

Zur Kenntnis neuer 1,3,2,4-Diphosphadisiletan- und Diorganodi(phosphino)silan-Derivate

Matthias Drieß*, Hans Pritzkow und Michael Reisgys

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

Eingegangen am 25. Februar 1991

Key Words: 1,3,2,4-Diphosphadisiletanes / Hindered rotation of aryl group / Inversion at phosphorus / Silanes, diorganodi(phosphino)- and fluoro-diorgano(phosphino)- / Chromium complexes / Tungsten complexes

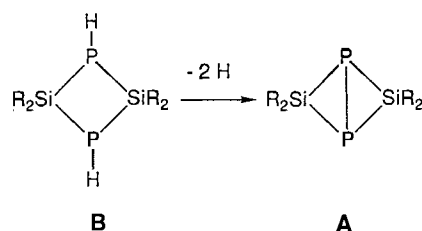
Concerning New 1,3,2,4-Diphosphadisiletanes and Diorganodi(phosphino)silane Derivatives

Reaction of the bulkily substituted dichlorodiorganosilanes $R^1R^2SiCl_2$ ($R^1 = \text{Mesityl}$, $R^2 = \text{Mesityl}$, $t\text{Bu}$, $Ot\text{Bu}$, $Xylyl$, $i\text{Bu}$) with $LiPH_2 \cdot dme$ in a 1:2 molar ratio in THF at -30°C leads to the new organo-substituted 1,3,2,4-diphosphadisiletanes **1a–e**. Compounds **1c–e** are isolated as mixtures of diastereomers. The crowded dichlorosilane $Is(t\text{Bu})SiCl_2$ ($Is = 2,4,6\text{-triisopropylphenyl}$) reacts with $LiPH_2 \cdot dme$ above 10°C to yield the disubstituted products $Is(t\text{Bu})Si(PH_2)_2$ (**2f**) in 87% yield and only minor amounts of the corresponding four-membered ring $[Is(t\text{Bu})SiPH_2]_2$ (**1f**), detected by ^{31}P - and ^{29}Si -NMR spectroscopy. Treatment of **2f** with 2 equivalents of $n\text{BuLi}$ in Et_2O gives $Is(t\text{Bu})Si(PHLi)_2$ (**3f**), which with $Is(t\text{Bu})SiCl_2$ forms **1f**. The reaction of difluorodisilylsilane with $LiPH_2 \cdot dme$ in THF leads to different products, depending on the reaction

temperature. At -30°C $Is_2Si(PHLi)F$ (**7g**) is obtained as sole product, whereas at 28°C the air-stable diphosphino-substituted $Is_2Si(PH_2)_2$ (**2g**) is formed. Elimination of LiF from **7g** affords the tetraisilyl-substituted P_2Si_2 -cyclobutane **1g**, and treatment with H_2O and Me_3SiCl leads to $Is_2Si(PH_2)F$ (**8g**) and $Is_2Si(PHSiMe_3)F$ (**9g**). The temperature-dependent ^1H -NMR spectra of **1a–g** exhibit two dynamic processes: hindered rotation of the aryl groups at silicon and inversion at phosphorus. – The solid state structures of **1a**, **1b**, **1g**, and **2g** are established by X-ray crystallography. Reaction of **1a** with 2 equivalents of $M(\text{CO})_5 \cdot \text{thf}$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) yields the P,P' -bis(pentacarbonylmethyl) complexes **10a** ($M = \text{Cr}$) and **11a** ($M = \text{W}$). A single-crystal X-ray diffraction analysis of **10a** is performed.

Organosubstituierte Phosphor-Silicium-Heterocyklen sind wegen ihrer leichten Darstellung, Strukturvielfalt und Reaktivität geeignete Systeme, um das Verhalten von Silicium in unterschiedlich großen Ringgerüsten zu studieren¹⁾. Ebenso wie bei gesättigten Kohlenwasserstoffen interessieren besonders solche Ringsysteme, in denen am Si-Atom eine vom idealen Tetraeder signifikant abweichende Koordinationsgeometrie vorliegt, die eine erhebliche Ringspannung und daher erhöhte Reaktivität hervorrufen. Systematische Untersuchungen von Baudler sowie Fritz et al. belegen eindrucksvoll, daß sowohl kleine monocyclische als auch oligocyclische Phosphasilane aus Diorganodichlorsilanen und Lithiophosphanen bemerkenswert einfach erhalten werden^{2,3)}. Im Gegensatz dazu sind analoge homocyclische und carbocyclische (CR_2 statt PR) Silane schwerer zugänglich. Daher könnten cyclische Phosphasilane auch in Zukunft dazu dienen, den Aufbau bislang unbekannter Ring- und Käfigstrukturen mit ringständigen Si-Atomen zu ermöglichen. Ein junges Beispiel dafür ist der überraschend einfache Zugang zum ersten Tetraphosphatetrasilacuban-Derivat⁴⁾. Eine andere Klasse gespannter Cyclophosphasilane, die kürzlich aus Tetramesityldisilen (Mes_4Si_2) und weißem Phosphor erstmals dargestellt wurden, sind die 2,2,4,4-Tetraorgano-1,3-diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butane **A**⁵⁾. Um nun einen breiteren Zugang zum P_2Si_2 -Bicyclo[1.1.0]butan-System zu erlangen, das bisher nur aus kinetisch stabilisierten Tetraorganodisilenen zugänglich war, haben

wir ausgehend von 2,2,4,4-Tetraorgano-1,3,2,4-diphosphadisiletanen **B** eine neue Syntheseroute erarbeitet, durch die auch Derivate von **A** erhalten werden, die über die Disilen-Strategie nicht zugänglich sind⁶⁾.

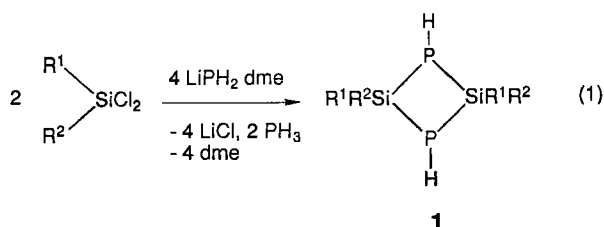


Nachfolgend berichten wir über Synthese und Struktur neuer geeigneter Derivate **B**, die sich durch Dehydrogenierung in entsprechende P_2Si_2 -Bicyclo[1.1.0]butane **A** umwandeln lassen⁷⁾. Außerdem beschreiben wir Darstellung und Struktur der außerordentlich sperrig substituierten Di(phosphino)silane Diisityldi(phosphino)silan $Is_2Si(PH_2)_2$ ($Is = 2,4,6\text{-Triisopropylphenyl}$) und *tert*-Butylisityldi(phosphino)silan $Is(t\text{Bu})Si(PH_2)_2$.

Darstellung der 2,2,4,4-Tetraorgano-1,3,2,4-diphosphadisiletane **1a–g** und der Diorganodi(phosphino)silane **2e, g**

Zu Beginn unserer Untersuchungen waren schon einige Vertreter organosubstituierter 1,3,2,4-Diphosphadisiletane

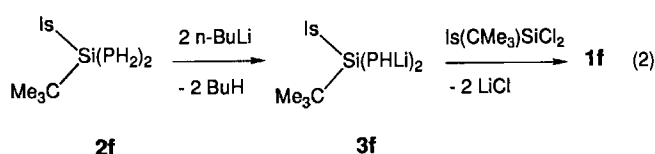
der allgemeinen Formel $[R^1P-SiR^2R^2]_2$ [$R^1 = H, tBu$; $R^2 = iPr, tBu, NMe(SiMe_3)$] bekannt^{3,8)}. In allen Fällen sind zur kinetischen Stabilisierung des P_2Si_2 -Vierringgerüsts sterisch aufwendige Substituenten nötig, da sonst höhergliedrige und oligocyclische Verbindungen entstehen³⁾. Unter den bekannten 1,3,2,4-Diphosphadisilolanen gab es bisher keine Vertreter mit 2,2,4,4-Tetraaryl- oder 2,4-Dialkyl-2,4-diarylsubstitution, die, wie sich gezeigt hat⁷⁾, zur Dehydrogenierung $B \rightarrow A$ geeignet sind. Daher haben wir die neuen PH-funktionalisierten und Silicium-Aryl(Alkyl)substituierten Verbindungen **1a–f** hergestellt. In Analogie zur Literatur^{3,8)} entstehen die Derivate **1a–f** durch Umsetzung der entsprechenden Dichlordiorganosilane mit Lithiumphosphid-Dimethoxyethan-Komplex im Molverhältnis 2:1.



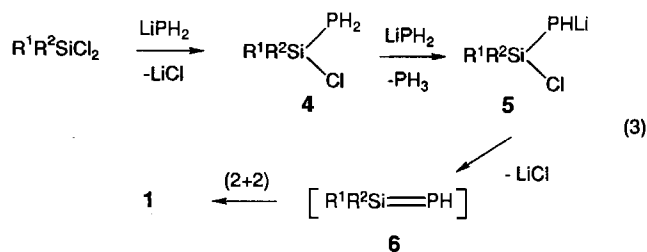
	1a	1b	1c	1d	1e	1f
R ¹	Mes	Mes	Mes	Mes	Mes	Is
R ²	Mes	CMe ₃	OCMe ₃	Xyl	CH ₂ EtMe	CMe ₃

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

Die Verbindung **1g** ($R^1 = R^2 = \text{Isityl}$) wurde hingegen aus Difluordiisitylsilan, Is_2SiF_2 und $LiPH_2 \cdot dme$, dargestellt, da Is_2SiF_2 im Vergleich zu Is_2SiCl_2 in höherer Ausbeute zugänglich ist. Alle Umsetzungen erfolgen in THF bei ca. $-30^\circ C$ (2 h); danach wird auf $28^\circ C$ erwärmt (2 h), wobei eine hellgelbe klare Lösung entsteht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Darstellung **1a–e**) sind als Hauptkomponenten das gewünschte P_2Si_2 -Cyclobutan (Dublettsignal, bei **1b–e** Diastereomerenmischung) und die Di(phosphino)silane $R^1R^2Si(PH_2)_2$ (Triplettsignal) als Cl/PH_2 -Substitutionsprodukte neben geringen Mengen weiterer unbekannter Produkte nachweisbar. Das Produktverhältnis P_2Si_2 -Vierring zum entsprechenden Di(phosphino)silan variiert zwischen 6:1 und 8:1 und ist stark von der Reaktionstemperatur abhängig. Der Temperatur-Einfluss auf die Produktverteilung wird besonders am Beispiel der Reaktion des extrem sperrig substituierten Dichlorsilans $Is(tBu)SiCl_2$ mit $LiPH_2$ deutlich. Zwischen -20 und $+10^\circ C$ läßt sich auch nach 5 h nur eine geringe Umsetzung feststellen. Erst nach 6 h bei $28^\circ C$ ist kein $LiPH_2$ mehr nachweisbar, und als Hauptprodukt wird das Di(phosphino)silan $Is(tBu)Si(PH_2)_2$ (**2f**) mit 87% Ausbeute isoliert. Der Vierring **1f** läßt sich nur ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen, jedoch nicht isolieren. Daher wurde **1f** über einen Umweg ausgehend von **2f** synthetisiert. Durch Dilithierung von **2f** mit $nBuLi$ in Et_2O zu **3f** und Cyclokondensation von **3f** mit $Is(tBu)SiCl_2$ ist **1f** mit 25% Ausbeute erhältlich (Gl. 2).

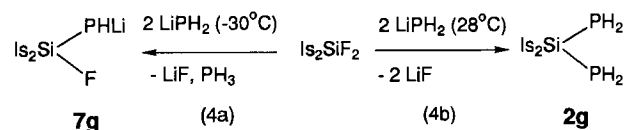


Die Entstehung der P_2Si_2 -Cyclobutane **1a–e**, die offensichtlich durch Reaktionstemperaturen deutlich unter Raumtemperatur begünstigt wird, verläuft vermutlich über drei Zwischenstufen. Ausgehend von $R^1R^2SiCl_2$ und einem Äquivalent $LiPH_2$ bildet sich zunächst das Monophosphinoprodukt **4**, das von $LiPH_2$ als Base zum Chlor(lithiophosphino)diorganosilan **5** deprotoniert wird. Das reaktive Zwischenprodukt **5**, welches im Gegensatz zu **4** ^{31}P -NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar ist³⁾, spaltet bei Erwärmen $LiCl$ ab und formt somit das außerordentlich reaktive Phosphasilan **6**, das spontan unter Kopf-Schwanz-Dimerisierung zu **1** (Gl. 3) reagiert.



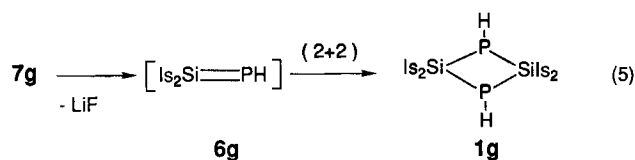
Versuche, durch Umsetzung von Me_2SiCl_2 mit $LiPH_2$ das postulierte intermediäre Phosphasilan **6a** in einer Abfangreaktion mit 2,3-Dimethylbutadien nachzuweisen, gelangen nicht. Als alternativer Mechanismus für die Entstehung von **1** ist eine intermolekulare Cyclisierung aus 2 Molekülen **5** denkbar, jedoch sollte dieser Prozeß aus sterischen Gründen weniger günstig sein.

Die Ergebnisse der Umsetzungen der Dichlorsilane $R^1R^2SiCl_2$ mit $LiPH_2$ (temperaturabhängige Produktverteilung) spiegeln sich auch im Resultat der Reaktion von Difluordiisitylsilan mit $LiPH_2$ wider. Aus Untersuchungen von Klingebiel und Mitarbeitern ist bekannt, daß Difluordiorganosilane mit einem Äquivalent Lithiophosphan zu thermisch relativ stabilen, isolierbaren Fluor(phosphino)silanen reagieren, die auch Vorstufen für P_2Si_2 -Cyclobutanderivate sind⁸⁾. Wir haben in Verwandtschaft dazu gefunden, daß Is_2SiF_2 mit 2 Äquivalenten $LiPH_2$ in THF bei $-30^\circ C$ ohne Bildung von Nebenprodukten zu Fluordiisityl(lithiophosphino)silan (**7g**) reagiert (Gl. 4a). Wird jedoch die Umsetzung bei $28^\circ C$ durchgeführt, so entsteht fast quantitativ das doppelte Substitutionsprodukt Diisityldi(phosphino)silan (**2g**) (Gl. 4b).

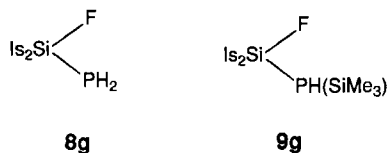


7g ist als Lösung in THF unter trockenem Stickstoff bei $28^\circ C$ beständig. Verbindung **2g** ist wie **2f** ein farbloser kri-

stalliner Feststoff (Schmp. 229–231 °C), der im Gegensatz zu gewöhnlichen Phosphosilanen nicht (!) luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Als Konstitutionsbeweis wurde auch eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse durchgeführt, die zeigt, daß die sterische Überfrachtung des Moleküls zu einem erheblich deformierten Koordinationstetraeder am Silicium führt. Ausgehend von einer Lösung aus **7g** in THF werden nach Entfernen des Solvens im Vakuum und Aufnahme des Rückstandes in Hexan bei 28 °C das P₂Si₂-Cyclobutanderivat **1g** und LiF gebildet. **1g** wird mit 30% Ausbeute isoliert. Es ist anzunehmen, daß die Bildung von **1g** über das korrespondierende Phosphasilan **6g** geschieht (Gl. 5).



7g wurde neben der ²⁹Si-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Charakterisierung auch durch Derivatisierungen bestimmt. Hydrolyse von **7g** führt quantitativ zu Fluoridiisyl(phosphino)silan (**8g**) und Trimethylsilylierung mit Me₃SiCl zu Fluoridiisyl(trimethylsilylphosphino)silan (**9g**).



Die 1,3,2,4-Diphosphadisiletane **1c–e** werden als farblose, kristalline Feststoffe erhalten und liegen als Diastereomere gemische vor, deren Trennung bisher nicht gelang. Die Vertreter **1b, f** wurden dagegen ausschließlich als *trans*-Konfigurationsisomere (bezogen auf die Lage der Organoreste am Silicium) in kristalliner Form isoliert. Die *cis*-Isomeren konnten auch im Rohprodukt nicht nachgewiesen werden. Die Konstitution von **1b** ist neben NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Analyse auch röntgenografisch gesichert.

Kernresonanzspektren

¹H-NMR-Spektren: Die Signale in den Spektren lassen sich nur für die Derivate **1a, b, f, g** eindeutig zuordnen, da hier im Gegensatz zu **1c–e** jeweils nur ein Konfigurationsisomer (bezogen auf die Organogruppen am Silicium) vorliegt. Ein gemeinsames Merkmal aller Derivate ist die Temperaturvarianz der Spektren, die durch zwei dynamische Prozesse hervorgerufen werden. Bei tiefer Temperatur beobachtet man eingeschränkte Rotation der Arylgruppen und zusätzlich Inversion der Phosphoratome. Beispielsweise ist im Falle von **1a** (R¹ = R² = Mesityl) die freie Rotation der Mesitylgruppen erst oberhalb ca. 220 K möglich, so daß für die *ortho*-Methylprotonen ein verbreitertes Singulett (220 K) auftritt (bei 190 K 3 Singulett im Verhältnis 2:1:1). Andere Beispiele für eine gehinderte freie Drehbarkeit der Me-

sitylgruppen in Silanen repräsentieren 1,1,2,2-Tetramesityldisilan und 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramesityldisilan¹⁰. Ab 230 K finden sich für die *ortho*-Methylprotonen in **1a** zwei Singulett, die sich zwei chemisch inäquivalenten *ortho*-Methylsorten (1:1) zuordnen lassen. Diese Anisochronie ist auf das Vorliegen des Diastereomeren **1a** mit *cis*-Konfiguration der H-Atome am Phosphor zurückzuführen.

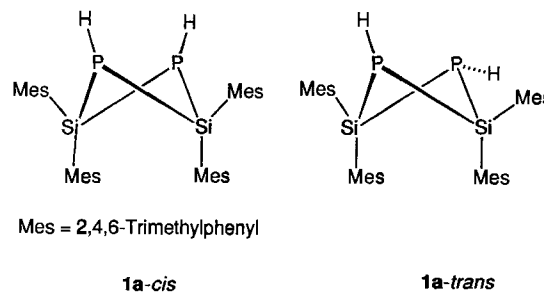


Abb. 1. *cis/trans*-Isomerie bei **1a**

Aufgrund der Symmetrie von *cis*-**1a** kommen jeweils zwei Mesitylgruppen in *syn*- und *anti*-Stellung bezüglich der H-Atome am Phosphor zu liegen. Beim Vorliegen von *trans*-**1a** (Abb. 1) würde man dagegen nur eine Sorte von Mesitylgruppen erwarten, da die Ringinversion im Rahmen der NMR-zeitlichen Auflösung schnell erfolgt. Bei 300 K koleszieren die beiden *ortho*-Methylsignale. Ursache dafür ist ein Inversion am P-Atom, die auf der NMR-Zeitskala schnell erfolgt. Eine solche Isomerisierung ist auch für andere Derivate bekannt^{3,8}. Für die H-Atome am Phosphor beobachtet man bei 300 K im ³¹P-entkoppelten Spektrum ein Singulett bei δ = 3.48 und im gekoppelten Spektrum ein Dublett eines Multipletts, das den AA'-Teil eines AA'XX'-Spinsystems¹¹) darstellt [AA' = H, XX' = P, ¹J(PH) = 160, ²J(PP') = 36 Hz]. Das NMR-Spektrum von **1b** (R¹ = Mes, R² = *t*Bu) hat prinzipiell den gleichen Habitus, d. h. bei 300 K liegen jeweils eine Sorte Mesityl- und *tert*-Butylgruppen vor. Die Spektren von **1f, g** dokumentieren, daß die sterische Hinderung stärker ausgeprägt ist als in **1a, b**. Für **1f** (R¹ = Is, R² = *t*Bu) beobachtet man nur eine Sorte von Isitylgruppen (bzw. *tert*-Butyl), jedoch sind alle drei Isopropylgruppen des Isitylrestes anisochron. Die aromatischen H-Atome ergeben deshalb zwei Singulett bei δ = 7.13 und 7.15.

³¹P- und ²⁹Si-NMR-Spektren: In Tab. 1 sind die wichtigsten Daten zusammengestellt.

Die ³¹P-NMR-Signale sind für die Derivate **1a–g** aufgrund dynamischer Effekte (Phosphor-Inversion) z. T. stark linienverbreitert (*h*_{1/2} = 30–200 Hz). Als Trend der chemischen Verschiebungen ist ersichtlich, daß tetraarylsubstituierte Vertreter um δ = –90, dialkyldiarylsubstituierte Derivate bei δ ca. –178 Resonanzsignale zeigen. Selbst bei rascher Phosphor-Inversion bezüglich der NMR-zeitlichen Auflösung sollte **1d** (R¹ = Mes, R² = Xyl) in zwei diastereomeren Formen zu beobachten sein, in denen die Mesitylgruppen sich einerseits *cis* und andererseits *trans* zueinander befinden. In der Tat findet man zwei eng beieinan-

Tab. 1. $\delta^{31}\text{P}$ - und $\delta^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten bei 300 K in C_6D_6 ; n. b. = nicht beobachtet, J in Hz

	^{31}P	$^1J(\text{PH})$	^{29}Si	$^1J(\text{PSi})$	$^1J(\text{SiF})$
1a	-90 (d)	160	n. b.	—	—
1b	-178 (d) ^{a)}	183	-1.48 (t)	26.5	—
	-190 (d) ^{a)}	183			
1c	-105 (d) ^{a)}	168	-8.21 (t)	12.4	—
	-109 (d) ^{a)}	168			
1d	-89 (d) ^{b)}	159	n. b.	—	—
	-90 (d) ^{b)}	161			
1e	-177 (br)	^{c)}	n. b.	—	—
1f	-179 (d)	170		—	—
1g	-88 (d)	161 ^{d)}	n. b.	—	—
2f	-210.32 (t)	198	2.02 (t)	21.6	—
2g	-178.42 (t)	183	1.60 (t)	24.2	—
7g	-247.51 (d)	145	28.41 (dd)	79.8	332
8g	-221.30 (t)	183	14.4 (dd)	28.6	309
9g	-208.00 (d)	193	14.6 (dd, Is_2Si) 5.88 (dd, SiMe_3)	46.7	362

a) Keine Zuordnung PH-*cis*/PH-*trans*. — b) Keine Zuordnung Mes/Mes-*cis*/Mes/Mes-*trans*. — c) $h_{1/2} = 200$ Hz. — d) Vermutlich PH-*cis*. — e) $^2J(\text{SiF}) = 28$ Hz.

derliegende Resonanzen im ^1H -entkoppelten Spektrum (Tab. 1). Obwohl eine sichere Zuordnung und genaue Angabe des Verhältnisses nicht möglich ist, konnte mit Hilfe der Derivatisierung von **1d** zum *P,P'*-Bis(*tert*-butylquecksilber)-Derivat gezeigt werden, daß **1d** überwiegend in der Mes/Mes-*syn*-Form vorliegt⁷⁾.

Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit der INEPT-Pulsfolge aufgenommen¹²⁾. In einigen Fällen konnten trotz konzentrierter Proben bei 300 K keine Resonanzsignale erhalten werden, da ein effizienter Populationstransfer bei eingeschränkter Rotation der Arylgruppen (bzw. Alkylgruppen) und Phosphor-Inversion offenbar nicht gegeben ist.

Kristallstrukturanalysen von **1a**, **1b**, **1g**, **2g**

Experimentelle Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Röntgenstrukturanalysen von **1a** und **1g** beweisen, daß im Kristall die Isomeren vorliegen, in denen die H-Atome am Phosphor *cis*-Stellung einnehmen (Abb. 2, 4). Während die beiden P_2Si_2 -Vierringe von **1a**, **1g** gefaltet sind (Faltungswinkel SiP1Si/SiP2Si : **1a** 26.7°, **1g** 26.2°) ergibt die Verfeinerung von **1b**

Tab. 2. Experimentelle Daten zu den Kristallstrukturanalysen

	1b	1a	1g	2g
Formel	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Si}_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Si}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$	$\text{C}_{60}\text{H}_{94}\text{P}_2\text{Si}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{P}_2\text{Si}$
Molmasse	472.74	642.95	933.52	500.76
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$	$\bar{P}1$	$\text{C}2/c$
Zellparameter	a=8.205(4)	a= 8.371(9)	a=10.690(12)	a=34.75(4)
[Å] und [°]	b=8.456(5)	b=12.436(12)	b=16.173(17)	b=10.010(6)
	c=11.154(6)	c=18.558(18)	c=17.476(21)	c=28.14(3)
	$\alpha=82.57(4)$	$\alpha=77.68(7)$	$\alpha=99.94(9)$	$\alpha=90.0$
	$\beta=89.93(4)$	$\beta=86.36(9)$	$\beta=93.68(9)$	$\beta=138.48(6)$
	$\gamma=65.91(4)$	$\gamma=80.76(8)$	$\gamma=97.80(9)$	$\gamma=90.0$
Zellvolumen[Å ³]	699.4	1862	2937	6490
Z	1	2	2	8
d_{ber} [g cm ⁻³]	1.12	1.15	1.06	1.03
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [cm ⁻¹]	2.1	1.7	1.2	1.5
Kristallgröße[mm]	0.5·0.7·0.8	0.2·0.3·0.7	0.3·0.4·0.8	0.3·0.4·0.8
Transmission	0.86 -1.00	0.72 - 1.00	0.86 - 1.00	0.89 - 1.00
Reflexe				
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	60.0	51.0	46.0	46.0
hkl-Bereich	$\pm 11, \pm 11, 15$	$\pm 10, \pm 15, 22$	$\pm 11, \pm 17, 19$	$\pm 38, 11, 30$
gemessen	4085	6925	8170	4815
beobachtet	2818 ($I > 2\sigma_I$)	3296 ($I > 2\sigma_I$)	5485 ($I > 2\sigma_I$)	2000 ($I > 2\sigma_I$)
Verfeinerung				
Zahl der Parameter	180	425	663	280
R, R_w	0.047, 0.061	0.059, 0.068	0.048, 0.061	0.072, 0.078
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.3	0.5	0.6	0.4

in der Raumgruppe $P\bar{1}$ einen zentrosymmetrischen, planaren Ring (Abb. 3). Allerdings ist aufgrund stark anisotroper

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

Atom	x	y	z	\bar{U}
Si1	0.32527 (16)	0.49603(12)	0.71792(8)	0.041
Si2	0.49384(17)	0.26876(12)	0.78781(8)	0.041
P1	0.59496(16)	0.42759(12)	0.73285(8)	0.048
P2	0.24847 (17)	0.32388(12)	0.73303(8)	0.048
C1	0.2576(6)	0.5793(4)	0.6235(3)	0.042
C2	0.3587(6)	0.6131(4)	0.5616(3)	0.045
C3	0.2933(7)	0.6667(4)	0.4940(3)	0.053
C4	0.1281(8)	0.6861(5)	0.4826(3)	0.063
C5	0.0289(7)	0.6528(5)	0.5427(3)	0.065
C6	0.0897(7)	0.6019(5)	0.6122(3)	0.054
C7	0.5421(6)	0.5965(5)	0.5633(3)	0.056
C8	0.0601(9)	0.7416(7)	0.4077(4)	0.095
C9	-0.0338(7)	0.5725(5)	0.6749(3)	0.069
C10	0.2560(6)	0.5781(4)	0.7932(3)	0.042
C11	0.3228(6)	0.6776(4)	0.7891(3)	0.044
C12	0.2815(6)	0.7409(5)	0.8421(3)	0.051
C13	0.1738(6)	0.7123(5)	0.9009(3)	0.052
C14	0.1107(6)	0.6163(5)	0.9044(3)	0.053
C15	0.1488(6)	0.5482(4)	0.8530(3)	0.045
C16	0.4384(7)	0.7192(5)	0.7267(3)	0.060
C17	0.1285(8)	0.7848(6)	0.9568(3)	0.071
C18	0.0670(7)	0.4443(5)	0.8664(3)	0.062
C19	0.6356(6)	1.1464(4)	0.7612(3)	0.044
C20	0.7932(7)	1.1247(5)	0.7877(3)	0.050
C21	0.9086(7)	1.0435(5)	0.7656(3)	0.057
C22	0.8718(8)	0.9790(5)	0.7184(3)	0.063
C23	0.7172(8)	0.9976(5)	0.6947(3)	0.062
C24	0.5976(7)	1.0783(4)	0.7143(3)	0.051
C25	0.8479(7)	1.1892(5)	0.8403(3)	0.068
C26	0.9975(10)	0.8885(7)	0.6956(4)	0.099
C27	0.4322(7)	1.0857(6)	0.6835(4)	0.075
C28	0.4504(6)	1.2467(4)	0.8913(3)	0.040
C29	0.4814(6)	1.3183(4)	0.9374(3)	0.044
C30	0.4276(6)	1.2982(5)	1.0114(3)	0.052
C31	0.3501(6)	1.2095(5)	1.0431(3)	0.055
C32	0.3260(6)	1.1387(5)	0.9986(3)	0.055
C33	0.3728(6)	1.1544(4)	0.9248(3)	0.046
C34	0.5727(7)	1.4172(5)	0.9118(3)	0.057
C35	0.2950(8)	1.1911(7)	1.1242(3)	0.082
C36	0.3344(7)	1.0718(5)	0.8822(3)	0.061
C37	0.5191(14)	-0.0948(8)	0.5323(6)	0.087
C38	0.6034(14)	-0.0070(8)	0.5016(6)	0.096
C39	0.5188(14)	0.0977(8)	0.4722(6)	0.083
C40	0.3499(14)	0.1147(8)	0.4735(6)	0.084
C41	0.2656(14)	0.0269(8)	0.5042(6)	0.095
C42	0.3502(14)	-0.0779(8)	0.5336(6)	0.097
C43	0.207(3)	0.0113(18)	0.5080(12)	0.136

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

Atom	x	y	z	\bar{U}
P1	0.68607(7)	0.45163(12)	0.42160(5)	0.082
Si1	0.38667(6)	0.54619(7)	0.38110(4)	0.044
C1	0.2712(3)	0.7632(2)	0.27792(16)	0.047
C2	0.0907(3)	0.8764(3)	0.2911(2)	0.055
C3	0.0079(3)	1.0316(3)	0.2122(2)	0.067
C4	0.0930(4)	1.0818(3)	0.1178(2)	0.069
C5	0.2672(4)	0.9711(3)	0.1040(2)	0.068
C6	0.3581(3)	0.8157(3)	0.18076(18)	0.056
C7	-0.0245(3)	0.8370(3)	0.3868(3)	0.074
C8	-0.0041(5)	1.2498(4)	0.0315(3)	0.101
C9	0.5504(4)	0.7077(4)	0.1533(3)	0.080
C10	0.3441(3)	0.3668(3)	0.31641(19)	0.056
C11	0.4151(4)	0.3498(4)	0.1889(2)	0.079
C12	0.4356(5)	0.1892(4)	0.3958(4)	0.105
C13	0.1439(3)	0.4138(4)	0.3063(3)	0.078

Temperaturfaktoren eine Fehlordnung der Phosphoratome und damit ein gefalteter Ring nicht auszuschließen.

Die einzige bisher bekannte Kristallstrukturanalyse eines $\text{PH-P}_2\text{Si}_2$ -Cyclobutans⁸⁾ mit $(\text{Me}_3\text{Si})\text{MeN}$ -Substituenten am Silicium ergab einen nichtplanaren Ring mit dem analogen Faltungswinkel von 27.2°. Planare Si_2P_2 -Vierringe wurden bereits beschrieben, jedoch befinden sich in diesen Fällen *tert*-Butylgruppen am Phosphor^{8,9)}. Die *tert*-Butylgruppen am Silicium in **1b** sind zueinander *trans* angeordnet. Die

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

Atom	x	y	z	\bar{U}
P1	0.35561(9)	0.37951(6)	0.79731(6)	0.043
P2	0.06225(9)	0.27296(6)	0.78018(6)	0.048
Si1	0.26271(9)	0.24423(6)	0.80517(6)	0.040
Si2	0.16537(8)	0.38484(6)	0.73108(5)	0.037
C1	0.2847(3)	0.2066(2)	0.90364(19)	0.041
C2	0.3670(3)	0.2502(2)	0.9697(2)	0.042
C3	0.3876(3)	0.2099(2)	1.0329(2)	0.049
C4	0.3325(4)	0.1281(2)	0.10350(2)	0.051
C5	0.2495(4)	0.0879(2)	0.9724(2)	0.053
C6	0.2223(3)	0.1248(2)	0.9079(2)	0.045
C7	0.4355(3)	0.3408(2)	0.9786(2)	0.047
C8	0.5737(4)	0.3540(3)	1.0105(3)	0.068
C9	0.3627(4)	0.4013(3)	1.0282(3)	0.073
C10	0.3633(4)	0.0850(3)	1.1028(2)	0.063
C11	0.5066(4)	0.0880(3)	1.1188(3)	0.093
C12	0.3076(5)	0.1222(4)	1.1752(3)	0.098
C13	0.1231(4)	0.0738(2)	0.8453(2)	0.058
C14	0.1572(5)	-0.0127(3)	0.8118(3)	0.089
C15	-0.0088(4)	0.0668(4)	0.8752(3)	0.093
C16	0.3142(3)	0.1587(2)	0.72861(19)	0.045
C17	0.2359(4)	0.1083(2)	0.6633(2)	0.057
C18	0.2774(5)	0.0355(3)	0.6231(2)	0.070
C19	0.3914(5)	0.0106(3)	0.6418(2)	0.070
C20	0.4710(4)	0.0637(2)	0.7016(2)	0.063
C21	0.4349(3)	0.1356(2)	0.7448(2)	0.047
C22	0.1096(4)	0.1285(3)	0.6298(2)	0.065
C23	0.1064(5)	0.1286(3)	0.5422(3)	0.089
C24	-0.0055(5)	0.0687(3)	0.6451(3)	0.095
C25	0.4242(6)	-0.0709(4)	0.5981(3)	0.103
C26	0.5644(11)	-0.0685(6)	0.5896(6)	0.309
C27	0.3706(8)	-0.1461(4)	0.6284(5)	0.170
C28	0.5344(3)	0.1877(2)	0.8073(2)	0.049
C29	0.6490(4)	0.2255(3)	0.7700(3)	0.079
C30	0.5756(4)	0.1363(3)	0.8675(2)	0.066
C31	0.1618(3)	0.3601(2)	0.61885(18)	0.041
C32	0.0432(3)	0.3565(2)	0.57618(19)	0.043
C33	0.0318(3)	0.3388(2)	0.4956(2)	0.054
C34	0.1334(4)	0.3267(2)	0.4522(2)	0.053
C35	0.2487(4)	0.3319(2)	0.4936(2)	0.055
C36	0.2669(3)	0.3472(2)	0.5747(2)	0.050
C37	-0.0761(3)	0.3716(3)	0.6154(2)	0.055
C38	-0.1259(5)	0.4492(3)	0.5933(3)	0.091
C39	-0.1757(4)	0.2936(3)	0.5978(3)	0.094
C40	0.1145(4)	0.3027(3)	0.3635(2)	0.073
C41	0.0682(7)	0.2096(4)	0.3392(3)	0.129
C42	0.2272(5)	0.3312(4)	0.3222(3)	0.096
C43	0.4008(4)	0.3463(4)	0.6071(3)	0.098
C44	0.4493(4)	0.2632(4)	0.5790(3)	0.100
C45	0.4916(5)	0.4204(4)	0.5891(5)	0.171
C46	0.1180(3)	0.4935(2)	0.77129(18)	0.039
C47	0.0144(3)	0.5074(2)	0.81695(19)	0.045
C48	0.0039(4)	0.5892(2)	0.8534(2)	0.057
C49	0.0874(4)	0.6610(2)	0.8456(2)	0.057
C50	0.1830(4)	0.6467(2)	0.7972(2)	0.055
C51	0.2003(3)	0.5668(2)	0.76099(19)	0.042
C52	-0.0925(3)	0.4398(2)	0.8281(2)	0.048
C53	-0.0935(4)	0.4269(3)	0.9124(2)	0.070
C54	-0.2217(4)	0.4611(3)	0.8000(3)	0.068
C55	0.0746(4)	0.7509(3)	0.8861(3)	0.073
C56	-0.0529(5)	0.7616(3)	0.9117(3)	0.110
C57	0.1790(5)	0.7856(3)	0.9461(3)	0.101
C58	0.3059(3)	0.5617(2)	0.7070(2)	0.048
C59	0.2705(5)	0.5937(4)	0.6329(3)	0.090
C60	0.4337(4)	0.6069(3)	0.7468(3)	0.082

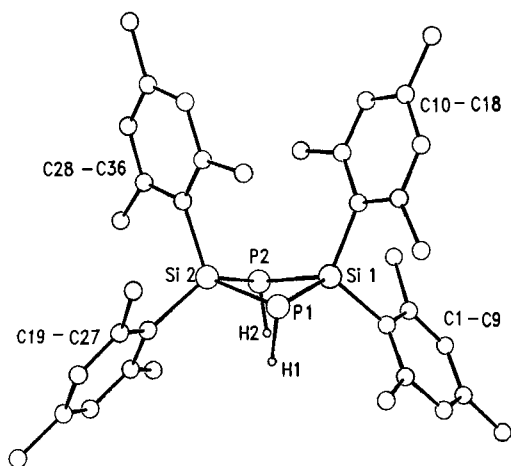


Abb. 2. Molekülstruktur von **1a**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Si1–P1 2.293(2), Si1–P2 2.289(2), P1–Si2 2.286(2), P2–Si1–P1 94.2(1), Si2–P1–Si1 82.1(1), P2–Si2–P1 94.4(1)

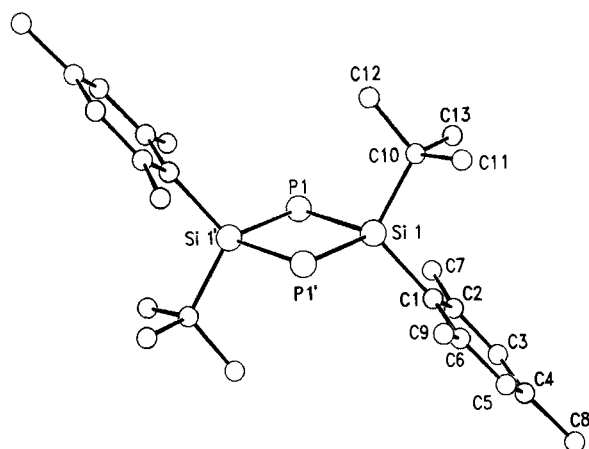


Abb. 3. Molekülstruktur von **1b**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1–Si1 2.277(1), P1–Si1' 2.280(1), Si1–P1–Si1' 84.5(1), P1–Si1–P1' 95.5(1)

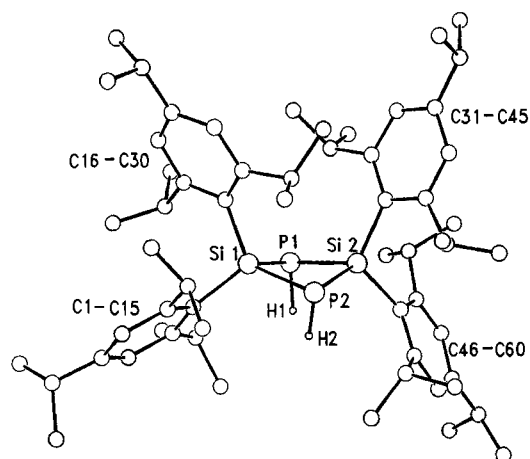


Abb. 4. Molekülstruktur von **1g**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1–Si1 2.307(1), P1–Si2 2.294(1), P2–Si1 2.284(1), P2–Si2 2.311(1), Si2–P1–Si1 83.7(1), Si2–P2–Si1 83.8(1), P2–Si1–P1 93.2(1)

P–Si-Bindungslängen in den Verbindungen **1a, b, g** (Abb. 2–4) liegen im üblichen Bereich für Si–P-Einfachbindungen in P_2Si_2 -Cyclobutanen (2.25–2.30 Å)⁸⁾. Die endocyclischen Bindungswinkel am Phosphor liegen bei 82.1° (**1a**), 83.7° (**1g**) und 84.5° (**1b**), während die entsprechenden Winkel am Silicium um ca. 10° größer sind. Unerwartet ist, daß sich die Bindungslängen und -winkel von **1g** gegenüber **1a** kaum unterscheiden, obwohl die Isitylgruppen in **1g** einen deutlich größeren Raumbedarf haben.

Die Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung von **2g** ergab, daß am Silicium eine stark verzerrte tetraedrische Koordination vorliegt, die durch die besonders raumfüllenden Isitylgruppen verursacht wird (Abb. 5).

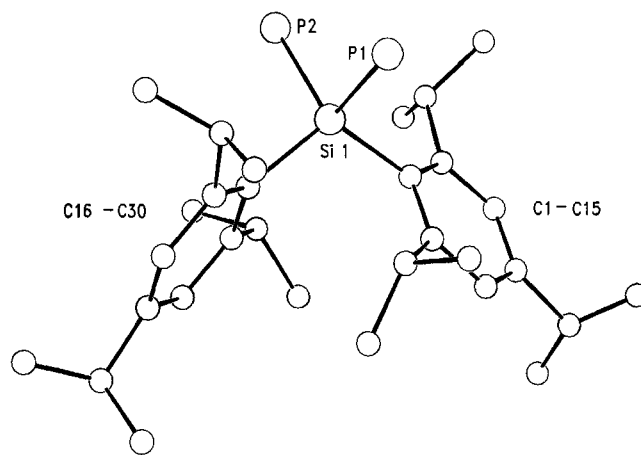
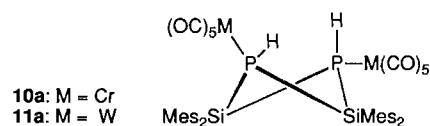


Abb. 5. Molekülstruktur von **2g**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Si1–P1 2.245(6), Si1–P2 2.279(3), Si1–C1 1.923(4), Si1–C16 1.941(6), P2–Si1–P1 103.4(1), C1–Si1–P1 99.8(2), C1–Si1–P2 122.4(2), C16–Si1–P1 120.3(2)

Komplexierung von **1a** mit $M(CO)_5 \cdot thf$ ($M = Cr, W$)

Anhand von **1a** haben wir das Komplexbildungsverhalten mit $M(CO)_5 \cdot thf$ ($M = Cr, W$) getestet. Mit 2 Äquivalenten $Cr(CO)_5 \cdot thf$ (10% Überschuß) wird der P,P' -Bis(pentacarbonylchrom)-Komplex **10a** in Form kanariengelber filziger Nadeln mit 55% Ausbeute isoliert. Analog dazu entsteht der Bis(pentacarbonylwolfram)-Komplex **11a** mit 69% Ausbeute. Die Verbindungen sind durch ihre analytischen Daten und Kernresonanzspektren charakterisiert. **10a, 11a** sind erste Beispiele für die Koordination zweier Pentacarbonylmetallfragmente an viergliedrige P_2Si_2 -Phosphasilane¹³⁾. Eine Kristallstrukturanalyse vom Komplex **10a**¹⁴⁾ ergab einen detaillierten Einblick in die räumlichen Verhältnisse. Der P_2Si_2 -Vierring ist demnach stärker gefaltet als im freien Liganden **1a** (Si1P1Si2/Si1P2Si2: **1a** 26.7°, **10a** 39.1°), und die endocyclischen Winkel haben annähernd gleiche Größe. Die $Cr(CO)_5$ -Fragmente nehmen äquatoriale Positionen ein, was eine cisoide Anordnung dieser Gruppen zur Folge hat.

Die Komplexe **10a, 11a** sind in THF-Lösung auffällig labil. Dabei wird das Abdissoziieren eines $M(CO)_5$ -Frag-



ments, die Bildung der Mono-Pentacarbonylmetallkomplexe und geringer Mengen der Phosphankomplexe $(OC)_5M-PH_3$ beobachtet (^{31}P -NMR). Andere Versuche, den sterisch besonders abgeschirmten P_2Si_2 -Vierring in **1g** ($R^1 = R^2 = Is$) als Komplexligand einzusetzen, gelangen nicht.

Tab. 6. Atomparameter für **2g**; \bar{U} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U -Tensors

Atom	x	y	z	\bar{U}
Si1	0.37184(8)	0.6604(2)	0.72120(11)	0.053
P1	0.40965(11)	0.6385(3)	0.68306(14)	0.106
P2	0.39772(11)	0.8717(3)	0.76659(14)	0.108
C1	0.29271(17)	0.6113(6)	0.6351(2)	0.050
C2	0.28264(17)	0.4751(6)	0.6193(2)	0.066
C3	0.22617(17)	0.4284(6)	0.5604(2)	0.076
C4	0.17977(17)	0.5180(6)	0.5172(2)	0.076
C5	0.18984(17)	0.6542(6)	0.5330(2)	0.067
C6	0.24631(17)	0.7009(6)	0.5919(2)	0.053
C7	0.3275(4)	0.3650(9)	0.6578(4)	0.078
C8	0.3290(4)	0.2991(9)	0.6096(5)	0.111
C9	0.3209(4)	0.2616(9)	0.6913(5)	0.116
C10	0.1165(4)	0.4653(13)	0.4553(6)	0.115
C11	0.0850(4)	0.5096(13)	0.3859(5)	0.160
C12	0.0875(4)	0.4544(13)	0.4743(6)	0.182
C13	0.2535(3)	0.8516(8)	0.6018(4)	0.068
C14	0.2181(4)	0.9137(9)	0.6093(5)	0.113
C15	0.2409(4)	0.9223(9)	0.5432(5)	0.118
C16	0.4012(2)	0.5531(4)	0.8006(2)	0.048
C17	0.4494(2)	0.4695(4)	0.8410(2)	0.057
C18	0.4619(2)	0.3778(4)	0.8885(2)	0.059
C19	0.4263(2)	0.3696(4)	0.8955(2)	0.057
C20	0.3781(2)	0.4532(4)	0.8550(2)	0.057
C21	0.3655(2)	0.5450(4)	0.8075(2)	0.052
C22	0.4959(3)	0.4825(10)	0.8442(4)	0.077
C23	0.5025(4)	0.3528(10)	0.8226(5)	0.130
C24	0.5536(4)	0.5312(13)	0.9165(5)	0.145
C25	0.4360(4)	0.2556(8)	0.9399(4)	0.070
C26	0.4191(4)	0.1195(8)	0.9042(5)	0.100
C27	0.4976(4)	0.2525(9)	1.0154(5)	0.113
C28	0.3162(3)	0.6408(8)	0.7726(4)	0.062
C29	0.2582(3)	0.5659(9)	0.7253(4)	0.098
C30	0.3307(4)	0.7302(9)	0.8299(5)	0.098

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

NMR: Bruker AC 200 (1H , ^{31}P , ^{29}Si), Jeol-FX-90 (^{19}F), Standards Me_4Si (extern), 85proz. H_3PO_4 (extern), $CFCl_3$ (extern). – MS: Finnigan MAT 8230, 70 eV. – Alle Untersuchungen wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

2,2,4,4-Tetramesityl-1,3,2,4-diphosphadisiletan (1a), **2,4-Di-tert-butyl-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diphosphadisiletan (1b)**, **2,4-Di-tert-butyl-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diphosphadisiletan (1c)**, **2,4-Dimesityl-2,4-dixyl-1,3,2,4-diphosphadisiletan (1d)**, **2,4-Di-sec-butyl-2,4-dimesityl-1,3,2,4-diphosphadisiletan (1e)**, **2,4-Di-tert-butyl-2,4-diisityl-1,3,2,4-diphosphadisiletan (1f)** und **2,2,4,4-Tetraisityl-1,3,2,4-diphosphadisiletan (1g)**: Zur Lösung von 12 g Me_2SiCl_2 (35 mmol) in 100 ml THF wird bei $-50^\circ C$ langsam eine Lösung von $LiPH_2 \cdot dme$ (9.1 g, 70 mmol) in 50 ml THF getropft und 30 min bei dieser Temp. gerührt. Es wird innerhalb von 2 h auf $25^\circ C$ erwärmt und 8 h gerührt. Das Solvens und entstandenes PH_3 werden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird in Benzol aufgenommen. Anschließend wird vom $LiCl$ abfiltriert und das Filtrat i. Vak. soweit eingengt, bis das Rohprodukt als feines Pulver ausfällt. Zur Rei-

nigung chromatographiert man über eine 4 cm lange Kieselgelsäule (Eluens Toluol), die vorher mit 0.6 ml Me_2SiCl_2 und 1.6 ml NEt_3 desaktiviert wurde. Durch Umkristallisieren aus Hexan wird **1a** analysenrein erhalten: 6.6 g (11 mmol, 63%), Schmp. 203 bis $205^\circ C$. – δ^1H (300 K, C_6D_6) = 2.06 (s, 12H, *p*-Me), 2.56 (br., 24H, *o*-Me), 3.48 [dm, 2H, PH, $J(PH) = 160$ Hz], 6.64 (s, 8H, *m*-H). – MS (EI): m/z (%) = 596 $[M]^+$ (100), 563 $[M - PH_2]^+$ (44), 476 $[M - MesH]^+$ (11), 267 $[Mes_2SiH]^+$ (82). – IR (ν_{PH} , THF): 2335 cm^{-1} (w), 2269 (s).

$C_{36}H_{46}P_2Si_2$ (596.9) Ber. C 72.45 H 7.77 Gef. C 72.16 H 7.89

Die Darstellung von **1b–e** erfolgt analog. **1b**: Aus 4.2 g $Mes(tBu)SiCl_2$ (15.27 mmol) und 3.97 g (30.5 mmol) $LiPH_2 \cdot dme$. Durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus wenig heißem Benzol werden 2.95 g **1b** (6.26 mmol, 82%) als farblose Kristalle erhalten, Schmp. 233–234 $^\circ C$. – δ^1H = 1.05 (s, 18H, *t*Bu), 2.06 (s, 6H, *p*-Me), 2.66 (s, 12H, *o*-Me), 2.71 [dm, 2H, $J(PH) = 183.6$ Hz, PH], 6.72 (s, 4H, *m*-H). – IR (ν_{PH} , THF): 2230 cm^{-1} (w), 2261 (s). – MS (EI): m/z (%) = 472 $[M]^+$ (52), 415 $[M - tBu]^+$ (100), 267 $[Mes_2SiH]^+$ (42).

$C_{26}H_{42}P_2Si_2$ (472.7) Ber. C 66.06 H 8.95 Gef. C 65.65 H 8.83

1c: Aus 3.8 g $Mes(tBu)SiCl_2$ (13.05 mmol) und 3.4 g $LiPH_2 \cdot dme$ (26.1 mmol). Durch mehrfaches Umkristallisieren des Rohprodukts aus Hexan ($-30^\circ C$) wird 1.0 g **1c** (1.98 mmol, 30%) als Diastereomerenmisch erhalten. Schmp. 252–254 $^\circ C$. – δ^1H (300 K, C_6D_6): 1.40 (s, 18H, *Ot*Bu), 2.07 (s, 6H, *p*-Me), 2.71 (br., 12H, *o*-Me), 3.14 [dm, 2H, $J(PH) = 168.3$ Hz, PH], 6.58 (br., 4H, *m*-H). – MS (EI): m/z (%) = 504 $[M]^+$ (22), 415 $[M - PH-tBu]^+$ (14), 359 $[M - 2OtBu + 1H]^+$ (66).

$C_{26}H_{42}O_2P_2Si_2$ (504.7) Ber. C 61.87 H 8.38
Gef. C 61.31 H 8.29

1d: Aus 9.1 g $Mes(Xyl)SiCl_2$ (28.17 mmol) und 7.32 g $LiPH_2 \cdot dme$ (56.34 mmol). Nach Umkristallisation aus Hexan ($-30^\circ C$) werden farblose Kristalle von **1d** (Diastereomerenmisch) isoliert: 5.81 g (10.24 mmol, 73%), Schmp. 189–190 $^\circ C$. – δ^1H (300 K, C_6D_6) = 2.06 (s, 6H, *p*-Me), 2.49 (br., 12H, *o*-Me), 2.59 (br., 12H, *o*-Me), 3.42 [dm, 2H, $J(PH) = 155.6$ Hz, PH], 6.62 (s, 4H, *m*-H), 6.74 [d, 2H, $J(HH) = 7.6$ Hz, *p*-H], 7.03 [t, 4H, $J(HH) = 7.6$ Hz, *m*-H]. – MS (EI): m/z (%) = 567 $[M]^+$ (100), 535 $[M - PH]^+$ (48), 448 $[M - Mes]^+$ (12), 253 $[Mes(Xyl)SiH]^+$ (100).

$C_{34}H_{42}P_2Si_2$ (568.8) Ber. C 71.79 H 7.44 Gef. C 71.82 H 7.07

1e: Aus 6.6 g $Mes(sBu)SiCl_2$ (24.0 mmol) und 6.24 g (48.0 mmol) $LiPH_2 \cdot dme$ erhält man nach analoger Aufarbeitung wie für **1d** farblose Plättchen von **1e** (Diastereomerenmisch): 2.15 g (4.6 mmol, 38%), Schmp. 221–223 $^\circ C$. – δ^1H (300 K, C_6D_6) = 0.91 [m, 2H, $HC(Me)CH_2Me$], 1.22 [m, 6H, $HC(Me)CH_2Me$], 1.32 [m, 4H, $HC(Me)CH_2Me$], 1.52 [br. d, 6H, $HC(Me)CH_2Me$, $J(HH) = 10$ Hz], 2.05 (s, *p*-Me), 2.14 (s, *p*-Me), 2.51 (s, *o*-Me), 2.64 (s, *o*-Me), 2.80 (s, *o*-Me), 2.86 (s, *o*-Me), 6.63 (s, *m*-H), 6.71 (s, *m*-H). – MS (EI): m/z (%) = 472 $[M]^+$ (100), 415 $[M - sBu]^+$ (28), 267 $[Mes_2SiH]^+$ (32), 149 $[MesSiH_2]^+$ (71).

$C_{26}H_{42}P_2Si_2$ (472.7) Ber. C 66.06 H 8.95 Gef. C 65.66 H 8.93

1f: 3.0 g (8.47 mmol) **2f** werden in 20 ml Et_2O bei $-78^\circ C$ mit 6.75 ml 2.5 M *n*BuLi-Lösung (Hexan) versetzt. Nach 30 min wird langsam auf $25^\circ C$ erwärmt und 10 min gerührt. Zu dieser orangefarbenen Lösung von **3f** ($\delta^{31}P = -255.7$, br., $h_{1/2} = 350$ Hz) gibt man bei $0^\circ C$ eine Lösung von 3.04 g $Is(tBu)SiCl_2$ (8.47 mmol) in 10 ml THF. Nach ca. 2 h wird auf $25^\circ C$ erwärmt und weitere 12 h gerührt. Entfernen des Solvens i. Vak., Aufnehmen des Rückstands in Benzol, Abfiltrieren von $LiCl$ und Einengen ergibt ein Rohprodukt, das durch mehrfaches Umkristallisieren aus wenig Benzol bei

25°C analysenreines **1f** liefert: 1.35 g (2.11 mmol, 25%) farblose Plättchen, Schmp. 294–295°C. — $\delta^1\text{H}$ (300 K, C_6D_6) = 1.15 (s, 18H, *t*Bu), 1.16 [d, 12H, $J(\text{HH}) = 7$ Hz, *p*- CHMe_2], 1.24 [br. d, 12H, $J(\text{HH}) = 6.5$ Hz, *o*- CHMe_2], 1.62 [br. d, 12H, $J(\text{HH}) = 6.5$ Hz, *o*- CHMe_2], 2.75 [sept, 2H, $J(\text{HH}) = 7$ Hz, *p*- CHMe_2], 3.25 [dm, 2H, PH, $J(\text{PH}) = 178$ Hz], 3.63 [sept, 2H, $J(\text{HH}) = 6.5$ Hz, *o*- CHMe_2], 3.65 [sept, 2H, $J(\text{HH}) = 6.5$ Hz, *o*- CHMe_2], 7.13 (s, 2H, *m*-H), 7.15 (s, 2H, *m*-H). — MS (EI): m/z (%) = 640 [M^+] (52), 583 [$\text{M} - \text{tBu}$] $^+$ (100), 320 [$\text{M}/2$] $^+$ (8).

$\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{P}_2\text{Si}_2$ (641) Ber. C 71.20 H 10.37 Gef. C 70.78 H 10.29

1g: Eine Lösung von 4.2 g (8.53 mmol) **7g** in THF wird i. Vak. eingengt und getrocknet. Der Rückstand wird in 20 ml Hexan aufgenommen und die klare hellgelbe Lösung 30 min bei 25°C gerührt. Das nun ausgefallene LiF wird abfiltriert und das Filtrat bei –30°C stehengelassen. Man erhält nach zweifachem Umkristallisieren aus Hexan **1g** als farblose Kristalle, 1.19 g (1.27 mmol, 30%), Schmp. 326–327°C. — $\delta^1\text{H}$ (^{31}P -entkoppelt) = 0.53 [br. d, 12H, $J(\text{HH}) = 6$ Hz, *o*- CHMe_2], 1.00 (br., 12H, *o*- CHMe_2), 1.13 [d, 12H, $J(\text{HH}) = 7$ Hz, *p*- CHMe_2], 1.14 [d, 12H, $J(\text{HH}) = 7$ Hz, *p*- CHMe_2], 1.40 [d, 12H, $J(\text{HH}) = 6$ Hz, *o*- CHMe_2], 1.43 [d, 12H, $J(\text{HH}) = 6$ Hz, *o*- CHMe_2], 2.69 [sept, 4H, $J(\text{HH}) = 7$ Hz, *p*- CHMe_2], 3.59 [br. sept, 4H, $J(\text{HH}) = 6$ Hz, *o*- CHMe_2], 4.01 (s, 2H, PH), 4.41 [br. sept, 4H, $J(\text{HH}) = 6$ Hz, *o*- CHMe_2], 6.94 (s, 4H, *m*-H), 7.10 (s, 4H, *m*-H). — MS (EI): m/z (%) = 933 [M^+] (48), 698 [$\text{M} - \text{Is} - \text{PH}$] $^+$ (16), 435 [Is_2SiH^+] (100).

$\text{C}_{60}\text{H}_{94}\text{P}_2\text{Si}_2$ (933.4) Ber. C 77.20 H 10.15
Gef. C 77.10 H 10.11

tert-Butylisilyldi(phosphino)silan (**2f**), Diisilyldi(phosphino)silan (**2g**), Fluordiisilyl(lithiophosphino)silan (**7g**), Fluordiisilylphosphinosilan (**8g**) und Fluordiisilyl(trimethylsilyl)phosphinosilan (**9g**)

2f: Eine Lösung von 4.8 g $\text{Is}(\text{tBu})\text{SiCl}_2$ (13.37 mmol) in 30 ml THF wird auf 0°C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von 3.47 g (26.74 mmol) $\text{LiPH}_2 \cdot \text{dme}$ in 20 ml THF, erwärmt allmählich auf 25°C und läßt 12 h rühren. Dann wird alles Leichtflüchtige bei 10^{-2} Torr entfernt, der Rückstand in 30 ml Hexan aufgenommen und die Lösung filtriert. Bei –30°C wird **2f** durch fraktionierte Kristallisation isoliert: 4.11 g (11.63 mmol, 87%), Schmp. 233–236°C. — $\delta^1\text{H}$ (300 K, C_6D_6) = 1.16 (s, 9H, *t*Bu), 1.17 [d, 6H, $J(\text{HH}) = 7$ Hz, *p*- CHMe_2], 1.30 [d, 12H, $J(\text{HH}) = 6.5$ Hz, *o*- CHMe_2], 2.05 [dm, 4H, $J(\text{PH}) = 198$ Hz, PH_2], 2.73 [sept, 1H, $J(\text{HH}) = 7$ Hz, *p*- CHMe_2], 3.31 [sept, 2H, $J(\text{HH}) = 6.5$ Hz, *o*- CHMe_2], 7.11 (s, 2H, *m*-H). — MS (EI): m/z (%) = 354 [M^+] (3), 321 [$\text{M} - \text{PH}_2$] $^+$ (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Si}$ (354.5) Ber. C 64.37 H 10.23
Gef. C 63.88 H 10.19

2g: Analog der Darstellung von **2f** ausgehend von 4.50 g Is_2SiF_2 (9.53 mmol). Durch fraktionierte Kristallisation aus Hexan bei –15°C werden farblose, quaderförmige Kristalle von **2g** erhalten; 4.67 g (9.34 mmol, 98%), Schmp. 229–231°C. — $\delta^1\text{H}$ = 1.10 [d, 12H, $J(\text{HH}) = 7$ Hz, *p*- CHMe_2], 1.15 (br., 24H, *o*- CHMe_2), 2.51 [dm, 4H, $J(\text{PH}) = 183$ Hz, PH], 2.71 [sept., 2H, $J(\text{HH}) = 7$ Hz, *p*- CHMe_2], 3.59 (br., 4H, *o*- CHMe_2), 7.03 (s, 4H, *m*-H). — MS (EI): m/z (%) = 500 [M^+] (2), 467 [$\text{M} - \text{PH}_2$] $^+$ (100).

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{P}_2\text{Si}$ (500.8) Ber. C 71.95 H 10.06 Gef. C 70.99 H 9.98

7g: Eine Lösung von 6.0 g Is_2SiF_2 (12.68 mmol) in 30 ml THF wird bei –30°C mit einer Lösung von 3.3 g $\text{LiPH}_2 \cdot \text{dme}$ (25.36 mmol) in 30 ml THF versetzt und nach vollständiger Zugabe diese Temperatur 2 h gehalten. Anschließend wird innerhalb 4 h auf 25°C erwärmt und 8 h bei Raumtemp. gerührt. Die ^{31}P -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektren belegen, daß **7g** als einziges Produkt gebildet

wurde. Die so erhaltene Lösung von **7g** wird für nachfolgende Umsetzungen direkt verwendet.

8g: Die Lösung von **7g** wird auf ca. 10 ml eingengt und über eine Kieselsäule (10 cm, mäßig getrocknetes Kieselgel, Toluol als Laufmittel) geschickt. Nach Entfernen der Solventien i. Vak. bleibt **8g** als zähes Öl zurück, das gegebenenfalls zweimal durch Säulenchromatographie (Eluens Hexan) gereinigt werden muß. Ausb. 5.55 g (11.41 mmol, 90%), farbloses, zähes Öl. — $\delta^1\text{H}$ = 1.14 [pseudo-t, 24H, $J(\text{HH}) = 6.6$ Hz, *o*- CHMe_2], 1.15 [d, 12H, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, *p*- CHMe_2], 2.34 [dd, 2H, $J(\text{PH}) = 183$, $^3J(\text{HF}) = 8.4$ Hz, PH_2], 2.72 [sept, 2H, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, *p*- CHMe_2], 3.59 [br. sept, 4H, $J(\text{HH}) = 6.6$ Hz, *o*- CHMe_2], 7.10 (s, 4H, *m*-H). — MS (EI): m/z (%) = 486 [M^+] (2), 454 [$\text{M} - \text{PH}$] $^+$ (100), 412 [$\text{M} - \text{PH} - \text{C}_3\text{H}_6$] $^+$ (4), 249 [$\text{M} - \text{PH}_2 - \text{IsH}$] $^+$ (80).

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{FPSi}$ (486.8) Ber. C 74.02 H 9.93 Gef. C 73.22 H 9.79

9g: Analog der Darstellung von **8g** wird die Lösung von **7g** in THF bei 0°C mit 2.0 g Me_3SiCl (8.43 mmol, Überschuß) versetzt und anschließend 3 h bei 25°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Zugabe von 20 ml Hexan wird über eine GIII-Fritte filtriert. Einengen der farblosen Lösung i. Vak. ergibt **9g** als NMR-spektroskopisch einheitliches Öl: 6.70 g (99.5%). — $\delta^1\text{H}$ = 0.44 [d, 9H, SiMe_3 , $^3J(\text{PH}) = 4.8$ Hz], 1.16 [br. d, 24H, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, *o*- CHMe_2], 1.18 [d, 12H, $J(\text{HH}) = 7$ Hz, *p*- CHMe_2], 2.43 [d, 1H, $J(\text{PH}) = 193$ Hz, PH], 2.76 [sept, 2H, $J(\text{HH}) = 7$ Hz, *p*- CHMe_2], 3.71 [br. sept., 4H, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, *o*- CHMe_2]. — MS (EI): m/z (%) = 559 [M^+] (5), 454 [$\text{M} - \text{PHSiMe}_3$] $^+$ (100), 249 [$\text{M} - \text{PH}_2\text{SiMe}_3 - \text{IsH}$] $^+$ (40).

$\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{FPSi}_2$ (558.8) Ber. C 70.92 H 10.10
Gef. C 70.28 H 9.91

Decacarbonyl- μ -(2,2,4,4-tetramesityl-1,3,2,4-diphosphadisiletan-*P,P'*)dichrom (**10a**) und Decacarbonyl- μ -(2,2,4,4-tetramesityl-1,3,2,4-diphosphadisiletan-*P,P'*)diwolfram (**11a**)

10a: 1.0 g **1a** (1.68 mmol) werden in 30 ml THF vorgelegt und eine Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{thf}$ [ausgehend von 1.5 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (6.8 mmol) in 100 ml THF, 1 h Bestrahlungsdauer] zugegeben. Es wird 16 h bei 25°C gerührt, dann alles Leichtflüchtige i. Vak. entfernt und der Rückstand in heißem Benzol gelöst. Der Komplex **10a** kristallisiert beim langsamen Abkühlen auf 25°C als kanariengelbe Nadeln mit einem Moläquivalent Benzol: 1.06 g (0.98 mmol, 55%), Schmp. 147°C (Zers.). — $\delta^1\text{H}$ (300 K, C_6D_6) = 2.00 (m, 12H, *p*-Me), 2.41 (m, 24H, *o*-Me), 4.17 [dm, 2H, $J(\text{PH}) = 248$ Hz, PH], 6.62 (s, 8H, *m*-H). — IR (vCO, THF): 2056 cm^{-1} (s). — MS (EI): m/z (%) = 868 [$\text{M} - 4\text{CO}$] $^+$ (0.1), 748 [$\text{M} - 7\text{CO}$] $^+$ (8.5), 704 [$\text{M} - \text{Cr} - 8\text{CO}$] $^+$ (12), 648 [$\text{M} - \text{Cr} - 10\text{CO}$] $^+$ (100), 596 [$\text{M} - 2\text{Cr}(\text{CO})_5$] $^+$ (95), 267 [Mes_2SiH^+] (98).

$\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Si}_2$ (1059.0) Ber. C 58.97 H 4.92
Gef. C 59.15 H 4.99

11a: Aus 1.76 g $\text{W}(\text{CO})_6$ (5.0 mmol) und 1.0 g **1a** (1.68 mmol) erhält man **11a** analog zu **10a**: 1.31 g (1.15 mmol, 69%). **11a** kristallisiert benzolfrei. Schmp. 189°C (Zers.). — $\delta^1\text{H}$ = 2.00 (m, 12H, *p*-Me), 2.35 (m, 24H, *o*-Me), 4.98 [dm, 2H, $J(\text{PH}) = 260$ Hz, PH], 6.61 (s, 8H, *m*-H). — IR (vCO, THF): 2065 cm^{-1} (m), 1971 (w), 1943 (m), 1929 (m). — MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 920 [$\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5$] $^+$ (6), 596 [1a^+] (100), 352 [$\text{W}(\text{CO})_6^+$] (88).

$\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Si}_2\text{W}_2$ (1244.6) Ber. C 44.38 H 3.72
Gef. C 44.54 H 3.81

Röntgenstrukturanalysen von **1a**, **1b**, **1g** und **2g**: Einzelheiten der Strukturbestimmungen sind in Tab. 2, die Atomparameter in den Tabellen 3–6 zusammengefaßt. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan) gemessen. Im Fall von **1a**, **1b** und **1g** wurden die *P*-,

Si- und C-Atome anisotrop, die H-Atome in berechneten Lagen bzw. als Teil einer starken Me-Gruppe mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

1a kristallisiert pro Formeleinheit mit einem halben Molekül Toluol, das fehlgeordnet ist. Es wurde als starrer Sechsring mit einer Methylgruppe verfeinert.

Die Verfeinerung von **1b** ergibt in $P\bar{1}$ einen zentrosymmetrischen, planaren Ring. Die Temperaturfaktoren des Phosphoratoms zeigen eine starke Anisotropie senkrecht zur Ringebene. Eine Fehlordnung des Phosphoratoms läßt sich daher nicht ausschließen. Eine Verfeinerung in $P1$ ergab auch einen nahezu planaren Ring mit stark anisotropen Phosphoratomen.

In **2g** wurden die Phenylringe als starre Gruppen verfeinert. H-Atome wurden in berechneten Lagen eingegeben. Die H-Atome an den Phosphoratomen konnten nicht lokalisiert werden.

Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX 76 und SHELXS 86¹⁵⁾ durchgeführt.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55422, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 134133-10-1 / **1a** · 0.5 C₇H₈: 134133-22-5 / **1b** (Isomer 1): 134133-11-2 / **1b** (Isomer 2): 134133-23-6 / **1c** (Isomer 1): 134133-12-3 / **1c** (Isomer 2): 134233-36-6 / **1d** (Isomer 1): 134133-13-4 / **1d** (Isomer 2): 134233-37-7 / **1e**: 134133-14-5 / **1f**: 134133-15-6 / **1g**: 134133-16-7 / **2f**: 134133-17-8 / **2g**: 134133-19-0 / **3f**: 134152-38-8 / **7g**: 134133-18-9 / **8g**: 134133-20-3 / **9g**: 134133-21-4 / **10a**: 134133-24-7 / **11a**: 134133-25-8 / Mes₂SiCl₂: 5599-27-9 / Mes(*t*Bu)SiCl₂: 89486-31-7 / Mes(*t*BuO)SiCl₂: 134133-08-7 / Mes(Xyl)SiCl₂:

107742-43-8 / Mes(*s*Bu)SiCl₂: 134133-09-8 / Is(*t*Bu)SiCl₂: 107742-38-1 / Is₂SiF₂: 108202-50-2 / LiPH₂ · dme: 62263-24-5 / Cr(CO)₅ · thf: 15038-41-2 / W(CO)₅ · thf: 36477-75-5

- ¹⁾ D. A. Armitage, *Organosilicon Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth in The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg.), Kap. 22, S. 1363, Wiley and Sons, New York 1989.
- ²⁾ M. Baudler, H. Jongebloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **458** (1979) 9; M. Baudler, T. Pontzen, *ibid.* **491** (1982) 27.
- ³⁾ G. Fritz, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 171; G. Fritz, R. Biastoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **535** (1986) 63.
- ⁴⁾ M. Baudler, G. Scholz, K. F. Tebbe, M. Feher, *Angew. Chem.* **101** (1989) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 339, 502. M. Baudler, G. Scholz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1261.
- ⁵⁾ M. Drieß, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1038.
- ⁶⁾ M. Drieß, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Organometallics*, in Vorbereitung.
- ⁷⁾ M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1923, voranstehend.
- ⁸⁾ U. Klingebiel, N. Vater, *Angew. Chem.* **94** (1982) 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 857; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1865; U. Klingebiel, N. Vater, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1557; W. Clegg, M. Haase, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **116** (1983) 146.
- ⁹⁾ R. Boese, D. Bläser, M. Andrianarison, U. Klingebiel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 265.
- ¹⁰⁾ M. Weidenbruch, K. Kramer, A. Schäfer, K. Blum, *Chem. Ber.* **118** (1985) 107.
- ¹¹⁾ H. Günther, *Angew. Chem.* **84** (1972) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 861.
- ¹²⁾ T. A. Blinka, B. J. Helmer, R. West, *Adv. Inorg. Chem.* **23** (1984) 193.
- ¹³⁾ G. Fritz, R. Uhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **463** (1980) 149.
- ¹⁴⁾ M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, unveröffentlicht.
- ¹⁵⁾ G. M. Sheldrick, SHELX 76, *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge 1976; SHELXS 86, Univ. of Göttingen 1986.

[93/91]