

Synthese und Reaktivität eines 1-Chlor-λ³-phosphirans

Edgar Niecke*, Martina Leuer und Martin Nieger

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 3. Oktober 1988

Keywords: 1-Chloro-2,2,3-tris(trimethylsilyl)phosphirane / Phosphirane derivatives

[Bis(trimethylsilyl)methyl]dichlorphosphan (1) reagiert mit Chlorbis(trimethylsilyl)methylolithium (2) zu dem 1-Chlor-λ³-phosphiran 6. Durch nucleophile Substitution des Chloratoms läßt sich 6 vielfältig derivatisieren (9a–n). Im Falle der Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)amin führt die Reaktion nicht zum Aminophosphiran 15, sondern zum isomeren Phosphaalken 16. Phosphiran 15 ist jedoch durch Reaktion des Methylenphosphans 17 mit 2 zugänglich. Durch Nucleophil im Überschuß wird 9 unter Abspaltung von Tris(trimethylsilyl)ethen (10) zum Phosphid 13 gespalten. 9f zerfällt thermisch unter Bildung von 10 und Chlor-methylenphosphan 20. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und Methyltriphenylphosphoran reagieren mit 6 unter Substitution zu 22 und 23, während mit Trimethylsilylazid ein Azidophosphiran 24 erhalten wird. AlCl₃ reagiert mit 6 zum Phosphiran-Komplex 27. Die Molekülstruktur von 27 und die NMR-Daten der Phosphirane werden diskutiert.

Synthesis and Reactivity of a 1-Chloro-λ³-phosphirane

[Bis(trimethylsilyl)methyl]dichlorphosphane (1) reacts with chlorobis(trimethylsilyl)methylolithium (2) to give 1-chloro-λ³-phosphirane 6. Nucleophilic substitution of the chlorine atom of 6 leads to a variety of derivatives 9a–n. In the case of bis(trimethylsilyl)amine the reaction does not provide the aminophosphirane 15 but to the isomeric phosphalkene 16. However, 15 is accessible by reaction of the methylenphosphane 17 with 2. With an excess of nucleophile 9 is cleaved to give the phosphide 13 and tris(trimethylsilyl)ethene (10). Phosphirane 9f dissociates thermally to give 10 and chloromethylenephosphane 20. Reaction of 6 with methylenetriphenylphosphorane and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) leads to substitution with formation of 22, 23 while with trimethylsilyl azide the product is an azidophosphirane 24. 1-Chlorophosphirane 6 reacts with AlCl₃ to give the phosphirane complex 27. The molecular structure of 27 as well as the NMR data of the phosphiranes are discussed.

λ³-Phosphirane entstehen bekanntlich bei der Reaktion (1) vicinaler Dihalogenalkane mit Alkalimetallphosphiden¹⁾, (2) von Organodichlorphosphanen mit dem Dikaliumsalz des Cyclooctatetraens²⁾ bzw. Magnesium-Butadien³⁾ sowie (3) zwischen Diazoalkanen und Methylenphosphanen^{4–7)}. Dieser Weg verläuft über die Stufe des [2 + 3]-Cycloaddukts, das unter N₂-Eliminierung entweder direkt⁴⁾ oder über ein Bismethylenphosphoran⁵⁾ das Dreiringsystem bildet.

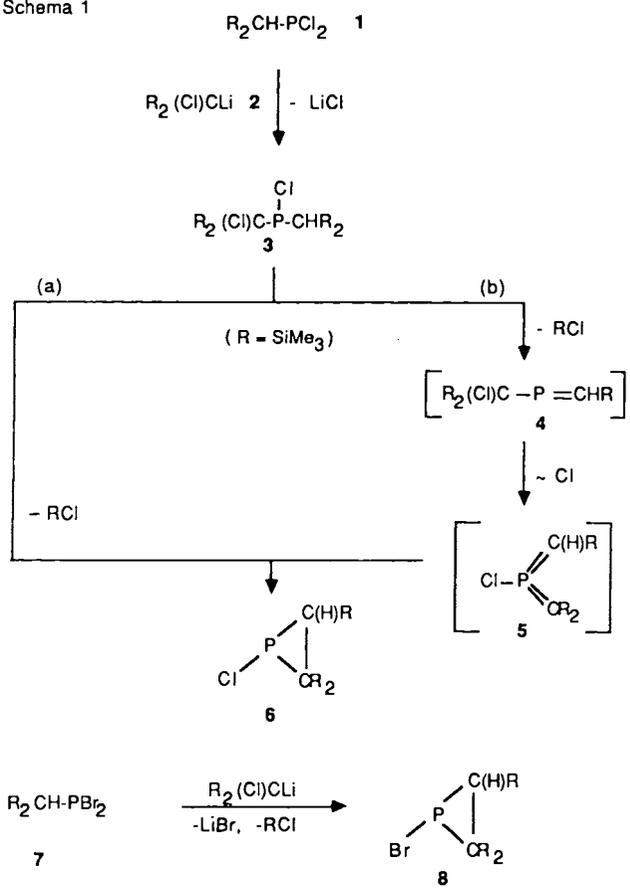
Uns gelang nun durch Umsetzung des Dichlorphosphans 1 mit Chlorbis(trimethylsilyl)methylolithium (2) sowie anschließende Pyrolyse der Chlormethylphosphan-Zwischenstufe 3 der Zugang zu einem chlosubstituierten λ³-Phosphiran 6.

Für die Bildung von 6 sind a priori zwei Wege in Betracht zu ziehen:

(1) Die 1,3-Eliminierung von Chlortrimethylsilan aus dem aus 1 und 2 gebildeten α-Chlormethylphosphan 3 (Weg a) bzw. (2) der electrocyclische Ringschluß des Bis(methylen)phosphoran-Intermediats 5, das über eine 1,2-Chlortrimethylsilan-Eliminierung aus 3 und anschließende Isomerisierung des dabei entstehenden Methylenphosphans 4 gebildet wird (Weg b). Da jedoch die entsprechende Umsetzung zwischen dem Dibromphosphan 7 und dem Carbenoid 2 ausschließlich zu dem P-Bromphosphiran 8 führt, sollte das Dreiringsystem durch eine γ-Eliminierung von Halogensilan aus 3 (Weg a) entstanden sein.

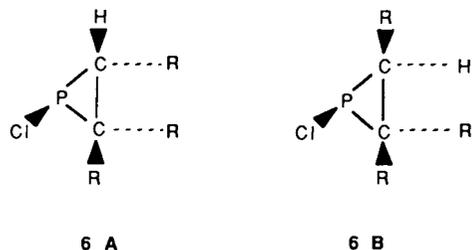
Das am Phosphor funktionalisierte λ³-Phosphiran 6 fällt hierbei als Isomerengemisch A:B = 6:1 an, wobei das be-

Schema 1



vorzugt gebildete Isomer aufgrund der NMR-Befunde die sterisch begünstigte *cis*-Anordnung zwischen dem Chloratom und dem Methylenwasserstoff aufweist^{8,9)}.

Schema 2

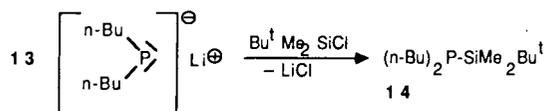
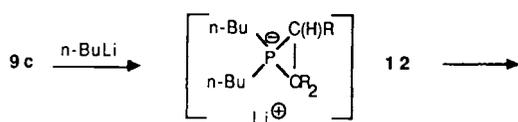
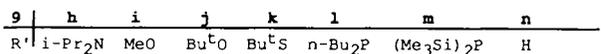
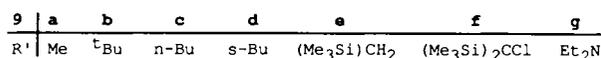
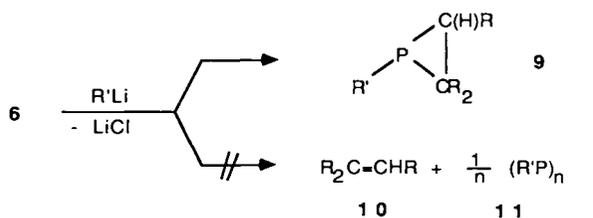


Reaktionen mit Nucleophilen

Wie Halogenphosphane läßt sich das Chlorphosphiran **6** durch Reaktion mit Alkylolithium-Verbindungen in Petroläther problemlos zu **9a–f** derivatisieren. Ein induzierter Zerfall in Alken **7** und Polyphosphan **8**, wie er für die kürzlich beschriebenen Chlorphosphirane beobachtet wird⁷⁾, tritt bei einem stöchiometrischen Umsatz der Reaktanten in merklichem Ausmaß nicht auf. Dieser Reaktionskanal wird jedoch geöffnet, wenn ein gebildetes Phosphiran wie **9c** durch Folgereaktion mit dem Nucleophil eine Phosphoranid-Zwischenstufe **12** liefert, aus der durch Abspaltung von **10** ein stabiles Phosphid-Ion **13** hervorgeht. Die Bildung von **13** kann hierbei durch Quenchen mittels *tert*-Butylchlordimethylsilylan als Silylphosphan **14** indirekt nachgewiesen werden.

Ähnlich der Alkylierung gelingt die Aminierung von **6** durch Diethyl- bzw. Diisopropylamin zu **9g, h**, während mit Bis(trimethylsilyl)amin, selbst bei mehrtägigem Erhitzen un-

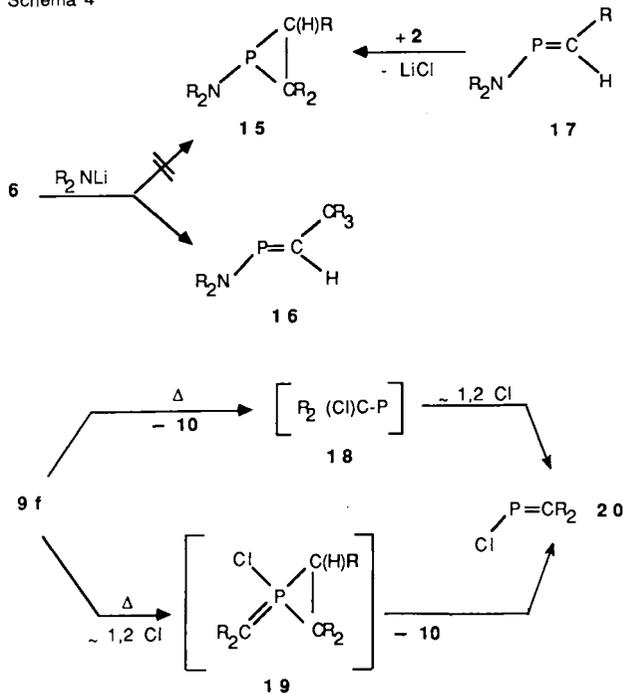
Schema 3



ter Rückfluß in Hexan, keine Umsetzung erfolgt. Erhöht man hingegen die Polarität des Solvens durch Verwendung von THF, so beobachtet man bereits bei Raumtemperatur eine glatte Reaktion, die jedoch überraschend zu dem zum 1-Aminophosphiran **15** isomeren Aminomethylenphosphan **16** führt. Die Dreiringverbindung **15** ist jedoch über einen Umweg, nämlich durch Reaktion des Methylenphosphans⁴⁾ **17** mit dem Carbenoid **2** zugänglich.

Alkoxy- (**9i, j**), Alkylthio- (**9k**) und Phosphino-substituierte Phosphirane (**9l, m**) sind durch Umsetzung der entsprechenden Alkoholate, Thioalkoholate bzw. Phosphide zugänglich, während die Stammverbindung **9n** durch Reduktion von **6** mittels LiAlH₄ erhalten werden kann.

Schema 4



Die λ^3 -Phosphirane **9a–e, g–k, n** lassen sich durch Hochvakuumdestillation bzw. **9f, l, m** durch Kristallisation rein in Form hellgelber Flüssigkeiten bzw. Festkörper isolieren. Sämtliche Verbindungen fallen dabei als Isomerenmische **A, B** an, wobei das Verhältnis **A**:**B** durch den sterischen Anspruch des Substituenten bestimmt wird. Eine relativ langsam verlaufende Gleichgewichtseinstellung wird für die Stammverbindung **9n** beobachtet. Dieses fällt bei der Reduktion von **6** in einem Isomerenverhältnis **A**:**B** = 10:1 an, aus dem nach einigen Stunden bei Raumtemperatur eine Gleichverteilung (1:1) resultiert.

Mit Ausnahme von **9h** sind sämtliche dargestellten Phosphirane thermisch äußerst stabil, lediglich **9f** zerfällt oberhalb von 100°C merklich unter Eliminierung von **10** zum Chlormethylenphosphan **20**.

Für die Bildung von **20** ist sowohl ein Reaktionsverlauf über eine Phosphiniden-Zwischenstufe **18**, die sich durch 1,2-Chlorverschiebung stabilisiert¹⁰⁾, als auch eine Isomerisierung¹¹⁾ **9f** → **19** mit nachfolgender [2 + 1]-Retroreaktion des λ^5 -Phosphirans^{12–14)} **19** in Betracht zu ziehen. Jedenfalls

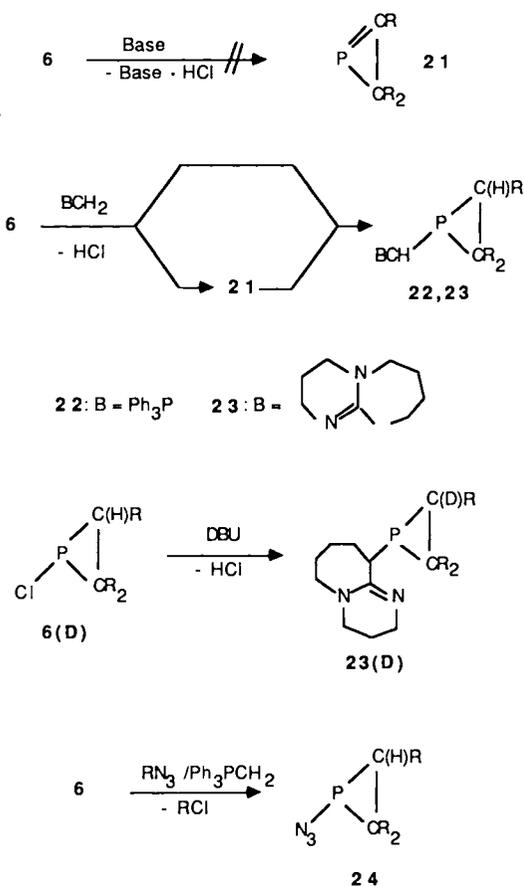
sind für beide Wege in jüngster Zeit Beispiele gefunden worden.

Versuche, durch Base-induzierte HCl-Eliminierung aus **6** das entsprechende Phosphiren¹⁵⁾ **21** freizusetzen, verliefen ohne Erfolg. Während die Umsetzung mit den zur Darstellung von acyclischen Methylenephosphanen gebräuchlichen Dehydrohalogenierungs-Basen wie Triethylamin¹⁶⁾ oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DBO)¹⁷⁾ zu keiner Reaktion führt, Bis(trimethylsilyl)amid, wie bereits erwähnt, **16** liefert, reagieren starke Basen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) oder Methyltriphenylphosphoran unter Bildung der Substitutionsprodukte **22** und **23**.

Durch Verwendung des deuterierten Chlorphosphirans **6(D)**, das mit DBU das deuterierte Phosphanderivat **23(D)** liefert, konnte hierbei der Reaktionsweg über eine Phosphirenzwischenstufe **21** ausgeschlossen werden.

Eine katalytische Funktion übernimmt die Base DBU hingegen in Gegenwart von Trimethylsilylazid, das mit **6** zu einem thermisch relativ stabilen Azidophosphiran **24** reagiert, während in Abwesenheit der Base keine Umsetzung erfolgt.

Schema 5

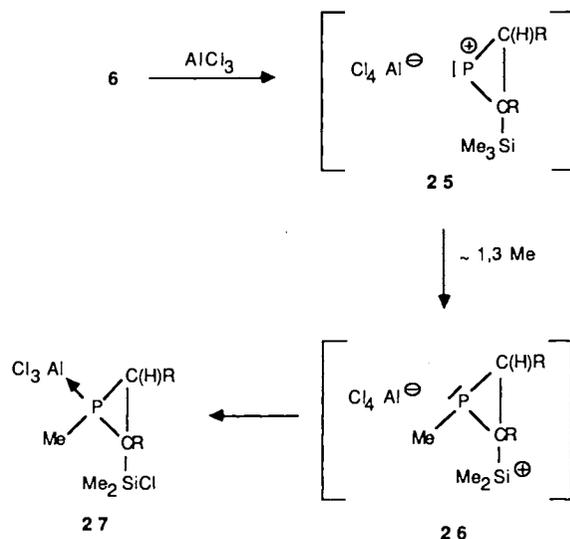


Reaktionen mit Elektrophilen

Gegenüber elektrophilen Reagenzien erweist sich **6** erwartungsgemäß als relativ inert. So gelingt weder mit Methyljodid noch durch Methyl-trifluormethansulfonat eine Methylierung des Phosphoratoms.

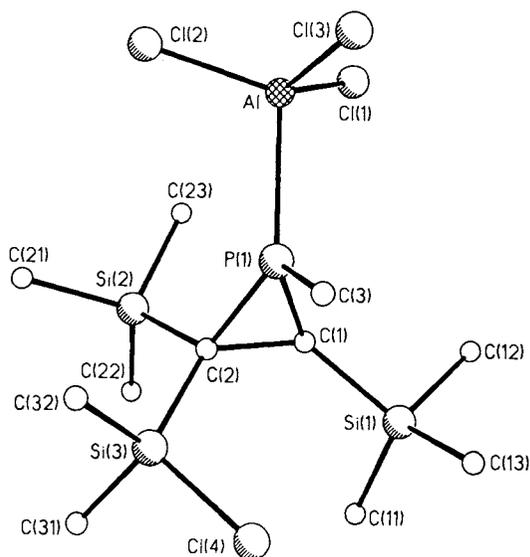
Hingegen reagiert die Lewis-Säure AlCl_3 bereits bei 0°C mit **6** zu einem „1:1-Addukt“, das sich als ein Lewis-Säure/Base-Addukt **27** aus AlCl_3 und einem Phosphiran erwies, in dem am Dreiringsystem gegenüber dem Edukt **6** eine Methylgruppe eines Trimethylsilylliganden und das Chloratom ihren Platz getauscht haben.

Schema 6



Für die Bildung von **27** erscheint dabei die folgende Reaktionssequenz plausibel: Durch eine Chlorid-Abstraktion durch die Lewis-Säure AlCl_3 entsteht zunächst das cyclische Phosphonium-Kation **25**, das im Gegensatz zu dem Cyclopropylkation^{18,19)} gegenüber einer Ringöffnung stabil ist²⁰⁾. Durch eine Methanidverschiebung vom Trimethylsilylrest zum Phosphoratom entsteht aus **25** das Silicenium-System **26**, aus dem dann das Phosphiranaddukt **27** als stabiles Produkt hervorgeht.

Das zentrale Phosphoratom nimmt eine verzerrt pyramidale Anordnung ein (Abb. 1). Der CPC-Bindungswinkel

Abb. 1. Molekülstruktur von **27**

Tab. 1. Charakteristische NMR-Daten der dargestellten Phosphirane

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] P-C	$(^1J_{\text{PC}})$ [Hz] P-C
9n	-245.0	14.7 (37.9)	6.2 (48.6)
9a	-177.8		
9l	-167.1	19.1 (54.3)	14.4 (78.8)
9e	-165.8	21.5 (53.2)	10.6 (60.6)
9c	-164.6	20.6 (53.0)	11.7 (58.6)
9m	-150.3	19.5 (52.5)	11.1 (69.8)
23	-144.2	18.3 (48.8)	10.6 (64.0)
9d	-142.4	18.2 (52.7)	13.5 (61.1)
22	-137.4	15.1 (43.2)	6.3 (62.5)
9k	-116.6	16.7 (50.1)	8.4 (62.9)
9b	-110.3	18.5 (57.2)	15.5 (68.8)
9f	-105.7	15.0 (62.1)	13.3 (75.0)
9h	-72.3	22.4 (61.1)	18.5 (73.4)
9g	-71.2	21.8 (57.4)	20.4 (71.5)
24	-70.7	17.8 (47.8)	11.4 (62.1)
15	-60.4	22.4 (64.2)	18.4 (82.1)
8	-51.1	24.4 (63.6)	17.8 (75.3)
6	-48.8	25.7 (63.9)	18.9 (73.7)
9i	-42.0	22.4 (62.5)	13.5 (63.5)
9j	-20.2	21.6 (60.8)	17.6 (65.9)
27	-146.2	16.1 (21.8)	15.4 (39.5)

sche Wert von 232 pm für eine Phosphor-Aluminium-Einfachbindung²³⁾.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die charakteristischen NMR-Daten der dargestellten λ^3 -Phosphirane sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

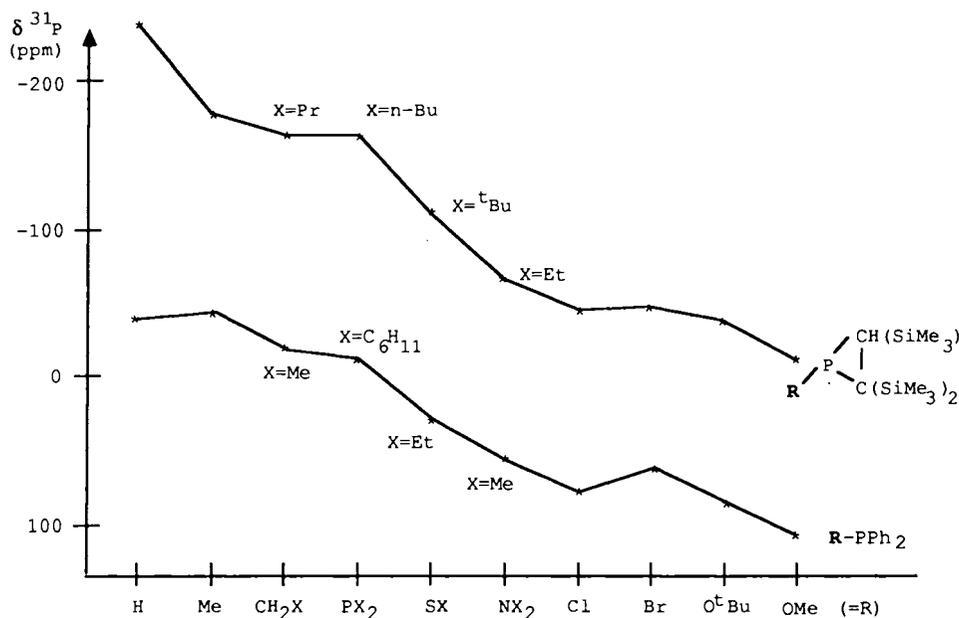
Die ^{31}P -Resonanzsignale sind gegenüber größeren Ringen und offenkettigen Verbindungen hochfeldverschoben und werden somit durch die Dreiringstruktur im gleichen Sinne beeinflusst wie die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Cyclopropanen²⁴⁾. Der bei den Phosphorverbindungen noch wesentlich stärker ausgebildete „Effekte des kleinen Ringes“ ist wohl auf den überwiegenden s-Charakter und die dadurch erhöhte abschirmende Wirkung des freien Elektronenpaares am Phosphor zurückzuführen²⁵⁾.

$\delta^{13}\text{C}$ -Werte der beschriebenen λ^3 -Phosphirane überstreichen einen relativ großen Bereich von -20°C bis -250 ppm, wobei die Lage des Resonanzsignals von der Elektronegativität des Substituenten wie auch seiner relativen „Größe“ bestimmt wird. Dabei bewirken elektronegativere Liganden eine Tieffeldverschiebung durch Entschirmung des Phosphor-Kerns. Vergleicht man die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der unterschiedlich substituierten Phosphirane mit denen entsprechend substituiertes acyclischer Verbindungen, so ergibt sich ein vergleichbarer Trend der δ -Werte in Abhängigkeit von der Natur des Substituenten (Abb. 2).

Beobachtungen, wonach der Substituenteneinfluß in Phosphirane signifikant größere Veränderungen in $\delta^{31}\text{P}$ bewirkt als in acyclischen Phosphorverbindungen, können nicht bestätigt werden.

Die ^{13}C -Resonanzsignale der Ringkohlenstoffatome aller im Rahmen dieser Arbeit dargestellten λ^3 -Phosphirane weisen eine ähnliche Lage auf wie gleichsubstituierte acyclische Phosphane und werden somit durch die Dreiringstruktur scheinbar nicht beeinflusst.

ist mit 51.1° gegenüber dem in der Stammverbindung²¹⁾ bzw. in den bisher untersuchten λ^3 -Phosphirane^{6,22)} aufgeweitet, während die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslängen mit 179.7(4) und 182.0(4) pm etwa 5–7 pm verkürzt sind. Der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsabstand ist zwar mit 155.9(6) pm länger als im unsubstituierten Grundkörper, er ist jedoch mit den C–C-Bindungslängen in substituierten Phosphirane vergleichbar. Die Methylgruppe am Phosphor weist eine *cis*-Beziehung zur Trimethylsilyl- und Chlordimethylsilylgruppe auf. Der Phosphor–Aluminium-Abstand ist mit 245.1(2) pm erheblich größer als der theoretische

Abb. 2. ^{31}P -NMR-Verschiebungen substituiertes Phosphirane und Diphenylphosphane

Die Daten des komplexierten Phosphirans **27** sind vergleichbar mit denen von $\sigma^4\lambda^3$ -Phosphirane¹⁴⁾. Der Phosphorkern in **27** weist gegenüber dem entsprechenden freien Phosphiran **9a** eine Tieffeldverschiebung auf. Auffallend ist die im Vergleich zu den unkomplexierten λ^3 -Phosphirane sehr kleine ³¹P-Kopplung mit den Ringkohlenstoffatomen, die auf einen geringen s-Charakter in den Bindungorbitalen hinweist.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **28**

	x	y	z	U
P(1)	2238(1)	1083(1)	2948(1)	34(1)*
C(3)	2165(5)	721(3)	4216(3)	48(2)*
C(1)	791(4)	868(3)	2121(3)	33(1)*
C(2)	933(4)	1772(3)	2484(3)	35(1)*
Si(1)	-473(1)	35(1)	2122(1)	43(1)*
C(11)	-2040(5)	477(4)	1574(5)	85(3)*
C(12)	115(5)	-747(3)	1199(3)	48(2)*
C(13)	-586(6)	-523(3)	3308(4)	59(2)*
Si(2)	1222(1)	2487(1)	1400(1)	45(1)*
C(21)	1951(6)	3467(3)	1864(5)	77(3)*
C(22)	-342(6)	2626(4)	581(4)	74(2)*
C(23)	2364(4)	1988(3)	571(3)	38(2)*
Si(3)	7(1)	2288(1)	3436(1)	46(1)*
C(31)	-1213(5)	3035(4)	2894(5)	67(2)*
C(32)	1142(6)	2800(4)	4397(5)	78(3)*
C1(4)	-1019(2)	1447(1)	4122(2)	96(1)*
Al	4425(1)	947(1)	2500(1)	43(1)*
C1(1)	4267(2)	232(1)	1196(1)	70(1)*
C1(2)	5224(1)	2122(1)	2411(1)	75(1)*
C1(3)	5364(1)	311(1)	3750(1)	77(1)*

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. 3. Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) von **28**

P(1)-C(3)	1.818(5)	P(1)-C(1)	1.797(4)
P(1)-C(2)	1.820(4)	P(1)-Al	2.451(2)
C(1)-C(2)	1.559(6)	C(1)-Si(1)	1.900(5)
C(2)-Si(2)	1.925(5)	C(2)-Si(3)	1.900(5)
Si(1)-C(11)	1.859(6)	Si(1)-C(12)	1.938(5)
Si(1)-C(13)	1.858(6)	Si(2)-C(21)	1.850(6)
Si(2)-C(22)	1.869(6)	Si(2)-C(23)	1.919(5)
Si(3)-C(31)	1.850(6)	Si(3)-C(32)	1.844(6)
Si(3)-C1(4)	2.037(3)	Al-C1(1)	2.099(2)
Al-C1(2)	2.106(2)	Al-C1(3)	2.113(2)
C(3)-P(1)-C(1)	112.7(2)	C(3)-P(1)-C(2)	113.9(2)
C(1)-P(1)-C(2)	51.1(2)	C(3)-P(1)-Al	110.7(2)
C(1)-P(1)-Al	124.7(2)	C(2)-P(1)-Al	130.9(2)
P(1)-C(1)-C(2)	65.2(2)	P(1)-C(1)-Si(1)	132.2(3)
C(2)-C(1)-Si(1)	136.0(3)	P(1)-C(2)-C(1)	63.7(2)
P(1)-C(2)-Si(2)	117.0(2)	C(1)-C(2)-Si(2)	110.9(3)
P(1)-C(2)-Si(3)	117.9(2)	C(1)-C(2)-Si(3)	126.7(3)
Si(2)-C(2)-Si(3)	112.7(2)	C(1)-Si(1)-C(11)	107.4(3)
C(1)-Si(1)-C(12)	101.3(2)	C(11)-Si(1)-C(12)	109.8(3)
C(1)-Si(1)-C(13)	118.3(2)	C(11)-Si(1)-C(13)	112.6(3)
C(12)-Si(1)-C(13)	106.7(2)	C(2)-Si(2)-C(21)	111.6(3)
C(2)-Si(2)-C(22)	108.1(2)	C(21)-Si(2)-C(22)	112.7(3)
C(2)-Si(2)-C(23)	110.7(2)	C(21)-Si(2)-C(23)	107.8(3)
C(22)-Si(2)-C(23)	105.8(2)	C(2)-Si(3)-C(31)	114.4(2)
C(2)-Si(3)-C(32)	109.7(3)	C(31)-Si(3)-C(32)	109.1(3)
C(2)-Si(3)-C1(4)	110.5(2)	C(31)-Si(3)-C1(4)	104.4(2)
C(32)-Si(3)-C1(4)	108.5(2)	P(1)-Al-C1(1)	106.2(1)
P(1)-Al-C1(2)	108.8(1)	C1(1)-Al-C1(2)	116.8(1)
P(1)-Al-C1(3)	101.7(1)	C1(1)-Al-C1(3)	111.8(1)
C1(2)-Al-C1(3)	110.3(1)		

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

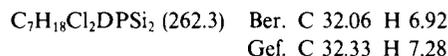
Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas (Argon) durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — NMR-Spektren: ³¹P-NMR: Varian FT 80A (32.2 MHz) bzw. Bruker AM 300 (121.4 MHz), externer Standard 85proz. H₃PO₄. ¹³C-NMR: Varian FT 80A (20.0 MHz) bzw. Bruker AM 300 (75.4 MHz), externer Standard TMS. ²⁹Si-NMR: Bruker AM 300 (59.6 MHz) externer Standard TMS. ¹H-NMR: Bruker AM 300 (300 MHz), externer Standard TMS. ²H-NMR: Bruker AM 300 (46.07 MHz), externer Standard TMS. Lösungsmittel wenn nicht anders vermerkt, [D₆]Benzol. ³¹P-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitband-entkoppelt aufgenommen. Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Die Aufspaltung von Signalen bezeichnen, wenn nicht anders spezifiziert, Kopplungen mit dem ³¹P-Kern. Bei Verbindungen, die als Isomergemische erhalten werden, werden stets die ¹³C- und ¹H-Werte für das bevorzugte Isomer angegeben. — Massenspektren: Varian 311A, 70 eV Direkteinlaß. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop eines Elements. — Schmelzpunkte: Büchi-510-Bestimmungsapparat, unkorrigiert. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer-240-Elementaranalysegerät.

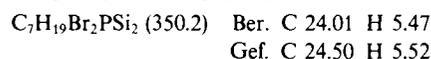
Dichlorbis(trimethylsilyl)methan²⁶⁾, Chlorbis(trimethylsilyl)methan²⁷⁾, [Bis(trimethylsilyl)methyl]dichlorphosphan (1)²⁸⁾, [Bis(trimethylsilyl)amino]((trimethylsilyl)methylen)phosphan (17)⁴⁾, Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid²⁹⁾ und Methyltriphenylphosphoran³⁰⁾ wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden erhalten. Bei der Darstellung von Chlordeuteriobis(trimethylsilyl)methan wurde das Reaktionsgemisch statt mit Ethanol²⁷⁾ mit Methanol-[OD] hydrolysiert.

Lithiummethylat und Lithium-*tert*-butylthiolat wurden durch Umsetzung des Alkohols bzw. Thiols mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium in THF erhalten.

Dichlor[deuteriobis(trimethylsilyl)methyl]phosphan [1(D)] und [Bis(trimethylsilyl)methyl]dibromphosphan (7): 23.1 g (118.3 mmol) Chlordeuteriobis(trimethylsilyl)methan bzw. 23.0 g (118.3 mmol) Chlorbis(trimethylsilyl)methan werden in 50 ml THF mit 2.8 g (118.3 mmol) Magnesium zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Diese wird unter Eiskühlung zu 16.3 g (118.3 mmol) Trichlorphosphan bzw. 32.0 g (118.3 mmol) Tribromphosphan in 50 ml Ether getropft, dann wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels wird i. Vak. destilliert. Man erhält 25.3 g (82%) **1(D)**, Sdp. 58–60°C/0.1 Torr. — ³¹P-NMR: $\delta = 225.8$ (s). — ¹³C-NMR: $\delta = 2.4$ (d, $J = 4.4$ Hz) PCSiC₃; 33.3 (dd, ¹J_{PC} = 80.1, ¹J_{DC} = 16.8 Hz) PC. — ²H-NMR: $\delta = 0.94$ (d, $J = 1.81$ Hz, 1D) PCD.



Man erhält 23.9 g (58%) **7**, Sdp. 90–95°C/0.1 Torr. — ³¹P-NMR: $\delta = 227.3$ (s). — ¹³C-NMR: $\delta = 2.3$ (d, $J = 6.3$ Hz) PCSiC₃; 31.7 (d, $J = 86.2$ Hz) PC. — ¹H-NMR: $\delta = 0.29$ (d, $J = 1.44$ Hz, 18 H) PCSiCH₃; 1.72 (d, $J = 11.83$ Hz, 1 H) PCH. — MS: m/z (%) = 348 M⁺ (1); 196 M⁺ — Me₃SiBr (4); 181 M⁺ — CH₃ — Me₃SiBr (7); 137 BrSiMe₂⁺ (37); 73 SiMe₃⁺ (100) und weitere Fragmente.



1-Chlor-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (**6**), 1-Chlor-2-deuterio-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran [**6(D)**] und 1-Brom-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (**8**): Eine Lösung von 14.0 g (61.1 mmol) Dichlorbis(trimethylsilyl)methan in 200 ml THF, 20 ml Ether und 20 ml Pentan wird bei –110°C mit 38.3 ml einer käuf-

lichen 1.6 N *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (61.1 mmol) metalliert, 3 h bei -100°C gerührt und mit 16.0 g (61.3 mmol) **1**, 16.0 g (61.3 mmol) **1(D)** bzw. 21.5 g (61.3 mmol) **7** in 15 ml THF versetzt. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemp. wird das Lösungsmittelgemisch i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Pentan extrahiert und der Extrakt eingengt. Das so erhaltene Produkt wird auf 160°C erhitzt, wobei es Chlortrimethylsilan bzw. Bromtrimethylsilan verliert. Der verbleibende Rückstand wird i. Vak. destilliert. Man erhält 10.5 g (55%) **6**, Sdp. $72-76^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, Schmp. $35-38^{\circ}\text{C}$. — ^{31}P -NMR: $\delta = -48.8$ (s) für **6(A)** und -40.2 (s) für **6(B)**. — ^{13}C -NMR: $\delta = 1.2$ (s), 2.0 (d, $J = 12.3$ Hz) und 2.9 (s) PCSiC₃; 18.9 (d, $J = 73.7$ Hz) PC; 25.7 (d, $J = 63.9$ Hz) PC. — ^1H -NMR: $\delta = 0.02$ (d, $J = 2.9$ Hz 9H), 0.09 (s, 9H) und 0.25 (s, 9H) PCSiCH₃; 1.2 (s, 1H) PCH. — MS: m/z (%) = 310 M⁺ (1); 295 M⁺ — CH₃ (1); 275 M⁺ — Cl (0.3); 202 M⁺ — Me₃SiCl (17); 73 SiMe₃⁺ (100) und weitere Fragmente.

C₁₁H₂₈ClPSi₃ (311.0) Ber. C 42.48 H 9.07
Gef. C 42.48 H 8.94

Man erhält 9.3 g (49%) **6(D)** als Isomerengemisch im Verhältnis 9:1, Sdp. $72-75^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. — ^{31}P -NMR: $\delta = -48.8$ (s) für **6(D)(A)**, -40.0 (s) für **6(D)(B)**. — ^{13}C -NMR: $\delta = 1.1$ (s), 2.0 (d, $J = 12.3$ Hz) und 2.8 (s) PCSiC₃; 18.9 (d, 73.6 Hz) PC; 25.3 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 63.4$, $^1J_{\text{DC}} = 20.6$ Hz) PC. — ^2H -NMR: $\delta = 1.12$ PCD. — MS: m/z (%) = 296 M⁺ — CH₃ (1); 276 M⁺ — Cl (0.3); 203 M⁺ — Me₃SiCl (15); 188 M⁺ — Me₃SiCl-CH₃ (2); 73 SiMe₃⁺ (100) und weitere Fragmente.

C₁₁H₂₇ClDPSi₃ (312.0) Ber. C 42.34 H 8.72
Gef. C 41.99 H 8.75

Man erhält 5.5 g eines 1:1-Gemisches aus [Bis(trimethylsilyl)methyl]bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan und **8** als Isomerengemisch im Verhältnis 10:1, das destillativ nicht aufzutrennen ist, Sdp. $70-75^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. — ^{31}P -NMR: $\delta = -51.1$ (s) für **8(A)**, -40.7 (s) für **8(B)**. — ^{13}C -NMR: $\delta = 0.9$ (s), 1.9 (d, $J = 12.6$ Hz) und 2.4 (s) PCSiC₃; 17.8 (d, $J = 75.3$ Hz) PC; 24.4 (d, $J = 63.6$ Hz) PC. — ^1H -NMR: $\delta = 0.10$ (d, $J = 2.9$ Hz 9H), 0.18 (s, 9H) und 0.24 (s, 9H) PCSiCH₃; 1.3 (s, 1H) PCH. — MS: m/z (%) = 354 M⁺ (0.7); 275 M⁺ — Br (11); 202 M⁺ — Me₃SiBr (14); 73 SiMe₃⁺ (100%) und weitere Fragmente.

Tris(trimethylsilyl)ethen (**10**): Bei Darstellung von **6** bzw. **8** erhält man bei der fraktionierten Destillation als erste Fraktion 1.5 g **10**, Sdp. $43-46^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. — ^{13}C -NMR: $\delta = 0.6$ (s), 1.1 (s) und 2.3 (s) CSiC₃; 163.9 (s) und 164.4 (s) = C. — ^1H -NMR: $\delta = 0.11$ (s, 9H), 0.15 (s, 9H) und 0.19 (s, 9H) CSiCH₃; 7.40 (s 1H) = CH.

C₁₁H₂₈Si₃ (244.6) Ber. C 54.01 H 11.54
Gef. C 53.87 H 11.22

1-Methyl-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (**9a**), *1-tert-Butyl-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran* (**9b**), *1-Butyl-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran* (**9c**), *1-sec-Butyl-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran* (**9d**) und *2,2,3-Tris(trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)methyl]- λ^3 -phosphiran* (**9e**): Zu einer Lösung von 2.0 g (6.4 mmol) **6** in 5 ml Pentan werden unter Kühlung auf -30°C 4.0 ml (6.4 mmol) einer 1.6 N Methylithium-Lösung in Ether, 3.6 ml (6.5 mmol) einer 1.8 N *tert*-Butyllithium-Lösung in Pentan, 4.3 ml (6.5 mmol) einer 1.5 N *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan, 5.2 ml (6.5 mmol) einer 1.25 N *sec*-Butyllithium-Lösung in Cyclohexan bzw. 7.2 ml (6.5 mmol) einer (Trimethylsilyl)methylithium-Lösung in Ether getropft. Nach Rühren bei Raumtemp. (ca. 12 h) und Abfiltrieren des Niederschlags wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 0.70 g (37%) **9a** als Isomerengemisch im Verhältnis 3:1, Sdp. $48-50^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. — ^{31}P -NMR: $\delta = -177.8$ (s) für **9a(A)** und -169.8 (s) für **9a(B)**. — MS: m/z (%) = 290 M⁺ (18); 274 M⁺ — CH₃ (18); 217 M⁺ —

SiMe₃ (15); 204 M⁺ — Me₃SiCH (7); 192 M⁺ — Me₃SiC \equiv CH (53); 120 M⁺ — [(Me₃Si)]₂ (19); 73 SiMe₃⁺ (100) und weitere Fragmente.

Ausb. 1.0 g (47%) **9b** als Isomerengemisch im Verhältnis 6:1, Sdp. $81-83^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. — ^{31}P -NMR: $\delta = -110.3$ (s) für **9b(A)** und -107.7 (s) für **9b(B)**. — ^{13}C -NMR: $\delta = 1.2$ (s), 3.6 (d, $J = 13.8$ Hz) und 4.3 (s) PCSiC₃; 15.5 (d, $J = 68.8$ Hz) PC; 18.5 (d, $J = 57.2$ Hz) PC; 29.2 (d, $J = 58.5$ Hz) PC; 30.9 (d, $J = 19.9$ Hz) PCC₃. — ^1H -NMR: $\delta = 0.16$ (s, 9H), 0.19 (d, $J = 2.5$ Hz, 9H) und 0.24 (s, 9H) PCSiCH₃; 0.82 (d, $J = 4.25$ Hz, 1H) PCH; 1.03 (d, $J = 12.82$ Hz, 9H) PCCH₃. — MS: m/z (%) = 332 M⁺ (7); 317 M⁺ — CH₃ (5); 275 M⁺ — C₄H₉ (18); 259 M⁺ — SiMe₃ (1); 234 M⁺ — (Me₃Si)C \equiv CH (6); 162 M⁺ — [(Me₃Si)C]₂ (14); 73 SiMe₃⁺ (100) und weitere Fragmente.

C₁₅H₃₇PSi₃ (332.7) Ber. C 54.15 H 11.21
Gef. C 53.98 H 11.41

Ausb. 1.1 g (51%) **9c** als Isomerengemisch im Verhältnis 10:1, Sdp. $80-82^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. — ^{31}P -NMR: $\delta = -164.6$ (s) für **9c(A)**, -157.6 (s) für **9c(B)**. — ^{13}C -NMR: $\delta = 1.4$ (d, $J = 2.6$ Hz), 2.7 (d, $J = 10.2$ Hz) und 3.5 (s) PCSiC₃; 11.7 (d, $J = 58.7$ Hz) PC; 14.1 (s) PCCC; 20.6 (d, $J = 53.0$ Hz) PC; 24.3 (d, $J = 10.5$ Hz) PCCC; 26.4 (d, $J = 46.4$ Hz) PC; 31.6 (d, $J = 19.4$ Hz) PCC. — ^1H -NMR: $\delta = 0.09$ (d, $J = 1.2$ Hz, 9H), 0.10 (s, 9H) und 0.12 (s, 9H) PCSiCH₃; 0.52 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H) PCH; 0.9–1.5 (m, 9H) PBu. — MS: m/z (%) = 332 M⁺ (4); 317 M⁺ — CH₃ (4); 276 M⁺ — C₄H₈ (5); 259 M⁺ — SiMe₃ (11); 234 M⁺ — (Me₃Si)C \equiv CH (6); 162 M⁺ — [(Me₃Si)C]₂ (9); 73 SiMe₃⁺ (100) und weitere Fragmente.

C₁₅H₃₇PSi₃ (332.7) Ber. C 54.15 H 11.21
Gef. C 54.19 H 10.98

Ausb. 1.0 g (47%) **9d** als Isomerengemisch im Verhältnis 2:1, Sdp. $78^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. — ^{31}P -NMR: $\delta = -142.4$ (s) für **9d(A)**, -138.8 (s) für **9d(B)**. — ^{13}C -NMR: $\delta = 1.3$ (d, $J = 1.8$ Hz), 2.8 (d, $J = 10.8$ Hz) und 3.2 (s) PCSiC₃; 12.7 (d, $J = 12.5$ Hz) PCCC; 13.5 (d, $J = 61.1$ Hz) PC; 18.2 (d, $J = 52.7$ Hz) PC; 19.4 (d, $J = 14.1$ Hz) PCC; 30.0 (d, $J = 30.5$ Hz) PCC; 31.6 (d, $J = 42.9$ Hz) PC. — ^1H -NMR: $\delta = 0.13$ (s, 9H), 0.14 (d, $J = 2.58$ Hz, 9H) und 0.16 (s, 9H) PCSiCH₃; 0.56 (d, $J = 4.23$ Hz, 1H) PCH; 0.8–1.6 (m, 9H) PBu. — MS: m/z (%) = 332 M⁺ (4); 317 M⁺ — CH₃ (3); 276 M⁺ — C₄H₈ (7); 275 M⁺ — C₄H₉ (6); 259 M⁺ — SiMe₃ (4); 234 M⁺ — (Me₃Si)C \equiv CH (3); 162 M⁺ — [(Me₃Si)C]₂ (7); 73 SiMe₃⁺ (100) und weitere Fragmente.

C₁₅H₃₇PSi₃ (332.7) Ber. C 54.15 H 11.21
Gef. C 53.77 H 11.18

Ausb. 1.3 g (56%) **9e** als Isomerengemisch im Verhältnis 3:1, Sdp. $82-85^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. — ^{31}P -NMR: $\delta = -165.8$ (s) für **9e(A)**, -160.2 (s) für **9e(B)**. — ^{13}C -NMR: $\delta = -0.2$ (d, $J = 5.6$ Hz) PCSiC₃; 1.7 (d, $J = 2.2$ Hz), 2.8 (d, $J = 11.0$ Hz) und 3.6 (s) PCSiC₃; 10.6 (d, $J = 60.6$ Hz) PC; 14.0 (d, $J = 65.3$ Hz) PC; 21.5 (d, $J = 53.2$ Hz) PC. — ^1H -NMR: $\delta = 0.13$ (d, $J = 0.82$ Hz, 9H), 0.19 (s, 9H), 0.21 (d, $J = 1.88$ Hz, 9H) und 0.23 (s, 9H) PCSiCH₃; 0.45 (d, $J = 1.62$ Hz, 2H) PCH₂; 0.73 (d, $J = 3.92$ Hz, 1H) PCH. — MS: m/z (%) = 362 M⁺ (5); 347 M⁺ — CH₃ (3); 289 M⁺ — SiMe₃ (7); 264 M⁺ — (Me₃Si)C \equiv CH (5); 192 M⁺ — [(Me₃Si)C]₂; 73 SiMe₃⁺ (100) und weitere Fragmente.

C₁₅H₃₉PSi₄ (362.8) Ber. C 49.66 H 10.84
Gef. C 49.43 H 10.67

1-[Chlorbis(trimethylsilyl)methyl]2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (**9f**): Eine Lösung von 1.5 g (6.5 mmol) Dichlorbis(trimethylsilyl)methan in 20 ml THF, 2 ml Ether und 2 ml Pentan wird bei -110°C mit 4.1 ml einer käuflichen 1.6 N *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (6.6 mmol) metalliert, 3 h bei -100°C gerührt und mit 2.0 g (6.4 mmol) **6** in 3 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raum-

temp. wird das Reaktionsgemisch eingeengt, der Rückstand mit Pentan extrahiert, und die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt. Man erhält 1.5 g (50%) **9f**. — $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -105.7$ (s). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 0.6$ (d, $J = 8.2$ Hz), 0.8 (d, $J = 7.1$ Hz), 1.6 (d, $J = 2.3$ Hz), 4.6 (d, $J = 14.5$ Hz) und 4.9 (s) PCSiC_3 ; 13.3 (d, $J = 75.0$ Hz) PC; 15.0 (d, $J = 62.1$ Hz) PC; 45.8 (d, $J = 109.9$ Hz) PC. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.19$ (d, $J = 1.75$ Hz, 9 H), 0.24 (d, $J = 2.68$ Hz, 9 H), 0.27 (d, $J = 1.01$ Hz, 9 H) und 0.31 (s, 9 H), 0.40 (s, 9 H) PCSiCH_3 ; 1.27 (d, $J = 3.65$ Hz, 1 H) PCH. — MS: m/z (%) = 468 M^+ (0.2); 360 M^+ — Me_3SiCl (1); 345 M^+ — $\text{Me}_3\text{SiCl} - \text{CH}_3$ (0.2); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{ClPSi}_3$ (469.4) Ber. C 46.06 H 9.88
Gef. C 45.68 H 9.65

1-(Diethylamino)-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (9g) und *1-(Diisopropylamino)-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (9h)*: Zu einer Lösung von 2.0 g (6.4 mmol) **6** in 5 ml Pentan werden unter Kühlung auf -30°C 0.50 g (6.3 mmol) Lithium-diethylamid bzw. 0.70 g (6.5 mmol) Lithium-diisopropylamid in 10 ml Ether getropft. Dann wird ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 1.1 g (49%) **9g**. Sdp. $72-75^\circ\text{C}/0.1$ Torr. — $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -71.2$ (s). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.4$ (d, $J = 2.9$ Hz), 2.6 (s) und 2.7 (d, $J = 10.8$ Hz) PCSiC_3 ; 13.1 (d, $J = 4.6$ Hz) PNCC; 20.4 (d, $J = 71.5$ Hz) PC; 21.8 (d, $J = 57.4$ Hz) PC; 45.9 (d, $J = 17.0$ Hz) PNC. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.12$ (s, 9 H), 0.18 (s, 9 H) und 0.19 (d, $J = 1.0$ Hz, 9 H) PCSiCH_3 ; 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6 H) PNCC H_2 ; 2.61 (q, $J = 7.2$ Hz, 4 H) PNCH $_2$. — MS: m/z (%) = 347 M^+ (7); 332 M^+ — CH_3 (1); 274 M^+ — SiMe_3 (1); 244 M^+ — $\text{CH}_3 - \text{Me}_4\text{Si}$ (5); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{NPSi}_3$ (347.7) Ber. C 51.82 H 11.02 N 4.03
Gef. C 51.95 H 11.34 N 4.26

Ausb. 1.1 g (46%) **9h**, Sdp. $82-84^\circ\text{C}/0.1$ Torr. — $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -72.3$ (s). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.6$ (d, $J = 3.5$ Hz), 2.9 (s) und 3.2 (d, $J = 11.5$ Hz) PCSiC_3 ; 18.5 (d, $J = 73.4$ Hz) PC; 22.4 (d, $J = 61.1$ Hz) PC; 22.6 (d, $J = 7.0$ Hz) und 23.6 (d, $J = 4.7$ Hz) PNCC $_2$; 50.6 (d, $J = 11.8$ Hz) PNC. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.20$ (d, $J = 1.98$ Hz, 9 H), 0.23 (s, 9 H) und 0.26 (s, 9 H) PCSiCH_3 ; 1.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H) und 1.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H) PNCC H_2 ; 3.06 ($^3J_{\text{PH}} = 5.4$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H) PNCH $_2$. — MS: m/z (%) = 375 M^+ (39); 360 M^+ — CH_3 (3); 332 M^+ — C_3H_7 (3); 302 M^+ — SiMe_3 (3); 276 M^+ — NC_6H_{13} (6); 244 M^+ — $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{SiMe}_4$ (8); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{17}\text{H}_{42}\text{NPSi}_3$ (375.8) Ber. C 54.34 H 11.27 N 3.73
Gef. C 53.96 H 11.48 N 3.46

1-Methoxy-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (9i), *1-tert-Butoxy-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (9j)* und *1-(tert-Butylthio)-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (9k)*: Eine Suspension von 6.4 mmol Lithiummetholat, Kalium-*tert*-butylat bzw. Lithium-*tert*-butylthiolat in 15 ml THF wird bei -30°C mit einer Lösung von 2.0 g (6.4 mmol) **6** in 5 ml Pentan versetzt. Nach Rühren (ca. 12 h) und Abfiltrieren des Niederschlags wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 1.0 g (51%) **9i**, Sdp. $55-58^\circ\text{C}/0.1$ Torr. — $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -20.2$ (s). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.4$ (s), 2.2 (d, $J = 10.0$ Hz) und 2.6 (s) PCSiC_3 ; 17.6 (d, $J = 65.9$ Hz) PC; 21.6 (d, $J = 60.8$ Hz) PC; 55.0 (d, $J = 15.6$ Hz) POC. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.14$ (d, $J = 1.88$ Hz, 9 H), 0.19 (s, 9 H) und 0.24 (s, 9 H) PCSiCH_3 ; 0.78 (d, $J = 3.02$ Hz, 1 H) PCH; 2.98 (d, $J = 13.72$ Hz, 3 H) POCH $_3$. — MS: m/z (%) = 306 M^+ (1); 291 M^+ — CH_3 (1); 202 M^+ — $\text{CH}_3\text{OSiMe}_3$ (13); 187 M^+ — $\text{CH}_3\text{OSiMe}_3 - \text{CH}_3$ (1); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{OPSi}_3$ (306.6) Ber. C 47.01 H 10.19
Gef. C 46.73 H 9.89

Ausb. 0.80 g (36%) **9j** als Isomerengemisch im Verhältnis 2:1, Sdp. $61-65^\circ\text{C}/0.1$ Torr. — $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -42.0$ (s) für **9j(A)**, — 33.0 (s) für **9j(B)**. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.6$ (d, $J = 2.1$ Hz), 2.3 (d, $J = 10.6$ Hz) und 2.9 (s) PCSiC_3 ; 13.5 (d, $J = 63.5$ Hz) PC; 22.4 (d, $J = 62.5$ Hz) PC; 30.1 (d, $J = 8.9$ Hz) POCC $_3$; 75.3 (d, $J = 6.1$ Hz) POC. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.17$ (d, $J = 2.02$ Hz, 9 H), 0.21 (s, 9 H) und 0.30 (d, 9 H) PCSiCH_3 ; 0.68 (d, $J = 2.53$ Hz, 1 H) PCH; 1.17 (s, 9 H) POCCH $_3$. — MS: m/z (%) = 348 M^+ (2); 292 M^+ — C_4H_8 (2); 277 M^+ — $\text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_8$ (1); 202 M^+ — $t\text{BuOSiMe}_3$ (11); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{OPSi}_3$ (348.7) Ber. C 51.67 H 10.70
Gef. C 51.46 H 10.53

Ausb. 1.2 g (52%) **9k** als Isomerengemisch im Verhältnis 4:1, Sdp. $77-78^\circ\text{C}/0.1$ Torr. — $^{31}\text{P-NMR}$ (pur): $\delta = -116.6$ (s) für **9k(A)**, — 130.3 (s) für **9k(B)**. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -0.6$ (d, $J = 10.4$ Hz), 2.5 (s) und 4.7 (s) PCSiC_3 ; 8.4 (d, $J = 62.9$ Hz) PC; 16.7 (d, $J = 50.1$ Hz) PC; 33.0 (d, $J = 8.0$ Hz) PSCC $_3$; 44.7 (d, $J = 13.5$ Hz) PSC. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.01$ (d, $J = 2.39$ Hz, 9 H), 0.31 (s, 9 H) und 0.33 (s, 9 H) PCSiCH_3 ; 1.40 (s, 9 H) PSCCH $_3$. — MS: m/z (%) = 364 M^+ (1); 308 M^+ — C_4H_8 (5); 307 M^+ — C_4H_9 (3); 275 M^+ — SC_4H_9 (2); 202 M^+ — $t\text{BuSSiMe}_3$ (5); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{PSSi}_3$ (364.8) Ber. C 49.39 H 10.22
Gef. C 49.17 H 10.07

1-(Dibutylphosphino)-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (9l) und *1-[Bis(trimethylsilyl)phosphino]-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (9m)*: Eine Lösung von Lithium-dibutylphosphid die in 0.6 ml tmeda aus 1.1 g (3.2 mmol) **9c** und 2.1 ml einer 1.5 N *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan erhalten wird, bzw. 1.3 g (3.2 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid $\cdot 2\text{THF}$ in 10 ml Pentan wird bei -30°C mit 1.0 g (3.2 mmol) **6** in 5 ml Pentan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird der Niederschlag abfiltriert, und die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt. Man erhält 0.80 g (59%) **9l** als Isomerengemisch im Verhältnis 7:1. — $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -167.1$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 219.3$ Hz). — 40.7 (d, $^1J_{\text{PP}} = 219.3$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.4$ (d, $J = 6.9$ Hz), 2.9 (d, $J = 10.4$ Hz) und 3.9 (d, $J = 10.3$ Hz) PCSiC_3 ; 14.0 (d, $J = 3.1$ Hz) PCCCC; 14.4 (dd, $J = 78.8$ und 5.8 Hz) PC; 19.8 (dd, $J = 54.3$ und 3.1 Hz) PC; 24.8 (dd, $J = 10.5$ und 4.8 Hz) PCCC; 28.2 (dd, $J = 24.2$ und 17.4 Hz) PCC; 29.9 (dd, $J = 22.8$ und 13.6 Hz) PC. — MS: m/z (%) = 420 M^+ (1); 405 M^+ — CH_3 (0.4); 347 M^+ — SiMe_3 (1); 275 M^+ — $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (2); 202 M^+ — $\text{Me}_3\text{SiP}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (3); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Si}_3$ (420.8) Ber. C 54.23 H 11.02
Gef. C 53.93 H 10.77

Ausb. 0.80 g (55%) **9m** als Isomerengemisch im Verhältnis 6:1. — $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 150.3$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 216.1$ Hz), — 202.3 (d, $^1J_{\text{PP}} = 216.1$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 0.5$ (d, $J = 10.5$ Hz), 3.4 (d, $J = 4.1$ Hz) und 5.7 (d, $J = 6.6$ Hz) PCSiC_3 ; 3.0 (br) PPSiC_3 ; 11.2 (d, $J = 69.8$ Hz) PC; 19.5 (dd, $J = 52.5$ und 8.6 Hz) PC. — MS: m/z (%) = 452 M^+ (6); 437 M^+ — CH_3 (1); 354 M^+ — $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Si}$ (1); 348 M^+ — PSiMe_3 (1); 275 M^+ — $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ (2); 250 $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3^+$ (10); 208 $\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2^+$ (6); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{17}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Si}_5$ (452.9) Ber. C 45.08 H 10.24
Gef. C 44.65 H 9.98

2,2,3-Tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (9n): Eine Lösung von 3.0 g (9.7 mmol) **6** in 8 ml Ether wird unter Eiskühlung mit 0.10 g (2.6 mmol) LiAlH_4 in 5 ml Ether versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 h bei Raumtemp. nachgerührt, der entstandene Feststoff durch Filtern abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch fraktionierende Vakuumdestillation erhält man 1.1 g (41%) **9n** als

Isomerengemisch im Verhältnis 10:1, Sdp. 55–56°C/0.1 Torr. – In Lösung stellt sich nach einigen Tagen ein Isomerenverhältnis von 1:1 ein. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -245.3$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 148.0$ Hz) für **9n(A)**, -253.2 (d, $^1J_{\text{PH}} = 153.0$ Hz) für **9n(B)**. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -0.7$ (d, $J = 6.7$ Hz), 1.8 (s) und 2.2 (s) PCSiC_3 ; 6.2 (d, $J = 48.6$ Hz) PC; 14.7 (d, $J = 37.9$ Hz) PC. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.01$ (d, $J = 1.41$ Hz, 9 H), 0.11 (s, 9 H) und 0.15 (s, 9 H) PCSiCH_3 ; 0.10 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 147.3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1 H) PH; 0.40 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1 H) PCH. – MS: m/z (%) = 276 M^+ (8); 261 M^+ – CH_3 (4); 203 M^+ – SiMe_3 (2); 188 M^+ – SiMe_4 (3); 178 M^+ – $(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{CH}$ (3); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{11}\text{H}_{29}\text{PSi}_3$ (276.6) Ber. C 47.77 H 10.57
Gef. C 47.21 H 10.26

Dibutyl(tert-butyl)dimethylsilyl)phosphan (14): 2.0 g (6.0 mmol) **9c** werden in 1 ml tmeda mit 4.0 ml einer 1.5 N *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden 0.90 g (6.0 mmol) *tert*-Butylchlorodimethylsilan in 5 ml Hexan zugepfropft. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 0.80 g (51%) **14**, Sdp. 60–62°C/0.1 Torr. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -106.9$ (s). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -6.2$ (d, $J = 5.9$ Hz) PSiC_3 ; 14.1 (s), 22.1 (d, $J = 16.2$ Hz), 24.6 (d, $J = 11.8$ Hz) und 32.4 (d, $J = 16.0$ Hz) PBu ; 18.5 (d, $J = 12.5$ Hz) PSiC ; 27.5 (d, $J = 3.3$ Hz) PSiCC_3 . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.08$ (d, $J = 2.61$ Hz, 6 H) PCSiCH_3 ; 0.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.21$ Hz, 6 H) und 1.0 (s, 9 H) PSiCC_3 ; 1.3–1.6 (m, 12 H) PBu . – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 10.2$ (d, $J = 30.6$ Hz) PSi . – MS: m/z (%) = 260 M^+ (62); 204 M^+ – C_4H_8 (5); 148 M^+ – $2\text{C}_4\text{H}_8$ (15); 131 M^+ – $\text{C}_4\text{H}_8\text{-SiMe}_3$ (10); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{PSi}$ (260.5) Ber. C 64.56 H 12.77
Gef. C 64.15 H 12.53

1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (15): Eine Lösung von 9.0 g (39.3 mmol) Chlorbis(trimethylsilyl)methan in 100 ml THF, 10 ml Ether und 10 ml Pentan wird bei -110°C mit 24.6 ml einer käuflichen 1.6 N *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (39.4 mmol) metalliert, 3 h bei -100°C gerührt und mit 10.9 g (39.3 mmol) **17**, gelöst in 10 ml THF, versetzt. Es wird 1 h bei -80°C nachgerührt, die Reaktionslösung auf Raumtemp. gebracht und das Lösungsmittel weitestgehend i. Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mit wenig Pentan extrahiert und der Extrakt fraktionierend destilliert. Man erhält 4.3 g (25%) **15**, das bereits beim Destillieren in der Brücke auskristallisiert, Sdp. 100–130°C/0.1 Torr, Schmp. 73–76°C. – $\delta^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -60.4$ (s). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 2.1$ (s), 2.7 (s) und 3.0 (d, $J = 9.9$ Hz) PCSiC_3 ; 4.3 (d, $J = 18.7$ Hz) PNSiC_3 ; 18.4 (d, $J = 82.1$ Hz) PC; 22.4 (d, $J = 64.2$ Hz) PC. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.06$ (d, $J = 1.6$ Hz, 9 H), 0.16 (s, 9 H) und 0.18 (s, 9 H) PCSiCH_3 ; 0.25 (d, $J = 2.8$ Hz, 18 H) PNSiCH_3 ; 1.1 (d, $J = 3.3$ Hz, 1 H) PCH. – MS: m/z (%) = 435 M^+ (15); 420 M^+ – CH_3 (6); 362 M^+ – SiMe_3 (5); 259 M^+ – CH_3 – $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (21); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{17}\text{H}_{46}\text{NPSi}_5$ (436.0) Ber. C 46.84 H 10.64 N 3.21
Gef. C 46.98 H 10.92 N 3.27

[Bis(trimethylsilyl)amino][tris(trimethylsilyl)methyl]methylphosphan (16): Zu einer Lösung von 1.1 g (6.6 mmol) Lithiumbis(trimethylsilyl)amid in 10 ml THF werden unter Eiskühlung 2.0 g (6.4 mmol) **6** in 5 ml THF getropft, und 3 d wird bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 1.1 g (38%) **16**, Sdp. 100–105°C/0.1 Torr. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 287.3$ (s). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 3.1$ (d, $J = 4.4$ Hz) PCSiC_3 ; 3.9 (d, $J = 4.4$ Hz) PNSiC_3 ; 187.5 (d, $J = 71.8$ Hz) $\text{P}=\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.29$ (s, 45 H) PCSiCH_3 und PNSiCH_3 ; 8.46 (d, $J =$

19.74 Hz, 1 H) PCH. – MS: m/z (%) = 435 M^+ (11); 420 M^+ – CH_3 (4); 362 M^+ – SiMe_3 (3); 347 M^+ – SiMe_4 (1); 274 M^+ – $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (4); 259 M^+ – $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ – CH_3 (18); 191 M^+ – $\text{HC}(\text{SiMe}_3)_3$ (20); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{17}\text{H}_{46}\text{NPSi}_5$ (436.0) Ber. C 46.84 H 10.64 N 3.21
Gef. C 46.69 H 10.66 N 3.20

Chlor[bis(trimethylsilyl)methyl]phosphan (20): 0.50 g (1.1 mmol) **9f** werden in einem NMR-Röhrchen 5 min auf 150°C erhitzt. Die spektroskopischen Daten des entstandenen Produkts stimmen mit den Literaturdaten von **20**³¹ überein.

2,2,3-Tris(trimethylsilyl)-1-[(triphenylphosphoranyliden)methyl]- λ^3 -phosphiran (23): Eine Lösung von 0.30 g (1.0 mmol) **6** in 1.2 ml $[\text{D}_6]$ Benzol wird mit 0.60 g (2.0 mmol) Methyltriphenylphosphoran in 4.8 ml $[\text{D}_6]$ Benzol versetzt und ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags werden die NMR-Spektren gemessen, und die Lösung wird eingengt. Man erhält 0.30 g (55%) **22** als Isomerengemisch im Verhältnis 2:1. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -137.4$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 135.5$ Hz) und 23.7 (d, $^1J_{\text{PP}} = 135.5$ Hz) für **22(A)** und -139.3 (d, $^1J_{\text{PP}} = 124.0$ Hz) und 23.4 (d, $^1J_{\text{PP}} = 124.0$ Hz) für **22(B)**. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -0.1$ (d, $J = 9.2$ Hz), 2.6 (s) und 5.1 (s) PCSiC_3 ; 6.3 (d, $J = 62.5$ Hz) PC; 8.7 (dd, $J = 107.4$ und 61.2 Hz) $\text{PC}=\text{P}$; 15.1 (dd, $J = 43.2$ und 5.8 Hz) PC; 138–128 PPh. – MS: m/z (%) = 550 M^+ (1); 477 M^+ – SiMe_3 (2); 380 M^+ – $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}]_2$ (1); 307 M^+ – $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{CSiMe}_3$ (5); 306 M^+ – $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)$ (5); 277 $\text{Ph}_3\text{PCH}_3^+$ (54); 215 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2^+$ (100); 201 $\text{Ph}_2\text{PHCH}_3^+$ (92); 77 C_6H_5^+ (58); 73 SiMe_3^+ (77) und weitere Fragmente.

1-(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en-6-yl)-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (23) und 3-Deuterio-Derivat (23(D)): Eine Lösung von 2.0 g (6.4 mmol) **6** bzw. **6(D)** in 10 ml Pentan wird mit 2.0 g (13.2 mmol) DBU versetzt und 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 1.3 g (47%) **23** als Isomerengemisch im Verhältnis 2:1, Sdp. 153–155°C/0.1 Torr. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -144.2$ (s) für **23(A)** und -147.9 (s) für **23(B)**. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.7$ (d, $J = 1.7$ Hz), 2.8 (d, $J = 11.7$ Hz) und 3.1 (s) PCSiC_3 ; 10.6 (d, $J = 64.0$ Hz) PC; 18.3 (d, $J = 48.8$ Hz) PC; 23.1 (s) PCCNCC ; 28.8 (s) PCCCC ; 30.1 (d, $J = 11.1$ Hz) PCCC ; 33.6 (d, $J = 24.9$ Hz) PCC ; 44.6 (s) PCCCCC ; 46.6 (d, $J = 39.1$ Hz) PC; 48.6 (s) PCCNCCC ; 52.0 (s) PCCNC ; 161.0 (d, $J = 7.5$ Hz) PCC . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.15$ (s, 9 H), 0.17 (s, 9 H) und 0.20 (d, $J = 2.17$ Hz, 9 H) PCSiCH_3 ; 0.51 (d, $J = 1.20$ Hz, 1 H) PCH; 1.2–3.5 (m, 15 H) PDBU . – MS: m/z (%) = 426 M^+ (1); 411 M^+ – CH_3 (2); 353 M^+ – SiMe_3 (5); 255 M^+ – $\text{HC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (2); 182 M^+ – $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (100); 73 SiMe_3^+ (21) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{PSi}_3$ (426.8) Ber. C 56.28 H 10.16 N 6.56
Gef. C 56.07 H 10.31 N 6.54

Man erhält weiter 1.2 g (44%) **23(D)** als Isomerengemisch im Verhältnis 2:1, Sdp. $155^\circ\text{C}/0.1$ Torr. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -144.5$ (s) für **23(D)(A)** und -148.3 (s) für **23(D)(B)**. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.7$ (d, $J = 2.1$ Hz), 2.9 (d, $J = 11.6$ Hz) und 3.2 (s) PCSiC_3 ; 10.5 (d, $J = 64.4$ Hz) PC; 23.1 PCCNCC ; 28.9 PCCCC ; 30.2 (d, $J = 11.2$ Hz) PCCC ; 33.6 (d, $J = 24.9$ Hz) PCC ; 44.6 (d, $J = 2.9$ Hz) PCCCCC ; 46.6 (d, $J = 39.1$ Hz) PC; 48.6 PCCNCCC ; 52.0 PCCNC ; 161.0 (d, $J = 7.5$ Hz) PCC . – MS: m/z (%) = 427 M^+ (1); 412 M^+ – CH_3 (2); 354 M^+ – SiMe_3 (5); 255 M^+ – $\text{DC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (3); 182 M^+ – $(\text{Me}_3\text{Si})\text{DC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (100); 73 SiMe_3^+ (72) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{DN}_2\text{PSi}_3$ (427.8) Ber. C 56.15 H 9.90 N 6.55
Gef. C 56.22 H 10.04 N 6.23

1-Azido-2,2,3-tris(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran (**24**): Eine Lösung von 0.50 g (1.6 mmol) **6** und 0.20 g (1.6 mmol) Trimethylsilylazid in 2 ml [D_6]Benzol wird mit 0.44 g (1.6 mmol) Methylentriphenylphosphoran in 3 ml [D_6]Benzol versetzt. Nach 12stdg. Rühren wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, die NMR-Spektren werden gemessen, und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man erhält 0.20 g (39%) **24** als Isomergemisch im Verhältnis 4:1. — ^{31}P -NMR: $\delta = -70.7$ (s) für **24(A)** und -62.7 (s) für **24(B)**. — ^{13}C -NMR: $\delta = -1.2$ (d, $J = 9.1$ Hz), 1.6 (s) und 3.7 (s) PCSiC_3 ; 11.4 (d, $J = 62.1$ Hz) PC; 17.8 (d, $J = 47.8$ Hz) PC. — MS: m/z (%) = 317 M^+ (1); 302 M^+ — CH_3 (0.1); 289 M^+ — N_2 (1); 275 M^+ — N_3 (1); 274 M^+ — HN_3 (1); 244 M^+ — SiMe_3 (1); 202 M^+ — Me_3SiN_3 (11); 171 M^+ — 2SiMe_3 (12); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

Trichloro[2-(chlorodimethylsilyl)-1-methyl-2,3-bis(trimethylsilyl)- λ^3 -phosphiran-P]aluminium (**27**): 2.0 g (6.4 mmol) **6** in 20 ml Dichlormethan werden unter Eiskühlung zu 0.90 g (6.7 mmol) Aluminiumtrichlorid getropft. Nach 2stdg. Rühren wird das Reaktionsgemisch eingeengt, wobei **27** unter Kühlung auskristallisiert. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan erhält man 0.90 g (33%) **27** in Form gelber Kristalle, Schmp. 87°C. — ^{31}P -NMR: $\delta = -147.2$ (s). — ^{13}C -NMR: $\delta = 0.5$ (d, $J = 3.7$ Hz) und 1.4 (s) PCSiC_3 ; 5.7 (d, $J = 5.5$ Hz) PC; 6.2 (s) und 7.5 (s) PCSiC_2 ; 15.4 (d, $J = 39.5$ Hz) PC; 16.1 (d, $J = 21.8$ Hz) PC. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.23$ (s, 9 H) und 0.31 (s, 9 H) PCSiCH_3 ; 0.65 (s, 3 H) und 0.74 (s, 3 H) PCSiCH_3 ; 0.95 (d, $J = 6.98$ Hz, 1 H) PCH; 1.69 (d, $J = 6.94$ Hz, 3 H) PCH₃. — ^{29}Si -NMR: $\delta = 4.7$ und 8.6 PCSiC_3 ; 27.8 (d, $J = 6.5$ Hz) PCSiC_2 . — MS: m/z (%) = 310 M^+ — AlCl_3 (11); 295 M^+ — AlCl_3 — CH_3 (12); 202 M^+ — AlCl_3 — Me_3SiCl (14); 73 SiMe_3^+ (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{AlCl}_4\text{PSi}_3$ (444.4) Br. C 29.73 H 6.35
Gef. C 29.44 H 5.17

Röntgenstrukturanalyse von **27** $\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{AlCl}_4\text{PSi}_3$:²²⁾ Gelbe Kristalle aus Dichlormethan, Kristallgröße 0.5 × 0.5 × 0.4 mm, $M_r = 444.3$, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.466(2)$, $b = 16.366(3)$, $c = 13.473(2)$ Å, $\beta = 97.29(1)^\circ$, $v = 2.289$ nm³, $z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.29$ g · cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.77$ mm⁻¹. Die Datensammlung erfolgte auf einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å). Es wurden 4428 Reflexe vermessen ($\pm h, k, l$) davon 4028 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), 2951 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F)$ wurden zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (185 Parameter) verwendet. Die Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop, die H-Atome (durch Differenzelektronendichtebestimmung lokalisiert) mit einem „Riding“-Modell verfeinert. Das Phosphiran-H-Atom [H(1)] wurde frei verfeinert (maximale Restelektronendichte 0.56 e⁻/Å³, $\Delta/\sigma_{\text{max}} = 0.008$). $R = 0.058$ ($R_w = 0.060$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.006 F^2$). Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem Programmsystem SHELXTL²³⁾ durchgeführt.

CAS-Registry-Nummern

1: 76505-20-9 / **1(D)**: 118043-93-9 / **6(A)**: 118043-94-0 / **6(B)**: 118070-67-0 / **6(D)(A)**: 118043-97-3 / **6(D)(B)**: 118043-98-4 / **7**: 82101-79-9 / **8(A)**: 118043-95-1 / **8(B)**: 118043-96-2 / **9a(A)**: 118043-99-5 / **9a(B)**: 118044-00-1 / **9b(A)**: 118044-01-2 / **9b(B)**: 118044-02-3 / **9c(A)**: 118044-03-4 / **9c(B)**: 118044-04-5 / **9d(A)**: 118044-05-6 / **9d(B)**: 118044-06-7 / **9e(A)**: 118044-07-8 / **9e(B)**: 118044-08-9 / **9f**: 118044-09-0 / **9g**: 118044-10-3 / **9h**: 118044-11-4 / **9i**: 118044-12-5 / **9j(A)**: 118044-13-6 / **9j(B)**: 118044-14-7 / **9k(A)**: 118044-15-8 / **9k(B)**: 118044-16-9 / **9l(A)**: 118044-17-0 / **9l(B)**: 118044-18-1 / **9m(A)**: 118044-19-2 / **9m(B)**: 118044-20-5 / **9n(A)**: 118044-21-6 / **9n(B)**: 118044-22-7 / **10**: 18938-24-4 / **14**: 118044-23-8 / **15**: 118044-24-9 / **16**: 118044-25-0 / **17**: 76173-65-4 / **20**:

79454-85-6 / **22(A)**: 118044-26-1 / **22(B)**: 118044-27-2 / **23(A)**: 118044-28-3 / **23(B)**: 118044-29-4 / **23(D)(A)**: 118044-30-7 / **23(D)(B)**: 118044-31-8 / **24(A)**: 118044-32-9 / **24(B)**: 118044-33-0 / **27**: 118044-34-1 / $t\text{BuMe}_2\text{SiCl}$: 18162-48-6 / Ph_3PCH_2 : 3487-44-3 / Chlordeuteriobis(trimethylsilyl)methan: 118043-92-8 / Chlorbis(trimethylsilyl)methan: 5929-35-2 / Dichlorbis(trimethylsilyl)methan: 15951-41-4 / Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · 2 THF: 59610-41-2

- ¹⁾ S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell, R. Tang, *Tetrahedron* **25** (1969) 1097.
- ²⁾ T. J. Katz, C. R. Nicholson, C. A. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3832.
- ³⁾ W. J. Richter, *Angew. Chem.* **94** (1982) 298.
- ⁴⁾ E. Niecke, W. W. Schoeller, D.-A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* **93** (1981) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 131.
- ⁵⁾ E. Niecke, M. Leuer, D.-A. Wildbrecht, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1171.
- ⁶⁾ R. Appel, Th. Gaitzsch, F. Knoch, G. Lenz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1977.
- ⁷⁾ G. Märkl, W. Hölzl, I. Trötsch-Schaller, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 2693.
- ⁸⁾ W. McFarlane, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **306** (1968) 185.
- ⁹⁾ J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 40.
- ¹⁰⁾ R. Appel, M. Huppertz, A. Westerhaus, *Chem. Ber.* **116** (1983) 114.
- ¹¹⁾ B. Deschamps, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1010.
- ¹²⁾ H. Quast, M. Heuschmann, *Angew. Chem.* **90** (1978) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 867.
- ¹³⁾ E. Niecke, D.-A. Wildbrecht, *Chem. Ber.* **113** (1980) 154.
- ¹⁴⁾ M. Leuer, *Dissertation*, Univ. Bielefeld, 1988.
- ¹⁵⁾ Durch Reaktion eines Phosphaalkins mit einem Diazoalkan gelang kürzlich die Synthese eines Phosphirenes: O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987).
- ¹⁶⁾ R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **92** (1980) 578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 556.
- ¹⁷⁾ R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 2159.
- ¹⁸⁾ C. H. De Puy, *Acc. Chem. Res.* **1**, (1968) 33.
- ¹⁹⁾ P. v. R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders, J. C. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5174.
- ²⁰⁾ Nach Rechnungen ist **25** um 12 kcal/mol stabiler als das entsprechende acyclische Isomer. W. W. Schoeller, persönliche Mitteilung.
- ²¹⁾ M. T. Bowers, R. A. Beaudt, H. Godlwhite, R. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 17.
- ²²⁾ B. A. Arbutov, V. D. Cherepinski-Malov, E. N. Dianova, A. I. Gusev, V. A. Sharapov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **243** (1978) 358.
- ²³⁾ R. T. Sanderson in *Chemical Bonds and Bond Energy*. Academic Press, New York, London 1976.
- ²⁴⁾ J. J. Burke, P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1870; J. B. Strothers, *^{13}C -NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York, London 1972.
- ²⁵⁾ M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth, D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432** (1977) 67; M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492.
- ²⁶⁾ W. R. Bamford, P. C. Pant, *J. Chem. Soc. (C)* **1967**, 1470.
- ²⁷⁾ A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **11** (1981) 591.
- ²⁸⁾ D.-A. Wildbrecht, *Dissertation*, Univ. Bielefeld, 1981.
- ²⁹⁾ G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422** (1976) 104.
- ³⁰⁾ H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* **105** (1972) 984.
- ³¹⁾ R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **22**, (1981) 4957.
- ³²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53346, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- ³³⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Univ. Göttingen 1978; G. M. Sheldrick, *SHELXTL User Manual*, Nicolet XRD Corp., Fremont/California 1981.