

Evidenz für eine Struktur-Reaktivität-Beziehung bei sperrig substituierten Lithium(fluorsilyl)phosphaniden

Matthias Drieß*, Uwe Winkler, Wolfgang Imhof, Laszlo Zsolnai und Gottfried Huttner

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 17. Januar 1994

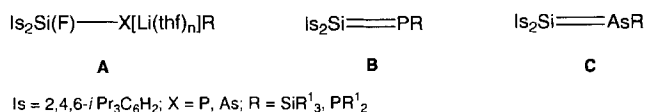
Key Words: Lithium-(fluorosilyl)phosphanides / Phosphanides, lithium-(fluorosilyl)(phosphanyl)- / Silylidenephosphanes

Evidence for a Structure-Reactivity Relationship of Crowded Substituted Lithium (Fluorosilyl)phosphanides

The molecular structures and the reactivity of the new solvated lithium (fluorosilyl)phosphanides **1a**, **2a**, and **2b** has been investigated. The unusual solid state structures of **1a** and **2b** are established by X-ray crystallography. Whereas the lithium centre in **1a** is bound to phosphorus and solvated by three molecules of THF, the electronical saturation of the lithium centre in **2b** is achieved by a Li–P bond, tridentate chelation (fluorine, phosphorus, nitrogen), and the additional coordination of one molecule of THF. The trigonal-planar geometry at phosphorus in **1a** is unprecedented for derivatives of this type and reflects the steric demand around the phosphorus and the possibility of π_p/σ_{SiC}^* hyperconjugation. The Si–P bond lengths [P–SiC(Phenyl) 2.186(2) and P–SiF 2.164(2) Å] are significantly shorter than in related pyramidally configured derivatives (**1b**, c: P–SiC 2.21, P–SiF 2.18 Å). Both phosphorus atoms in **2b** are pyramidally coordi-

nated, but the intramolecular chelate coordination of the lithium centre causes much smaller bonding angles at the Si–P phosphorus atom [sum of bonding angles 238.4(2) (PSi), 312.5(1)° (PN)]. **1a** as well as **2a**, **b** show quite different reactivity as compared to **1b–d** due to their unusual structures. Heating of solutions of **1a** and **2a**, **b** in toluene or hexane does not give the expected stable silylidenephosphanes (Si=P) by elimination of LiF. Instead, rearrangement reactions of the Si=P intermediates **6**, **8** lead to the new heterocycles **5**, **9**. A single-crystal X-ray diffraction analysis of **5** has been performed. The Si₂P₂ cyclobutane ring is planar, and the NMe₂ groups at the ring silicon atoms are *cis*-orientated. – Interestingly, **2b** eliminates LiNiPr₂ at 20°C in a kinetically controlled process to form the tetraphosphacyclobutane **7** as the major product. Presumably, the diphosphene **8** is an intermediate in this reaction.

Die Suche nach einfachen Synthesewegen zu neuen, stabilen Sila-Analoga von ungesättigten organischen oder elementorganischen Verbindungen mit niedervalenten Si-Zentren zählt – seit ihrer Renaissance im Jahre 1981 – ungebrochen zu den Herausforderungen der aktuellen Silicium-Chemie^[1]. Eine effiziente Methode zur Darstellung von niedrigkoordinierten Silicium-Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Silicium und Elementen der 15. Gruppe (Pnictogene) besteht in der thermischen Eliminierung von LiX (X = F, Cl) aus Lithiopnictidohalogenosilanen, die am Silicium sterisch anspruchsvolle Substituenten besitzen^[2]. So konnten wir kürzlich zeigen, daß ausgehend von geeignet substituierten Lithio(fluorsilyl)pnictidosilanen und -phosphanen des Typs **A** stabile und gleichzeitig aktivierte Silylidenphosphane („Phosphasilene“) **B**^[3] und Silylidenarsane („Arsasilene“) **C**^[4] erhalten werden können.



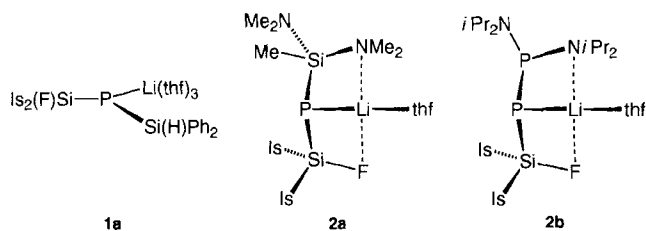
Für eine optimale sterische Abschirmung des hochreaktiven niedrigkoordinierten Si-Zentrums in **B** und **C** hat sich der 2,4,6-Triisopropylphenyl-Substituent (Isityl-Gruppe) bestens bewährt. Der Erfolg der Synthesen ist naturgemäß

von verschiedenen Faktoren abhängig, wobei drei besondere Beachtung verdienen: 1. Die Reaktionstemperatur der LiF-Eliminierung sollte 80°C nicht überschreiten, 2. die Konzentration der Lithium-(fluorsilyl)pnictide sollte nicht zu groß sein (<0,1 mol l⁻¹) und 3. sollte der sterische und elektronische Einfluß des Substituenten am Phosphor oder Arsen „passend“ sein. Um die letztgenannte Bedingung präzisieren zu können, haben wir nun untersucht, welchen Einfluß die Natur des Substituenten R am Phosphor- oder Arsen-Zentrum auf die Molekülstrukturen und damit auch auf die Reaktivität der Verbindungen des Typs **A**, **B** und **C** ausübt. Dabei interessierte uns zunächst die Strukturvariabilität der solvatisierten Derivate **A** und die Frage, inwieweit die Art der koordinativen Umgebung des Lithium-Zentrums in **A** die Reaktivität beeinflusst.

Nachfolgend berichten wir über die monomeren [(Fluorsilyl)lithiophosphanyl]silane **1a** und **2a** sowie über das [(Fluorsilyl)lithiophosphanyl]phosphan **2b**, die nicht nur bemerkenswerte Molekülstrukturen besitzen, sondern auch hinsichtlich ihrer Reaktivität von den bisherigen Verbindungen dieser Art grundlegend verschieden sind.

Die Verbindungen **1a** und **2a**, **b** wurden analog zu **1b**, **c**^[3] in einer mehrstufigen Synthese in Form von extrem luftempfindlichen, farblosen Kristallen hergestellt.

Die Röntgenstrukturanalyse von **1a** (Tab. 1) belegt, daß ein monomeres Lithiophosphanid-Molekül vorliegt, wo-



bei das durch drei Moleküle THF solvatisierte Li-Zentrum am Phosphor gebunden ist (Abb. 1). In dieser Verbindung ist das Phosphoratom trigonal-planar koordiniert. Die Summe der Bindungswinkel am Phosphor beträgt $359.7(2)^\circ$, und das P-Atom befindet sich 7.5 pm außerhalb der Si_2Li -Ebene.

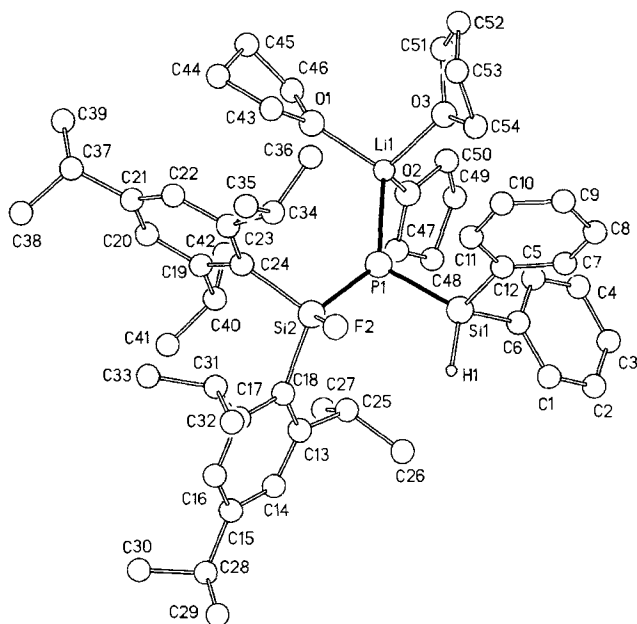
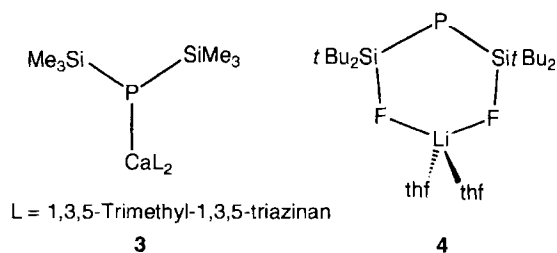
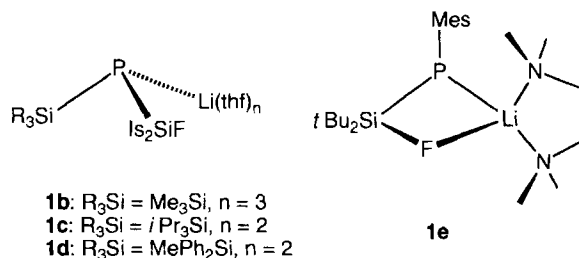


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1–Si2 2.164(2), P1–Si1 2.186(2), P1–Li1 2.527(9), Li1–O (gemittelt) 1.939(9), Si1–C12 1.887(5), Si1–C6 1.883(5), Si2–F2 1.624(3), Si2–C24 1.911(4), Si2–C18 1.920(4); Si2–P1–Si1 99.97(8), Si2–P1–Li1 137.9(2), Si1–P1–Li1 121.5(2), C12–Si1–C6 104.5(2), C24–Si2–C18 106.3(2)

In den analogen Verbindungen **1b**, **c** ist das Phosphoratom pyramidal umgeben (346.7 bzw. 326.0°)^[5], obwohl die Phosphor-Inversionsbarriere, wie für ein Substitutionsmuster mit stark elektropositiven Gruppen am Phosphor und wegen der sterischen Effekte zu erwarten, nur wenige kcal mol^{-1} betragen sollte (bei PH_3 38 kcal mol^{-1})^[6]. Offenbar reichen die Packungskräfte allein nicht aus, um die planare Form „einzufrieren“. Im monomeren Lithium-*tert*-butyl(di-*tert*-butylfluorsilyl)phosphanid mit drei Molekülen THF am Li-Zentrum ist das P-Atom ebenfalls pyramidal umgeben [$337.2(1)^\circ$]^[7a]. Außer der Verbindung **1a** sind bisher nur zwei Beispiele bekannt, in denen eine planare Koordinationsgeometrie am λ^3, σ^3 -koordinierten Phosphor in Silylphosphaniden beobachtet wurde: im cyclischen, gespannten Lithium-(fluorsilyl)mesitylphosphanid **1e**^[7b] und Calciumbis(disilylphosphanid) $\text{Ca}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2 \text{ TMTA}$ (TMTA = 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan **3**^[7c]). Der Inversionsprozeß

am Phosphor bei Silylphosphaniden ist offenbar durch eine flache Potentialkurve zu beschreiben, wobei dem sterischen Einfluß der Substituenten am Phosphor eine Schlüsselrolle bei der Einstellung der Koordinationsgeometrie zuzukommen scheint.



Die strukturellen Befunde bei den Lithium-disilylphosphaniden **1a–c** sind durch sterische Faktoren allein nicht zu erklären. Die Raumerfüllung der Substituenten um das P-Atom ist nach dem Kalottenmodell annähernd gleich groß. Wir nehmen an, daß die Stabilisierung der planaren Geometrie von **1a** im wesentlichen auf Hyperkonjugation des freien Elektronenpaares am Phosphor (n -Orbital, HOMO) in ein σ^* -Orbital [$\text{Si1–C12}(\text{Phenyl})$] und auf elektrostatische Effekte beruht. Solche Wechselwirkungen werden bekanntlich auch zur Erklärung der planaren Geometrie von Silylaminen diskutiert^[8]. In Einklang mit dieser Interpretation sind die Si1–P1- und Si2–P1-Abstände, die mit 2.186(2) und 2.164(2) \AA jeweils deutlich kürzer sind als bei **1b**, **c** [2.216(9), 2.184(9) bzw. 2.218(3), 2.180(2) \AA]. Der Diederwinkel Li1–P1–Si1–C12 beträgt 70.7° und ist mit einer n/σ^* -Mischung ebenfalls vereinbar.

Versuche, aus **1a** durch Eliminierung von LiF das entsprechende Silylidenphosphan zu erhalten, gelangen nicht. Dieses Verhalten ist für Verbindungen mit diesem Substitutionsmuster unerwartet und unterstreicht die besonderen elektronischen Verhältnisse in **1a**, da entsprechende Silylidenphospane $\text{Is}_2\text{Si}=\text{P–SiR}_3$ aus ihren korrespondierenden Lithium-(fluorsilyl)silylphosphaniden wie beispielsweise **1a–d** problemlos zugänglich sind. Der offensichtlich delicate Einfluß des Substituenten am Phosphor auf die Struktur und Reaktivität von *P*-Lithium-(fluorsilyl)phosphaniden wird bei **2a**, **b** ebenfalls deutlich. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und die Elementaranalysen belegen, daß das Li-Zentrum nur ein Solvatmolekül THF in seiner Koordinationssphäre besitzt. In den Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (-85°C , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) dieser Derivate wurden für die NMe₂- (**2a**) und NiPr₂-Substituenten (**2b**) jeweils drei Sätze anisochroner Me- bzw. *i*Pr-Gruppen im Verhältnis 2:1:1 be-

obachtet, die bei erhöhter Temperatur [ca. -23°C (**2a**), -19°C (**2b**)] zu jeweils einer Sorte koaleszierten. Diese Befunde sind in Einklang damit, daß das Lithium-Zentrum unterhalb der Koaleszenztemperatur durch ein N-Atom einer Dialkylaminogruppe koordiniert ist. Der ähnliche Habitus der temperaturvarianten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren legt auch nahe, daß die Li-Zentren identische koordinative Umgebung aufweisen. Wie das Li-Zentrum allerdings seine koordinative Absättigung erreicht, konnte erst durch eine Kristallstrukturanalyse von **2b** (Abb. 2) geklärt werden.

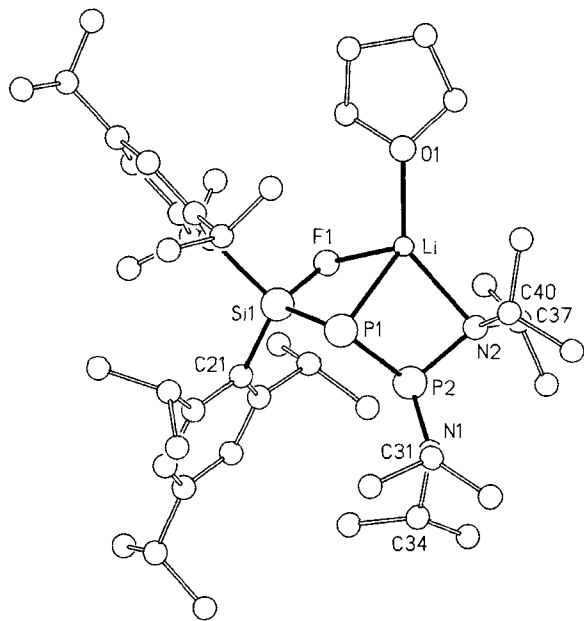


Abb. 2. Molekülstruktur von **2b**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: Li–F1 2.060(8), Li–O1 1.996(10), P1–Li 2.534(8), N2–Li 2.216(8), P1–P2 2.205(1), P2–N1 1.764(3), P2–Li 2.808(7); Li–P1–P2 72.3(2), Li–P1–Si1 73.3(2), N1–P2–P1 105.4(1), N2–P2–N1 109.7(2); Summe der Bindungswinkel an N1 354.4(3), N2 352.7(3)

Das Li-Zentrum ist über die F1-, P1- und N2-Atome dreizählig chelatisiert, weshalb es zur elektronischen Absättigung nur ein Molekül THF benötigt. Der Li–F1-Abstand ist mit 2.060(8) Å deutlich länger als in dem am ehesten vergleichbaren Zwitterion **4** [1.843(15), 1.878(17) Å], in dem jedoch kein Li–P-Kontakt auftritt^[9]. Sowohl der lange Li–F1-Abstand als auch die ungewöhnlich kleine Summe der Bindungswinkel am Brückenkopf-P1-Atom [238.4(2) $^{\circ}$] resultieren aus der Ringspannung im Heterobicyclo[2.2.0]-hexan-artigen Gerüst in **2b**. Dagegen ist die Summe der Bindungswinkel am peripheren P1-Atom mit 312.5(1) $^{\circ}$ wesentlich größer. Auffällig ist auch der Einfluß der Li–N2-Koordination auf die P2–N(1,2)-Bindungslängen: Der P2–N2-Abstand [1.764(3) Å] ist deutlich länger als der P2–N1-Abstand [1.711(3) Å].

Die Thermolyse von **2a** bei 60°C in Hexan führt wie bei **1a** nicht zu einem isolierbaren Silylidenphosphan. In diesem Fall entsteht überraschend das 1,3,2,4-Diphosphadisilacyclobutan **5** als einziges Produkt. Nach dem Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse liegt in **5** ein planarer Si_2P_2 -Ring vor, der ein Inversionszentrum besitzt, und die P-Atome sind tetraedrisch-verzerrt koordiniert (Abb. 3).

Tab. 1. Experimentelle Daten zu den Kristallstrukturanalysen

	1a	2b	5
Formel	$\text{C}_{54}\text{H}_{81}\text{FLiO}_3\text{PSi}_2$	$\text{C}_{46}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{FLiOSiP}_2$	$\text{C}_{70}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{Si}_4\text{P}_2$
Molmasse	891.3	786.1	1182.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{n}$	C2/c
Zellparameter [pm] und [$^{\circ}$]			
a	1196.9(5)	1870(2)	1853.9(5)
b	1891(1)	1182(1)	1873.6(5)
c	2404(1)	2240(2)	2167.1(5)
β	88.15(4)	100.02(7)	102.28(2)
Zellvolumen [pm 3]	5436.4×10^6	4873.0×10^6	7855.0×10^6
Z	4	4	4
d(ber.)	1.089	1.071	1.611
$\mu[\text{Mo-K}\alpha]$ [mm $^{-1}$]	0.03	0.05	0.03
Kristallgröße [mm]	0.2x0.3x0.2	0.2x0.3x0.2	0.2x0.3x0.2
Reflexe			
$2\theta_{\text{max}}$ [$^{\circ}$]	46.1	43	50
hkl-Bereich	12, 20, \pm 26	19, 12, \pm 22	22, 22, \pm 25
gemessen	7547	6038	6907
beobachtet	4455	4857	4883
Verfeinerung			
Zahl der Parameter	626	463	341
R, R _w	0.064, 0.193 ⁽¹⁾	0.061, 0.056	0.063, 0.058
Restelektronendichte [10 $^{-6}$ e pm $^{-3}$]	0.35	0.5	0.9

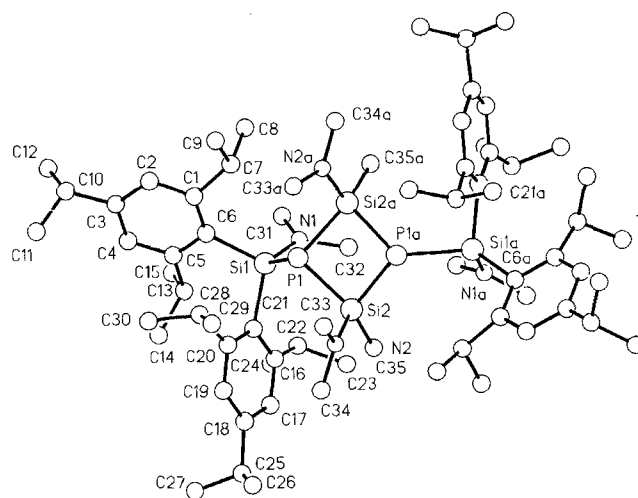
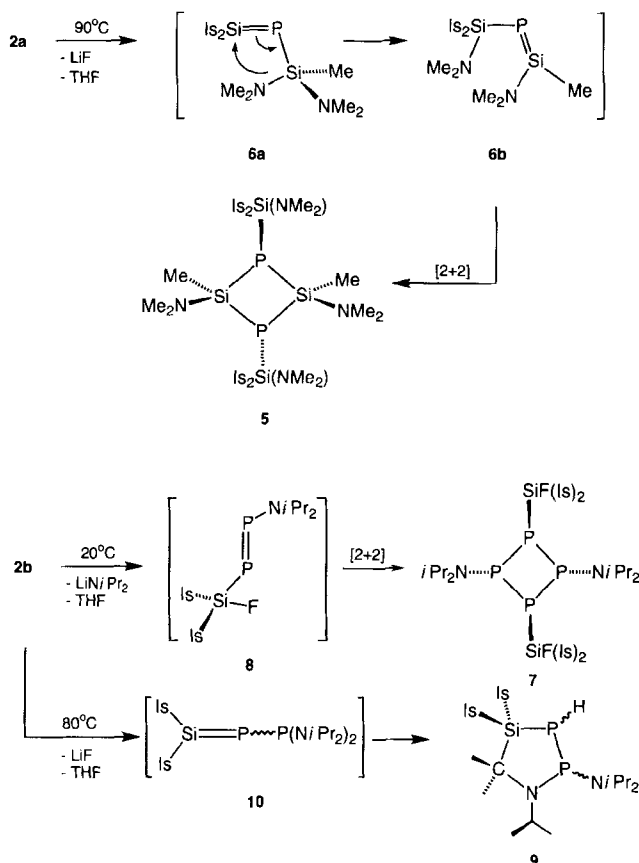


Abb. 3. Molekülstruktur von **5**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: P1–Si1 2.278(2), P1–Si2 2.267(2), Si1–N1 1.721(3), Si2–N2 1.725(4); P1–Si2–P1a 90.9(1), Si2–P1–Si2a 88.6(1), Si1–P1–Si2a 123.8(1), Si1–P1–Si2 119.1(1)

Die Entstehung von **5** läßt sich durch Umlagerungsprozesse einfach erklären: Die Eliminierung von LiF aus **2a** liefert das intermediäre Phosphasilen **6a**, das durch sigma-tropische Wanderung einer NMe_2 -Gruppe zu **6b** isomerisiert; eine sich anschließende Kopf-Schwanz-[2 + 2]-Cycloaddition der sterisch unzureichend „geschützten“ $\text{Si}=\text{P}$ -Bindung^[10] in **6b** ergibt **5**. Eine $\text{Si}=\text{X}$ -Bindungsverschiebung (X = schweres Hauptgruppenelement) dieses Typs ist unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden. Die primäre Eliminierung von LiNMe_2 anstatt LiF aus **2a** und anschließende nucleophile Substitution von Fluor durch eine NMe_2 -Gruppe kann als alternativer Mechanismus ausgeschlossen werden, da weder I_2SiF_2 noch $\text{I}_2\text{Si}(\text{F})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ mit LiNMe_2 reagieren.

Im Gegensatz zu **2a** wandelt sich **2b** bereits bei 20°C innerhalb 8 h zu ca. 80% ($^{31}\text{P-NMR}$) einheitlich um, wobei

Schema 1. Umwandlung von **2a, b** in **5, 7** und **9**

das Tetraphosphacyclobutan **7** (Schema 1) entsteht, das massenspektrometrisch sowie ^{31}P -, ^{29}Si - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Diese Reaktion ist nach 2 Tagen vollständig. Die Entstehung von **7** ist auf die kinetisch kontrollierte Eliminierung von LiNiPr_2 anstatt LiF zurückzuführen, wobei als reaktive Zwischenstufe vermutlich das Diphosphen **8** durchlaufen wird (Schema 1). Dagegen entsteht beim Erhitzen von **2b** auf 80°C zu ca. 65% überraschend der Heterocyclus **9** und nur wenig **7** (ca. 14%). Die Konstitution von **9** ist durch Kernresonanzspektroskopie gesichert. Die Verbindung entsteht vermutlich über das intermediäre Silylidenphosphan **10** und nachfolgende Insertion (C–H-Aktivierung) der $\text{Si}=\text{P}$ - in eine $\alpha\text{-NC-H}$ -Bindung. Die Temperaturerhöhung von 20 auf 80°C bewirkt einen überwiegend thermodynamisch kontrollierten Reaktionsverlauf. Offenbar erhöht die $\text{P}(\text{NiPr}_2)_2$ -Gruppe drastisch die Basizität des Si-P -Phosphoratoms. Es scheint somit möglich, daß aus Verbindungen des Typs **1** durch geeignete Substituenten am Phosphor wahlweise stabile Silylidenphosane (Phosphasilene) und/oder Diphosphene erhalten werden können.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung.

Experimenteller Teil

NMR: Bruker AC200 (^1H , ^{31}P , ^{29}Si), Jeol-FX-90 (^{19}F); Standard Me_4Si (^1H , ^{29}Si ; extern), 85proz. wäßrige H_3PO_4 (^{31}P) und CFCl_3 (^{19}F). – MS: Finnigan MAT 8230; 70 eV.

Tris(tetrahydrofuran)lithium-(diphenylsilyl)[fluorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)silyl]phosphanid (1a): Eine Lösung von 3.75 mmol $\text{Is}_2\text{Si}(\text{F})\text{-P}(\text{HPh})_3$ [hergestellt aus 1.77 g (3.75 mmol) Is_2SiF_2 und 975 mg (7.0 mmol) $\text{LiPH}_2(\text{dme})$ in 30 ml THF]^[3] wird bei -30°C mit 1.0 g (4.58 mmol) Ph_2SiHCl versetzt und anschließend bei Raumtemp. 2 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. (10^{-2} Torr) entfernt, der Rückstand wird in 30 ml Hexan aufgenommen und die Lösung über eine G4-Fritte filtriert. Zu der klaren Lösung gibt man 20 ml THF, kühlt die Lösung auf -78°C und fügt 4.58 mmol $n\text{BuLi}$ (2.5 M Lösung in Hexan) hinzu. Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile i. Vak. liefert 1.8 g (2.02 mmol, 84%) eines farblosen Öls, das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch rein ist und allmählich kristallisiert. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.07\text{--}1.22$ (m, 36H, CHMe_2), 1.25 (m, 12H, THF), 1.84 (br., 4H, $o\text{-CHMe}_2$), 2.75 (sept, 2H, $J = 6.9$ Hz, $p\text{-CHMe}_2$), 3.34 (m, 12H, THF), 5.86 (s, 1H, SiH), 7.04–7.08 (m, 8H, arom. H), 7.73 (m, 4H, arom. H). – ^{31}P : $\delta = -287.4$ (s). – ^{29}Si : $\delta = 34.0$ [dd, Is_2SiF , $^1J(\text{Si},\text{F}) = 296.5$, $^1J(\text{Si},\text{P}) = 97.4$ Hz], -11.6 [dd, SiH, $^1J(\text{Si},\text{P}) = 67$, $^1J(\text{Si},\text{H}) = 197$ Hz].

(Tetrahydrofuran)lithium-[bis(dimethylamino)methylsilyl]-[fluorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)silyl]phosphanid (2a): Analog zu **1a** erhält man aus 4.31 mmol $\text{Is}_2\text{Si}(\text{F})\text{-P}(\text{HPh})_3$, 717.6 mg (4.31 mmol) $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}$ und 275.8 mg (4.31 mmol) $n\text{BuLi}$ ein farbloses Öl, das gelöst in 5 ml Hexan bei -40°C , **2a** als farblosen Feststoff ergibt. Ausb. 3.05 g (3.64 mmol, 84%). – $^1\text{H-NMR}$ (25°C , C_6D_6): $\delta = 0.59$ (s, 3H, SiMe), 1.20–1.29 (m, 36H, CHMe_2), 1.49 (m, 4H, THF), 2.66 (s, 12H, NMe_2), 2.81 (sept, 2H, $p\text{-CHMe}_2$, $J = 6.8$ Hz), 3.59 (m, 4H, THF), 4.49 (br., 4H, $o\text{-CHMe}_2$), 7.10 (s, 4H, arom. H). – ^{31}P : $\delta = -280.8$ (s). – ^{29}Si : $\delta = 19.8$ [dd, Is_2SiF , $^1J(\text{Si},\text{P}) = 89$, $^1J(\text{Si},\text{F}) = 287$ Hz], 15.6 [dd, SiNMe₂, $^1J(\text{Si},\text{P}) = 41$, $^3J(\text{Si},\text{F}) = 3$ Hz]. – $\text{C}_{39}\text{H}_{69}\text{FLiN}_2\text{OPSi}_2$ (695.1): ber. C 67.39, H 10.00; gef. C 66.78, H 9.59.

(Tetrahydrofuran)lithium-[bis(diisopropylamino)phosphanyl][fluorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)silyl]phosphanid (2b): Analog zu **1a**. Aus 4.05 mmol $\text{Is}_2\text{Si}(\text{F})\text{-P}(\text{HPh})_3$, 1.08 g (4.05 mmol) $\text{CIP}(\text{iPr}_2)_2$ und 259 mg (4.05 mmol) $n\text{BuLi}$ werden 2.53 g (3.26 mmol, 80%) **2b** in Form von quaderförmigen Kristallen isoliert. – $^1\text{H-NMR}$ (25°C , C_6D_6): $\delta = 1.33$ (br. d, 36H, CHMe_2 , $J = 6.8$ Hz), 1.40 (br., 24H, NCHMe_2), 1.47 (m, 4H, THF), 2.89 (sept, 2H, $p\text{-CHMe}_2$, $J = 6.8$ Hz), 3.61 (m, 4H, THF), 3.84 (sept, 2H, $p\text{-CHMe}_2$, $J = 6.8$ Hz), 4.41 (br., 2H, NCHMe_2), 7.26 (s, 4H, arom. H). – ^{31}P : $\delta = -170.0$ [d, Si–P–Li, $^1J(\text{P},\text{P}) = 244.1$ Hz], 90.08 [dd, PN, $^1J(\text{P},\text{P}) = 244.1$, $^3J(\text{P},\text{F}) = 30.5$ Hz]. – ^{29}Si : $\delta = 29.6$ [ddd, $^1J(\text{Si},\text{F}) = 309$, $^1J(\text{Si},\text{P}) = 119.5$, $^2J(\text{Si},\text{P}) = 58.6$ Hz]. – $\text{C}_{46}\text{H}_{74}\text{FLiN}_2\text{OP}_2\text{Si}$ (786.1): ber. C 70.28, H 9.48, N 3.56; gef. C 69.71, H 9.21, N 3.65.

2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-bis[(dimethylamino)(2,4,6-triisopropylphenyl)silyl]-2,4-dimethyl-1,3-diphospha-2,4-disilacyclobutan (5): Eine Lösung von 1.4 g (1.67 mmol) **2a** in 20 ml Toluol wird 8 h bei 90°C erhitzt. Anschließend entfernt man das Solvens i. Vak. (10^{-2} Torr) und nimmt den schaumartigen Rückstand in ca. 5 ml Hexan auf. Aus dieser Lösung kristallisiert das Produkt bei -30°C in wenigen Tagen vollständig aus. Ausb. 746 mg (0.62 mmol, 74%), Schmp. $378\text{--}380^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.61$ (s, 6H, SiMe), 1.01–1.18 (m, 36H, CHMe_2), 2.68 (s, 12H, NMe_2), 2.74 (s, 12H, NMe_2), 2.81 (sept, 1H, $p\text{-CHMe}_2$, $J = 6.8$ Hz), 2.84 (sept, 2H, $p\text{-CHMe}_2$, $J = 6.9$ Hz), 2.88 (sept, 1H, $p\text{-CHMe}_2$, $J = 6.8$ Hz), 4.12 (br., 2H, $o\text{-CHMe}_2$), 4.18 (br., 2H, $o\text{-CHMe}_2$), 4.31 (br., 2H, $o\text{-CHMe}_2$), 4.34 (br., 2H, $o\text{-CHMe}_2$), 7.04 (s, 2H, arom. H), 7.07 (s, 2H, arom. H), 7.11 (s, 2H, arom. H), 7.15 (s, 2H, arom. H). – ^{31}P : $\delta = -74.81$ [d, $^1J(\text{P},\text{P}) = 26$ Hz], -63.13 [d, $^1J(\text{P},\text{P}) = 26$ Hz]. – ^{29}Si : $\delta = 5.8$ [t, SiMe, $^1J(\text{Si},\text{P}) = 41$ Hz], 21.8 [d, IsSi , $^1J(\text{Si},\text{P}) = 34$ Hz]. – MS (EI), m/z (%): 1181 [M^+] (8), 1137 [$\text{M} -$

$\text{NMe}_2]^+$ (4), 590 $[\text{M}/2^+]$ (12), 435 $[\text{Is}_2\text{SiH}^+]$ (100). – $\text{C}_{70}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4$ (1181.9): ber. C 71.13, H 9.38, N 4.73; gef. C 70.93, H 9.34, N 4.47.

1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-bis[fluorbis(2,4,6-triisopropylphenyl)silyl]tetraphosphacyclobutan (7): Eine farblose Lösung von 1.8 g (1.50 mmol) **2b** in ca. 40 ml Hexan wird ca. 2 d bei Raumtemp. belassen und das Ende der Reaktion ^{31}P -NMR-spektroskopisch überwacht. Das entstandene LDA wird durch Zugabe von 0.1 ml Wasser hydrolysiert und alles Leichtflüchtige bei 40°C i. Vak. entfernt. Das erhaltene Öl besteht zu ca. 85% (^{31}P -NMR) aus **7**. Die nichtidentifizierten Nebenprodukte konnten bisher nicht abgetrennt werden. – ^{31}P : $\delta = -52.37$ [t, P_{Si}, $^1J(\text{P},\text{P}) = 171.1$ Hz], -12.68 [t, PN, $^1J(\text{P},\text{P}) = 171.1$ Hz]. – ^{19}F : $\delta = -117.8$ (s). – ^{29}Si : $\delta = 24.7$ [dd, $^1J(\text{Si},\text{F}) = 324$, $^1J(\text{Si},\text{P}) = 43$ Hz]. – MS (EI), *m/z* (%): 1230 $[\text{M}^+]$ (6), 1187 $[\text{M} - i\text{Pr}]^+$ (17), 1144 $[\text{M} - 2 i\text{Pr}]^+$ (10), 453 $[\text{Is}_2\text{SiF}^+]$ (100).

2-(Diisopropylamino)-1-isopropyl-5,5-dimethyl-4,4-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1-aza-2,3-diphospha-4-silacyclopentan (9): 712 mg **2b** werden in 20 ml Toluol 2 h bei 80°C erhitzt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird ein dunkelrotes Öl erhalten, das zu ca. 65% aus **9** besteht. – ^{31}P (C_6D_6): $\delta = -137.7$ [d, PN*i*Pr, $^1J(\text{P},\text{P}) = 125.4$ Hz], -8.3 [dd, PH, $^1J(\text{P},\text{P}) = 125.4$, $^1J(\text{P},\text{H}) = 214.5$ Hz]. – ^{29}Si : $\delta = -1.3$ [dd, $^1J(\text{Si},\text{P}) = 30.5$, $^2J(\text{Si},\text{P}) = 16$ Hz].

Röntgenstrukturanalysen von 1a, 2b und 5: Angaben zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer [Siemens (Nicolet Syntex)-R3m/V-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, ω -Scan] gemessen. Es wurden empirische Absorptionskorrekturen durchgeführt. Die Strukturbestimmungen erfolgten mit Direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und

SHELXL93 durchgeführt^[11]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58135, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

- [1] Übersichten: G. Raabe, J. Michl, *Multiple Bonds to Silicon in The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), part 2, Wiley, New York, **1989**, S. 1015; T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902; M. Drieß, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, *27*, 141.
- [2] Übersicht: M. Drieß, R. Janoschek, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, im Druck; siehe auch Lit.^[1].
- [3] M. Drieß, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1022.
- [4] M. Drieß, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 316.
- [5] M. Drieß, H. Pritzkow, L. Zsolnai, G. Huttner, unveröffentlicht.
- [6] W. Cherry, N. Epiotis, W. T. Borden, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 167.
- [7] [7a] R. Boese, D. Bläser, M. Andrianarison, U. Klingebiel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 265. – [7b] M. Andrianarison, U. Klingebiel, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1989**, *46*, 183. – [7c] M. Westerhausen, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 51.
- [8] C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, 49; B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, Y. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 260; N. W. Mitzel, J. Riede, A. Schier, M. Paul, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2027, und zitierte Literatur.
- [9] U. Klingebiel, M. Meyer, U. Pieper, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 19.
- [10] M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1931.
- [11] G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Refinement*, Univ. of Cambridge, **1976**; *SHELXL93*, Univ. Göttingen, **1993**.

[14/93]