

# Halogen(silyl)phosphane – Synthese und Eigenschaften

Rainer Streubel und Edgar Niecke\*

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

Eingegangen am 11. Dezember 1989

**Key Words:** Phosphanes, halogeno(silyl)- / Diphosphiranes

## Halogen(silyl)phosphanes – Synthesis and Properties

Bis(trimethylsilyl)phosphanes **1a–d** react with hexachloroethane to give chloro(trimethylsilyl)phosphanes **2a–d**. The decomposition of these compounds to cyclophosphanes is found to be catalyzed by Lewis acids and bases. Nucleophilic substitution of the *P*-chloro function of **2c** leads to the bromo- (**9a**), iodo- (**9b**) and azido derivative (**10a**). Methanolysis of **2a–d** leads to the secondary chlorophosphanes **11a–d**. Reaction of **2a–e** with chloromethylenephosphane **12a**

results in the formation of 1-chlorodiphosphiranes **16a–e** via a 1,2-diphospha-2-propene intermediate **14**. The 1-bromo- (**19a**) and 1-iododiphosphirane **19b** is accessible from **16c** by exchange reaction with the corresponding halosilanes. The potential of halo(silyl)phosphanes as phosphanediyl transfer reagents was unhindered in the reaction of **2c** with different substituted phosphalkenes **28a–d** to the corresponding diphosphiranes **29a–d**.

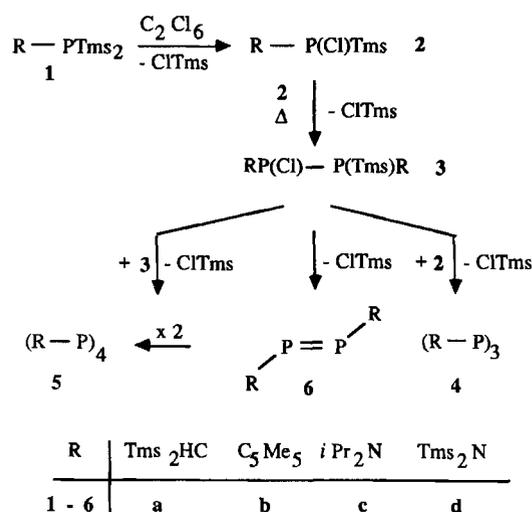
*P*-Halogen-*P*-silylphosphane gelten wegen ihrer Tendenz zur Halogensilanabspaltung lange Zeit als nicht isolierbar. Jüngste Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß bei geeigneter Substitution eine für ihre Isolierung hinreichende Thermostabilität erreicht werden kann<sup>1–3</sup>. Mit der Darstellung einer Reihe neuartiger Halogen(silyl)phosphane haben wir jetzt eine Basis für systematische Untersuchungen dieser Verbindungsklasse schaffen können.

Für die Synthese wählten wir den Weg über die Halogenierung von Bis(trimethylsilyl)phosphanen R–PTms<sub>2</sub> (Tms = SiMe<sub>3</sub>) **1a–d** mittels Hexachlorethan<sup>1</sup>, der im Vergleich zur Substitution von Dihalogenphosphanen mit Lithiosilanen<sup>2</sup> erfolversprechender ist. Als Edukte dienen teils bekannte Bis(silyl)phosphane mit R = *i*Pr<sub>2</sub>N<sup>4</sup>, Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub><sup>5</sup>, aber auch bislang nicht beschriebene Derivate mit R = NTms<sub>2</sub>, CHTms<sub>2</sub>, die durch Reduktion der Dichlorphosphane mit Lithium in Gegenwart von Chlortrimethylsilan erhalten werden konnten. Reaktion der Bis(silyl)phosphane mit Hexachlorethan führt dann unter schonenden Reaktionsbedingungen zu den Zielverbindungen R–P(Cl)Tms (**2a, b, c<sup>4</sup>, d**).

Die Phosphane **2** sind luftempfindliche ölige Flüssigkeiten, die mit Ausnahme von [Bis(trimethylsilyl)amino]chloro(trimethylsilyl)phosphan (**2d**) durch Kurzweg-Vakuumdestillation gereinigt werden konnten. Der bei Temperaturerhöhung einsetzende Zerfall der Verbindungen führt zur Bildung der Cyclotetraphosphane **5a<sup>5,6</sup>, b<sup>7</sup>, c<sup>8</sup>, d<sup>9</sup>** als thermodynamische stabile Endprodukte der Reaktion. Im Falle von **2a, b** treten als Nebenprodukte des Zerfalls ebenfalls Cyclotriphosphane (**4a<sup>10</sup>, b<sup>7</sup>**) auf. Wie durch <sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle gezeigt werden konnte, verlaufen alle Reaktionen über ein thermolabiles Diphosphan **3a–c** in Form eines Diastereomergemisches. Kondensation von **2** und **3** zum Triphosphan und anschließende  $\gamma$ -Eliminierung von Chlortrimethylsilan führt dann zum Cyclotriphosphan **4<sup>11</sup>**. Für

die Bildung des Cyclotetraphosphans **5** ist sowohl eine Kondensation von **3** zum Tetraphosphan mit anschließendem cyclisierendem Ringschluß als auch eine [2+2]-Cycloaddition des durch  $\beta$ -Eliminierung von Chlorsilan aus **3** hervorgehenden Diphosphens **6** in Betracht zu ziehen. Während der Nachweis einer Tri- bzw. Tetraphosphan-Zwischenstufe NMR-spektroskopisch nicht gelang, konnte im Falle von **2b** unter sehr schonenden Reaktionsbedingungen (Lagerung der reinen Substanz über mehrere Wochen bei –30°C) eine glatte Bildung des Disphosphens **6b<sup>12</sup>** erreicht werden.

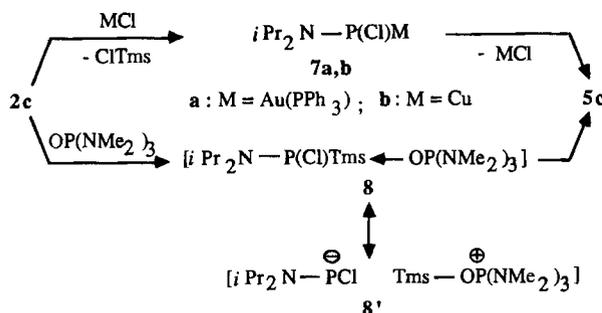
Schema 1



Lewis-Säuren wie auch Lewis-Basen bewirken eine drastische Herabsetzung der Zerfallstemperatur für die Halogen(silyl)phosphane **2**.

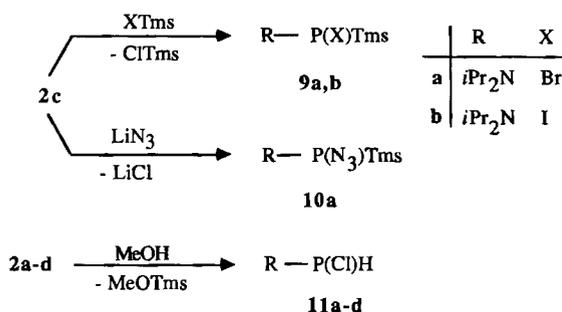
Wie am Beispiel der Reaktion von **2c** mit (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorid gezeigt werden konnte, verläuft die Reaktion über ein Metallphosphid **7a** als Zwischenstufe, die sich aufgrund ihres charakteristischen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums ( $T = -60^\circ\text{C}$ ;  $\delta = 136.2, -7.5$ ;  $J_{\text{PP}} = 166.1\text{ Hz}$ ) identifizieren ließ. Temperaturerhöhung auf  $0^\circ\text{C}$  führt zur Abspaltung von Metallchlorid und Bildung des Cyclotetraphosphans **5c**. Auf entsprechende Weise katalysiert Kupfer(I)-chlorid den Zerfall von **2c**, wobei jedoch im Unterschied zum Goldkomplex **7a** eine entsprechende Kupferphosphid-Zwischenstufe NMR-spektroskopisch nicht erfaßt werden konnte<sup>13</sup>. Neutral-Basen wie  $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  (HMPT) wirken ebenfalls katalytisch auf eine Halogensilan-Abspaltung aus den Phosphanen. Als Intermediat erscheint ein Donor-Akzeptor-Addukt **8** mit einer Koordination der Base HMPT am elektrophilen Silylliganden des Phosphans plausibel. Die damit einhergehende Schwächung der Phosphor-Silicium-Bindung kann im Sinne der Ausbildung einer phosphidischen Grenzstruktur **8'** interpretiert werden. Jedenfalls sprechen Untersuchungen an dem System Halogensilan/Base für eine derartige Deutung<sup>14</sup>.

Schema 2



Nucleophile Substitution des Chloratoms in **2c** mittels Brom- bzw. Iodtrimethylsilan führt zu den entsprechenden Silylphosphan-Derivaten **9a, b**, während das entsprechende Azido(silyl)phosphan **10a** durch Umsetzung von **2c** mit Lithiumazid erhalten werden konnte. Die Überführung der Phosphane **2a–d** in ihre Stammverbindungen **11a–c, d**<sup>15</sup> gelang schließlich unter den schonenden Bedingungen einer Methanolyse bei  $-60^\circ\text{C}$ <sup>16</sup>. Mit Ausnahme von **11d** sind die sekundären Phosphane sehr thermolabil, sodaß ihre Identifizierung nur in Lösung aufgrund ihrer charakteristischen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten erfolgen konnte<sup>17</sup>.

Schema 3

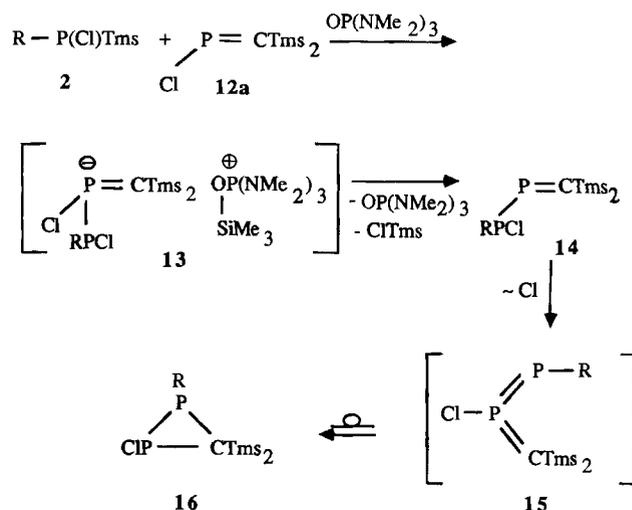


## Phosphandiyl-Transferreaktionen

Einen ersten eindrucksvollen Beleg für das Synthesepotential der 1,1-bifunktionellen Phosphane als Syntheseäquivalent für ein Phosphandiyl gibt die Reaktion von **2a–e** mit dem Chlormethylenphosphan **12a** zu den *P*-Chlor-substituierten Diphosphiranen<sup>18</sup> **16a**<sup>17a</sup>, **b–e**.

Ihre Bildung ist über den Ringschluß einer Methylendiphosphan-Zwischenstufe **15** erklärbar<sup>19</sup>, die durch Chlorid-Abspaltung aus dem im Primärschritt der Reaktion gebildeten Phosphoranid-Ion<sup>20</sup> in **13** mit anschließender Isomerisierung des dabei gebildeten 1,2-Diphospha-2-propens **14a, b** entstanden sein könnte<sup>21</sup>. Jedenfalls legt die Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle des Reaktionsverlaufs mit der Bildung der aufgrund ihres typischen Spektrenhabitus erkennbaren Zwischenprodukte **14a, b** eine derartige Interpretation nahe. Versuche zur Isolierung der 1,2-Diphospha-2-propene **14a, b** blieben jedoch ohne Erfolg.

Schema 4



2, 13 - 16	a	b	c	d	e
R	$\text{Tms}_2\text{CH}$	$\text{C}_5\text{Me}_5$	$\text{iPr}_2\text{N}$	$\text{Tms}_2\text{N}$	<i>t</i> Bu

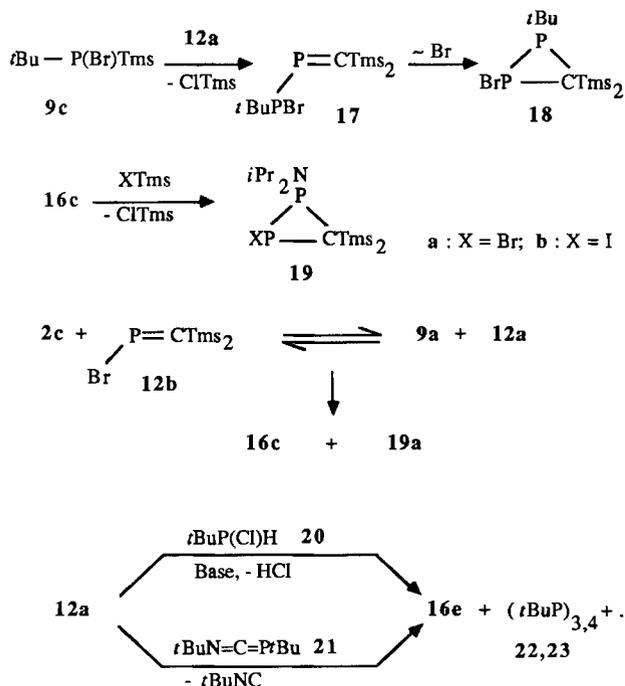
Unterstützt wird die Reaktionsabfolge durch die Bildung des entsprechenden Brom-Derivats **18** bei der Umsetzung von in situ erzeugtem Brom(silyl)phosphan **9c** und dem Phosphaalken **12a**, wobei auch hier die Bildung der 1,2-Diphospha-2-propen-Zwischenstufe **17** NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnte.

Ein einfacher Zugang zu **18** ist ebenfalls der Chlor/Brom-Austausch in **16e** mittels Bromtrimethylsilan. Dieser Weg eröffnet im Falle von **16c** neben der Bromverbindung **19a** auch die Synthese eines Iod-Derivats (**19b**). Wie die in diesem Zusammenhang durchgeführte Reaktion zwischen dem Chlor(silyl)phosphan **2c** und dem *P*-Bromphosphaalken **12b** zeigt, ist dieser Weg nicht zur gezielten Darstellung der höheren Halogendiphosphirane **19** geeignet. Verantwortlich dafür ist, wie NMR-spektroskopisch belegt werden konnte, das Scrambling zwischen den Edukten **2c** und **12b** zu **9a**

und **12a**, die dann in bekannter Weise zu **16c** und **19a** abreagieren.

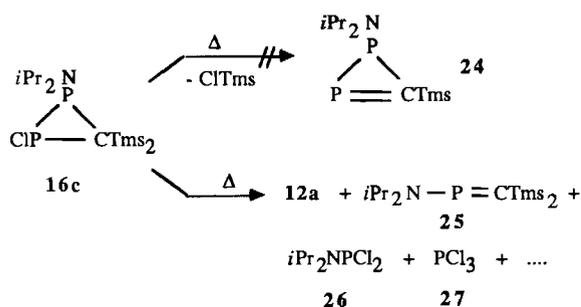
Ein Phosphandiyl-Transfer auf das PC-Doppelbindungssystem wird ebenfalls bei der Umsetzung von **12a** mit in situ erzeugtem *tert*-Butylchlorphosphan (**20**)<sup>22</sup> in Gegenwart einer Base bzw. in der Reaktion mit Monophosphacarbo-diimid **21**<sup>23</sup> beobachtet. Allerdings entstehen bei beiden Varianten neben **17e** die entsprechenden Cyclophosphane **22**<sup>24</sup>, **23**<sup>25</sup> neben einer Reihe weiterer bislang nicht identifizierter Nebenprodukte.

Schema 5



Versuche, durch thermische Chlortrimethylsilan-Eliminierung aus **16c** zu dem Diphosphiren **24** zu gelangen, blieben ohne Erfolg. Diese Reaktion führt unter [2 + 1]-Retroreaktion zu den Phosphaalkenen **12a**, **25**<sup>26</sup> und „chlorierten“ Phosphandiylfragmenten **26**<sup>27</sup>, **27** sowie weiteren bislang nicht identifizierten Produkten. Ein 1*H*-Diphosphiren konnte allerdings kürzlich durch Phosphandiyltransfer auf ein Phosphaalkin erhalten werden<sup>28</sup>.

Schema 6

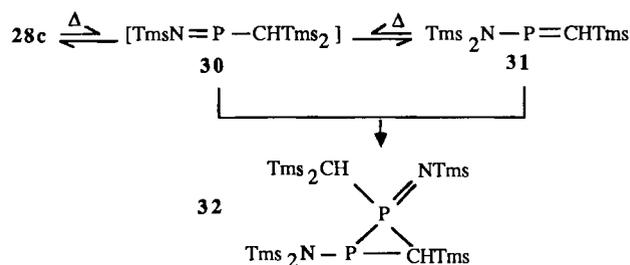
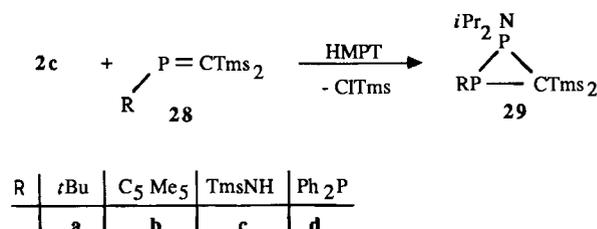


Ähnlich wie das elektrophile Chlormethylenphosphan **12a** erwiesen sich die Alkyl-, Cyclopentadienyl, Amino- und auch Phosphino-substituierten Methylene phosphane **28** unter dem katalytischen Einfluß von HMPT als geeignete Reaktionspartner für die Übertragung von Phosphandiyl aus **2c** und lieferten die erwarteten [2 + 1]-Cycloaddukte, die Diphosphirane **29a–d**, von denen sich allerdings nur **29a, b** isolieren ließen.

Die Umsetzung des Trimethylsilylamin-substituierten Phosphaalkens **28c** lieferte neben dem gewünschten Produkt **29c** Cyclo-tetraphosphan **5c** sowie das  $\lambda^3, \lambda^5$ -Diphosphiran **32**, das als [2 + 1]-Cycloaddukt von **31** und dem dazu isomeren Iminophosphan **30** angesehen werden kann<sup>29</sup>. Durch Erhitzen der reinen isomeren Aminomethylene phosphane **28c** und **31** konnte die Gleichgewichtsbeziehung zwischen den drei Isomeren unabhängig belegt und das  $\lambda^3, \lambda^5$ -Diphosphiran **32** als Diastereomergemisch 1:1 dargestellt werden.

Nebenprodukt der Reaktion von **2c** mit **28d** ist Tetraphenyldiphosphan<sup>30</sup>,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Ph})\text{P}(\text{Ph})_2$ , sowie 2,3,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,2-diphosphabicyclo[1.1.0]butan, dessen Bildung ebenfalls beim Zerfall des entsprechenden Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Phosphaalkens  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{P}=\text{CTms}_2$  beobachtet wird und hier wie dort über eine homolytische Spaltung des *P*-Substituenten verlaufen sollte<sup>31</sup>.

Schema 7



### NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die charakteristischen NMR-Daten der Diphosphirane sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die <sup>31</sup>P-Resonanzsignale zeigen die typische Hochfeldlage für dreibindigen Phosphor im Dreiringbereich<sup>32</sup>, wobei die Substituenten die  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte in ähnlicher Weise beeinflussen wie es für <sup>13</sup>C-Verschiebungen in Cyclopropanen beobachtet wird. Im Vergleich zu entsprechend substituierten  $\lambda^3$ -Phosphiranen<sup>33</sup> fällt sowohl der erhöhte Betrag der <sup>1</sup>J<sub>PC</sub>-Wechselwirkung als

Tab. 1. Charakteristische NMR-Daten der dargestellten Diphosphirane  $R\dot{P}-P(R')-\dot{C}Tms_2$  (**16a–e**, **18**, **19a, b**, **29a–d**)

	RP	$\delta^{31}P$ R'P	$^1J_{PP}$ [Hz]	$\delta^{13}C$ P <sub>2</sub> C	$^1J_{PC}$ [Hz] P <sub>2</sub> C
<b>16a</b>	–18.2	–125.5	238	22.7	73/80
<b>16b</b>	–16.5	–104.4	250.2	27.8	82.3/82.3
<b>16c</b>	–15.9	–58	251.9	32.3	78.4/87.2
<b>16d</b>	–11.3	–41.6	257.2	36.2	80.6/97.4
<b>16e</b>	–11.6	–88.5	248.2	29.8	78 /83.9
<b>18</b>	–17.8	–89.6	245.7	26.8	76 /88
<b>19a</b>	–19.5	–63.8	247.5	30.3	79.5/87.5
<b>19b</b>	–50.8	–60.1	236.9	24.9	75.8/83.9
<b>29a</b>	–85.5	–47.6	235.5	24.3	48.9/48.9
<b>29b</b>	–146.6	–51.4	208.7	21.8	63.4/89.2
<b>29c</b>	–76.1	–53.8	232	a)	a)
<b>29d</b>	–145	–49.2	195.3	a)	a)

a) Nicht vermessen.

auch der deutliche Tieffeldshift der  $\delta^{31}P$ -Werte auf. Beide Befunde deuten auf einen stärker ausgeprägten s-Charakter der endocyclischen Bindung und einer damit einhergehenden verminderten Abschirmung durch das „lone pair“ am Phosphoratom hin. Inwieweit eine mögliche Aufweitung der exocyclischen Bindungswinkel, die aus einer sterischen Wechselwirkung sperriger Substituenten am Phosphor und den Trimethylsilylgruppen am Ringkohlenstoff resultiert<sup>34</sup>, ebenfalls hierzu beiträgt, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die dem Betrag nach großen  $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstanten deuten auf eine *cis*-Beziehung zwischen den Substituenten an den Phosphoratomen hin<sup>35</sup>.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas (Argon) durchgeführt. Verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. – NMR:  $^{31}P$ : Varian FT 80 A (32.2 MHz), externer Standard 85proz.  $H_3PO_4$ ;  $^{13}C$ : Varian FT 80 A (20.0 MHz) bzw. Bruker WH 90 (22.6 MHz) bzw. Bruker AC 200 (50.3 MHz), externer Standard TMS. Lösungsmittel wenn nicht anders vermerkt,  $[D_6]Benzol$ .  $^{31}P$ -,  $^{13}C$ -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  $^{31}P$ -Kern. – MS: VG Instruments VG 12-250 bzw. Kratos MS 50, 70 eV Direkteinlaß. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop eines Elements. – Analysen der Elemente C, H wurden im Mikromaßstab an einem Gerät Heraeus CHN-O-Rapid sowie von der Firma Pascher, An der Pulvermühle 3, D-5480 Remagen-Bandorf, durchgeführt.

(*Pentamethylcyclopentadienyl*)bis(trimethylsilyl)phosphan (**1b**)<sup>5</sup>, [*Bis(trimethylsilyl)methyl*]dichlorphosphan<sup>36</sup>, [*Bis(trimethylsilyl)amino*]dichlorphosphan<sup>37</sup>, *Chloro(triphenylphosphan)gold*<sup>38</sup>, [*Bis(trimethylsilyl)methylen*]chlorphosphan (**12a**)<sup>39</sup>, *tert*-Butylchlorphosphan (**20**)<sup>16</sup>, *tert*-Butyl[(*tert*-butylimino)methylen]phosphan (**21**)<sup>23</sup>, [*Bis(trimethylsilyl)methylen*]bromphosphan (**12b**)<sup>40</sup>, [*Bis(trimethylsilyl)methylen*]-*tert*-butylphosphan (**28a**)<sup>41</sup>, [*Bis(trimethyl-*

*silyl)methylen*](*pentamethylcyclopentadienyl*)phosphan (**28b**)<sup>42</sup>, [*Bis(trimethylsilyl)methylen*][(trimethylsilyl)amino]phosphan (**28c**)<sup>26</sup>, [*Bis(trimethylsilyl)methylen*](diphenylphosphino)phosphan (**28d**)<sup>43</sup> und [*Bis(trimethylsilyl)amino*][(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**31**)<sup>44</sup> wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden erhalten.

Die Identität bekannter Verbindungen in Produktgemischen wurde durch Zugabe authentischer Proben  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch überprüft.

[*Bis(trimethylsilyl)methyl*]bis(trimethylsilyl)phosphan (**1a**): Zu einer auf  $-15^\circ C$  gekühlten Suspension von 3.0 g (436 mmol) Lithium in 100 ml Ether werden 23.6 g (217 mmol) Chlortrimethylsilan und 28.1 g (107.6 mmol) [*Bis(trimethylsilyl)methyl*]dichlorphosphan gegeben. Anschließend kühlt man auf  $-50^\circ C$  und gibt dann 20 ml THF hinzu. Man läßt unter ständigem Rühren die Mischung innerhalb von 15 h auf Raumtemp. kommen. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 26.5 g (78%) **1a**, Sdp.  $52^\circ C/10^{-4}$  Torr. –  $^{31}P$ -NMR:  $\delta = -167.3$  (s). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = -1.2$  (d,  $J = 46.5$  Hz) PC; 2.2 (d,  $J = 5.1$  Hz)  $CSiC_3$ ; 3.3 (d,  $J = 15.4$  Hz)  $PSiC_3$ . –  $^1H$ -NMR:  $\delta = -0.13$  (d,  $J = 7.5$  Hz, 1 H) PCH; 0.19 (s, 18 H)  $CSiCH_3$ ; 0.29 (d,  $J = 5.5$  Hz, 18 H)  $PSiCH_3$ . – MS:  $m/z$  (%) = 336 [ $M^+$ ] (29); 331 [ $M^+ - CH_3$ ] (15); 263 [ $M^+ - SiMe_3$ ] (37); 73 [ $SiMe_3^+$ ] (100) und weitere Fragmente.

$C_{13}H_{37}PSi_4$  (336.8) Ber. C 46.37 H 11.07  
Gef. C 47.81 H 11.66

[*Bis(trimethylsilyl)amino*]bis(trimethylsilyl)phosphan (**1d**): Zu einer auf  $-15^\circ C$  gekühlten Suspension von 2.4 g (350.4 mmol) Lithium in 120 ml Ether werden 19 g (175 mmol) Chlortrimethylsilan und 23 g (87.6 mmol) [*Bis(trimethylsilyl)amino*]dichlorphosphan gegeben. Anschließend kühlt man auf  $-60^\circ C$  und gibt dann 15 ml THF hinzu. Man läßt 4 h bei dieser Temp. und 0.5 h bei Raumtemp. rühren. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Man erhält 5.4 g (16%) **1d** als zweite Fraktion, Sdp.  $46-48^\circ C/10^{-4}$  Torr. –  $^{31}P$ -NMR:  $\delta = -46.9$  (s). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 1.8$  (d,  $J = 17.8$  Hz)  $PSiC_3$ ; 4.0 (d,  $J = 5.5$  Hz)  $NSiC_3$ . –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.25$  (d,  $J = 6$  Hz, 18 H)  $PSiCH_3$ ; 0.36 (d,  $J = 1.8$  Hz, 18 H)  $NSiCH_3$ . – MS:  $m/z$  (%) = 337 [ $M^+$ ] (41); 322 [ $M^+ - CH_3$ ] (22); 263 [ $M^+ - SiMe_3$ ] (17); 73 [ $SiMe_3^+$ ] (100) und weitere Fragmente.

$C_{12}C_{36}NPSi_4$  (337.7) Ber. C 42.68 H 10.74  
Gef. C 43.01 H 10.96

[*Bis(trimethylsilyl)methyl*]chlor(trimethylsilyl)phosphan (**2a**): Zu einer Lösung von 7.4 g (21.9 mmol) **1a** in 15 ml Toluol tropft man langsam bei  $0^\circ C$  eine Lösung von 5.2 g (21.9 mmol) Hexachlorethan in 21 ml Toluol. Man rührt 1 h bei  $0^\circ C$  und noch etwa 1 h bei Raumtemp. nach. Ein  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt eine vollständige Umsetzung. Man entfernt das Lösungsmittel und Chlortrimethylsilan i. Vak. und destilliert den blaßgelben Rückstand i. Vak. Man erhält 2.7 g (41%) **2a**, Sdp.  $89^\circ C/10^{-4}$  Torr. –  $^{31}P$ -NMR:  $\delta = 79.8$  (s). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = -2.2$  (d,  $J = 10.1$  Hz)  $PSiC_3$ ; 1.3 (d,  $J = 13.0$  Hz)  $CSiC_3$ ; 3.8 (d,  $J = 2$  Hz)  $CSiC_3$ ; 12.4 (d,  $J = 81.3$  Hz) PC. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.17$  (s, 9H)  $CSiCH_3$ ; 0.19 (d,  $J = 2$  Hz, 9H)  $PSiCH_3$ ; 0.26 (s, 9H)  $CSiCH_3$ ; 1.24 (d,  $J = 10.5$  Hz, 1H) PCH. – MS:  $m/z$  (%) = 298 [ $M^+$ ] (1); 263 [ $M^+ - Cl$ ] (2); 190 [ $M^+ - Cl - SiMe_3$ ] (13); 73 [ $SiMe_3^+$ ] (100) und weitere Fragmente.

$C_{10}H_{28}ClPSi_3$  (299.0) Ber. C 40.17 H 9.44  
Gef. C 40.31 H 9.56

Chlor(*pentamethylcyclopentadienyl*)(trimethylsilyl)phosphan (**2b**): Zu einer auf  $0^\circ C$  gekühlten Lösung von 4.6 g (14.0 mmol) **1b** in 10 ml Toluol tropft man langsam eine Lösung von 3.3 g (14

mmol) Hexachlorethan in 15 ml Toluol. Man rührt 0.5 h bei 0°C und noch etwa 0.5 h bei Raumtemp. nach. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak., destilliert den gelben, öligen Rückstand i. Vak. und erhält 3.1 g (75%) **2b**, Sdp. 76°C/10<sup>-4</sup> Torr. – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 125.4 (s). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = -1.7 (d, *J* = 11.7 Hz) SiC<sub>3</sub>; 11.4 (s) CCH<sub>3</sub>; 11.7 (s) CCH<sub>3</sub>; 19.2 (d, *J* = 12.3 Hz) PCCH<sub>3</sub>; 59.9 (d, *J* = 42.1 Hz) PC; 132.5 (s) PCC; 146.4 (s) PCCC. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.19 (d, *J* = 2.7 Hz, 9H) SiCH<sub>3</sub>; 1.28 (d, *J* = 24 Hz, 3H) PCCH<sub>3</sub>; 1.60 (s) CCH<sub>3</sub>; 1.74 (s) CCH<sub>3</sub>. – MS: *m/z* (%) = 274 [M<sup>+</sup>] (5); 259 [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>] (3); 239 [M<sup>+</sup> - Cl] (2); 201 [M<sup>+</sup> - SiMe<sub>3</sub>] (20); 166 [C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>P<sup>+</sup>] (100); 135 [C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub><sup>+</sup>] (56); 73 [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] (46) und weitere Fragmente.

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>ClPSi (274.8) Ber. C 56.81 H 8.80  
Gef. C 56.94 H 8.93

[*Bis(trimethylsilyl)amino*]chlor(trimethylsilyl)phosphan (**2d**): Zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 3.4 g (10.1 mmol) **1d** in 7 ml Toluol tropft man langsam eine Lösung von 2.4 g (10.1 mmol) Hexachlorethan in 11 ml Toluol. Man rührt 0.5 h bei gleicher Temp. nach und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak., wobei die Temp. 0°C nicht übersteigen darf. Eine Reinigung durch Destillation war in diesem Fall nicht möglich. – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 143 (s). – MS: *m/z* (%) = 300 [M<sup>+</sup> + H] (6); 264 [M<sup>+</sup> - Cl] (7); 226 [M<sup>+</sup> - SiMe<sub>3</sub>] (1); 191 [M<sup>+</sup> - Cl - SiMe<sub>3</sub>] (40); 73 [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] (100) und weitere Fragmente.

1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-1-chlor-2-(trimethylsilyl)-diphosphan (**3a**); 1-Chlor-1,2-bis(pentamethylcyclopentadienyl)-2-(trimethylsilyl)diphosphan (**3b**); 1-Chlor-1,2-bis(diisopropylamino)-2-(trimethylsilyl)diphosphan (**3c**): Die thermische Belastung der reinen Substanz **2** führt zu einem Diastereomerenmischung I, II. **3a** (1 h/80°C) I:II = 7:1. – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 132.3 (d, *J* = 250 Hz) PCl; -37.6 (d, *J* = 250 Hz) PTms; 150.7 (d, *J* = 205 Hz) PCl; -58.6 (d, *J* = 205 Hz) PTms. **3b** (10h/30°C) I:II = 4:1. – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 152.2 (d, *J* = 273 Hz) PCl; -29.4 (d, *J* = 273 Hz) PTms; 153.1 (d, *J* = 236 Hz) PCl; -53.6 (d, *J* = 236 Hz) PTms und bei **3c** (8 Wochen/-30°C) I:II ≈ 20:1. – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 153.3 (d, *J* = 267 Hz) PCl; 19.5 (d, *J* = 267 Hz) PTms; 136.7 (d, *J* = 170.5 Hz) PCl; -4.5 (d, *J* = 170.5 Hz) PTms.

(Triphenylphosphan)gold-chlor(diisopropylamino)phosphid (**7a**): Zu einer auf -60°C gekühlten Suspension von 0.20 g (0.41 mmol) Chlor(triphenylphosphan)gold in 1.5 ml Toluol tropft man zügig die Lösung von 0.50 g (2.1 mmol) **2c** in 0.5 ml Toluol. Die analoge Umsetzung von **2c** mit CuCl bzw. HMPT führt direkt zum Cyclotetraphosphan **5c**. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (-60°C) der Reaktionslösung zeigt für **7a** ein Spektrum vom AB-Typ: δ = 136.2 (d, *J* = 166.1 Hz) PR<sub>2</sub>; -7.5 (d, *J* = 166.1 Hz) PPh<sub>3</sub>.

Brom(diisopropylamino)(trimethylsilyl)phosphan (**9a**): Zu 2.07 g (13.5 mmol) Bromtrimethylsilan tropft man bei 0°C 3.21 g (13.4 mmol) **2c**. Nach 1stdg. Rühren entfernt man alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert, man erhält so 2.8 g (74%) **9a**, Sdp. 68°C/10<sup>-4</sup> Torr. – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 138.7 (s). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = -1.3 (d, *J* = 16.1 Hz) PSiC<sub>3</sub>; 20.1 (d, *J* = 16.1 Hz) PNCC<sub>2</sub>; 22.4 (s) PNCC<sub>2</sub>; 23.6 (d, *J* = 22.7 Hz) PNCC<sub>2</sub>; 26.6 (d, *J* = 5.1 Hz) PNCC<sub>2</sub>; 47.4 (d, *J* = 16.9 Hz) PNC; 61.7 (d, *J* = 16.9 Hz) PNC. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.26 (d, *J* = 6 Hz, 9H) PSiCH<sub>3</sub>; 0.99 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H) PNCC<sub>3</sub>; 1.23 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H) PNCC<sub>3</sub>; 3.92 (sept, *J* = 6.5 Hz, 1H) PNCH; 3.96 (sept, *J* = 6.5 Hz, 1H) PNCH. – MS: *m/z* (%) = 284 [M<sup>+</sup>] (1); 204 [M<sup>+</sup> - Br] (100); 131 [M<sup>+</sup> - Br - SiMe<sub>3</sub>] (25); 73 [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] (16); 43 [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>] (13) und weitere Fragmente.

C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>BrNPSi (289.3) Ber. C 37.37 H 9.74  
Gef. C 37.28 H 9.61

(Diisopropylamino)iod(trimethylsilyl)phosphan (**9b**): Zu 2.6 g (13 mmol) Iod(trimethylsilyl)phosphan tropft man bei -10°C 3.0 g (12.5 mmol) **2c** und rührt noch 2 h. Dann entfernt man alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert, man erhält so 2.0 g (49%) **9b**, Sdp. 72°C/10<sup>-4</sup> Torr. – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 119.4 (s). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = -0.7 (d, *J* = 15.4 Hz) PSiC<sub>3</sub>; 19.6 (d, *J* = 5.1 Hz) PNCC<sub>2</sub>; 24 (d, *J* = 13.9 Hz) PNCC<sub>2</sub>; 24.4 (d, *J* = 7.3 Hz) PNCC<sub>2</sub>; 25.4 (d, *J* = 6.6 Hz) PNCC<sub>2</sub>; 47.5 (d, *J* = 16.1 Hz) PNC; 62.5 (d, *J* = 16.9 Hz) PNC. – MS: *m/z* (%) = 331 [M<sup>+</sup>] (2); 231 [M<sup>+</sup> - NC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>] (32); 204 [M<sup>+</sup> - I] (77); 73 [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] (55) und weitere Fragmente.

Azido(diisopropylamino)(trimethylsilyl)phosphan (**10a**): Eine Suspension von 0.21 g (4.3 mmol) Lithiumazid in 5 ml THF wird unter Rühren bei -60°C mit 1.0 g (4.2 mmol) **2c** versetzt. Nach 2 h bei -60°C wird die Kühlung entfernt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit wenig Pentan aufgenommen und noch einmal abfiltriert. Der Rückstand wird ca. 12 h bei -80°C stehengelassen. Man entfernt in der Kälte das Pentan vom entstandenen Feststoff und erhält so 0.39 g (38%) **10a**, Schmp. ca. -20°C. – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 113.9 (s). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 1.3 (d, *J* = 15.4 Hz) PSiC<sub>3</sub>; 23.8 (br) PNCC<sub>2</sub>; 24.5 (br) PNCC<sub>2</sub>; 44.9 (br) PNC; 51.9 (br) PNC. – MS: *m/z* (%) = 346 [M<sup>+</sup>] (3); 318 [M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>] (33); 173 [M<sup>+</sup> - SiMe<sub>3</sub>] (3); 131 [iPr<sub>2</sub>NP<sup>+</sup>] (40); 100 [iPr<sub>2</sub>N<sup>+</sup>] (100); 73 [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] (98) und weitere Fragmente.

[*Bis(trimethylsilyl)methyl*]chlorphosphan (**11a**), Chlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphan (**11b**), Chlor(diisopropylamino)phosphan (**11c**), und [*Bis(trimethylsilyl)amino*]chlorphosphan (**11d**): Zu einer Lösung von **2a**–**d** in Toluol/Pentan (1:1) [0.43 g (1.44 mmol) **2a** in 1.5 ml, 0.72 g (2.63 mmol) **2b** in 1.5 ml, 0.75 g (3.13 mmol) **2c** in 2 ml, 0.50 g (1.67 mmol) **2d** in 1.5 ml] gibt man bei -60°C stöchiometrische Mengen Methanol als 10proz. Toluol-Lösung. Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen bei -60°C die Stammverbindungen **12a**–**d**, und zwar **12a**: δ = 38.8 (<sup>1</sup>*J*<sub>PH</sub> = 188.4 Hz), **12b**: δ = 60.7 (<sup>1</sup>*J*<sub>PH</sub> = 191.7 Hz), **12c**: δ = 168.2 (<sup>1</sup>*J*<sub>PH</sub> = 201.1 Hz). Die <sup>31</sup>P-Daten von **12d** stimmen mit den in der Literatur<sup>15)</sup> angegebenen überein.

1-Chlor-1-(pentamethylcyclopentadienyl)-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-diphospha-2-propen (**14b**), 1-tert-Butyl-1-chlor-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-diphospha-2-propen (**14e**), 1-tert-Butyl-1-brom-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-diphospha-2-propen (**17**): Gibt man zu einer Lösung von 0.27 g (1.0 mmol) **2b** und 0.24 g (1.0 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan (**12a**) in 0.5 ml Toluol bzw. 0.87 g (4.46 mmol) tert-Butylchlor(trimethylsilyl)phosphan (**2e**) und 1.0 g (4.46 mmol) **12a** in 1.5 ml Toluol oder 1.0 g (4.13 mmol) Brom-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphan (**9c**) und 0.93 g (4.13 mmol) **12a** in 1.5 ml Toluol bei -50°C je 3 Tropfen HMPT, so kann man die Bildung von **14b**, **e**, **17** nach wenigen Minuten spektroskopisch beobachten. **14b**: <sup>31</sup>P-NMR: δ = 401 (d, *J* = 247.7 Hz) PC; 116.4 (d, *J* = 247.7 Hz) PCl. **14e**: <sup>31</sup>P-NMR: δ = 403.4 (d, *J* = 230.5 Hz) PC; 96.4 (d, *J* = 230.5 Hz) PCl. **17**: <sup>31</sup>P-NMR: δ = 395.1 (d, *J* = 227.3 Hz) PC; 91.3 (d, *J* = 227.3 Hz) PBr.

1-[*Bis(trimethylsilyl)methyl*]-2-chlor-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (**16a**), 1-Chlor-2-(pentamethylcyclopentadienyl)-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (**16b**), 1-Chlor-2-(diisopropylamino)-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (**16c**), 1-[*Bis(trimethylsilyl)amino*]-2-chlor-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (**16d**) und 1-tert-Butyl-2-chlor-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (**16e**): Versetzt man eine stöchiometrische Mischung der beiden reinen Komponenten **12a** und **2a**–**e** mit 3 Tropfen HMPT unter Eiskühlung und läßt langsam auf Raumtemp. kommen (ca. 18 h), so erhält man die Diphosphirane **16a**–**e** als rote, viskose Flüssigkeiten in nahezu

quantitativer Ausbeute. Die Destillation ist nur unter Ausbeuteverlusten und teilweiser Zersetzung möglich. Man erhält so aus 1.54 g (6.86 mmol) **12a** und 2.06 g (6.86 mmol) **2a** 2.7 g (95%) **16a**, dessen spektroskopische Daten<sup>17a)</sup> mit den Literaturangaben übereinstimmen. Aus 1.0 g (4.0 mmol) **12a** und 1.1 g (4.0 mmol) **2b** gewinnt man 1.43 g (92%) **16b**. — <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -16.5$  (d,  $^1J_{PP} = 250.2$  Hz) PCl;  $-104.4$  (d,  $^1J_{PP} = 250.2$  Hz) PC<sub>3</sub>Me<sub>5</sub>. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 4.0$  (d,  $J = 11.2$  Hz) SiC<sub>3</sub>; 4.7 (d,  $J = 11.7$  Hz) SiC<sub>3</sub>; 11.2–11.4 (br) PCCCH<sub>3</sub> (PCCCCCH<sub>3</sub>), 22.8 (d,  $J = 33.3$  Hz) PCCH<sub>3</sub>; 27.8 (m<sub>c</sub>,  $J = 82.3$  Hz) P<sub>2</sub>C; 58.5 (d,  $J = 63.4$  Hz) PC; 136.4 (s) C-Ring; 139.1 (d,  $J = 19.7$  Hz) C-Ring. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.09$  (d,  $J = 2.25$  Hz, 9H) SiCH<sub>3</sub>; 0.33 (d,  $J = 2.75$  Hz, 9H) SiCH<sub>3</sub>; 1.12 (d,  $J = 17.6$  Hz, 3H) PCCH<sub>3</sub>; 1.59 (s, 6H) CCH<sub>3</sub>; 1.63 (s, 6H) CCH<sub>3</sub>. — MS:  $m/z$  (%) = 390 [M<sup>+</sup>] (1); 355 [M<sup>+</sup> – Cl] (1); 220 [M<sup>+</sup> – Cl – C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>] (3); 166 [C<sub>3</sub>Me<sub>5</sub>P<sup>+</sup>] (69); 147 [Me<sub>3</sub>SiCP<sub>2</sub><sup>+</sup>] (28); 135 [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>+</sup>] (84); 73 [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] (100) und weitere Fragmente.

Man erhält weiter aus 0.60 g (2.67 mmol) **12a** und 0.64 g (2.67 mmol) **2c** 0.85 g (89%) **16c**, Sdp. 85–87°C/10<sup>-4</sup> Torr. — <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -15.9$  (d,  $^1J_{PP} = 251.9$  Hz) PCl;  $-58$  (d,  $^1J_{PP} = 251.9$  Hz) PN. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 3.2$  (d,  $J = 9.5$  Hz) SiC<sub>3</sub>; 4.1 (d,  $J = 13.2$  Hz) SiC<sub>3</sub>; 23.3 (d,  $J = 11.7$  Hz) CCH<sub>3</sub>; 23.6 (dd,  $J = 13.2$  und 2.9 Hz) CCH<sub>3</sub>; 50.4 (d,  $J = 8.8$  Hz) NC; 50.8 (d,  $J = 8.8$  Hz) NC. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.2$  (d,  $J = 2$  Hz, 9H) SiCH<sub>3</sub>; 0.35 (d,  $J = 2.5$  Hz, 9H) SiCH<sub>3</sub>; 0.97 (d,  $J = 7$  Hz, 6H) CCH<sub>3</sub>; 1.07 (d,  $J = 7$  Hz, 6H) CCH<sub>3</sub>; 2.82 (sept,  $J = 7$  Hz, 1H) CH; 2.93 (sept,  $J = 7$  Hz, 1H) CH. — MS:  $m/z$  (%) = 355 [M<sup>+</sup>] (1); 320 [M<sup>+</sup> – Cl] (1); 220 [M<sup>+</sup> – Cl – NC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>] (5); 147 [Me<sub>3</sub>SiCP<sub>2</sub><sup>+</sup>] (7); 100 [NC<sub>6</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup>] (31); 73 [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] (100) und weitere Fragmente.

C<sub>13</sub>H<sub>32</sub>ClNP<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (355.1) Ber. 355.1249 Gef. 355.1261 (MS)

Man erhält analog aus 2.3 g (10.3 mmol) **12a** und 3.0 g (10.0 mmol) **2d** nach Ausfrieren von **5d** aus Pentan bei –30°C und Entfernen von überschüssigem **12a** i. Vak. 3.3 g (79%) **16d**. — <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -11.3$  (d,  $^1J_{PP} = 257.2$  Hz) PCl;  $-41.6$  (d,  $^1J_{PP} = 257.2$  Hz) PN. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 3.9$  (s) SiC<sub>3</sub>; 4.0 (s) NSiC<sub>3</sub>; 4.3 (s) SiC<sub>3</sub>; 36.2 (dd,  $J = 97.4$  und 80.6 Hz) P<sub>2</sub>C. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.22$  (d,  $J = 2.25$  Hz, 9H) SiCH<sub>3</sub>; 0.28 (dd,  $J = 1.5$  und 1 Hz, 18H) NSiCH<sub>3</sub>; 0.33 (d,  $J = 2.5$  Hz, 9H) SiCH<sub>3</sub>. — MS:  $m/z$  (%) = 415 [M<sup>+</sup>] (1); 380 [M<sup>+</sup> – Cl] (2); 220 [M<sup>+</sup> – Cl – N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1); 191 [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NP<sup>+</sup>] (58); 147 [Me<sub>3</sub>SiCP<sub>2</sub><sup>+</sup>] (5); 73 [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] (100) und weitere Fragmente.

Man erhält so aus 0.91 g (4.1 mmol) **12a** und 0.80 g (4.1 mmol) **2e** 1.19 g (93%) **16e**, Sdp. 78°C/10<sup>-4</sup> Torr. — <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -11.6$  (d,  $^1J_{PP} = 248.2$  Hz) PCl;  $-88.5$  (d,  $^1J_{PP} = 248.2$  Hz) *t*Bu. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 4.2$  (s), SiC<sub>3</sub>; 4.7 (s) SiC<sub>3</sub>; 29.8 (dd,  $J = 83.9$  und 78 Hz) P<sub>2</sub>C; 31.3 (dd,  $J = 18.3$  und 4.4 Hz) CCH<sub>3</sub>; 31.8 (dd,  $J = 56.4$  und 5.6 Hz) PCCH<sub>3</sub>. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.21$  (d,  $J = 2$  Hz, 9H) SiCH<sub>3</sub>; 0.36 (d,  $J = 2.5$  Hz, 9H) SiCH<sub>3</sub>; 0.98 (dd,  $J = 13.5$  und 1.5 Hz, 9H) CCH<sub>3</sub>. — MS:  $m/z$  (%) = 312 [M<sup>+</sup>] (1); 277 [M<sup>+</sup> – Cl] (10); 255 [M<sup>+</sup> – *t*Bu (12)]; 220 [M<sup>+</sup> – Cl – *t*Bu] (15); 147 [Me<sub>3</sub>SiCP<sub>2</sub><sup>+</sup>] (56); 73 [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] (100); 57 [*t*Bu<sup>+</sup>] (85) und weitere Fragmente.

Die Darstellung von **16e** gelingt ebenfalls durch Reaktion von: (a) 0.50 g (4.02 mmol) *tert*-Butylchlorphosphan (**20**) mit 1.8 g (8.04 mmol) **12a** in 1 ml Pentan bei –50°C in Gegenwart katalytischer Menge Base und (b) 0.51 g (2.27 mmol) **12a** mit 0.39 g (2.27 mmol) **21** bei 0°C. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte **16e** allerdings nicht isoliert werden.

*1-Brom-2-tert-butyl-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (18)*, *1-Brom-2-(diisopropylamino)-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (19a)*, *1-(Diisopropylamino)-2-iod-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (19b)*: Zu einer Lösung von (a) 0.75 g (2.4 mmol) **16e** in 2 ml Pentan/THF (1:1), (b) 2.54 g (7.13 mmol) **16c** bzw. (c) 2.31 g (6.49 mmol) **16c** in

je 4 ml Pentan/THF (1:1) gibt man bei 0°C einen 10%-Überschuß an Brom- bzw. Iodtrimethylsilan und läßt ca. 5 h bei Raumtemp. nachrühren. Die Lösungsmittel sowie das entstandene Chlorsilan werden i. Vak. entfernt.

Man erhält so 0.80 g (93%) **18**. — <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -17.8$  (d,  $^1J_{PP} = 245.7$  Hz) PBr;  $-89.6$  (d,  $^1J_{PP} = 245.7$  Hz) PCC<sub>3</sub>. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 4.2$  (d,  $J = 13.2$  Hz) SiC<sub>3</sub>; 4.6 (d,  $J = 10.3$  Hz) SiC<sub>3</sub>; 26.8 (dd,  $J = 88$  und 76.1 Hz) P<sub>2</sub>C; 31.2 (dd,  $J = 18.8$  und 4.4 Hz) PCCH<sub>3</sub>; 32.3 (dd,  $J = 48.1$  und 5.1 Hz) PCC. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.13$  (d,  $J = 2$  Hz, 9H) SiCH<sub>3</sub>; 0.31 (d,  $J = 2.5$  Hz, 9H) SiCH<sub>3</sub>; 0.9 (dd,  $J = 13.5$  und 1.5 Hz, 9H) CCH<sub>3</sub>.

Ausb. 2.47 g (95%) **19a**. — <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -19.5$  (d,  $^1J_{PP} = 247.5$  Hz) PBr;  $-63.8$  (d,  $^1J_{PP} = 247.5$  Hz) PN. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 3.8$  (m<sub>c</sub>,  $J = 11.4$  Hz) SiC<sub>3</sub>; 23.7 (m<sub>c</sub>,  $J = 7$  Hz) PNCCCH<sub>3</sub>; 30.3 (dd,  $J = 87.5$  und 79.5 Hz) P<sub>2</sub>C; 50.5 (m<sub>c</sub>,  $J = 9.2$  Hz) PNCH. — MS:  $m/z$  (%) = 320 [M<sup>+</sup> – Br] (2); 300 [M<sup>+</sup> – NC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>] (1); 147 [Me<sub>3</sub>SiCP<sub>2</sub><sup>+</sup>] (7); 100 [NC<sub>6</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup>] (23); 73 [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] (100) und weitere Fragmente.

Ausb. 2.8 g (88%) **19b**. — <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -50.8$  (d,  $^1J_{PP} = 236.9$  Hz) PI;  $-60.1$  (d,  $^1J_{PP} = 236.9$  Hz) PN. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 3.7$  (d,  $J = 5.9$  Hz) SiC<sub>3</sub>; 3.8 (d,  $J = 1.5$  Hz) SiC<sub>3</sub>; 23.6 (d,  $J = 5.9$  Hz) PNCCCH<sub>3</sub>; 24.1 (dd,  $J = 7$  und 2.5 Hz) PNCCCH<sub>3</sub>; 24.9 (dd,  $J = 83.9$  und 75.8 Hz) P<sub>2</sub>C; 50.4 (m<sub>c</sub>,  $J = 9.5$  Hz) PNCH. — MS:  $m/z$  (%) = 337 [M<sup>+</sup> – NC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>] (1); 320 [M<sup>+</sup> – I] (2); 220 [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CP<sub>2</sub><sup>+</sup>] (4); 147 [Me<sub>3</sub>SiCP<sub>2</sub><sup>+</sup>] (7); 100 [NC<sub>6</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup>] (27); 73 [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] (100) und weitere Fragmente.

*Thermische Belastung von 16c*: Erwärmt man **16c** in Substanz 1 h auf 120°C und untersucht dann die Reaktionsmischung, so findet man im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum neben **16c** dessen „Zerfallsprodukte“, und zwar **12a**, [Bis(trimethylsilyl)methylen]bis(diisopropylamino)phosphan (**25**)<sup>26)</sup>, Dichlor(diisopropylamino)phosphan (**26**)<sup>27)</sup> und Phosphortrichlorid (**27**).

*1-tert-Butyl-2-(diisopropylamino)-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (29a)*, *1-(Diisopropylamino)-2-(pentamethylcyclopentadienyl)-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (29b)*, *1-(Diisopropylamino)-3,3-bis(trimethylsilyl)-2-[(trimethylsilyl)amino]diphosphiran (29c)*, und *1-(Diisopropylamino)-2-(diphenylphosphino)-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (29d)*: Zu einer gerührten Lösung von 0.36 g (1.5 mmol) **2c** in 0.5 ml Toluol gibt man bei Raumtemp. 0.44 g (1.5 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methylen]*tert*-butylphosphan (**28a**), 0.40 g (1.5 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methylen]pentamethylcyclopentadienylphosphan (**28b**), 0.40 g (1.5 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methylen]-(trimethylsilyl)amino]phosphan (**28c**), 0.56 g (1.5 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methylen]-(diphenylphosphino)phosphan (**28d**) und zusätzlich jeweils 3 Tropfen HMPT. Man läßt 5 h bei dieser Temp. nachrühren und entfernt dann das Lösungsmittel, Chlorsilan und HMPT i. Vak.

Ausb. 0.43 g (76%) **29a**, Sdp. 81°C/10<sup>-4</sup> Torr. — <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -47.6$  (d,  $^1J_{PP} = 235.5$  Hz) PN;  $-85.5$  ( $J_{PP} = 235.5$  Hz) PCCH<sub>3</sub>. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 4.5$  (d,  $J = 11.7$  Hz) SiC<sub>3</sub>; 5.4 (d,  $J = 11.1$  Hz) SiC<sub>3</sub>; 23.4 (d,  $J = 3.1$  Hz) PNCCCH<sub>3</sub>; 24 (s) PNCCCH<sub>3</sub>; 24.3 (m<sub>c</sub>,  $J = 48.9$  Hz) P<sub>2</sub>C; 30.3 (dd,  $J = 47.9$  und 7.4 Hz) PCCH<sub>3</sub>; 31.7 (dd,  $J = 18.6$  und 5.9 Hz) PCCH<sub>3</sub>; 50 (d,  $J = 9.1$  Hz) PNC; 50.5 (d,  $J = 9.1$  Hz) PNC. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.24$  (d,  $J = 1.7$  Hz, 9H) SiCH<sub>3</sub>; 0.27 (d,  $J = 1.7$  Hz, 9H) SiCH<sub>3</sub>; 1.04 (d,  $J = 7$  Hz, 6H) CHCH<sub>3</sub>; 1.08 (dd,  $J = 13$  und 1.5 Hz, 9H) CCH<sub>3</sub>; 1.12 (d,  $J = 7$  Hz, 6H) CHCH<sub>3</sub>; 3.27 (sept,  $J = 7$  Hz, 1H) NCH; 3.29 (sept,  $J = 7$  Hz, 1H) NCH. — MS:  $m/z$  (%) = 377 [M<sup>+</sup>] (2); 320 [M<sup>+</sup> – *t*Bu] (19); 278 [M<sup>+</sup> – NC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>] (29); 147 [Me<sub>3</sub>SiCP<sub>2</sub><sup>+</sup>] (23); 100 [NC<sub>6</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup>] (28); 73 [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] (100) und weitere Fragmente.

Ausb. 0.54 g (79%) **29b**. –  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -51.4$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 208.7$  Hz) PN;  $-146.6$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 208.7$  Hz)  $\text{PC}_5\text{Me}_5$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 4.8$  (d,  $J = 9$  Hz)  $\text{SiC}_3$ ;  $5.6$  (d,  $J = 12.2$  Hz)  $\text{SiC}_3$ ;  $14.8$  (br)  $\text{PCCCH}_3$  bzw.  $\text{PCCCCH}_3$ ;  $21.8$  (dd,  $J = 89.2$  und  $63.4$  Hz)  $\text{P}_2\text{C}$ ;  $23$  (d,  $J = 6.1$  Hz)  $\text{CHCH}_3$ ;  $24.5$  (d,  $J = 7.3$  Hz)  $\text{CHCH}_3$ ;  $24.6$  (d,  $J = 29.5$  Hz)  $\text{PCCH}_3$ ;  $52.3$  (d,  $J = 7.8$  Hz)  $\text{PNCH}$ ;  $52.9$  (d,  $J = 7.9$  Hz)  $\text{PNCH}$ ;  $64.2$  (d,  $J = 28.1$  Hz)  $\text{PC}$ ;  $134.7$  (s) C-Ring,  $140$  (s) C-Ring. – MS:  $m/z$  (%) =  $456$  [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] (1);  $320$  [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Me}_5$ ] (1);  $220$  [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Me}_5 - \text{NC}_6\text{H}_{14}$ ] (18);  $166$  [ $\text{C}_5\text{Me}_5\text{P}^+$ ] (7);  $147$  [ $\text{Me}_3\text{SiCP}_2^+$ ] (21);  $135$  [ $\text{C}_5\text{Me}_5^+$ ] (10);  $100$  [ $\text{NC}_6\text{H}_{14}^+$ ] (31);  $73$  [ $\text{SiMe}_3^+$ ] (100) und weitere Fragmente.

**29c** konnte nicht isoliert werden. –  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -53.8$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 232$  Hz)  $\text{PNC}_2$ ;  $-76.1$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 232$  Hz)  $\text{PNH}$ .

**29d** konnte ebenfalls nicht isoliert werden. –  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -21.2$  (dd,  $^1J_{\text{PP}} = 218$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 92.2$  Hz)  $\text{PPH}_2$ ;  $-49.2$  (dd,  $^1J_{\text{PP}} = 195.3$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 92.2$  Hz)  $\text{PN}$ ;  $-145$  (dd,  $^1J_{\text{PP}} = 218$ ,  $^1J_{\text{PP}} = 195.3$  Hz)  $\text{PP}_2$ .

1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-[bis(trimethylsilyl)methyl]-3-(trimethylsilyl)-2-[(trimethylsilyl)imino]-1 $\lambda^2$ ,2 $\lambda^5$ -diphosphiran (**32**): Man erwärmt 1.33 g (4.8 mmol) **28c** 24 h auf 60°C. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Man erhält 1.73 (65%) **32** als Isomerengemisch im Verhältnis 1:1, Sdp. 60°C/10 $^{-4}$  Torr. Eine Zuordnung des kompletten Datensatzes war nicht möglich. –  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -5.9$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 140$  Hz)  $\text{PNSi}_2$ ;  $-46.9$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 140$  Hz)  $\text{PNCHSi}_2$ ;  $-23.9$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 200$  Hz)  $\text{PNSi}_2$ ;  $-44.8$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 200$  Hz)  $\text{PNCHSi}_2$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 1.5$  (s);  $\text{SiC}_3$ ;  $1.7$  (s)  $\text{SiC}_3$ ;  $2.1$  (d,  $J = 5.1$  Hz)  $\text{SiC}_3$ ;  $2.3$  (d,  $J = 2.6$  Hz)  $\text{SiC}_3$ ;  $2.4$  (s)  $\text{SiC}_3$ ;  $2.5$  (d,  $J = 2.8$  Hz)  $\text{SiC}_3$ ;  $2.7$  (d,  $J = 2.4$  Hz)  $\text{SiC}_3$ ;  $2.8$  (d,  $J = 2.6$  Hz)  $\text{SiC}_3$ ;  $2.9$  (s)  $\text{SiC}_3$ ;  $3.0$  (s)  $\text{SiC}_3$ ;  $4.0$  (dd,  $J = 4.8$  und  $1.3$  Hz)  $\text{SiC}_3$ ;  $5.3$  (d,  $J = 3.7$  Hz)  $\text{SiC}_3$ ;  $16.7$  (dd,  $J = 98.5$  und  $4.9$  Hz)  $\text{PCH}$ ;  $17.9$  (dd,  $J = 69.6$  und  $7.9$  Hz)  $\text{P}_2\text{C}$ ;  $19.7$  (dd,  $J = 93.3$  und  $2.4$  Hz)  $\text{PCH}$ ;  $23.1$  (dd,  $J = 60.8$  und  $11.4$  Hz)  $\text{P}_2\text{C}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.09$  (s, 9H)  $\text{SiCH}_3$ ;  $0.13$  (s, 9H)  $\text{SiCH}_3$ ;  $0.21$  (d,  $J = 1.8$  Hz, 9H)  $\text{SiCH}_3$ ;  $0.23$  (s, 9H)  $\text{SiCH}_3$ ;  $0.24$  (d,  $J = 0.6$  Hz, 9H)  $\text{SiCH}_3$ ;  $0.26$  (d,  $J = 1.2$  Hz, 9H)  $\text{SiCH}_3$ ;  $0.28$  (d,  $J = 0.6$  Hz, 9H)  $\text{SiCH}_3$ ;  $0.29$  (s, 9H)  $\text{SiCH}_3$ ;  $0.34$  (s, 9H)  $\text{SiCH}_3$ ;  $0.37$  (s, 9H)  $\text{SiCH}_3$ ;  $0.39$  (s, 9H)  $\text{SiCH}_3$ ;  $0.42$  (d,  $J = 0.6$  Hz, 9H)  $\text{SiCH}_3$ ;  $0.45$  (d,  $J = 0.9$  Hz, 1H)  $\text{CHSi}_2$ ;  $0.54$  (d,  $J = 0.9$  Hz, 1H)  $\text{CHSi}_2$ ;  $0.81$  (dd,  $J = 26.4$  und  $1.2$  Hz, 1H)  $\text{P}_2\text{CH}$ ;  $1.43$  (dd,  $J = 19.2$  und  $3.9$  Hz, 1H)  $\text{P}_2\text{CH}$ . – MS:  $m/z$  (%) =  $556$  [ $\text{M}^+$ ] (1);  $395$  [ $\text{M}^+ - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ] (27);  $277$  [ $1/2 \text{M}^+ - \text{H}$ ] (40);  $262$  [ $1/2 \text{M}^+ - \text{Me}$ ] (59);  $146$  [ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}^+ - \text{Me}$ ] (100);  $73$  [ $\text{SiMe}_3^+$ ] (75) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{20}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_6$  (555.1) Ber. C 43.27 H 10.17  
Gef. C 43.21 H 10.18

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 125455-12-1 / **1b**: 125455-13-2 / **1d**: 125455-14-3 / **2a**: 125455-15-4 / **2b**: 125455-16-5 / **2c**: 123542-38-1 / **2d**: 125455-17-6 / **2e**: 79044-45-4 / **3a** (Isomer 1): 125455-18-7 / **3a** (Isomer 2): 125455-42-7 / **3b** (Isomer 1): 125455-19-8 / **3b** (Isomer 2): 125455-43-8 / **3c** (Isomer 1): 125455-20-1 / **3c** (Isomer 2): 125455-44-9 / **5c**: 86660-78-8 / **5d**: 82247-44-7 / **7a**: 125475-00-5 / **9a**: 125455-21-2 / **9b**: 125455-22-3 / **9c**: 125455-23-4 / **10a**: 125455-24-5 / **11a**: 125455-25-6 / **11b**: 125455-26-7 / **11c**: 93696-28-7 / **11d**: 98732-61-7 / **12a**: 79454-85-6 / **12b**: 82101-82-4 / **14b**: 125455-27-8 / **14c**: 123858-39-9 / **16a**: 113389-13-2 / **16b**: 125455-28-9 / **16c**: 125455-29-0 / **16d**: 125455-30-3 / **16e**: 125455-31-4 / **17**: 125455-32-5 / **18**: 125455-33-6 / **19a**: 125455-34-7 / **19b**: 125455-35-8 / **20**: 87274-67-7 / **21**: 84678-38-6 / **25**: 112474-52-9 / **26**: 921-26-6 / **27**: 7719-12-2 / **28a**: 78928-40-2 / **28b**: 100082-32-4 / **28c**: 112474-50-7 / **28d**: 104106-51-6 / **29a**: 125455-36-9 / **29b**: 125455-37-0 / **29c**: 125455-38-1 / **29d**: 125455-39-2 / **30**: 125455-40-5 / **31**: 76173-65-4 / **32**: 125455-41-6 /  $\text{Tms}_2\text{CHPCl}_2$ : 76505-20-9 /  $\text{Tms}_2\text{NPCL}_2$ : 54036-90-7 /  $\text{ClAuPPH}_3$ : 14243-64-2 /  $\text{BrTms}$ : 2857-97-8 /  $\text{ITms}$ : 16029-98-4

- <sup>1)</sup> R. Appel, W. Paulen, *Angew. Chem.* **93** (1981) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 869.
- <sup>2)</sup> A. H. Cowley, T. H. Newman, *Organometallics* **1** (1982) 1412.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> M. Haase, U. Klingebiel, L. Skoda, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1500. – <sup>3b)</sup> M. Haase, U. Klingebiel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41B** (1986) 697.
- <sup>4)</sup> H. Westermann, *Dissertation*, Univ. Bielefeld, 1989.
- <sup>5)</sup> P. Jutzi, Privatmitteilung.
- <sup>6)</sup> H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, C. Couret, J. Satgé, *Phosphorus Sulfur* **31** (1987) 81.
- <sup>7)</sup> P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) C5.
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 477. – <sup>8b)</sup> R. B. King, N. D. Sadanani, *Inorg. Chem.* **50** (1983) 1719.
- <sup>9)</sup> E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 533; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 544.
- <sup>10)</sup> A. H. Cowley, J. E. Kilduff, S. K. Mehrota, N. C. Normann, M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 528.
- <sup>11)</sup> Die Umsetzung von **2b** mit **6b** führte nicht zum Cyclotriphosphan **4b**.
- <sup>12)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 919.
- <sup>13)</sup> Siehe hierzu die Synthese von  $[\text{tBu}_2\text{PCu}]_4$ : A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, Ch. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 208.
- <sup>14)</sup> J. Chojnowski, M. Cypryk, J. Michalski, *J. Organomet. Chem.* **161** (1978) C31.
- <sup>15)</sup> E. Niecke, W. Güth, M. Lysek, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 331.
- <sup>16)</sup> In entsprechender Weise gelang die Synthese von  $\text{tBuP(H)Cl}$ : W. Paulen, *Dissertation*, Univ. Bonn, 1984.
- <sup>17)</sup> Stabile Übergangsmetall-Komplexverbindungen von **11a**, **c** sind bekannt: <sup>17a)</sup> R. M. Caminade, J.-P. Majoral, R. Mathieu, Y. Y. C. Yeung Lam Ko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 639. – <sup>17b)</sup> R. B. King, W. K. Fu, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) C33.
- <sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> M. Rahmoune, *Ph. D. Thesis*, Université de Rennes, 1986. – <sup>18b)</sup> M. Rahmoune, Y. Y. C. Yeung Lamko, R. Carrié, F. Tonnard, *New J. Chem.* **13** (1989) 891.
- <sup>19)</sup> M. Koenig, G. Etemad-Moghadam, Ch. Tachon, J. Bellan, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 425.
- <sup>20)</sup> Z.-X. Xie, P. Wisian-Ncilon, *Organometallics* **4** (1985) 339.
- <sup>21)</sup> Vgl. R. Appel, T. Gaitzsch, F. Knoch, G. Lenz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1977.
- <sup>22)</sup> M. Baudler, J. Hellmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **480** (1981) 129.
- <sup>23)</sup> O. I. Kolodiaznyy, *Phosphorus Sulfur* **18** (1983) 43.
- <sup>24)</sup> M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 1305.
- <sup>25)</sup> K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **99** (1966) 1320.
- <sup>26)</sup> D. Gudat, E. Niecke, W. Sachs, P. Rademacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **545** (1987) 7.
- <sup>27)</sup> E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1673.
- <sup>28)</sup> R. B. King, N. D. Sadanani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **15** (1985) 149.
- <sup>29)</sup> <sup>29a)</sup> E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1050. – <sup>29b)</sup> E. Niecke, M. Lysek, E. Symalla, *Chimia* **40** (1986) 202. – <sup>29c)</sup> E. Niecke, M. Lysek, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 605.
- <sup>30)</sup> W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **91** (1958) 2871.
- <sup>31)</sup> E. Niecke, J. Metternich, R. Streubel, *Chem. Ber.* **123** (1990) 67.
- <sup>32)</sup> M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492.
- <sup>33)</sup> E. Niecke, M. Leuer, M. Nieger, *Chem. Ber.* **122** (1989) 453.
- <sup>34)</sup> M. Baudler, B. Carlssohn, B. Kloth, D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432** (1977) 67.
- <sup>35)</sup> M. Baudler, B. Makowka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **528** (1985) 7.
- <sup>36)</sup> D.-A. Wildbrecht, *Dissertation*, Univ. Bielefeld, 1981.
- <sup>37)</sup> O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **82** (1974) C3.
- <sup>38)</sup> B. J. Gregory, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 276.
- <sup>39)</sup> R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 2159.
- <sup>40)</sup> R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4957.
- <sup>41)</sup> K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473** (1981) 85.
- <sup>42)</sup> D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Chimia* **39** (1985) 277.
- <sup>43)</sup> R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* **297** (1985) 21.
- <sup>44)</sup> E. Niecke, W. W. Schoeller, D.-A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* **93** (1981) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 131.

[402/89]