

SYNTHESEN UND KRISTALLSTRUKTUREN DER LITHIERTEN SILYLPHOSPHANE $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFP}(\text{Mes})\text{Li}(\text{THF})_3$, $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFLi}(\text{TMEDA})\text{PMes}$ UND DES CYCLISCHEN SILYLPHOSPHANES $[(\text{CMe}_3)_2\text{SiPMes}]_2$

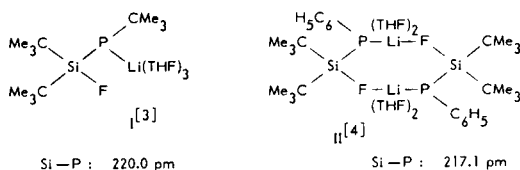
MBOLATIANA ANDRIANARISON, UWE KLINGEBIEL,* DIETMAR
 STALKE, and GEORGE M. SHELDRIK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4,
 D-3400 Göttingen*

(Received February 22, 1989; in final form April 10, 1989)

Di-tert-butylidifluorosilane reacts with lithiated 2,4,6-trimethylphenylphosphane to give $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFPHC}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ (1). A lithium derivative is formed in the reaction of 1 with $n\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$. The crystal structures of the lithium derivatives $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFP}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)\text{Li}(\text{THF})_3$ (2) and $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFLi}(\text{TMEDA})\text{PC}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ (3) were determined. The phosphorus atom is planar in 2 and pyramidal in 3. A (SiPLiF)-four-membered ring is formed in 3. LiF-elimination leads to the formation of the (SiP)-four-membered ring (4). The ring system of 4 is completely asymmetrical, indicating that the sterical limits of the dimerisation of the intermediate silaphosphene have been reached. Both 2 and 3 react with CMe_3SiF_3 to give the substituted compound $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFP}(\text{SiF}_2\text{CMe}_3)\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ (5).

P-Lithio-P-halogensilylphosphane des Typs $\text{R}_2\text{Si}(\text{Hal})\text{-LiPR}$ galten bisher als Intermediäre bei der Synthese von Si-P-Ringen¹ und beim Nachweis von Phosphansilenen.² Erst kürzlich gelang die Isolierung und Charakterisierung zweier dieser Verbindungen:



Die Röntgenstrukturuntersuchungen von I und II lieferten folgende Ergebnisse:

(a) I kristallisiert aus THF als Monomer; das Lithiumatom ist vom Phosphor und drei THF-Molekülen koordiniert; Phosphor zeigt pyramidale Umgebung.

(b) II kristallisiert aus THF als (SiFLiP)-Dimer; das Lithiumatom ist von dem Fluoratom, dem Phosphoratom und zwei THF-Molekülen koordiniert; Phosphor zeigt pyramidale Umgebung.

* Author to whom all correspondence should be addressed.

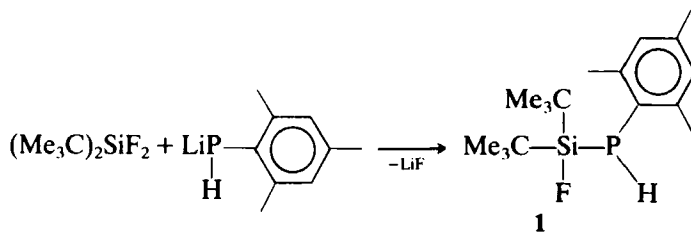
In II orientiert sich das elektropositive Lithiumatom zum elektronegativen Fluoratom. Die Si-P-Abstände in I und II sind extrem kurz (Tabelle VII).

Folgende Überlegung lag dieser Arbeit zugrunde:

Durch den Einsatz der kinetisch und thermodynamisch wirkenden $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Gruppe am Phosphoratom und der Verwendung des Donorreagenzes TMEDA sollte erreicht werden, daß eine Wechselwirkung zwischen dem am P-Atom gebundenen Lithium mit dem F-Atom der Si-F-Bindung ermöglicht wird. Der $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Substituent sollte Lithium-Fluorsilylphosphan mit LiF-Kontakt stabilisieren.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Di-*tert*-butyldifluorsilan reagiert mit lithiiertem 2.4.6-Trimethylphenylphosphan zum Fluorsilylphosphan 1

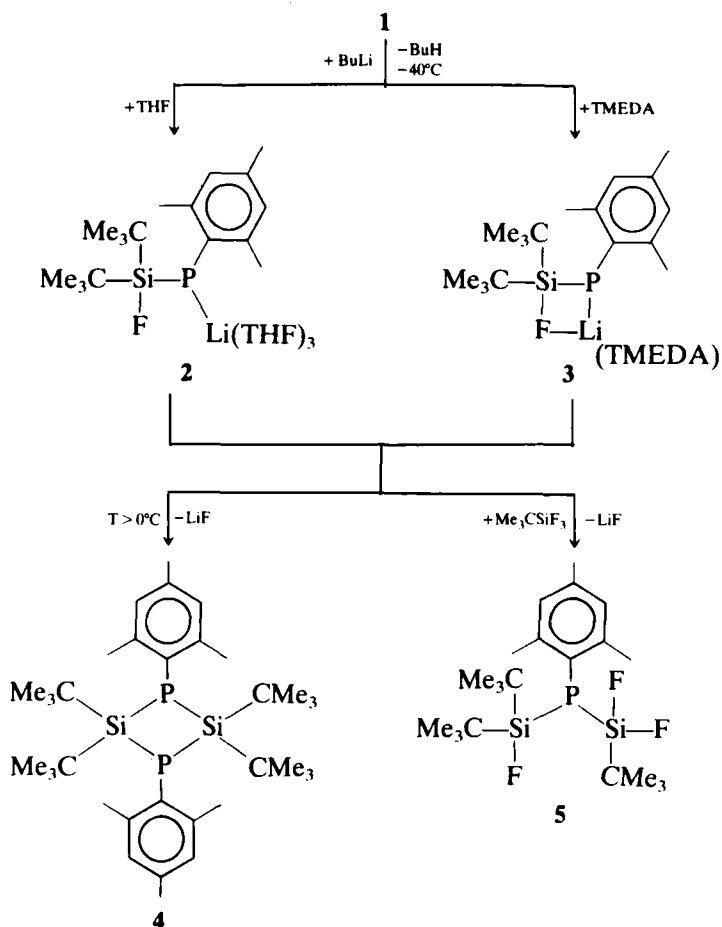


In der Umsetzung mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15% ig in *n*-Hexan) bei, $T = -40^\circ\text{C}$ entsteht die Lithiumverbindung von 1, die durch die Zugabe von THF (2) bzw. TMEDA (3) bei 20°C gelöst und anschließend unter Kühlung auf -40°C als 2 bzw 3 wieder kristallisiert wird.

Werden die Lösungen der Lithium-Verbindungen auf über 0°C erwärmt, so erfolgt LiF-Abspaltung unter Bildung des SiP-Vieringes 4.

Die LiF-Koordination in 3 macht eine intramolekulare LiF-Eliminierung und die (2 + 2) Cycloaddition des intermediären Phosphasilens (>Si=P-) wahrscheinlich. Mit *tert*-Butyltrifluorsilan reagieren die Lithiumverbindungen 2 und 3 unter Substitution zu Bis(silyl)phosphanen (5).

Die Nichtäquivalenz der *tert*-Butylgruppen am Siliciumatom und der ortho-Methylgruppen des Aromaten bei 1 im NMR-Experiment wird durch die Chiralität des Phosphors hervorgerufen. In 2 und 3 sind diese Gruppen äquivalent. Als Gründe für diesen Befund können der sp^2 -Charakter des Phosphoratoms (2), ein Durchschwingen des P-Atoms (3) und eine Lockerung der P-Li-Bindung in Lösung diskutiert werden. Hinweise auf die Lockerung der P-Li-Bindung liefern die ^{31}P -NMR-Experimente bei Raumtemperatur, die in 2 und 3 eine Hochfeldverschiebung gegenüber 1 zeigen. Außerdem treten erst in Tieftemperatur NMR-Experimenten P-Li-Kopplungen auf. In den Einkristallstrukturanalysen von 2 und 3 treten ungewöhnlich kurze Si-P-Abstände auf, die Hinweise auf Si-P-Doppelbindungsanteile geben. Einher geht die Zunahme der Kopplungskonstanten J_{SiP} von 49.9 Hz in 1 zu 79.92 Hz in 2. Die NMR-Spektren von 5 zeigen keine Chiralität des Moleküls. Dies kann auf den



elektronenziehenden Effekt der SiF-Gruppen auf das P-lone-pair zurückzuführen sein.

Kristallstruktur von 2

Im Festkörper ist das Molekül im Gegensatz zur phenylsubstituierten Verbindung II ein Monomer (Abbildung 1). Lithium ist außer am P-Atom mit drei THF-Molekülen koordiniert. Der nichtbindende Abstand $\text{Li}\dots\text{F}$ ist mit 516.0 pm für eine Wechselwirkung zu groß. Intermolekulare Wechselwirkungen können ebenfalls ausgeschlossen werden.

Der Li-P-Abstand beträgt in diesem System 250.3 pm (Tabelle II), ist also um 8.4 pm kleiner als der Mittelwert des entsprechenden Abstandes der anderen Lithium-Fluorsilylphosphane (Tabelle VII). Die deutlich verlängerte Si-F-Bindung (Tabellen II, VII) zeigt mit 165.5 pm eine Bindungslockerung. Die Si-P-Bindung ist mit 216.1 pm der kürzeste bislang in diesen Spezies gemessene Si-P-Abstand und legt Doppelbindungsanteile zum Siliciumatom nahe. Die Winkelsumme am Phosphor (Tabelle III) beträgt in diesem System 358.3° . Das

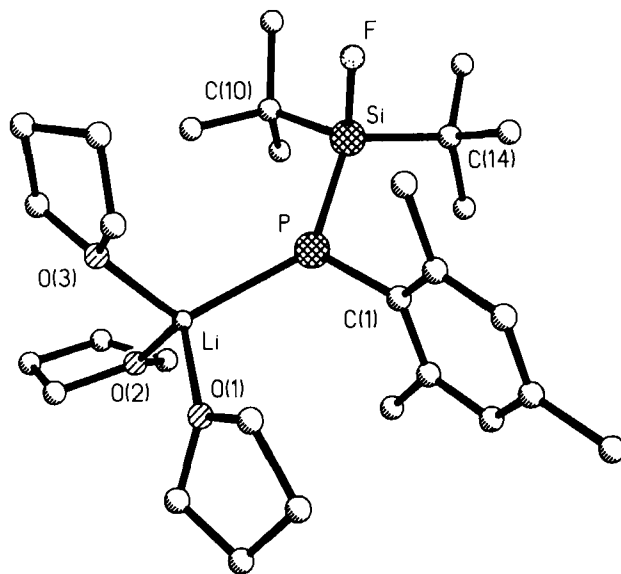


ABBILDUNG 1 Das Molekül 2 im Kristall.

Phosphoratom zeigt also innerhalb der Fehlergrenzen eine für ein Phosphoratom in der Oxidationsstufe III ungewöhnliche trigonal-planare Umgebung. Unseres Wissens existiert keine andere Struktur von P(III) in Dreifachkoordination mit planarer Umgebung. Die Koordination und äquivalenten isotropen Thermalparameter der Verbindung **2** finden sich in der Tabelle I, wichtige kristallographische Daten sind in Tabelle XI zusammengefaßt.

Kristallstruktur von **3**

Die Struktur von **3** (Abbildung 2) zeigt das gleiche Fluorsilylphosphan-Gerüst. Der Donor THF wurde durch Tetramethylethylendiamin (TMEDA) ersetzt. TMEDA stellt bei einmaliger Komplexierung als zweizähliger Ligand nur zwei Donorstellen zur Verfügung.

Auch diese Verbindung ist ein Monomer. Lithium ist nur mit einem TMEDA-Molekül komplexiert und an des Phosphoratom gebunden. Die fehlende vierte Koordinationsstelle wird intramolekular vom Fluoratom besetzt, so daß es zur Ausbildung eines SiPLiF-Vierringes kommt. Die LiF-Wechselwirkung liegt mit 198.0 pm (Tabelle V) im Bereich des Abstandes, wie er auch schon für Lithium-Fluorsilylamine gefunden wurde.⁵

Die LiP-Bindung ist in diesem System mit 259.3 pm recht lang (Tabellen V, VII). Die Si-F-Bindung ist mit 167.9 pm deutlich gelockert. Die Si-P-Bindung ist mit 218.7 pm wieder bemerkenswert kurz.

In der Struktur von **3** zeigt das Phosphoratom eine pyramidale Umgebung (Tabelle IV). Die Winkelsumme am Phosphoratom beträgt 300.7° (Tabelle VII). Zu diesem Phänomen trägt sicher die Vierringstruktur bei. Der Si(1)-P(1)-Li(1)-Winkel erinnert mit einem Wert von 73.1° an dem Bindungswinkel im P₄-Tetraeder.

TABELLE I

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 2

	x	y	z	U(eq)
P	854 (2)	2186 (2)	785 (1)	57 (1)
Si	612 (2)	1413 (1)	1694 (1)	50 (1)
F	820 (5)	1772 (3)	2581 (3)	64 (2)
Li	2685 (11)	2703 (8)	205 (8)	49 (5)
C(1)	-623 (6)	2754 (4)	515 (5)	37 (3)
C(2)	-1353 (7)	2697 (5)	-247 (5)	42 (3)
C(3)	-2383 (7)	3159 (5)	-485 (5)	53 (3)
C(4)	-2782 (7)	3693 (5)	5 (6)	54 (4)
C(5)	-2055 (8)	3749 (5)	755 (6)	53 (4)
C(6)	-988 (7)	3301 (5)	1023 (5)	47 (3)
C(7)	-985 (8)	2173 (6)	-824 (5)	65 (4)
C(8)	-3942 (7)	4179 (5)	-249 (7)	85 (5)
C(9)	-259 (8)	3440 (5)	1825 (5)	66 (4)
C(10)	2003(7)	721 (5)	1778 (5)	44 (3)
C(11)	2238 (9)	364 (6)	2594 (6)	80 (4)
C(12)	3248 (7)	1113 (5)	1657 (6)	64 (4)
C(13)	1745 (10)	104 (6)	1177 (6)	88 (5)
C(14)	-1065 (7)	990 (5)	1629 (5)	47 (3)
C(15)	-1963 (9)	1590 (6)	1824 (6)	82 (4)
C(16)	-1107 (8)	342 (6)	2187 (6)	77 (4)
C(17)	-1645 (9)	737 (7)	825 (6)	94 (5)
O(1)	2089(5)	3594 (3)	-361 (3)	59 (2)
C(18)	1290(9)	4180 (5)	-131 (6)	61 (4)
C(19)	400 (8)	4406 (6)	-840 (7)	75 (5)
C(20)	5237 (9)	1490 (6)	-812 (7)	82 (5)
C(21)	5281 (8)	2643 (6)	1278 (6)	77 (4)
O(2)	3406 (5)	2071 (3)	-512 (3)	58 (2)
C(22)	4610 (8)	2209 (6)	-787 (6)	73 (4)
C(23)	3023 (9)	1357 (6)	-763 (6)	76 (4)
C(24)	2180 (9)	3740(7)	-1136 (6)	84 (5)
C(25)	5566 (10)	2881 (8)	2124 (6)	92 (5)
O(3)	4159 (5)	3058 (4)	951 (4)	72 (3)
C(26)	3875 (10)	3595 (7)	1487 (7)	94 (5)
C(27)	4205 (11)	951 (6)	-776 (9)	126 (7)
C(28)	1039 (11)	4151 (7)	-1498 (6)	102 (5)
C(29)	4482 (23)	3362 (8)	2196 (8)	221 (14)

äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

TABELLE II

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) von 2

P-Si	216.1 (4)	P-Li	250.3 (14)
P-C(1)	185.0 (7)	Si-F	165.5 (5)
Si-C(10)	190.8 (8)	Si-C(14)	190.4 (8)
Li-O(1)	193.4 (15)	Li-O(2)	194.2 (15)
Li-O(3)	194.8 (13)		

TABELLE III
Ausgewählte Bindungswinkel (°) von 2

Si-P-Li	137.2(3)	Si-P-C(1)	110.2(3)
Li-P-C(1)	111.0(4)	P-Si-F	114.7(2)
P-Si-C(10)	107.1(3)	F-Si-C(10)	102.2(3)
P-Si-C(14)	116.2(3)	F-Si-C(14)	100.6(3)
C(10)-Si-C(14)	115.3(4)	P-Li-O(1)	108.3(5)
P-Li-O(2)	116.8(6)	O(1)-Li-O(2)	106.9(7)
P-Li-O(3)	115.5(7)	O(1)-Li-O(3)	102.5(7)
O(2)-Li-O(3)	105.7(6)		

Tabelle IV zeigt die Koordinaten und äquivalenten isotropen Thermalparameter der Verbindung 3. Wichtige kristallographische Daten finden sich ebenfalls in Tabelle XI.

Im Vergleich der vier bekannten Strukturen der Lithium-Fluorsilylphosphate (Tabelle VII) fällt auf, daß alle vier Si-P-Bindungen bemerkenswert kurz sind. Sie variiert von 220.2 pm in I bis 216.1 in 2. LiF-Kontakte bewirken die stärkste Lockerung der Si-F-Bindungen (II, 3). Beim trigonal planar koordinierten Phosphor von 2 ist der Li-P-Abstand um 4.5 pm kleiner als der kleinste entsprechenden Abstand beim pyramidalen Phosphor in I. Dies könnte bedeuten, daß die Li-P-Bindung in den verschiedenen Verbindungen unterschiedlich stark ionische Anteile besitzt.

Sterische Faktoren könnten auch bei den sperrigen Liganden in 2 eine Rolle spielen. Eine trigonal planare Umgebung von Phosphor mit den ortho-Methylgruppen des Mesitylrestes jeweils oberhalb und unterhalb der Ebene ist günstiger wenn Lithium von drei THF koordiniert ist (wie in 2) als wenn es einen

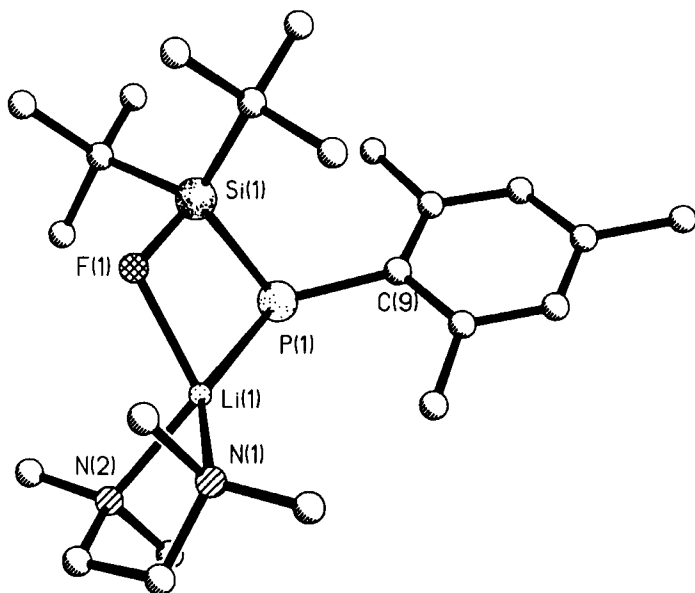


ABBILDUNG 2 Das Molekül 3 im Kristall.

TABELLE IV

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 3

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	1555 (1)	5714 (1)	2380 (1)	28 (1)
P(1)	2026 (1)	6526 (1)	2951 (1)	34 (1)
F(1)	1516 (2)	5781 (1)	994 (1)	36 (1)
Li(1)	2316 (6)	6504 (2)	841 (4)	35 (2)
C(1)	2999 (3)	5159 (1)	2687 (3)	38 (1)
C(2)	2654 (5)	4698 (2)	1891 (3)	60 (2)
C(3)	3108 (5)	4959 (2)	3869 (3)	76 (2)
C(4)	4552 (4)	5374 (2)	2505 (5)	90 (2)
C(5)	-490 (3)	5521 (1)	2464 (3)	37 (1)
C(6)	-1481 (5)	5966 (2)	2042 (5)	109 (3)
C(7)	-800 (5)	5416 (3)	3621 (4)	122 (3)
C(8)	-1023 (5)	5048 (3)	1799 (6)	149 (4)
C(9)	3756 (4)	6531 (1)	3972 (2)	30 (1)
C(10)	5114 (4)	6746 (1)	3684 (3)	34 (1)
C(11)	6370 (4)	6794 (1)	4477 (3)	43 (1)
C(12)	6333 (4)	6644 (1)	5582 (3)	43 (1)
C(13)	5004 (4)	6442 (1)	5866 (3)	38 (1)
C(14)	3724 (4)	6383 (1)	5091 (3)	34 (1)
C(15)	5266 (4)	6922 (2)	2510 (3)	48 (1)
C(16)	7717 (4)	6694 (2)	6438 (3)	66 (2)
C(17)	2333 (4)	6160 (2)	5518 (3)	42 (1)
N(1)	3743 (3)	6537 (1)	-471 (2)	41 (1)
N(2)	846 (3)	6978 (1)	-173 (2)	36 (1)
C(18)	3025 (4)	6949 (2)	-1223 (3)	49 (1)
C(19)	1350 (4)	6954 (2)	-1276 (3)	47 (1)
C(20)	3453 (5)	6014 (2)	-962 (3)	57 (2)
C(21)	5360 (4)	6632 (2)	-308 (3)	72 (2)
C(22)	1119 (5)	7504 (2)	314 (3)	51 (1)
C(23)	-759 (4)	6870 (2)	-272 (3)	59 (2)

äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

TABELLE V

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) von 3

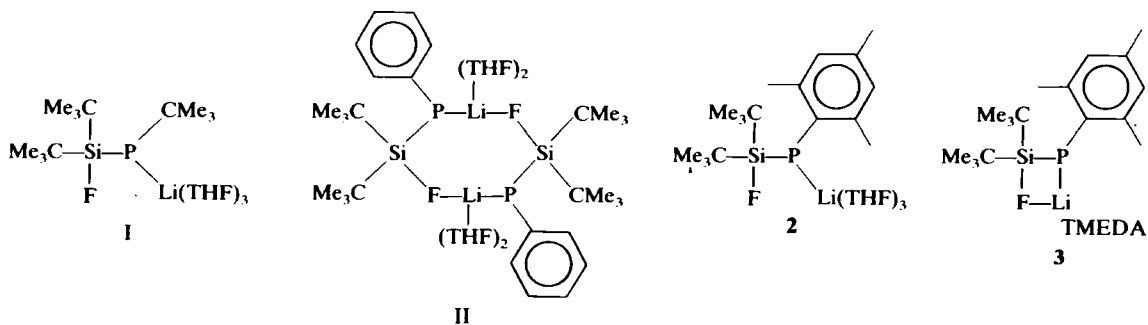
Si(1)-P(1)	218.7 (1)	Si(1)-F(1)	167.9 (2)
Si(1)-C(1)	191.3 (3)	Si(1)-C(5)	191.0 (3)
P(1)-Li(1)	259.3 (5)	P(1)-C(9)	185.7 (3)
F(1)-Li(1)	198.0 (6)	Li(1)-N(1)	215.7 (6)
Li(1)-N(2)	206.6 (6)		

TABELLE VI

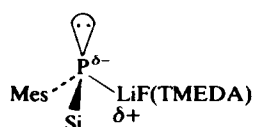
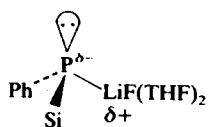
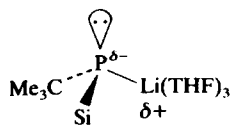
Ausgewählte Bindungswinkel ($^\circ$) von 3

P(1)-Si(1)-F(1)	101.5 (1)	P(1)-Si(1)-C(1)	121.8 (1)
F(1)-Si(1)-C(1)	101.4 (1)	P(1)-Si(1)-C(5)	111.9 (1)
F(1)-Si(1)-C(5)	100.2 (1)	C(1)-Si(1)-C(5)	115.5 (2)
Si(1)-P(1)-Li(1)	73.1 (1)	Si(1)-P(1)-C(9)	109.2 (1)
Li(1)-P(1)-C(9)	118.4 (2)	Si(1)-F(1)-Li(1)	102.9 (2)
P(1)-Li(1)-F(1)	81.2 (2)	P(1)-Li(1)-N(1)	149.5 (2)
F(1)-Li(1)-N(1)	111.0 (3)	P(1)-Li(1)-N(2)	115.9 (3)
F(1)-Li(1)-N(2)	112.2 (3)	N(1)-Li(1)-N(2)	86.2 (2)

TABELLE VII
Die Strukturen der Lithium-Fluorsilylphosphane im Vergleich



<i>Bindungslängen (pm)</i>			
Si-P	220.2	217.1	216.1
Si-F	163.0	166.6	165.5
Li-P	254.7	261.7	250.3
Li-F	—	190.4	—
<i>Winkelsumme am Phosphor (°)</i>			
	337.2	322.1	358.3
	pyramidal	pyramidal	planar
			300.7
			pyramidal



TMEDA-Liganden besitzt (der durch die Bildung des Vierrings in **3** auch gezwungen ist, senkrecht zum Ring zu stehen). Die *tert*-Butyl gruppe am Phosphor in I kann dagegen ein günstige gestaffelte Orientierung bei trigonale pyramidalem Phosphor aufnehmen.

Die große Schwankung in der Planarität beim Phosphor in I, II, **2** und **3** (Tabelle VII) deuten darauf hin, daß die Potentialenergie funktion für Biegung aus der Ebene relativ flach aussieht.

Kristallstruktur von **4**

4 kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3).

Die zentralen (SiP)₂-Vierringe sind innerhalb der Fehlergrenzen planar (mittlere Abweichungen aus der Ebene: Si(1) P(1) Si(2) P(2): 1.3 pm; Si(3) P(3) Si(4) P(4): 3.7 pm). Beide Ringe sind völlig asymmetrisch gebaut, so daß hier wie bei einem entsprechenden (SiN)₂-Vierring⁶ die Grenzen der [2 + 2]-Cycloaddition erreicht zu sein scheinen. In jedem Molekül steht eine C₆H₂Me₃-Gruppe parallel zu einer SiP-Bindung (die Gruppe an C (10) parallel zu der P(2)-Si(2) Bindung; an C(44) zur Bindung P(4)-Si(4)) und die andere senkrecht zum zentralen (SiP)₂-Vierring (die Gruppen an C(1) und an C(35)). Die Asymmetrie zeigt sich auch in den Si-P-Bindungslängen (Tabelle IX).

Die Phosphoratome, die die senkrecht stehenden C₆H₂Me₃-Gruppen tragen (P(1) und P(3)) bilden durchschnittlich um 5.2 pm kürzere SiP-Bindungen als die Phosphoratome P(2) und P(4).

Bei der Betrachtung der Bindungswinkel (Tabelle X) ergibt sich, daß P(1) und P(3) gegenüber P(2) und P(4) die ausgeprägtere pyramidale Umgebung zeigen.

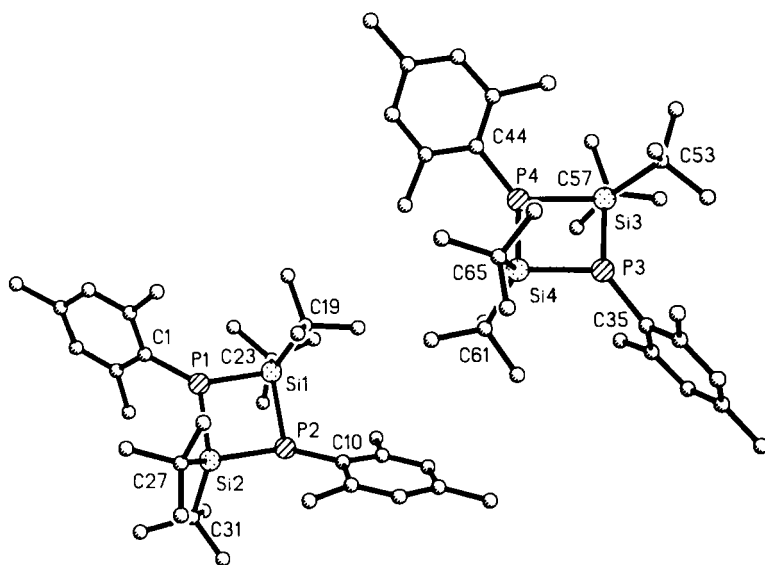


ABBILDUNG 3 Die zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle von **4**.

TABLE VIII
 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter
 ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 4

	x	y	z	U(eq)
P(1)	4582 (1)	1928 (1)	3609 (1)	25 (1)
P(2)	2361 (1)	3212 (1)	4155 (1)	21 (1)
Si(1)	3052 (1)	2005 (1)	4553 (1)	21 (1)
Si(2)	3998 (1)	3115 (1)	3196 (1)	19 (1)
C(1)	5241 (4)	1158 (2)	3172 (2)	24 (1)
C(2)	6660 (4)	664 (2)	3311 (2)	25 (1)
C(3)	7241 (4)	85 (2)	2978 (2)	34 (1)
C(4)	6504 (4)	-20 (2)	2502 (2)	36 (2)
C(5)	5118 (4)	465 (2)	2368 (2)	35 (2)
C(6)	4467 (4)	1047 (2)	2688 (2)	30 (1)
C(7)	7633 (4)	751 (2)	3787 (2)	37 (1)
C(8)	7215 (5)	-640 (2)	2136 (2)	58 (2)
C(9)	2986 (5)	1551 (2)	2498 (2)	45 (2)
C(10)	2229 (4)	3820 (2)	4733 (2)	24 (1)
C(11)	1022 (4)	3825 (2)	5258 (2)	27 (1)
C(12)	806 (4)	4286 (2)	5694 (2)	33 (1)
C(13)	1708 (4)	4772 (2)	5640 (2)	30 (1)
C(14)	2832 (4)	4784 (2)	5110 (2)	32 (1)
C(15)	3102 (4)	4334 (2)	4653 (2)	29 (1)
C(16)	4253 (5)	4444 (3)	4068 (2)	56 (2)
C(17)	1405 (4)	5273 (2)	6121 (2)	41 (2)
C(18)	-86 (4)	3354 (2)	5344 (2)	38 (1)
C(19)	4232 (4)	1727 (2)	5285 (2)	27 (1)
C(20)	3286 (4)	1996 (2)	5902 (2)	38 (1)
C(21)	5619 (4)	2064 (2)	5117 (2)	36 (1)
C(22)	4810 (4)	903 (2)	5449 (2)	39 (1)
C(23)	1417 (4)	1514 (2)	4660 (2)	29 (1)
C(24)	2132 (4)	779 (2)	4436 (2)	39 (2)
C(25)	194 (4)	1951 (2)	4218 (2)	37 (1)
C(26)	603 (4)	1355 (2)	5363 (2)	41 (2)
C(27)	6054 (4)	3285 (2)	2889 (2)	26 (1)
C(28)	6152 (4)	4057 (2)	2562 (2)	32 (1)
C(29)	7107 (4)	3020 (2)	3432 (2)	40 (2)
C(30)	6730 (4)	2796 (2)	2374 (2)	38 (1)
C(31)	2566 (4)	3648 (2)	2562 (2)	24 (1)
C(32)	2187 (4)	4451 (2)	2636 (2)	33 (1)
C(33)	1039 (4)	3422 (2)	2693 (2)	31 (1)
C(34)	3217 (4)	3605 (2)	1841 (2)	37 (1)
P(3)	5185 (1)	3194 (1)	8825 (1)	26 (1)
P(4)	5910 (1)	1681 (1)	8483 (1)	20 (1)
Si(3)	5056 (1)	2121 (1)	9447 (1)	21 (1)
Si(4)	6168 (1)	2770 (1)	7898 (1)	19 (1)
C(35)	3889 (4)	4080 (2)	8940 (2)	28 (1)
C(36)	4586 (4)	4586 (2)	9085 (2)	29 (1)
C(37)	3678 (5)	5243 (2)	9225 (2)	37 (2)
C(38)	2091 (5)	5436 (2)	9223 (2)	43 (2)
C(39)	1434 (5)	4941 (2)	9078 (2)	41 (2)
C(40)	2275 (4)	4273 (2)	8939 (2)	34 (1)
C(41)	6303 (4)	4443 (2)	9087 (2)	40 (2)
C(42)	1116 (4)	6154 (2)	9368 (2)	64 (2)
C(43)	1431 (5)	3787 (2)	8784 (2)	52 (2)
C(44)	7484 (3)	872 (2)	8349 (2)	23 (1)
C(45)	8396 (4)	422 (2)	8829 (2)	27 (1)
C(46)	9362 (4)	-234 (2)	8706 (2)	31 (1)
C(47)	9498 (4)	-473 (2)	8125 (2)	33 (1)

TABLE VIII—(Continued)

	x	y	z	U(eq)
C(48)	8622 (4)	-20 (2)	7647 (2)	30 (1)
C(49)	7613 (4)	639 (2)	7747 (2)	27 (1)
C(50)	8359 (5)	622 (2)	9477 (2)	41 (2)
C(51)	10526 (4)	-1192 (2)	8012 (2)	44 (2)
C(52)	6683 (4)	1070 (2)	7202 (2)	35 (1)
C(53)	6045 (4)	2137 (2)	10202 (2)	30 (1)
C(54)	6120 (5)	1480 (2)	10772 (2)	45 (2)
C(55)	5050 (5)	2815 (2)	10464 (2)	42 (2)
C(56)	7683 (4)	2257 (2)	10012 (2)	37 (2)
C(57)	3264 (4)	1728 (2)	9754 (2)	29 (1)
C(58)	2218 (4)	2016 (2)	10340 (2)	50 (2)
C(59)	3904 (4)	903 (2)	9944 (2)	46 (2)
C(60)	2217 (4)	1850 (2)	9215 (2)	37 (1)
C(61)	4874 (4)	3189 (2)	7202 (2)	26 (1)
C(62)	3478 (4)	2866 (2)	7327 (2)	31 (1)
C(63)	4309 (4)	4001 (2)	7219 (2)	35 (1)
C(64)	5657 (4)	3111 (2)	6505 (2)	35 (1)
C(65)	8276 (4)	2830 (2)	7649 (2)	25 (1)
C(66)	9106 (4)	2331 (2)	7158 (2)	35 (1)
C(67)	9142 (4)	2585 (2)	8250 (2)	36 (1)
C(68)	8375 (4)	3609 (2)	7345 (2)	37 (1)

äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Die Bindung P(1)-C(1) bildet mit der (SiP)₂-Ebene einen Winkel von 68.4°, die Bindung P(2)-C(10) von nur 52.0°. Die Bindung P(3)-C(35) bildet mit der (SiP)₂-Ebene einen Winkel von 63.6°, die Bindung P(4)-C(44) dagegen nur einen Winkel von 54.6°. Die Ebenen, die aus einem Siliciumatom und den beiden daran gebundenen *tert*-C-Atomen gebildet werden, sind im Durchschnitt 26° gegeneinander versetzt. Die *tert*-Butylgruppen stehen nicht wie in anderen (SiP)₂-Vierringen¹ ecliptisch. Die Koordinaten und äquivalenten isotropen Thermalparameter sowie wichtige kristallographische Daten sind in den Tabelle VIII und XI wiedergegeben.

TABELLE IX
Ausgewählte Bindungsabstände (pm) von 3

P(1)-Si(1)	223.4 (1)	P(1)-Si(2)	224.0 (1)
P(1)-C(1)	184.5 (4)	P(2)-Si(1)	227.3 (1)
P(2)-Si(2)	230.8 (1)	P(2)-C(10)	185.2 (4)
Si(1)-C(19)	192.4 (4)	Si(1)-C(23)	194.0 (4)
Si(2)-C(27)	196.3 (3)	Si(2)-C(31)	195.0 (3)
P(3)-Si(3)	223.7 (1)	P(3)-Si(4)	223.9 (1)
P(3)-C(35)	185.0 (3)	P(4)-Si(3)	231.1 (1)
P(4)-Si(4)	226.4 (1)	P(4)-C(44)	185.8 (3)
Si(3)-C(53)	196.8 (4)	Si(3)-C(57)	194.1 (4)
Si(4)-C(61)	193.6 (3)	Si(4)-C(65)	192.7 (3)

TABELLE X
Ausgewählte Bindungswinkel (°) von 4

Si(1)–P(1)–Si(2)	96.1 (1)	Si(1)–P(1)–C(1)	128.5 (1)
Si(2)–P(1)–C(1)	129.0 (1)	Si(1)–P(2)–Si(2)	93.2 (1)
Si(1)–P(2)–C(10)	116.5 (1)	Si(2)–P(2)–C(10)	127.6 (1)
P(1)–Si(1)–P(2)	85.8 (1)	P(1)–Si(1)–C(19)	111.3 (1)
P(2)–Si(1)–C(19)	115.4 (1)	P(1)–Si(1)–C(23)	113.0 (1)
P(2)–Si(1)–C(23)	114.6 (1)	C(19)–Si(1)–C(23)	113.7 (1)
P(1)–Si(2)–P(2)	84.8 (1)	P(1)–Si(2)–C(27)	101.4 (1)
P(2)–Si(2)–C(27)	133.7 (1)	P(1)–Si(2)–C(31)	128.6 (1)
P(2)–Si(2)–C(31)	99.7 (1)	C(27)–Si(2)–C(31)	110.5 (1)
Si(3)–P(3)–Si(4)	95.8 (1)	Si(3)–P(3)–C(35)	126.1 (1)
Si(4)–P(3)–C(35)	129.5 (1)	Si(3)–P(4)–Si(4)	93.1 (1)
Si(3)–P(4)–C(44)	127.3 (1)	Si(4)–P(4)–C(44)	117.9 (1)
P(3)–Si(3)–P(4)	84.9 (1)	P(3)–Si(3)–C(53)	101.0 (1)
P(4)–Si(3)–C(53)	134.5 (1)	P(3)–Si(3)–C(57)	128.6 (1)
P(4)–Si(3)–C(57)	100.5 (1)	C(53)–Si(3)–C(57)	109.5 (2)
P(3)–Si(4)–P(4)	85.9 (1)	P(3)–Si(4)–C(61)	113.0 (1)
P(4)–Si(4)–C(61)	116.0 (1)	P(3)–Si(4)–C(65)	111.2 (1)
P(4)–Si(4)–C(65)	113.9 (1)	C(61)–Si(4)–C(65)	113.8 (1)

TABELLE XI
Wichtige kristallographische Daten der Verbindungen 2, 3 und 4

Verbindung	2	3	4
Summenformel	C29 H53 Li O3 F Si P	C23 H45 Li N2 F Si P	C34 H58 P2 Si2
M	537.76	437.64	591.0
Datensammlung bei T(°C)	–85	–85	–85
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/c	P $\bar{1}$
a (pm)	1049.3(5)	896.3(1)	909.5 (4)
b (pm)	1808.0(16)	2528.1(1)	1956.6 (7)
c (pm)	1743.2(15)	1208.4(2)	2108.7 (8)
α (°)	90	90	77.20 (2)
β (°)	99.99(8)	97.18(4)	80.10 (3)
γ (°)	90	90	74.07 (2)
V (nm ³)	3.26	2.71	3.49
Z	4	4	4
ρ_{ber} (Mgm ^{–3})	1.097	1.070	1.124
μ (mm ^{–1})	0.15	0.16	0.21
Kristallgröße (mm)	0.4 × 0.6 × 0.7	0.55 × 0.7 × 0.7	0.5 × 0.6 × 0
Anzahl der Reflexe			
gesammelte	6765	4225	9113
unabhängige	4238	3528	9060
beobachtete	2555	3051	7979
F > p σ F	4	3	3
2 θ_{max} (°)	45	45	45
R	0.102	0.057	0.052
R _w	0.099	0.061	0.069
g bei w ^{–1} = σ^2 (F) + gF ²	0.0008	0.0003	0.0003
GOOF	2.50	2.74	2.65
verfein. Parameter	325	262	685
Restelektronendichte (enm ^{–3})	±2.0 × 10 ²	±4.3 × 10 ²	±4.7 × 10 ²

Die Daten aller drei vorgestellten Verbindungen wurden auf einen STOE-AED-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ nm}$) bei $T = -85^\circ\text{C}$ gesammelt (Tabelle XI). Die Strukturen wurden mit "Direkten Methoden" (SHELXS 86) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und deren Lagen nach einem "Reitermodell" verfeinert. Eine Absorptionskorrektur erschien wegen der geringen Absorptionskoeffizienten ($0.15\text{--}0.21 \text{ mm}^{-1}$) nicht notwendig.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein—Leopoldshafen 2, unter Angaben der Hinterlegungsnummer CSD-53682 der Autoren des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Massenspektren: CH 5 Spektrometer Varian MAT. NMR-Spektren: 30 proz. Lösungen im $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$, C_6F_6 , TMS int., H_3PO_4 ext. Tieftemperatur-Messungen in 30 proz. Lösung in Toluol/ C_6D_6 ; Bruker AM-250-Kernresonanzgerät.

(*Di-tert-butyl-fluorsilyl-2.4.6-trimethyl-phenyl*)phosphan (1). 0.05 mol Di-tert-butyl-difluorsilan in 100 ml *n*-Hexan werden unter Rühren mit 0.05 mol frisch lithiiertem 2.4.6-Trimethylphenylphosphan in 100 ml *n*-Hexan/THF versetzt. Anschließend wird unter Rückfluß erhitzt und der Reaktionsfortschritt ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Reaktion ist nach ca. 1 h beendet. 1 wird destillativ gereinigt. Ausbeute: 13 g (83%), Sdp. $95^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$; MS (FI-Messung): 312 M^+ ; ^1H -NMR: 0.97, 1.02 CMe_3 (die CMe_3 -Gruppen sind bei $+70^\circ\text{C}$ äquivalent), $^4J_{\text{HF}} = 1.15$, ($^4J_{\text{HP}} = 0.7 \text{ Hz}$), 2.04 4- C_6Me , 2.48 2.6- C_6Me_2 , 3.70 PH ($J_{\text{PH}} = 216.3$, $^3J_{\text{HF}} = 11.4 \text{ Hz}$), 6.71 C_6H_2 ; ^{13}C -NMR: 20.95 4- C_6C , 23.6 SiC, 24.06, 24.24 2.6- C_6C_2 ($^3J_{\text{CP}} = 2.79 \text{ Hz}$), 27.54, 27.63 CC_3 , 125.85 PC ($J_{\text{PC}} = 17.1 \text{ Hz}$), 129.43 C_6 ($^3J_{\text{PC}} = 3.6 \text{ Hz}$), 136.87 C_6 , 141.95 C_6 ($^2J_{\text{PC}} = 11.6 \text{ Hz}$); ^{19}F -NMR: -9.46 ($J_{\text{PF}} = 29.1$, $^3J_{\text{HF}} = 11.6 \text{ Hz}$); ^{29}Si -NMR: 36.40 ($J_{\text{SiF}} = 343.8$, $J_{\text{SiP}} = 49.9 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR: -173.2 .

Lithium-Verbindungen 2 und 3. 0.01 mol 1 in 30 ml *n*-Hexan werden bei -40°C mit 0.01 mol $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15% in *n*-Hexan) versetzt. Die Reaktionslösung wird ca. 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird durch Zugabe von 10 ml THF (2) bzw. TMEDA (3) auf -10°C erwärmt. Die entstandenen Lithium-Verbindungen werden durch Kühlung auf -40°C kristallisiert. NMR-spektroskopisch sind an 2 drei Moleküle THF und an 3 ein Molekül TMEDA koordiniert.

2: Ausbeute 5 g (94%); ^1H -NMR: 1.32 CMe_3 , 1.35 O(CH_2CH_2) $_2$, 2.21 4- C_6Me , 2.98 2.6- C_6Me_2 , 3.52 O(CH_2CH_2) $_2$, 7.0–7.15 C_6H_2 ; ^{13}C -NMR: 21.17 4- C_6C , 24.70 SiC ($^2J_{\text{CF}} = 17.93$, $^2J_{\text{CP}} = 10.14 \text{ Hz}$), 25.47 O C_2C_2 , 27.35 2.6- C_6C_2 ($^3J_{\text{CF}} = 11.79$, $^3J_{\text{CP}} = 0.95 \text{ Hz}$), 29.70 Si CC_3 ($^3J_{\text{CP}} = 4.07 \text{ Hz}$), 68.20 O C_2C_2 , 127.76 C_6 ($^3J_{\text{CP}} = 2.24 \text{ Hz}$), 129.45 C_6 ($^2J_{\text{CP}} = 3.63 \text{ Hz}$), 132.06 C_6 , 144.98 CP ($J_{\text{CP}} = 6.86$, $^3J_{\text{CF}} = 3.30 \text{ Hz}$); ^{19}F -NMR: 7.8 ($^2J_{\text{FP}} = 27.3 \text{ Hz}$). ^{29}Si -NMR: 40.90 ($J_{\text{SiF}} = 356.4$, $J_{\text{SiP}} = 79.92 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR: -189.5 ; ^{31}P -NMR bei -80°C : -184.7 ($J_{\text{PLi}} = 62.3$, $^2J_{\text{PF}} = 17.3 \text{ Hz}$); ^7Li -NMR: 0.66 (J_{LiP} bei $-80^\circ\text{C} = 62.3 \text{ Hz}$).

3: Ausbeute 3.9 g (90%); ^1H -NMR: 1.31 CMe_3 ($^4J_{\text{HP}} = 0.7$, $^4J_{\text{HF}} = 0.7 \text{ Hz}$), 1.83 NCH $_2$, 1.90 NMe, 2.23 4- C_6Me , 2.91 2.6- C_6Me_2 , 7.05 C_6H_2 ; ^{13}C -NMR: 21.20 4- C_6C , 24.95 SiC ($^2J_{\text{CF}} = 17.62$, $^2J_{\text{CP}} = 7.98 \text{ Hz}$), 27.84 2.6- C_6C_2 ($^3J_{\text{CF}} = 11.67 \text{ Hz}$), 29.35 Si CC_3 ($^3J_{\text{CP}} = 4.11 \text{ Hz}$), 45.58 NCH $_3$, 56.99 NCH $_2$, 128.29 C_6 ($^3J_{\text{CP}} = 1.35 \text{ Hz}$), 129.63 C_6 ($^2J_{\text{CP}} = 3.60 \text{ Hz}$), 132.55 C_6 , 144.67 PC ($J_{\text{PC}} = 7.39$, $^3J_{\text{CF}} = 3.78 \text{ Hz}$); ^{19}F -NMR: 9.32 ($^2J_{\text{PF}} = 29.74 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR: -196.7 ; ^7Li -NMR: 1.0.

1.1.3.3-Tetra-tert-butyl-2.4-bis(2.4.6-tri-methylphenyl)-2.4-diphospha-1,3-disilacyclobutan (4). Die Lösung von 0.01 mol 2 oder 3 in 100 ml *n*-Hexan wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach ca. 10 h kristallisiert 4 aus der Lösung. 4 wird durch erneute Kristallisation aus *n*-Hexan gereinigt.

Ausbeute 2.5 g (86%); Schmp. 90°C ; MS (FI-Messung): 584 M^+ ; ^1H -NMR: 1.39 CMe_3 ($^4J_{\text{HP}} = 0.6 \text{ Hz}$); 2.04 4- C_6Me , 2.82 2.6- C_6Me_2 , 6.77 C_6H_2 ; ^{13}C -NMR: 20.85 4- C_6C , 26.77 SiC ($^2J_{\text{CP}} = 6.57 \text{ Hz}$), 28.88 C_6C_2 ($^3J_{\text{CP}} = 9.33 \text{ Hz}$), 30.61 Si CC_3 ($^3J_{\text{CP}} = 3.68 \text{ Hz}$), 129.21, 131.65, 136.86, 142.68 C_6 ; ^{29}Si -NMR: 38.16 ($J_{\text{SiP}} = 40.34 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR: -160.6 .

(Di-tert-butylfluorsilyl)-(tert-butyl difluorsilyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (**5**). 0.01 mol **2** oder **3** in 100 ml *n*-Hexan wird bei -40°C mit der äquimolaren Menge CMe_3SiF_3 versetzt und 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 5 h wird zur Beendigung der Reaktion innerhalb von ca. 2 h auf 0°C erwärmt. Anschließend wird **5** destillativ gereinigt.

Ausbeute 2.6 g (60%); Sdp. $100^{\circ}\text{C}/0.01\text{ mbar}$; MS: m/e 434 M^+ ; ^{19}F -NMR: $-1.76\text{ SiF} (^2J_{\text{FP}} = 2.0, ^4J_{\text{FF}} = 1.0\text{ Hz}), 33.3\text{ SiF}_2 (^2J_{\text{FP}} = 15.9\text{ Hz})$; ^{31}P -NMR: $-185.6 (^2J_{\text{PF}} = 15.9\text{ Hz})$.

DANK

Der Stiftung Volkswagenwerk, der Humboldtstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

LITERATUR

1. W. Clegg, M. Haase, U. Klingebiel and G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **116** (1983) 146.
2. C. N. Smit and F. Bickelhaupt, *Organometallics* **6** (1987) 1156.
3. R. Boese, D. Bläser, M. Andrianarison und U. Klingebiel, *Z. Naturforsch.* **44b** (1989) 265.
4. D. Stalke, M. Andrianarison, M. Meyer, U. Klingebiel and G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* i.Dr.
5. D. Stalke, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **344** (1988) 37.
6. D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **42b** (1987) 1237.