

- [17] a) S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279–318; b) V. Soloview, A. Eichhöfer, D. Fenske, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2673–2674; c) V. Soloview, A. Eichhöfer, D. Fenske, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2354–2364; d) N. Zhu, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1067–1076; e) A. Eichhöfer, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2969–2972; f) A. C. Deveson, S. Dehnen, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4491–4498; g) S. Behrens, M. Bettenhausen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2874–2876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2797–2799; h) S. Behrens, M. Bettenhausen, A. C. Deveson, A. Eichhöfer, D. Fenske, A. Lohde, U. Woggon, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2361–2364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2215–2218; i) S. Dehnen, D. Fenske, A. C. Deveson, *J. Cluster Sci.* **1996**, *3*, 351–369; j) S. Dehnen, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2369–2372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2287–2289; k) D. Fenske, H. Krautscheid, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1513–1516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1452–1454; l) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgeni, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 993–995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 993–995.
- [18] D. Fenske, T. Langetepe, *Angew. Chem.* **2002**, *14*, 306–310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 300–304.

## Ungewöhnliche Spaltung von P=C-Bindungen durch doppelten Dichlorsilylen-Transfer von Trichlorsilyltrimethylgerman auf P-Phosphanylphosphaalkene

Wolf-Walther du Mont,\* Thorsten Gust, Emma Seppälä, Cathleen Wismach, Peter G. Jones, Ludger Ernst, Jörg Grunenberg und Heinrich C. Marsmann

Professor Hans Bürger zum 65. Geburtstag gewidmet

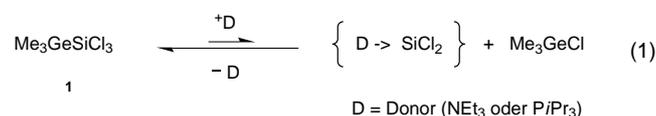
Sterisch anspruchsvolle und elektronisch stabilisierende Substituenten ermöglichten den Aufschwung der Chemie beständiger Carbene und Carbenanaloge der Gruppe 14 in den letzten Jahrzehnten.<sup>[1]</sup> Demgegenüber hat es in der Chemie der kurzlebigen Dihalogensilylene in den letzten 30 Jahren seit den Hochtemperatur/Matrix-Untersuchungen von Timms et al. kaum Fortschritte gegeben.<sup>[2,3]</sup> Oligomere Silane der Summenformel SiCl<sub>2</sub> sind zwar präparativ zugänglich, aber aus ihnen kann kein monomeres SiCl<sub>2</sub> gewonnen werden;<sup>[4]</sup> Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub><sup>[5]</sup> oder HSiCl<sub>3</sub><sup>[6]</sup> sind als Alternativen nur in

Einzelfällen brauchbar. Wir berichten im Folgenden über die Verwendung von Trichlorsilyltrimethylgerman (Me<sub>3</sub>GeSiCl<sub>3</sub>) **1**<sup>[7,8]</sup> als neues Reagens für die Übertragung von SiCl<sub>2</sub>-Bausteinen auf P-Phosphanylphosphaalkene unter äußerst milden Reaktionsbedingungen.

In der Gasphase monomeres **1**<sup>[7c]</sup> ist in reiner Form thermisch beständig; in Gegenwart von Aminen und Phosphanen hingegen zersetzt sich **1** unvollständig zu (Me<sub>3</sub>Ge)<sub>2</sub>Si(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Me<sub>3</sub>GeCl und SiCl<sub>4</sub>.<sup>[7,8]</sup> Dies lässt sich als Folge von Me<sub>3</sub>Ge- und SiCl<sub>3</sub>-Gruppenübertragungsschritten verstehen, wobei für Letztere sowohl nucleophilkatalysierte SiCl<sub>3</sub>-Transferreaktionen als auch Insertionsreaktionen von nucleophilkoordiniertem Dichlorsilylen (SiCl<sub>2</sub>) in Frage kommen.<sup>[7,8]</sup> Falls Nucleophile tatsächlich α-Eliminierungsreaktionen an **1** [Gl. (1)]<sup>[9]</sup> induzieren können, würden Trichlorsilylgermane wie **1** als wertvolle Reagentien für die Übertragung von SiCl<sub>2</sub> an Bedeutung gewinnen.

Als SiCl<sub>2</sub>-Fänger wählten wir P-Phosphanylphosphaalkene ((Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C=P-PRR'; **2a**: R, R' = *i*Pr, **2b**: R = *t*Bu, R' = *i*Pr).<sup>[10]</sup> Die Dialkylphosphanylgruppen des Abfangreagens sollten in der Lage sein, die gewünschte α-Eliminierung an **1** [Gl. (1)] einzuleiten und intermediär SiCl<sub>2</sub> zu koordinieren: Die benachbarten P-P-Bindungen kommen für mögliche SiCl<sub>2</sub>-Insertionen in Frage, und P=C-Bindungen bieten sich an für [2+1]-Cycloadditionen mit Silylenen, ähnlich den bekannten Reaktionen von Phosphaalkenen mit Phosphaniden-Vorstufen zu Diphosphiranen.<sup>[11]</sup>

Bringt man äquivalente Mengen von **1** und **2a** in Toluol bei Raumtemperatur zur Reaktion, so wird das Edukt **2a** in 1–2 Stunden praktisch vollständig umgesetzt zugunsten zweier Hauptprodukte **3a** und **4** (ca. 10:90) und Spuren einer dritten Verbindung. Das <sup>31</sup>P-NMR-AX-Muster von **3a** zeigt eine



*i*Pr<sub>2</sub>P-Gruppe an (**3a**: δ(<sup>31</sup>P) = 25.7 ppm, d, J(<sup>31</sup>P,<sup>31</sup>P) = ±183.6 Hz), deren Phosphoratom mit einem weiteren Phosphoratom bei sehr hohem Feld koppelt (δ(<sup>31</sup>P) = –113.3 ppm).<sup>[12]</sup> Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von Verbindung **4** sind zwei Pseudotriplets eines AA'XX'-Spinsystems zu erkennen. Ein Pseudotriplett lässt sich *i*Pr<sub>2</sub>P-Gruppen zurechnen (δ(<sup>31</sup>P) = –24.2 ppm) und das andere bei extrem tiefem Feld zeigt Phosphoratom der Koordinationszahl 2 an (δ(<sup>31</sup>P) = 577.5 ppm).<sup>[13–15]</sup> Dies wurde durch die Kristallstrukturanalyse von **4**<sup>[16]</sup> bestätigt (Abbildung 1): **4** ist ein zentrosymmetrisches Diphosphen, das in neuartiger Weise eine zentrale P=P-Bindung (2.0436 Å) und zwei nahe Silylphosphan-Funktionen enthält. Mit intramolekularen P...P = P...P-Kontakten (P...P = 3.449 Å) und sterischer Überladung einher geht die Aufweitung der P=P- und P-Si-Bindungen von **4** um jeweils ca. 3 pm gegenüber vergleichbaren Diphosphenen<sup>[14,15]</sup> und Silylphosphanen.<sup>[8]</sup>

Bei der Umsetzung von **1** mit dem etwas sperriger substituierten Phosphaalken **2b** bildet sich neben Chlortrimethylgerman ausschließlich die neue Verbindung **3b**, deren

[\*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, Dipl.-Chem. T. Gust, M. Sc. E. Seppälä, Dipl.-Chem. C. Wismach, Prof. Dr. P. G. Jones, Prof. Dr. L. Ernst  
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
 Technische Universität Braunschweig  
 Postfach 3329, 38023 Braunschweig (Deutschland)  
 Fax: (+49) 531-3915387  
 E-mail: w.du-mont@tu-bs.de  
 Dr. J. Grunenberg  
 Institut für Organische Chemie  
 Technischen Universität Braunschweig  
 Postfach 3329, 38023 Braunschweig (Deutschland)  
 Prof. Dr. H. C. Marsmann  
 Anorganische und Analytische Chemie  
 Universität-Gesamthochschule Paderborn  
 Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)

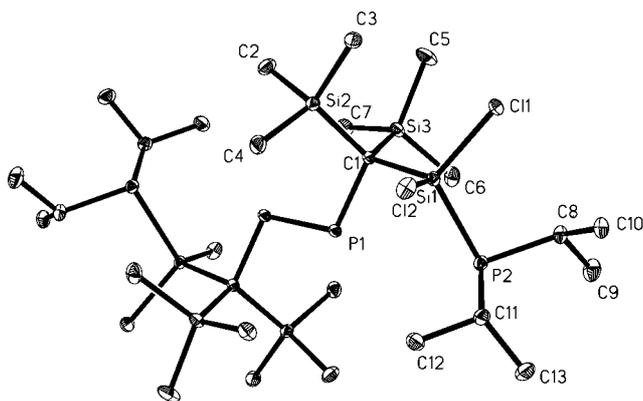
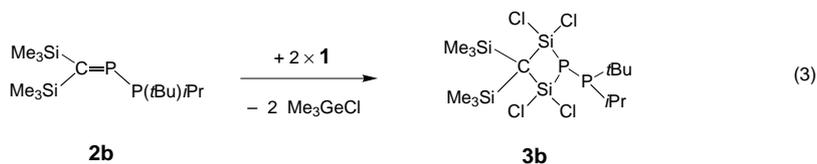
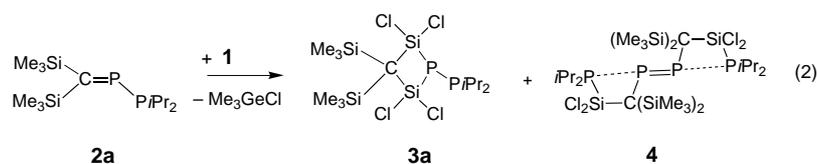


Abbildung 1. Molekülstruktur des Diphosphens **4** (Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome sind nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°]: P1-C1 1.8824(9), P1-P1\* 2.0436(5), Si1-C1 1.8922(9), Si2-C1 1.9367(9), Si3-C1 1.9410(9), Si1-C11 2.0810(3), Si1-C12 2.0748(4), P2-Si1 2.2848(3), P2-C11 1.8780(10), P2-C8 1.8873(10), P1...P2 3.4490(4); C1-P1-P1\* 106.05(3), C11-P2-C8 105.15(4), C11-P2-Si1 103.05(3), C8-P2-Si1 99.85(3), C1-Si1-C12 111.15(3); P1\*-P1-C1-Si1 174.83(3), C11-P2-Si1-C1 -125.21(4), C8-P2-Si1-C1 126.58(4), P2-Si1-C1-P1 42.94(4).

<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum dem von **3a** ähnlich ist. Die analytische Zusammensetzung von reinem **3b** und die spektroskopischen Daten belegen, dass es sich – überraschenderweise – um das Produkt der Umsetzung von **2b** mit zwei Äquivalenten SiCl<sub>2</sub> handelt. Aus den <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **3b** bei verschiedenen Feldstärken lässt sich ableiten, dass die Hochfeld-Dublett-Signale in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **3a** und **3b** den Si<sub>2</sub>P-Fragmenten<sup>[17]</sup> im 2-Phospha-1,3-disiletan-Ringsystem zuzuordnen sind [Gl. (2), (3)]. Die äquivalenten NMR-Signale der exocyclischen SiMe<sub>3</sub>-Gruppen zeigen (auf den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Zeitskalen) eine rasche Inversion am Ring-P-Atom an. Dies ist in Einklang mit B3LYP/G-31 + G(d)-Rechnungen,<sup>[18]</sup> die für die Inversion des endocyclischen P-Atoms im Grundkörper H<sub>2</sub>C(μ-SiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P-PH<sub>2</sub> eine Barriere von 12.9 kcal mol<sup>-1</sup> voraussagen. Im Übergangszustand ist auch der Vierring planar; für die Ringinversion allein wird eine nur marginale Barriere erwartet.



Phosphasiliran-Zwischenstufen – Vertreter mit sperrigen Substituenten an Silicium sind bekannt<sup>[12]</sup> – ließen sich im Verlauf verschiedener Umsetzungen von **2a** und **2b** mit **1** unabhängig von den Reaktionsbedingungen NMR-spektros-

kopisch nicht nachweisen. Die vollständige Spaltung der P=C-Bindungen von **2a** und **2b** durch spontane, konsekutive Addition von zwei Äquivalenten SiCl<sub>2</sub> zu **3a** und **3b** ist ohne Präzedenz. Konsekutive Additionen von zwei Äquivalenten photochemisch hergestelltem Dimesitylsilylen an *tert*-Alkylphosphaalkine wurden von Weidenbruch et al. beschrieben. Diese Umsetzungen führten aber zu 3-Phospha-1,2-disiletanen; die P-C-Konnektivität bleibt also noch als Doppelbindung bestehen.<sup>[19]</sup> Thermodynamisch ist H<sub>2</sub>C(μ-SiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P-PH<sub>2</sub>, der Grundkörper von **3a** und **3b**, um 13.4 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als das isomere 1,2-Disiletan-Derivat (Abbildung 2).

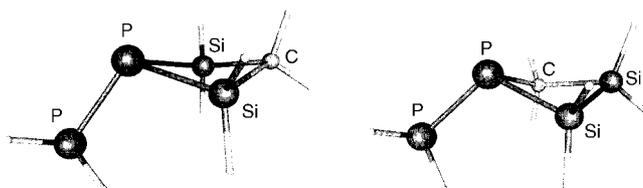


Abbildung 2. Strukturen der berechneten Energieminima (B3LYP/6-31 + G(d)-Niveau) von H<sub>2</sub>C(μ-SiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P-PH<sub>2</sub> (links) und von dem 1,2-Disiletan-Isomer (rechts) als Modellsysteme. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: H<sub>2</sub>C(μ-SiH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P-PH<sub>2</sub>: P-P 2.242, P-Si 2.289, Si-C 1.908; 1,2-Disiletan-Isomer: P-P 2.242, P-Si 2.302, Si-C 1.917, Si-Si 2.348.

Die rechnerische Modellierung der Reaktionsweisen von **2a** und **2b** mit **1** wird eine interessante Herausforderung sein. Bei der gleichzeitigen Bildung des Diphosphens **4** neben **3a** [Gl. (2)] steht der Angriff von SiCl<sub>2</sub>-Molekülen auf die P=C-Bindung von **2a** offenbar in Konkurrenz mit der Insertion von SiCl<sub>2</sub> in die P-P-Bindung, der sich eine Silylgruppenwanderung anschließen sollte.<sup>[15,20]</sup> Diese Hypothese wird dadurch gestützt, dass bei der Umsetzung von **2a** mit zwei Äquivalenten Silylgerman **1** überwiegend das „1:2-Produkt“ **3a** entsteht. Die Bildung des Diphosphens **4** lässt sich jedoch nicht völlig unterdrücken. Die glatten Umsetzungen von **1** mit **2a** und **2b** unter milden Reaktionsbedingungen lassen erwarten, dass jetzt mit gut zugänglichen Trichlorsilylgermanen wie **1**<sup>[7,21]</sup> endlich präparativ Silylen-Folgeprodukte hergestellt werden können, die anstelle stabilisierender Substituenten noch reaktive Si-Cl-Bindungen enthalten.

### Experimentelles

Die Experimente wurden unter Stickstoff durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden an Bruker-Spektrometern AC 200, Avance 200, Avance 400 und AMX 300 mit 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und SiMe<sub>4</sub> als externem bzw. internem Standard aufgenommen. Elementaranalysen: Institut für Pharmazeutische Chemie der TU Braunschweig.

**3b**: Eine Mischung von 0.63 g (2.5 mmol) Silylgerman **1** und 0.40 g (1.25 mmol) Phosphaalken **2b** wurde 7 d bei RT gerührt. NMR-Spektren der orangenen Reaktionslösung zeigten, dass **2b** zu 90% umgesetzt war. Entstandenes Me<sub>3</sub>GeCl und nicht umgesetztes **1** wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit 0.13 g (0.5 mmol) **1** versetzt, was in 10 d zur vollständigen Umsetzung von **2b** führte. Nach Entfernen von Me<sub>3</sub>GeCl und **1** im Vakuum blieben 0.6 g (92%) **3b** als oranger Feststoff zurück. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol wurden blassgelbe Kristalle erhalten. Schmp. 143°C; <sup>1</sup>H-NMR

(400 MHz,  $[D_8]$ Toluol,  $\delta(C_6D_5CHD_2) = 2.09$ ):  $\delta = 0.40$  (d,  $J(P,H) = 0.8$  Hz, 18H,  $Si(CH_3)_3$ ), 1.06 (dd,  $J(P,H) = 11.2$  und 0.9 Hz, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.17 (ddd,  $J(P,H) = 19.0$  und 1.3,  $J(H,H) = 7.1$  Hz, 3H,  $CHCH_3$ ), 1.19 („t“, d,  $J(H,H) = 7.1$ ,  $J(P,H) = 7.1$  und 1.3 Hz, 3H,  $CHCH_3$ ), 1.74 ppm (sept-dd,  $J(H,H) = 7.1$ ,  $J(P,H) = 4.1$  und 2.9 Hz, 1H,  $CH(CH_3)_2$ );  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $[D_8]$ Toluol,  $\delta(C-1$  von  $C_7D_8) = 137.44$ ):  $\delta = 5.6$  (d,  $J(P,C) = 2.5$  Hz,  $Si(CH_3)_3$ ), 23.5 (dd,  $J(P,C) = 14.8$  und 1.4 Hz,  $CHCH_3$ ), 24.4 (dd,  $J(P,C) = 34.1$  und 3.0 Hz,  $CHCH_3$ ), 24.6 (dd,  $J(P,C) = 33.0$  und 5.6 Hz,  $CH(CH_3)_2$ ), 29.3 (dd,  $J(P,C) = 14.5$  und 6.1 Hz,  $C(CH_3)_3$ ), 32.6 (dd,  $J(P,C) = 28.6$  und 8.7 Hz,  $C(CH_3)_3$ ), 41.7 ppm (d,  $J(P,C) = 3.3$  Hz,  $CSi_2$ );  $^{29}Si$ -NMR (39.8 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.1$  (d,  $J(P,Si) = 4.1$  Hz;  $Si(CH_3)_3$ ), 15.0 ppm (dd,  $J(P,Si) = 36.2$  und 8.1 Hz,  $SiCl_2$ );  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -113.5$  (d,  $J(P,P) = 196.1$  Hz,  $^{29}Si$ -Satelliten:  $J(P,Si) = 36.2$  Hz,  $PSi_2$ ), 44.4 ppm (d,  $J(P,P) = 196.1$  Hz,  $PrBuPr$ ); CI-MS ( $NH_3$ , 150°C):  $m/z$  519  $[M+1]^+$ ; Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{14}H_{34}Cl_4P_2Si_4$ : C 32.43, H 6.61, Cl 27.35; gef.: C 31.62, H 6.98, Cl 26.43.

**4**: Eine Mischung von 0.40 g (1.31 mmol) Phosphaalken **2a** und 0.32 g (1.31 mmol) Silylgerman **1** wurde bei RT 10 h gerührt. NMR-Spektren der orangenen Reaktionslösung zeigten, dass sich **2a** zu **4** umgesetzt hat. Neben **4** lag noch ein geringer Anteil an **3a** in der Reaktionslösung vor. Nach Entfernen von  $Me_3GeCl$  im Vakuum verblieb ein oranges Öl, das mit wenig Pentan gewaschen wurde. Es blieben 0.44 g (83 %) **4** als orangener Feststoff zurück (Schmp. 112°C). **4** ist äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, sodass von der Substanz unbefriedigende Analysendaten erhalten wurden.  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_8]$ Toluol,  $\delta(CHD_2) = 2.09$ ):  $\delta = 0.55$  (br s, 36H,  $Si(CH_3)_3$ ), 1.27 (dd,  $J(P,H) = 10.2$ ,  $J(H,H) = 7.0$  Hz, 12H,  $CH(CH_3)$ ), 1.30 (dd,  $J(P,H) = 16.4$ ,  $J(H,H) = 7.2$  Hz, 12H,  $CH(CH_3)$ ), 2.37 ppm (sept-d,  $J(P,H) = 1.6$ ,  $J(H,H) = 7.1$  Hz, 4H,  $CH(CH_3)$ );  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $[D_8]$ Toluol,  $\delta(C-1) = 137.44$ ):  $\delta = 5.6$  (br „d“, Aufspaltung 3.9 Hz,  $Si(CH_3)_3$ ), 22.3 (d,  $J(P,C) = 6.7$  Hz,  $CH(CH_3)_2$ ), 23.9 (d,  $J(P,C) = 20.8$  Hz,  $CH(CH_3)$ ), 24.8 (d,  $J(P,C) = 20.0$  Hz,  $CH(CH_3)$ ), 43.6 ppm (br „t“,  $N = 42.4 \pm 0.5$  Hz,  $CSi_2P$ ). Zuordnung der Signale der Isopropylgruppen durch H,C-HSQC;  $^{29}Si$ -NMR (79 MHz,  $[D_8]$ Toluol, virt. int. TMS):  $\delta = 2.1$  (m,  $Si(CH_3)_3$ ), 21.6 ppm (d,  $J(P,Si) = 101.4$  Hz,  $SiCl_2$ );  $^{31}P$ -NMR (81 MHz,  $[D_8]$ Toluol, virt. ext.  $H_3PO_4$ ):  $\delta = -23.4$  ppm („t“ (AA'XX'),  $N = 44.3$  Hz,  $^{29}Si$ -Satelliten:  $J(P,Si) = 101.4$  Hz,  $PSi_2$ ), 577.5 („t“ (AA'XX'),  $N = 44.3$  Hz,  $P=P$ )); Elementaranalyse (%): ber. für  $C_{26}H_{64}Cl_4P_4Si_6$ : C 38.61, H 7.98, Cl 17.31; gef.: C 33.45, H 7.68, Cl 15.86.

Eingegangen am 11. Dezember 2001,  
veränderte Fassung am 18. März 2002 [Z18357]

- [1] A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913–921; D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39–91; M. Drieß, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 900–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 828–856; N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 251–272; M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 704–714.
- [2] Von den schwereren Elementen Ge, Sn, Pb stehen beständige Dihalogenide als Ausgangsverbindungen zur Verfügung, und die Chemie transienter Dihalogencarbene ist seit langem etabliert: W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, VCH, Weinheim, **1969**.
- [3] P. L. Timms, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 387–389; W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 485–493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 469–477; O. M. Nefedov, M. N. Manakov, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 1039–1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 1021–1030; O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov, A. I. Ioffe, *Organomet. Chem. Rev.* **1977**, 5, 181–219.
- [4] E. Hengge, D. Kovar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 458, 163–167; H. Stüger, E. Hengge, *Monatsh. Chem.* **1988**, 119, 873–887; J. R. Koe, D. R. Powell, J. J. Buffy, S. Hayase, R. West, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1514–1515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1441–1442.
- [5] D. Kummer, H. Köster, M. Speck, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 574–575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 599–600; D. Kummer, H. Köster, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 897–898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 878–879.
- [6] H. H. Karsch, F. Bienlein, A. Sladek, M. Heckel, K. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5160–5161.
- [7] a) L. Müller, W.-W. du Mont, F. Ruthe, P. G. Jones, H. C. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 156–163; b) W.-W. du Mont, E. Seppälä, T. Gust, J. Mahnke, L. Müller, *Main Group Met. Chem.* **2001**, 24, 609–612; c) D. W. H. Rankin, S. L. Hinchley, L. J. MaLachlan, H. E. Robertson, E. Seppälä, W.-W. du Mont, unveröffentlichte Elektronenbeugungsuntersuchung.
- [8] W.-W. du Mont, L. Müller, R. Martens, P. M. Papatthomas, B. A. Smart, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1381–1392.
- [9] Disproportionierungen/ $\alpha$ -Eliminierungen an Trichlorsilylalkylsilanen: C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3409–3412; D. Kummer, A. Balkir, H. Köster, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 178, 29–54; G. Roewer, U. Herzog, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 544, 217–223.
- [10] J. Mahnke, A. Zanin, W.-W. du Mont, F. Ruthe, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1447–1454.
- [11] R. Streubel, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1245–1251; E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 103–105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 90–91.
- [12] M. Drieß, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 775–777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 751–753; M. J. M. Vlaar, A. W. Ehlers, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, A. L. Spek, M. Lutz, N. Sigal, Y. Apeloig, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4296–4299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4127–4130.
- [13] NMR-Daten von **3a**:  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_8]$ Toluol, höchstfrequentes Signal  $\delta = 7.09$ ):  $\delta = 0.40$  (br s, 18H,  $Si(CH_3)_3$ ), 1.11 (dd,  $J(P,H) = 13.8$ ,  $J(H,H) = 7.1$  Hz, 6H,  $CH(CH_3)$ ), 1.12 (ddd,  $J(P,H) = 11.2$  und 0.6,  $J(H,H) = 7.1$  Hz, 6H,  $CH(CH_3)$ ), 1.93 ppm (oct-d,  $J(P,H) = 7.1$  und 2.1,  $J(H,H) = 7.1$  Hz, 2H,  $CH(CH_3)$ );  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $[D_8]$ Toluol,  $\delta(C-1) = 137.44$ ):  $\delta = 5.9$  (d,  $J(P,C) = 2.3$  Hz,  $Si(CH_3)_3$ ), 21.6 (dd,  $J(P,C) = 17.5$  und 6.2 Hz,  $CH(CH_3)$ ), 21.8 (dd,  $J(P,C) = 10.9$  und 8.3 Hz,  $CH(CH_3)$ ), 26.0 ppm (dd,  $J(P,C) = 26.8$  und 9.8 Hz,  $CH(CH_3)_2$ ), 42.4 (d,  $J(P,C) = 2.8$  Hz,  $CSi_2$ );  $^{29}Si$ -NMR (79 MHz,  $[D_8]$ Toluol, virt. int. TMS):  $\delta = 1.0$  (d,  $J(P,Si) = 3.9$  Hz,  $Si(CH_3)_3$ ), 14.4 ppm (dd,  $J(P,Si) = 37.1$  und 7.2 Hz,  $SiCl_2$ );  $^{31}P$ -NMR (162 MHz,  $[D_8]$ Toluol, virt. ext.  $H_3PO_4$ ):  $\delta = -113.1$  (d,  $J(P,P) = 184.3$  Hz,  $^{29}Si$ -Satelliten:  $J(P,Si) = 37.1$  Hz,  $PSi_2$ ), 26.2 ppm (d,  $J(P,P) = 184.3$  Hz,  $^{29}Si$ -Satelliten:  $J(P,Si) = 7.2$  Hz,  $PiPr_2$ ).
- [14] M. Yoshifuji in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Georg Thieme, Stuttgart, **1990**, Kap. 9, S. 321–337.
- [15] A. Zanin, M. Karnop, J. Jeske, P. G. Jones, W.-W. du Mont, *J. Organometal. Chem.* **1994**, 475, 95–98.
- [16] Strukturdaten von **4** ( $C_{26}H_{64}Cl_4P_4Si_6$ ):  $M_r = 810.99$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.4428(6)$ ,  $b = 13.6111(8)$ ,  $c = 15.6690(10)$  Å,  $\beta = 103.198(3)$ ,  $V = 2168.3(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.242$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å<sup>3</sup>),  $T = 133$  K; eine gelbe Tafel ( $0.33 \times 0.33 \times 0.16$  mm<sup>3</sup>) wurde in einem Inertöl auf einem Smart-1000-CCD-Flächenzähler von Bruker montiert. Die Intensitäten wurden im  $2\theta$ -Bereich 5–60° gesammelt. Von insgesamt 33919 Reflexen waren 6333 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0468$ ). Die Struktur wurde gegen  $F^2$  anisotrop verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXS-97, University of Göttingen, Göttingen (Germany), **1997**):  $R_1 = 0.0222$ ,  $wR_2 = 0.0630$  (alle Daten). Die Methylgruppen wurden als starre Gruppen, die sonstige H-Atome nach dem Reitermodell gesetzt. CCDC-175445 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [17] R. T. Oakley, D. A. Stanislawski, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 157, 389–404; C. Couret, J. Escudie, J. Satgé, J. D. Andriamizaka, B. Saint-Roch, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 9–15; W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 133–138.
- [18] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [19] M. Weidenbruch, S. Olthoff, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Commun.* **1997**, 1433–1434; A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 806–807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 776–777.
- [20] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, S. V. Iksanova, L. K. Polyachenko, L. N. Markovski, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1985**, 22, 365–368.
- [21] E. Seppälä, W.-W. du Mont, T. Gust, J. Mahnke, L. Müller, *Ist Eur. Silicon Days* (München) **2001**, Abstract P27.