0.7505(7)	0.1580(7)	0.051
C27	0.6004(14)	0.4657(9)	0.3246(9)	0.073
C28	0.628(2)	0.8787(13)	0.3456(14)	0.123
C29	0.3763(14)	0.8044(8)	0.0675(9)	0.069

## 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butane

(m, arom. H), 7.07 (m, arom. H). — MS (EI):  $m/z$  (%) = 566 [M]<sup>+</sup> (68), 552 [M - Me + 1]<sup>+</sup> (12), 253 [Mes(Xyl)SiH]<sup>+</sup> (100).

C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (566.8) Ber. C 72.05 H 7.11  
Gef. C 71.38 H 7.09

1f:  $\delta^1\text{H}$  (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 0.88 [d, 6H, CHMe<sub>2</sub>,  $J(\text{H,H}) = 6.7$  Hz], 1.07–1.21 (m, 36H, CHMe<sub>2</sub>), 1.43–1.68 (m, 30H, CHMe<sub>2</sub>), 2.65 (m, 4H, CHMe<sub>2</sub>), 3.84 (br, 4H, CHMe<sub>2</sub>), 4.06 (br, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 4.18 (br, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 6.93 (s, 2H, *m*-H), 7.13 (s, 2H, *m*-H). — MS (EI):  $m/z$  (%) = 930 [M]<sup>+</sup> (25), 233 [IsSiH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (100).

C<sub>60</sub>H<sub>92</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (931.6) Ber. C 77.35 H 9.95  
Gef. C 76.89 H 9.78

1g:  $\delta^1\text{H}$  (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 1.15 (s, 18H, CMe<sub>3</sub>), 1.18–1.49 (m, 24H, CHMe<sub>2</sub>), 1.71–1.79 (m, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 2.75 (m, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 3.63 (m, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 3.98 (m, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 7.13 (br, 4H, arom. H). — MS (EI):  $m/z$  (%) = 638 [M]<sup>+</sup> (100), 581 [M - CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (70), 538 [M - CMe<sub>3</sub> - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> (21), 233 [IsSiH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (84).

C<sub>38</sub>H<sub>64</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (639.1) Ber. C 71.41 H 10.09  
Gef. C 70.02 H 9.76

Röntgenstrukturanalysen von 1b', 3a und 4b: Einzelheiten der Strukturbestimmungen sind in Tab. 3, die Atomparameter in Tab. 4–6 zusammengefaßt.

Tab. 6. Atomparameter für 4b;  $\bar{U}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen *U*-Tensors

Atom	x	y	z	$\bar{U}$
Hg1	0.0	0.5	0.5	0.033
Hg2	0.1917(2)	0.1439(2)	0.32266(19)	0.067
P1	0.0900(14)	0.3818(11)	0.4257(10)	0.046
P2	0.0478(12)	0.1212(11)	0.3996(10)	0.039
Si1	-0.0464(13)	0.2470(12)	0.3148(10)	0.037
Si2	0.1618(14)	0.2574(12)	0.5256(10)	0.048
C1	-0.034(4)	0.249(4)	0.186(3)	0.034
C2	-0.053(5)	0.153(5)	0.130(4)	0.054
C3	-0.049(5)	0.140(5)	0.029(4)	0.070
C4	-0.030(5)	0.242(5)	-0.005(4)	0.061
C5	-0.010(5)	0.341(5)	0.059(4)	0.061
C6	-0.016(5)	0.343(5)	0.156(4)	0.046
C7	-0.080(5)	0.038(5)	0.153(4)	0.057
C8	-0.019(6)	0.240(5)	-0.109(5)	0.100
C9	0.003(4)	0.452(4)	0.210(4)	0.049
C10	-0.210(4)	0.237(4)	0.297(4)	0.038
C11	-0.262(6)	0.331(5)	0.252(4)	0.084
C12	-0.232(5)	0.235(5)	0.386(4)	0.063
C13	-0.287(6)	0.131(5)	0.223(4)	0.086
C14	0.331(4)	0.274(4)	0.559(3)	0.022
C15	0.382(4)	0.177(4)	0.561(3)	0.023
C16	0.503(5)	0.181(5)	0.578(4)	0.053
C17	0.571(5)	0.281(5)	0.600(4)	0.068
C18	0.532(5)	0.370(5)	0.601(4)	0.068
C19	0.403(4)	0.369(4)	0.581(3)	0.041
C20	0.316(5)	0.063(4)	0.550(3)	0.048
C21	0.705(5)	0.288(5)	0.624(4)	0.074
C22	0.361(5)	0.474(4)	0.585(4)	0.052
C23	0.130(5)	0.250(4)	0.647(4)	0.048
C24	0.185(5)	0.156(5)	0.694(4)	0.056
C25	0.195(5)	0.355(5)	0.719(4)	0.072
C26	0.003(5)	0.240(4)	0.635(4)	0.055
C27	0.330(6)	0.158(5)	0.257(5)	0.074
C28	0.413(7)	0.075(6)	0.286(5)	0.120
C29	0.392(7)	0.274(7)	0.290(5)	0.134
C30	0.270(7)	0.140(6)	0.149(6)	0.117

Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan) gemessen. Im Fall von 1b' wurden die Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoff-

atome in gefundenen Positionen isotrop verfeinert. Bei 3a wurden die H-Atome in berechneten Lagen berücksichtigt oder die Methylgruppen als starre Gruppen mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Für 4b konnten wegen der schlechten Kristallqualität nur relativ wenig Reflexe gemessen werden. Daher wurden nur Hg-, P- und Si-Atome anisotrop verfeinert und H-Atome nicht in die Verfeinerung einbezogen. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX 76 und SHELXS 86<sup>14)</sup> durchgeführt.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55421, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## CAS-Registry-Nummern

1a: 121654-87-3 / 1b: 134354-85-1 / 1b': 134262-00-3 / 1c: 134262-01-4 / 1d: 134286-54-7 / 1d': 134356-52-8 / 1f: 134262-02-5 / 1g: 134262-03-6 / 2a: 134261-95-3 / 2a' · 2 Li: 134261-97-5 / 2b: 134354-81-7 / 2b' · 2 Li: 134451-47-1 / 2c: 134133-14-5 / 2c' · 2 Li: 134261-98-6 / 2d (Isomer 1): 134354-82-8 / 2d (Isomer 1) · 2 Li: 134451-48-2 / 2d (Isomer 2): 134233-37-7 / 2d (Isomer 2) · 2 Li: 134354-87-3 / 2e (Isomer 1): 134354-83-9 / 2e (Isomer 1) · 2 Li: 134451-49-3 / 2e (Isomer 2): 134233-36-6 / 2e (Isomer 2) · 2 Li: 134354-88-4 / 2f: 134261-96-4 / 2f' · 2 Li: 134261-99-7 / 2g: 134133-15-6 / 2g' · 2 Li: 134354-84-0 / 2h: 83312-35-0 / 2h' · 2 Li: 109756-70-9 / 3a: 134261-87-3 / 3b: 134261-88-4 / 3c: 134261-89-5 / 3d (Isomer 1): 134261-90-8 / 3d (Isomer 2): 134356-53-9 / 3e (Isomer 1): 134261-91-9 / 3e (Isomer 2): 134354-86-2 / 3f: 134261-92-0 / 3g: 134261-93-1 / 3h: 134261-94-2 / 4b: 134262-04-7 / 5f: 134262-05-8 / 5g: 134262-06-9 / Me<sub>3</sub>CHgCl: 38442-51-2 / [(Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>(PH)PLi · 2 dmc: 109763-71-5 / <sup>29</sup>Si: 14304-87-1

- 1) D. A. Armitage, *Organosilicon Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth in The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg.), part 2, S. 1379, J. Wiley and Sons, New York 1989.
- 2) M. Drieß, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1038.
- 3) M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1931, nachstehend.
- 4) M. Baudler, A. Zarkadas, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3844; J. T. Yeh, L. A. Avens, J. L. Mills, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **47** (1990) 319.
- 5) G. Fritz, R. Biastoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **535** (1986) 95.
- 6) M. Drieß, A. D. Fanta, D. Powell, R. Tan, A. Millevolte, R. West, präsentiert auf dem IX. International Symposium on Organosilicon Chemistry in Edinburgh 1990, Abstract Nr. 3.12.
- 7) M. Drieß, A. D. Fanta, D. Powell, R. Tan, R. West, unveröffentlicht.
- 8) K. F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468** (1980) 202; M. Weidenbruch, M. Herrndorf, A. Schaefer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **295** (1985) 7.
- 9) A. Schaefer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* **99** (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 776.
- 10) E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 544; R. Appel, B. Niemann, M. M. Nieger, *ibid.* **100** (1988) 957; *ibid.* **27** (1988) 957.
- 11) MNDO-Programm: W. Thiel, *QCPE* **12** (1980) 379; P. Bischof, G. Friedrich, *J. Comput. Chem.* **3** (1982) 486.
- 12) W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2992; W. W. Schoeller, V. Staemmler, P. Rademacher, E. Niecke, *ibid.* **25** (1986) 4382.
- 13) P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 7.
- 14) G. M. Sheldrick, SHELX 76, *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge 1976; SHELXS 86, Univ. Göttingen 1986.