

1,3-Diaza-2 λ^2 -phosponia-4 λ^4 -gallatacyclobutane

Richard Oberdörfer, Martin Nieger und Edgar Niecke*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn, Germany

Eingegangen am 20. Juni 1994

Key Words: [Amino(imino)phosphane]gallium trichloride adduct / 1,3-Diaza-2 λ^2 -phosponia-4 λ^4 -gallatacyclobutanes / Nickel tricarbonyl complexes

1,3-Diaza-2 λ^2 -phosponia-4 λ^4 -gallatacyclobutanes

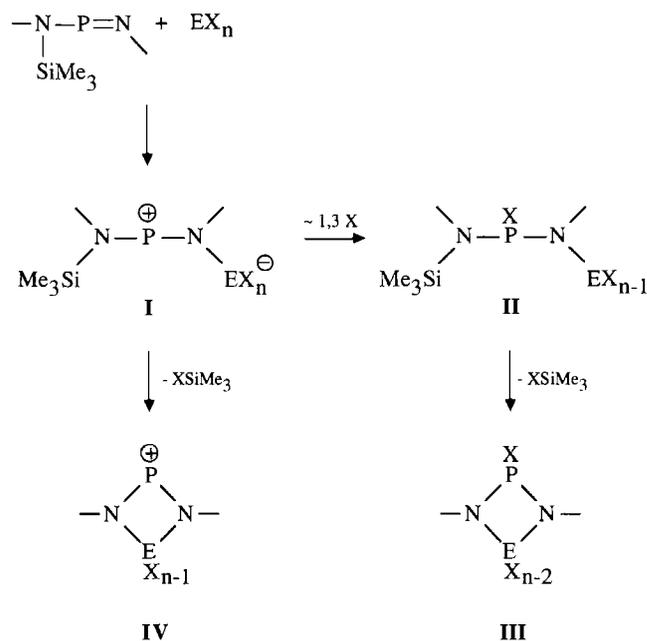
Reaction of amino(imino)phosphanes **1a–c** with gallium trichloride results in the formation of 1,3-diaza-2 λ^2 -phosponia-4 λ^4 -gallatacyclobutanes **3a, b** with elimination of chlorotrimethylsilane (**1a**) or *tert*-butyl chloride (**1b, c**). The immediately formed amino(imino)phosphane/Lewis acid adducts R(Me₃Si)NPN(GaCl₃)R' (**2**, R, R' = *t*Bu, Me₃Si) can be

isolated in the case of compound **2a** (R = R' = SiMe₃). A diazaphosphasilacyclobutane–gallium trichloride adduct **4** is formed in a side reaction by isomerization of **2a**. Reaction of compound **3b** with Ni(CO)₄ gives the corresponding transition metal complex **5**. The NMR data and X-ray structures of compounds **2a, 4**, and **5** are reported.

Die Reaktion von *N*-silylierten Amino(imino)phosphanen mit redox-stabilen Halogeniden elektropositiver Elemente ist eine bekannte Route zu viergliedrigen Phosphor-Stickstoff-Element-Heterocyclen^[1]. Primärprodukt der Reaktion ist ein Lewis-Säure/Iminophosphan-Addukt **I**, das aufgrund seiner hohen Reaktivität schwer faßbar ist und sich in der Regel über eine 1,2-Halogenverschiebung^[2] zum Aminohalogenphosphan **II** und durch nachfolgende 1,3-Eliminierung von Halogensilan unter Bildung des Heterocyclus **III** stabilisiert. Ein davon abweichender Reaktionsverlauf ist im Fall der Reaktion mit Aluminium-trihalogeniden dokumentiert^[3], bei der das Lewis-Säure-Iminophosphan-Addukt **I** auf direktem Weg und unter Erhalt der Koordinationszahl am Phosphor den Heterocyclus **IV** bildet. Die Möglichkeit, gemäß der Reaktionssequenz **I** → **IV** zu weiteren Heterocyclen mit koordinativ ungesättigten Phosphorzentren zu gelangen, war der Anlaß zu den Untersuchungen am System Amino(imino)phosphan/Galliumtrichlorid.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen am System Amino(imino)phosphan/Aluminiumtrihalogenid^[3] führt die Umsetzung von Galliumtrichlorid mit dem Amino(imino)phosphan **1a** zu einem Lewis-Säure/Base Addukt **2a**, das als kristalliner Feststoff isoliert wird. In Lösung zerfällt **2a** bei erhöhter Temperatur (>50°) unter Eliminierung von Chlorsilan in das 1,3-Diaza-2 λ^2 -phosponia-4 λ^4 -gallatacyclobutan **3a** als Hauptprodukt der Reaktion. Mit dieser Ringschlußreaktion konkurriert jedoch merklich ein Isomerisierungsprozeß von **2a**, der zum Diazaphosphasilacyclobutan–Galliumtrichlorid Addukt **4** führt. Dieses geht möglicherweise aus einer durch die Lewis-Säure (GaCl₃) katalysierten Methylgruppenübertragung hervor. Die Mediatorfunktion von Galliumtrichlorid ist im Fall von Methylsiloxanen wohl dokumentiert^[4]. Im Gegensatz zu **2a** sind die aus der Umsetzung von Galliumtrichlorid mit den

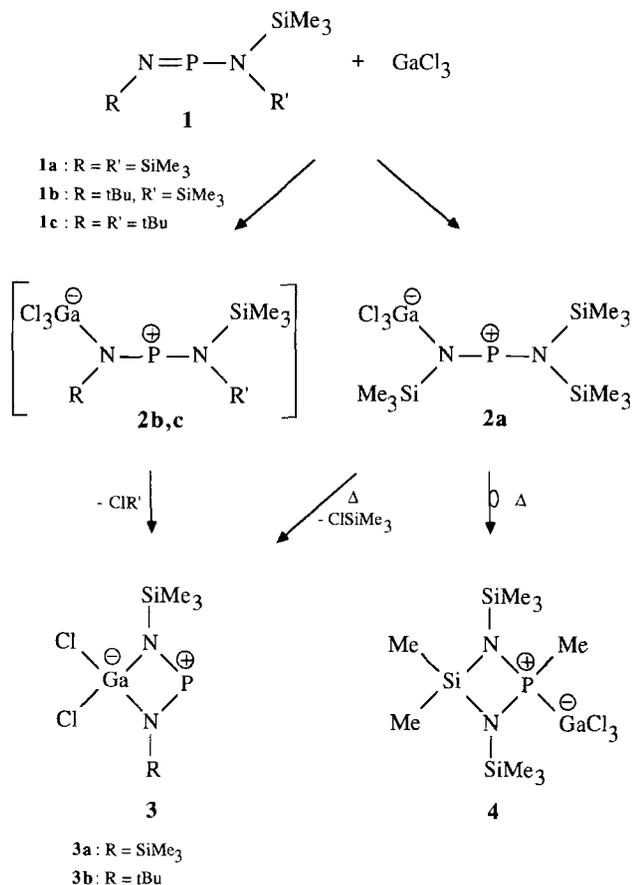
Amino(imino)phosphanen **1b, c** hervorgehenden Primärprodukte der Reaktion (**2b, c**) lediglich in Form ihrer Zerfallsprodukte **3a, b** faßbar, wobei in beiden Fällen die Abspaltung von *tert*-Butylchlorid zugunsten einer Eliminierung von Chlortrimethylsilan dominiert.



Struktur und Eigenschaften

Die Konstitutionen der Verbindungen **2a, 3a, b** und **4** folgen aus dem hochaufgelösten Massenspektrum (Molekülpeak) und den Ergebnissen multinuklearer NMR-Messungen. Die Anwesenheit eines koordinativ ungesättigten Phosphorzentrums in den Verbindungen **2a, 3a, b** äußert sich in einer starken Entschirmung des ³¹P-Kerns, die typisch für Diaminophosphonium-Ionen ist^[5]. Hierbei zeigt

das Lewis-Säure/Base-Addukt **2a** einen mit dem entsprechenden Aluminiumtrichlorid-Derivat $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{P}=\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{AlCl}_3$ ($\delta = 450^{[3]}$) vergleichbar stark entschirmten ^{31}P -Kern ($\delta = 444$). Die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung (Abb. 1) liefert zwei signifikant unterschiedliche PN-Abstände [PN(1) 159.0(5); PN(2) 163.7(5) pm], deren Mittelwert dem von Aminophosphenium-Ionen (161–162 pm^[5]) entspricht. Bemerkenswert ist die leichte Pyramidalisierung beider Stickstoffatome ($\Sigma \text{N}(1) 358.8^\circ$; $\text{N}(2) 358.1^\circ$; Abweichung von N(1) [N(2)] aus der Ebene Si–P–Ga [Si–P–Si] –11 [14] pm), die, wie auch die gegenläufige Verdrillung der Ebenen Si(1)–N(1)–Ga(1) und Si(2)–N(2)–Si(3) bezüglich des zentralen NPN-Skeletts (33 bzw. 46°), auf sterische Effekte zurückzuführen ist und damit die Ausbildung eines elektronisch ausgeglichenen 4-Elektronen-3-Zentren- π -Bindungssystems erschwert. Die Abstände zwischen den Stickstoffatomen und den peripheren Atomen wie auch der zentrale Bindungswinkel am Phosphoratom [112.9(3)°] zeigen keine Auffälligkeiten.



Mit dem Übergang zur Ringstruktur **3** geht eine signifikante Abschirmung des Phosphorkerns [$\delta = 370$ (**3a**), 356 (**3b**)] einher. Bemerkenswert, insbesondere im Vergleich mit der entsprechenden Aluminiumverbindung $\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2\text{AlCl}_2$ ^[3], ist die im Fall der Verbindung **3a** bei Raumtemperatur zu beobachtende Quintett-Aufspaltung des Resonanzsignals als Folge einer Kopplung mit den beiden benachbarten Stickstoffatomen ($J_{\text{PN}} = 49$ Hz), die auf eine pseudozylindrische Symmetrie der Silylgruppen zurückgeführt werden kann. Beispiele, in denen aufgrund schneller Rela-

xation mit dem ^{14}N -Kern die Kopplung zum Phosphor beobachtet wird, sind rar^[6]. Die Konstitution von **4** als einem cyclischen Isomeren von **2a** in Form eines 1,3-Diazaphosphasilacyclobutan–Galliumtrichlorid-Adduktes folgt aus der Beobachtung von vier Signalgruppen im ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum im Intensitätsverhältnis 1:1:1:6. Die Nachbarstellung einer Methylgruppe zum Phosphor-Atom äußert sich auch in der Dublettaufspaltung des entsprechenden Resonanzsignals (^{13}C -NMR: $\delta = 7.03$, $^1J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz; ^1H -NMR: $\delta = 1.96$, $^2J_{\text{PH}} = 8.2$ Hz). Der geringe Beitrag für J_{CP} folgt hierbei einem allgemeinen Trend, wonach bei Koordination eines Phosphanzentrums die P–C-Kopplungskonstante abnimmt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum liefert ein Resonanzsignal bei $\delta = 85$, dessen starke Verbreiterung ($\Delta_{1/2} = 3500$ Hz) auf ein Gleichgewicht zwischen **4** und den Dissoziationsprodukten Galliumtrichlorid und Diazaphosphasilacyclobutan hinweist.

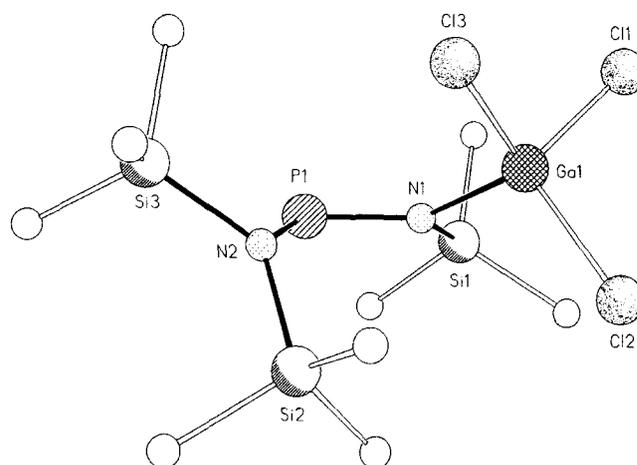


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall ohne H-Atome. Ausgewählte Atomabstände [pm]: P–N(1) 159.0(5), P–N(2) 163.7(5), Ga–N(1) 195.1(6), Ga–Cl(3) 216.4(2), N(1)–Si(1) 183.1(5). – Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N(1)–P–N(2) 112.9(3), Si(1)–N(1)–P 115.0(3), Si(1)–N(1)–Ga 117.5(3), P–N(1)–Ga 126.3(3), P–N(2)–Si(2) 124.3(3), P–N(2)–Si(3) 112.0(3), Si(2)–N(2)–Si(3) 121.8(3)

Die Struktur von **4** im Kristall zeigt ein planares SiN_2P -Gerüst (Abb. 2). In der Ringebene liegen auch die Atome Si(2) und Si(3), deren drei Methylgruppen zueinander in einer ekliptischen Konformation angeordnet sind. Die P–N und Si–N-Abstände [P–N(1) 165.6(4), P–N(2) 165.9(4), Si(1)–N(1) 175.7(4), Si(1)–N(2) 175.4(4) pm] entsprechen typischen Werten zwischen $\text{sp}^2(\text{N})$ - und $\text{sp}^3(\text{P}, \text{Si})$ -hybridisierten Zentren; die P–Ga-Bindungslänge [235.9(1) pm] kann als eine „normale“ Einfachbindung angesehen werden^[7].

Reaktionen

Die formal mit einem Singulett-Carben vergleichbare Bindungssituation der Phosphenium-Ionen hat die Entwicklung in der Chemie dieser koordinativ ungesättigten Phosphorspezies entscheidend stimuliert^[5], wobei allerdings die Chemie der Koordinationsverbindungen bislang weniger im Mittelpunkt des Interesses stand als die der freien Kationen. Insbesondere sind nur vereinzelt Carbonylkom-

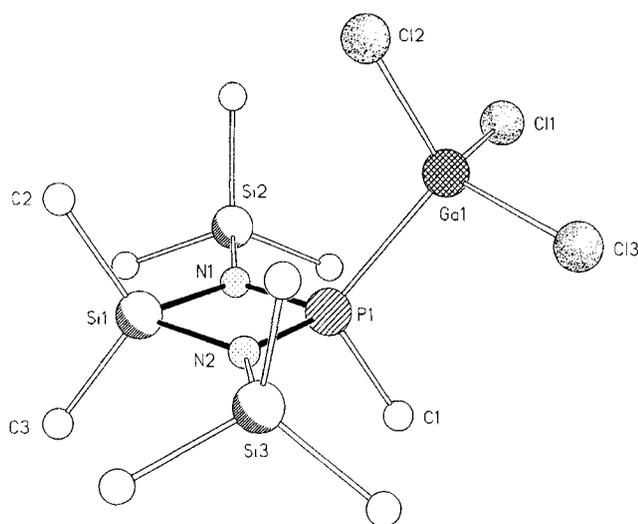
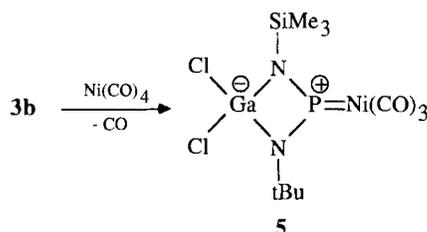


Abb. 2. Molekülstruktur von **4** im Kristall ohne H-Atome. Ausgewählte Atomabstände [pm]: Ga–Cl(1) 216.7(2), P–N(1) 165.6(4), P–N(2) 165.9(4), P–C(1) 178.6(5), P–Ga 235.9(1), Si(1)–N(1) 175.7(4), Si(1)–N(2) 175.4(4). – Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N(1)–P–N(2) 91.4(2), N(1)–Si(1)–N(2) 85.0(2), P–N(1)–Si(1) 91.8(2), P–N(2)–Si(1) 91.8(2), Ga–P–C(1) 108.9(2), C(2)–Si(1)–C(3) 111.8(3), Si(3)–N(2)–Si(1) 134.8(2)

plexe beschrieben worden, von denen erst einer strukturell untersucht worden ist^[8]. Ein weiterer Vertreter, dessen Struktur aufgeklärt werden konnte, ist der durch Umsetzung von **3b** mit Tetracarbonylnickel zugängliche Komplex **5**.



Die Struktur der Verbindung (Abb. 4) zeigt einen ebenen Vierring mit trigonal-planar koordinierten Phosphor- und Stickstoffzentren. Auffällig ist der im Vergleich zu Phosphan-Komplexen (218–224 pm^[9]) stark verkürzte Ni–P-Abstand [212.3(3) pm], der eine starke σ -Donor/ π -Akzeptor Wechselwirkung des Phosphoratoms mit dem Übergangsmetall anzeigt. Damit verbunden sind eine Schwächung der Ni–C- [181.1(7) bzw. 182.5(7) pm] und eine Stärkung der C–O-Bindungen [110.6(10)–112.4(9) pm]^[10]. Die PN-Abstände [P–N(1) 160.4(8), P–N(2) 161.1(5) pm] wie auch die innercyclischen Winkel [N(1)–P–N(2) 96.5(3), N(1)–Ga–N(2) 76.1(3), P–N(1)–Ga 93.7(3), P–N(2)–Ga 93.6(3)°], entsprechen denen in 1,3-Diaza-2 λ^2 -phosphonia-4 λ^4 -aluminatacyclobutan^[11], wobei der formale Ersatz einer Cl₂Al-Einheit durch den Cl₂Ga-Rest erwartungsgemäß zu einem kleineren endocyclischen Winkel führt.

Im ³¹P-NMR-Spektrum von **5** beobachtet man einen gegenüber der Ausgangsverbindung nur unwesentlich entschirmten Phosphorkern ($\delta = 324$). Die ¹³C-chemische Ver-

schiebung $\delta = 191.6$ ($J_{PC} = 5.0$ Hz) liegt im Erwartungsbereich für terminale Carbonylgruppen in Metallkomplexen.

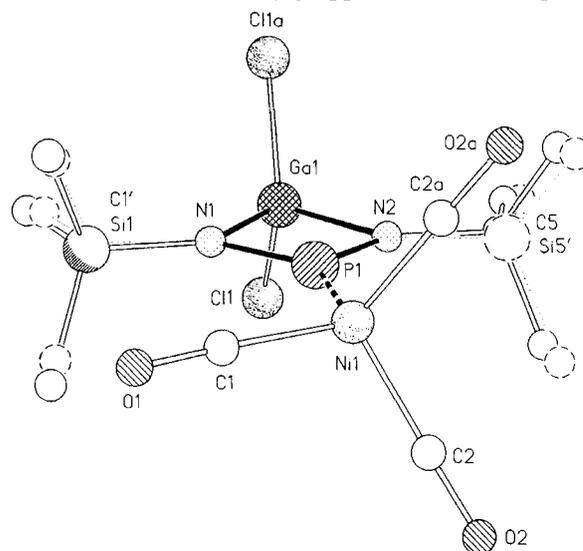


Abb. 3. Molekülstruktur von **5** im Kristall ohne H-Atome. Ausgewählte Atomabstände [pm]: Ni–C(1) 182.5(7), Ni–C(2) 181.1(7), Ni–P(1) 212.3(3), C(1)–O(1) 112.4(9), C(2)–O(2) 110.6(10), P–N(1) 160.4(8), P–N(2) 161.1(5), Ga–Cl(1) 214.6(2), Ga–N(1) 194.7(5), Ga–N(2) 194.4(8). – Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ni–P–N(1) 132.8(2), Ni–P–N(2) 130.7(3), N(1)–P–N(2) 96.5(3), Cl(1)–Ga–Cl(1a) 111.9(1), N(1)–Ga–N(2) 76.1(3), P–N(1)–Ga 93.7(3), P–N(1)–Si(1) 132.4(4), Ga–N(1)–Si(1) 133.9(5), P–N(2)–Ga 93.6(3), P–N(2)–C(5) 144.0(10), Ga–N(2)–C(5) 122.3(9)

Die Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeits- und Sauerstoff-Ausschluss unter Argon durchgeführt. Die Amino(imino)phosphane **1a**^[12], **1b**^[13] und **1c**^[14] wurden nach Literaturangaben erhalten.

NMR: Bruker AMX 300 (³¹P 121.5 MHz, externer Standard 85% H₃PO₄; ¹H 300.1 MHz, externer Standard TMS; ¹³C 75.5 MHz, externer Standard TMS. – MS: Kratos Instruments Concept 1 H, Kratos Instruments, MS 50, VG Instruments VG 12-250 (EI Direktinlaß). Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop eines Elements. – Schmelzpunkte: Bestimmung in abgeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Firma Büchi, Flawil, Schweiz. Die Werte sind unkorrigiert.

[*Bis(trimethylsilyl)amino*](*trimethylsilyl*)imino]phosphan–Galliumtrichlorid (**2a**): Zu einer Lösung von 3.78 g (21.5 mmol) GaCl₃ in 15 ml Toluol werden bei 0°C unter Rühren langsam 5.46 g (21.5 mmol) **1a** getropft. Der aus der Reaktionslösung nach 2 d bei –30°C ausfallende Feststoff wird aus wenig Toluol umkristallisiert. Ausb. 6.1 g (58%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 63–64°C. – ³¹P{¹H}-NMR (Hexan/C₆D₆): $\delta = 444$ (s). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.12$ (NSiC₃, 3 C), 2.85 [N(SiC₃)₂, 6 C]. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.572$ (d, ⁴J_{PH} = 1.61 Hz, NSiMe₃, 9H), 0.513 [d, ⁴J_{PH} = 1.06 Hz, N(SiMe₃)₂, 18H]. – C₉H₂₇Cl₃GaN₂PSi₃ (454.6): ber. C 23.78, H 5.99, N 6.16; gef. C 22.93, H 5.87, N 5.98.

4,4-Dichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2 λ^2 -phosphonia-4 λ^4 -gallatacyclobutan (**3a**): 4.9 g (28 mmol) GaCl₃, gelöst in 15 ml Toluol, werden bei 0°C mit einer Lösung von 7.7 g (28 mmol) **1a** in 10 ml Toluol versetzt. Nach Erwärmen auf 25°C wird die Lösung 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden

Tab. 1. Kristalldaten, Datensammlung und Verfeinerung für die Verbindungen **2a**, **4** und **5**

	2a	4	5
Empirische Formel	C ₉ H ₂₇ Cl ₃ GaN ₂ PSi ₃	C ₉ H ₂₇ Cl ₃ GaN ₂ PSi ₃	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₂ GaN ₂ NiO ₃ PSi
M _r	454.6	454.6	472.7
Kristallfarbe	farblos	farblos	orange
Kristalldimensionen [mm]	0.70 x 0.70 x 0.80	0.65 x 0.85 x 0.85	0.40 x 0.50 x 0.75
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Iba2 (Nr. 45)	P2 ₁ /n (Nr. 14)	P2 ₁ /m (Nr. 11)
Elementarzelle			
a [Å]	18.379(3)	9.024(2)	9.980(3)
b [Å]	18.776(3)	14.634(3)	11.161(3)
c [Å]	12.434(2)	17.415(5)	10.157(3)
β [°]		99.22(2)	116.57(2)
V [nm ³]	4.289(1)	2.270(1)	1.012(1)
Z	8	4	2
d _{ber.} [g cm ⁻³]	1.41	1.33	1.55
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Nicolet R3m	Nicolet R3m
Strahlung	MoKα	MoKα	MoKα
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
μ [mm ⁻¹]	1.89	1.79	2.67
Temperatur [K]	193	293	293
F (000)	1872	936	476
2Θ _{max.} [°]	50	50	50
	0 ≤ h ≤ 21	-10 ≤ h ≤ 10	-11 ≤ h ≤ 10
	0 ≤ k ≤ 22	0 ≤ k ≤ 17	-13 ≤ k ≤ 13
	-14 ≤ l ≤ 14	0 ≤ l ≤ 20	0 ≤ l ≤ 12
gemessene Reflexe	3758	4119	3778
unabhängige Reflexe	3758	3810	1886
beobachtete Reflexe mit F > 4σ(F)	3429	2793	1488
verfeinerte Parameter	172	172	105
R	0.045	0.047	0.048
R _w (w ⁻¹ = σ ² (F) + gF ²)	0.045	0.051	0.053
g	0.0004	0.0008	0.0007
Restelektronen- dichte _{max./min.} [e Å ⁻³]	1.49/-1.51	0.31/-0.41	0.90/-0.93

i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird bei 50°C/0.01 Torr sublimiert. Ausb. 4.2 g (43%), Schmp. 53–54°C. – ³¹P{¹H}-NMR (Hexan/C₆D₆): δ = 370 (quint, ¹J_{PN} = 49 Hz). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 1.47 (d, ³J_{PC} = 3.8 Hz). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.21. – MS (180°C, 70 eV), m/z (%): 344 (6) [M⁺], 329 (100), und weitere Fragmente. – C₆H₁₈Cl₂GaN₂PSi₂ (346.0): ber. C 20.83, H 5.24, N 8.10; gef. C 20.15, H 5.19, N 7.98.

1-tert-Butyl-4,4-dichlor-3-(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2λ²-phosphonia-4λ⁴-gallatacyclobutan (3b): Zu einer Lösung von 5.8 g (33 mmol) GaCl₃ in 20 ml Toluol werden bei 0°C 8.6 g (33 mmol) [*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino][(trimethylsilyl)imino]phosphan (**1b**) getropft. Nach Erwärmen der Lösung auf 25°C werden Toluol und entstandenes Chlortrimethylsilan i. Vak. entfernt. Aus dem Rückstand werden durch Sublimation bei 50°C/0.01 Torr 6.9 g Produkt **3b** erhalten. Ausb. 63%, Schmp. 51–52°C. – ³¹P{¹H}-NMR (Hexan/C₆D₆): δ = 356. – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 56.68 (d, ²J_{PC} = 3.5 Hz, CC₃, 1 C), 33.13 (d, ³J_{PC} = 8.4 Hz, CC₃, 3 C), 1.76 (d, ³J_{PC} = 3.5 Hz, SiC₃, 3 C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.169 (CMe₃, 9H), 0.241 (SiMe₃, 9H). – MS (180°C, 70 eV), m/z (%): 328 (4) [M⁺], 313 (100) [M⁺ – Me], und weitere Fragmente. – C₇H₁₈Cl₂GaN₂PSi (329.9): ber. C 25.48, H 5.50, N 8.49; gef. C 25.14, H 5.28, N 8.13.

2,4,4-Trimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan-Galliumtrichlorid (4): Der aus der Darstellung von **3a** verbleibende Rückstand wird einer erneuten Sublimation bei 100°C/0.01 Torr unterworfen. Hierbei erhält man nach Umkristallisation aus Toluol 4.5 g (9.9 mmol) Produkt. Ausb. 35%, Schmp. 92–94°C. – ³¹P{¹H}-NMR (Hexan/C₆D₆): δ = 85 (breit, Δ_{1/2} = 3500 Hz). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 7.03 (d, ¹J_{PC} = 3.0 Hz, PC, 1 C), 4.41 (SiC₂, 1 C), 1.81 (d, ³J_{PC} = 2.4 Hz, NSiC₃, 6 C), 1.69 (d, ³J_{PC} = 4.1 Hz, SiC₂, 1 C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.96 (d, ²J_{PH} = 8.2 Hz, PMe, 3H), 0.71 (SiMe₂, 3H), 0.61 (SiMe₂, 3H), 0.31 (NSiMe₃, 18H). – MS (180°C, 70 eV), m/z (%): 437 (3) [M⁺ – Me], 417 (14) [M⁺ – Cl], 278 (18) [M⁺ – GaCl₃], 263 (100), und weitere Fragmente. – C₉H₂₇Cl₃GaN₂PSi₃ (454.6): ber. C 23.78, H 5.99, N 6.16; gef. C 23.24, H 5.97, N 6.03.

[3-tert-Butyl-4,4-dichlor-1-(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2λ²-phosphonia-4λ⁴-gallatacyclobutan-2-yliden]tricarbornickel (5): Eine Lösung von 6.2 g (18.6 mmol) **3b** in 15 ml Toluol wird bei –20°C tropfenweise mit 3.2 g (18.6 mmol) Tetracarbornickel versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt und 1 h auf dieser Temp. gehalten. Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Umkristallisation aus Toluol. Ausb. 6.6 g (75%) **5**, Schmp. 83–84°C. – ³¹P{¹H}-NMR (Hexan/C₆D₆): δ = 324. –

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 191.5$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, CO, 3 C), 56.64 (NCC₃, 1 C), 32.99 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, CMe₃, 3 C), 2.02 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, SiC₃, 3 C). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.296$ (CMe₃, 9H), 0.327 (SiMe₃, 9H). – MS (180°C, 70 eV), *m/z* (%): 414 (1) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 386 (10) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 313 (83) [$\text{M}^+ - \text{Ni}(\text{CO})_3$], 118 (78) [PNSiMe_3^+], 73 (100) [SiMe_3^+], und weitere Fragmente. – C₁₀H₁₈Cl₂GaN₂NiO₃PSi (472.6): ber. C 25.41, H 3.84, N 5.93; gef. C 25.23, H 3.67, N 5.71.

Röntgenstrukturanalyse von 2a, 4 und 5^[15]: Eine Zusammenfassung der Kristalldaten, Datensammlung und Verfeinerung findet sich in Tab. 1. Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. Die Nicht-H-Atome wurden anisotrop, die H-Atome mit einem Reitermodell verfeinert (Full-matrix-least-squares-Verfeinerung). Bei Verbindung 5 sind die Trimethylsilyl- und tert-Butylgruppen fehlgeordnet [s.o.f. = 0.54(1)]. Bei 2a wurde die absolute Struktur bestimmt [$\eta = 1.00(4)$]. Es wurden empirische Absorptionskorrekturen mit den Programmen XABS^[16] (2a) und DIFABS^[17] (4 und 5) durchgeführt. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL-Plus^[18].

^[1] Übersicht: E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217–237.

^[2] Thermostabile 1,2-Additionsprodukte sind bekannt: O. J. Scherer, H. Conrad, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1978**, *33*, 467–468.

^[3] E. Niecke, R. Kröher, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 758–759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 692–693.

^[4] H. Schmidbaur, W. Findeiss, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2187–2196.

^[5] Übersicht: M. Sacher, M.-R. Mazières, L. Lamandé, *Phosphonium Cations in Multiple Bonds and Low Coordination in Phos-*

phorus Chemistry (Ed.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart-New York, **1990**, S. 129–148.

^[6] H. Nöth, B. Ederer, H. Ederle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2213–2222; E. Niecke, D. Gudat in *31P NMR Spectroscopic Investigations of Low-Coordinated Multiple Bonded PN Systems* (Eds.: L. Quin, J. Verkade), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1994**, S. 159–176. Vgl. hierzu: D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, J. Barrans, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1371–1378.

^[7] R. W. G. Wyckhoff, *Crystal Structures*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1963**, Bd. 1, S. 108–111.

^[8] A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4289–4293.

^[9] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor in *Structure Correlation* (Eds.: H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz), VCH Weinheim, **1994**, S. 751–858.

^[10] Vgl. hierzu ebenfalls Lit.^[9].

^[11] S. Pohl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 1342–1343.

^[12] O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2123–2125.

^[13] O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, C3–C6.

^[14] O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 899–900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 811.

^[15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58371, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[16] H. Hope, B. Moezzi, XABS, University of California, Davis, USA; B. Moezzi, Dissertation, University of California, Davis, USA, **1987**.

^[17] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.

^[18] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1989**.

[238/94]