

Synthesen und Strukturen von neuen 1,3,5-Triphospha-2,4,6-trisilacyclohexanen und Untersuchung ihrer Ligandeneigenschaften gegenüber $[M(CO)_3]$ -Komplexfragmenten ($M = Cr, Mo$)[☆]

Matthias Drieß*, Hans Pritzkow und Michael Reisgys

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

Received September 21, 1995

Key Words: 1,3,5-Triphospha-2,4,6-trisilacyclohexanen / Tricarbonylchromium complexes / Tricarbonylmolybdenum complexes / Phosphorus inversion

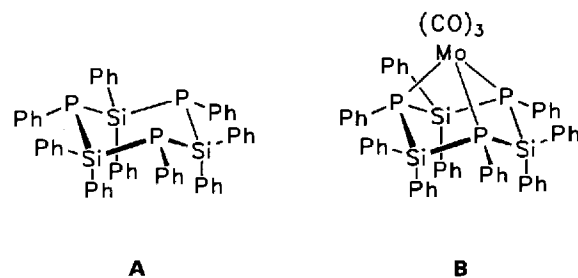
Syntheses and Structures of New 1,3,5-Triphospha-2,4,6-trisilacyclohexanes and Investigation of Their Ligand Properties Toward $[M(CO)_3]$ Complex Fragments ($M = Cr, Mo$)[☆]

The synthesis of the new P_3Si_3 -heterocyclohexanes **1b–1e** are reported. They are easily accessible by salt elimination reaction of the corresponding dichloro organosilanes with lithium cyclohexylphosphanide. Their NMR-spectroscopic properties, structural features and reactivity toward $[M(CO)_3(NCMe)_3]$ are compared to those of the previous described derivative **1a**. The structure of **1b** has been established by X-ray crystallography, showing that the Si_3P_3 six-membered ring has a slightly distorted chair-like conformation and the organo substituents at silicon and phosphorus are located in the equatorial positions. The phosphorus atoms are pyramidal surrounded [sum of bond angles 302.1 (P1), 304.8 (P2) and 303.1° (P3)] and the Si–P distances are identical with those in **1a** and in other silacyclophosphanes. The complexation of the triphosphane-coronands **1b–e** with $[M(CO)_3(NCMe)_3]$ ($M = Cr, Mo$) gives the desired triphosphane crown-like complexes **2b–e** and **3e** in 38–53% yield. The X-ray crystal structures of the Cr complexes **2b** and **2e** exhibit that the organo groups at silicon, surprisingly, being

axial oriented and the cyclohexyl groups being in equatorial positions, whereas in case of the Mo analogue of **2e**, that is **3e**, all organo substituents prefer equatorial sites. The different configuration of the free ligand **1b** compared with that in the complex **2b** and the different configuration of the ligand **1e** in the complexes **2e** and **3e** is due to the steric congestion (bulky aryl and $[M(CO)_3]$ groups) in these molecules. The change of configurations can be achieved by phosphorus inversion during the complexation process; the ease of inversion is rationalized by a intrinsic low inversion barrier at phosphorus (10–20 kcal mol⁻¹) in silacyclophosphanes. Another complex type has been observed for the previous reported unusual Cr complex **2a**, in which one Si–H bond ousts a phosphorus atom in the coordination to the Cr center. The different structures of the Cr complexes **2b–d** compared to the structure of **2a** clearly proves that the formation of a Si, H, Cr three-center two-electron bond in **2a** is determined by the second *ortho*-methyl group at the aryl substituent (methyl) and the tiny metal center (Cr).

Organosubstituierte 1,3,5-Triphospha-2,4,6-trisilacyclohexane **A** sind seit 1971 bekannt^[1]. Verbindungen dieses Typs sind nicht nur zum Studium dynamischer Phänomene wie der Ring- und Phosphor-Inversion bei cyclischen Silaphosphanen geeignet, sondern sie kommen auch als potentielle Triphosphan-Liganden in Betracht. Inwieweit sie als Phosphanliganden für Übergangsmetalle allerdings geeignet sind, ist bisher kaum untersucht worden, obwohl P_3Si_3 -Heterocyclohexane in einer Eintopfreaktion aus organosubstituierten Dihalogensilanen und metallierten Phosphanen leicht zugänglich sind^[2]. Schumann et al. konnten zeigen, daß das P_3Si_3 -Heterocyclohexan-Derivat **A** mit dem $[Mo(CO)_3]$ -Komplexfragment zum symmetrischen Triphosphan-Komplex **B** reagiert, während bei der analogen Umsetzung mit dem $[Cr(CO)_3]$ -Komplexfragment kein Komplex isoliert werden konnte^[3].

Wir konnten kürzlich zeigen, daß das P_3Si_3 -Derivat **1a**, das jeweils ein H-Atom und einen Mesitylsubstituenten pro Siliciumatom besitzt, mit $[Cr(CO)_3(NCCH_3)_3]$ zu dem ungewöhnlichen Chromkomplex **2a** reagiert, in dem nur zwei

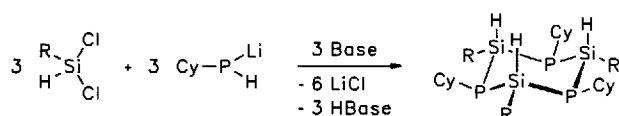


P-Atome als Donorzentren am Chromatom gebunden sind^[4]. In diesem Komplex liegt gleichzeitig eine CrHSi-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung vor, die ein besonders frühes Stadium der Si–H-Bindungsaktivierung durch ein Übergangsmetall belegt. Für die Bildung von **2a** scheint der sterische Einfluß der *ortho*-Methylgruppen des Mesitylsubstituenten an den Si-Atomen entscheidend zu sein, was durch die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen un-

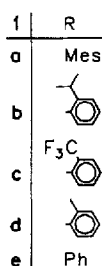
termuert ist. In diesem Zusammenhang berichten wir hier auch über die Synthesen und Strukturen der neuen 1,2,3-Triphospha-2,4,6-trisilacyclohexan-Derivate **1b–1d**, die am Silicium eine Arylgruppe mit nur einem *ortho*-Substituenten besitzen. Die Komplexierung von **1a–1e** mit $M(\text{CO})_3$ -Bausteinen ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$) belegt nicht nur, daß der sterische Anspruch der Arylsubstituenten stärker strukturbestimmend ist als die Größe der Metallatome, sondern sie beweist auch, daß bei der Bildung der Cr-Komplexe **2a–e** eine Phosphor-Inversion stattfinden muß. Eine Phosphor-Inversion an den P-Atomen im P_3Si_3 -Ringsystem war bisher lediglich durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen von $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{PH})_3$ nachgewiesen worden^[5].

Synthesen und Strukturen der 1,3,5-Triphospha-2,4,6-trisilacyclohexane **1a–e**

Die P_3Si_3 -Heterocylohexane **1a–e** entstehen durch Salzeliminierungs- und Cyclisierungsreaktionen aus den entsprechend substituierten Aryldichlorsilanen und Lithiumcyclohexylphosphanid bei -70°C in THF als Lösungsmittel. Als Hilfsbasen wurden CyPHLi (bei **1a**) ($\text{Cy} = \text{C}_6\text{H}_{11}$), *t*BuLi (bei **1b, d, e**) und LDA (bei **1c**) verwendet. Der Reaktionsmechanismus ist bisher nicht bekannt. Die Bildung dieser Verbindungen erfolgt vermutlich durch schrittweise Knüpfung von Si–P-Bindungen (Salzeliminierung) und anschließende Cyclisierung zum thermodynamisch begünstigten Si_3P_3 -Gerüst. Allerdings könnten auch Phosphasilene ($\text{Si}=\text{P}$) als reaktive Zwischenstufen auftreten, die durch Cycloadditionsreaktionen die Produkte liefern. Letzteres wurde auch für die Synthese von sperrig substituierten Si_2P_2 -Heterocyclobutanen postuliert^[6].



Base: CyPHLi (**1a**),
*t*BuLi (**1b, d, e**),
LDA (**1c**)



Für eine erfolgreiche Synthese von P_3Si_3 -Heterocylohexan-Derivaten scheint der Raumbedarf der Substituenten am Silicium und Phosphor maßgebend zu sein, was bereits frühere Untersuchung über cyclische Silicium-Phosphorverbindungen gezeigt haben^[6,7]. So begünstigen große Substituenten am Silicium und/oder Phosphor erwartungsgemäß die Bildung von viergliedrigen Ringen. Wird beispielsweise anstelle von Dichlormesitylsilan das sperriger substituierte *tert*-Butyldichlorsilan mit CyPHLi umgesetzt, so entsteht ausschließlich der korrespondierende Si_2P_2 -Heterocycclus^[8].

Die P_3Si_3 -Cyclohexane **1b–d** sind farblose oxidations- und hydrolyseempfindliche Feststoffe, deren Zusammensetzung durch Massenspektren gesichert ist.

In Analogie zu den spektroskopischen Eigenschaften von **1a**, e^[4] zeigen die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **1b–d** für die Silanprotonen Resonanzsignale bei $\delta = 5.96$ (**1b**), 6.19 (**1c**) und 5.5 (**1d**). Der Betrag der $^1J_{\text{HSi}}$ -Kopplungskonstante (^{29}Si -Satelliten) beträgt für **1b** 203 Hz, für **1c** 223 Hz und für **1d** 203 Hz. Diese Werte sind kleiner als die entsprechenden Beträge der korrespondierenden Aryldichlorsilane, was in der geringeren Elektronegativität der Phosphor- gegenüber den Chlorsubstituenten am Silicium begründet ist. In den ^{31}P -NMR-Spektren von **1a, b** und **1d, e** werden jeweils Singulettensignale im relativ engen Bereich von $\delta = -155$ bis -161 erhalten, d.h. die unterschiedlichen Substituenten am Silicium besitzen kaum einen Einfluß auf die Abschirmung der ^{31}P -Kerne. Die ^{31}P -chemische Verschiebung von **1c** fällt mit $\delta = -146.5$ etwas aus dem Rahmen, da sich der $-I$ -Effekt der CF_3 -Gruppen an den Arylsubstituenten der Siliciumatome offenbar auch auf die Phosphorkerne erstreckt.

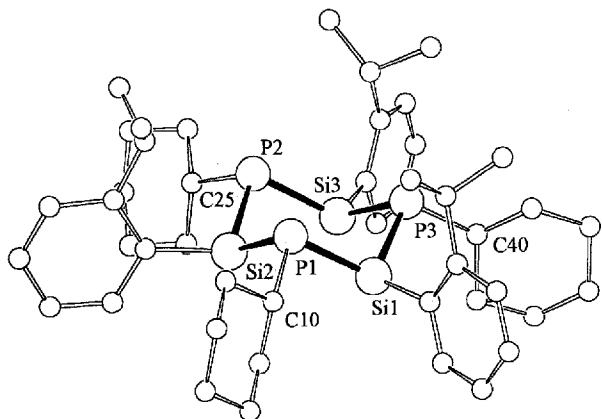
Das Triphosphatrisilacyclohexan **1b** besitzt im Kristall annähernd C_3 -Symmetrie und eine nur wenig verzerrte Sesselkonformation (geringfügig verschiedene Abstände und Winkel zwischen den P- und Si-Atomen, s. Abb. 1). Dagegen besitzt **1a** mit Mesitylsubstitution am Silicium eine erheblich verzerrte Sesselkonformation^[4]. Die Organosubstituenten in **1b** nehmen die äquatorialen Positionen ein, was aufgrund ihrer Größe zu erwarten war. Hierbei befinden sich die Arylgruppen nahezu senkrecht zur besten P_3Si_3 -Ringebe. Dabei weisen alle *o*-Isopropylgruppen nach oben, um der räumlichen Wechselwirkung mit den Cyclohexylgruppen, die etwas nach unten geneigt sind, auszuweichen. Die freien Koordinationsstellen am Phosphor sind auf derselben Seite wie die Isopropylgruppen, was eine Koordination der P-Atome an ein Metallzentrum mit dieser Ringkonformation erschweren dürfte.

Die P–Si-Abstände in **1b** sind mit 224.5–225.7 pm ähnlich denen in **1a**. Dies gilt auch für die Werte der endocyclischen Winkel am Phosphor ($95\text{--}97^\circ$) und am Silicium ($103\text{--}105^\circ$), die für **1a** und **1b** annähernd identisch sind. Die Summen der Bindungswinkel betragen an P1 302.1, P2 304.8 und P3 303.1° und dokumentieren den nur geringen s-Anteil in den Bindungsorbitalen am Phosphor.

Die Struktur von **1e** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse nicht bestimmt werden, da die hexagonalen Kristalle in Richtung der *c*-Achse kaum Reflexe ergaben.

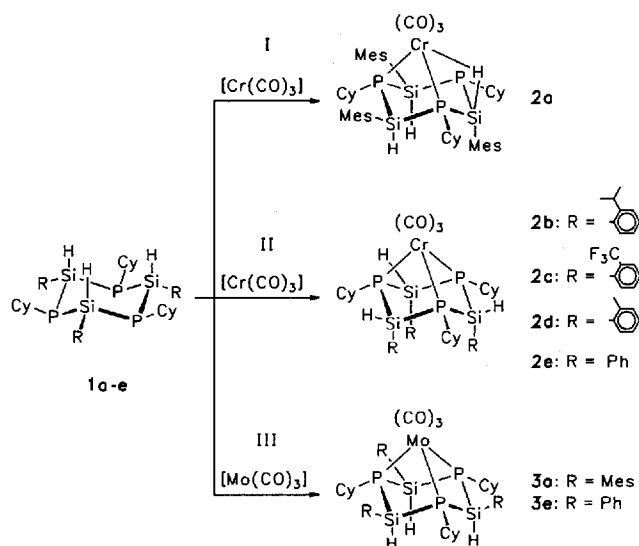
Komplexierung von **1a–e**

Es hat sich gezeigt, daß die Komplexierung des $[\text{M}(\text{CO})_3]\text{-}12\text{VE}$ -Fragments ($\text{VE} = \text{Valenzelektronen}$) an die 1,3,5-Tricyclohexyl-2,4,6-triaryl-1,3,5-triphospha-2,4,6-trisilacyclohexane **1a–e** zu den stabilen 18 VE-Komplexen **2a–e** ($M = \text{Cr}$) und **3a, e** ($M = \text{Mo}$) führt. Diese Komplexe können drei unterschiedlichen Strukturtypen zugeordnet werden: dem Strukturtyp I (**2a**), in dem eine $M\text{--}H\text{--}Si$ -Dreizentren-Zweielektronen-Bindung vorliegt,

Abb. 1. Molekülstruktur von **1b** im Kristall

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P–Si 224.5–225.7(2), P–C 187.4–188.9(5), Si–C 188.0–189.2(5), Si–H 132–136(4); Si–P–Si 95.29–97.09(9), P–Si–P 103.32–105.31(8).

und den Triphosphan-Strukturtypen II (**2b–e**) und III (**3a, e**).



Die unterschiedliche Größe der homologen Metalle Chrom und Molybdän sowie der Raumbedarf der Arylgruppen an den Si-Atomen in den P_3Si_3 -Heterocylohexan-Liganden sind offenbar für die unterschiedlichen Strukturen der 1,3,5-Triphospha-2,4,6-trisilacyclohexantricarbonyl- d^6 -Metall-Komplexe verantwortlich.

Die Verbindungen **2b–d** werden analog den Verbindungen **2a, e** hergestellt^[4], wobei die Umsetzung der P_3Si_3 -Coronanden **1b–d** mit $[Cr(CO)_3(NCMe)_3]$ in Benzol bei 40 °C unter Freisetzung von drei Moläquivalenten MeCN erfolgt. Die gewünschten Komplexe sind in befriedigender Ausbeute (**2b**: 38%, **2c**: 53% und **2d**: 52%) zugänglich und fallen in Form von hellgelben, hellbraunen und orangefarbenen, mikrokristallinen Feststoffen an. Sie sind sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich, was sich durch Grünfärbung der Feststoffe an der Luft äußert, und sie schmelzen nur unter Zersetzung.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegen, daß alle drei Komplexe **2b–d** eine Triphosphan-artige Struktur aufweisen. In den 1H -NMR-Spektren für **2b–d** wurde im Hochfeldbereich ($\delta < 0$) keine Resonanz beobachtet, die auf eine agostische CrHSi-Wechselwirkung in Lösung hinweisen würde. Für die SiH-Protonen wurden hingegen Multiplettsignale (31P -Kopplungen) zwischen $\delta = 6.1$ und 6.3 beobachtet. Die chemischen Verschiebungen dieser Protonensorte sind im Vergleich mit den Werten bei den freien Liganden somit nur geringfügig zu tieferem Feld verschoben. Die Zuordnung der übrigen Protonensorten erfolgte auf gleiche Weise wie bei den Protonensignalen der freien Liganden **1b–d**.

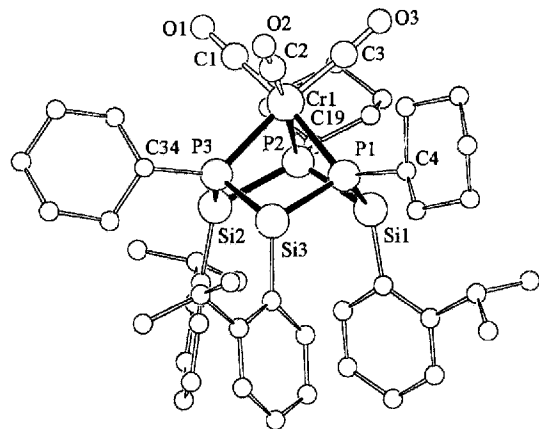
Die Koordination der drei P-Atome der P_3Si_3 -Coronanden **1b–d** am Chrom-Zentrum kommt erwartungsgemäß auch in den ^{31}P -NMR-Spektren von **2b–d** durch eine drastische Entschirmung der ^{31}P -Kerne ($\Delta\delta$ ca. 90–70) zum Ausdruck (Tab. 1). In den ^{31}P -NMR-Spektren wurden jeweils nur ein Singulettsignal für die drei Phosphor-Kerne der Komplexe **2b–d** beobachtet, was eine symmetrische Koordination der Phosphor-Atome belegt. Für die Änderung der ^{29}Si -chemischen Verschiebungen in den ^{29}Si -NMR-Spektren liegt hingegen kein einheitlicher Trend vor und die Beträge der $^1J(Si,H)$ -Kopplungskonstanten werden durch die Koordination des Chroms nur geringfügig größer.

Tab. 1. $\delta(^{31}P)$ - und $\delta(^{29}Si)$ -NMR-Daten sowie $^1J_{SiH}$ -Kopplungskonstanten [Hz] von **2b–d**, n. b. = nicht beobachtet

	^{31}P	^{29}Si	$^1J_{SiH}$
2b	-67.9	1.1	208.5
2c	-57.4	-2.7	n. b.
2d	-91.5	-22.6	233

In **2b** sind alle drei Phosphor-Atome des sesselförmigen P_3Si_3 -Liganden an das $Cr(CO)_3$ -Fragment koordiniert (Abb. 2). Bemerkenswerterweise besetzen die Arylgruppen am Silicium in **2b**, im Gegensatz zum freien Liganden **1b**, die axiale und nicht die äquatorialen Positionen des P_3Si_3 -Heterocylohexan-Liganden. Entsprechend nehmen die Cyclohexylgruppen und die Silan-Wasserstoffatome äquatoriale Positionen ein. Die *o*-Isopropylphenylgruppen sind dabei um die Si–C_{ipso}-Achse so positioniert, daß das C₆-Gerüst von der Molekülachse weg und die Isopropylgruppen zur äquatorialen Ebene hin zeigen (Abb. 2). Dadurch werden sterische Wechselwirkungen der Arylgruppen mit dem $Cr(CO)_3$ -Fragment minimiert.

Die unterschiedlichen Konfigurationen des P_3Si_3 -Liganden **1b** im Komplex **2b** und im freien Zustand wurde durch eine Inversion der drei Phosphor-Atome erzielt. Eine Ringinversion der Sesselkonformation führt dagegen zu keiner Konfigurationsänderung. Dieser Prozeß ist durch die sterische Situation im Komplex und durch die per se relativ geringe Phosphor-Inversionsbarriere (10–20 kcal mol⁻¹) bei cyclischen Silaphosphanen begünstigt^[5]. Die Arylgruppen in den Komplexen **2b** und **2e** bevorzugen axiale Positionen, um sterische Wechselwirkungen mit dem $[Cr(CO)_3]$ -Fragment zu verringern; dies dürfte auch für **2c, d** der Fall sein,

Abb. 2. Molekülstruktur von **2b** im Kristall

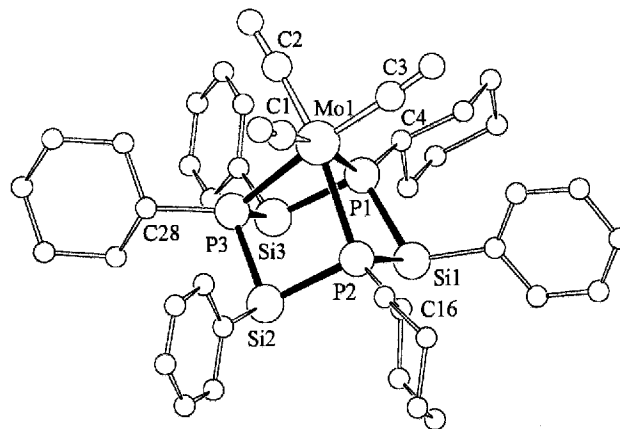
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cr1–C 183.3–184.7(7), Cr1–P 241.3–242.5(2), P–Si 224.4–226.4(2); C–Cr–C 91.4–92.3(3), P–Cr–P 79.1–79.9(1), Si–P–Si 112.2–116.2(1), P–Si–P 86.6–87.1(1). Zum Vergleich **2e**: Cr1–C 183–184(1), Cr1–P 241.1–242.0(3), P–Si 222.7–225.5(3); C–Cr–C 92.3–93.8(4), P–Cr–P 79.6–79.7(1), Si–P–Si 112.3–114.0(1), P–Si–P 86.9–87.4(1).

da die sterischen Verhältnisse in diesen Derivaten sehr ähnlich sind.

Die Röntgenstrukturanalyse des Chrom-Komplexes **2e**, mit Phenylgruppen am Silicium, bestätigte, daß alle drei Phosphor-Atome an das Metallzentrum koordiniert sind (Abb. 2)^[4]. Das Molekül besitzt eine dreizählige Achse und das Cr(CO)₃-Fragment kommt somit über der Mitte des P₃Si₃-Liganden in der Sesselkonformation zu liegen. Die Cr–P- sowie die Si–P-Abstände in **2b** und die endocyclischen Winkel des P₃Si₃-Ringerüsts entsprechen den Werten, die auch für den arylsubstituierten Komplex **2e** beobachtet wurden. Die Phenylgruppen in **2e** besetzen wie in **2b** die axialen Positionen. Die Winkelsummen an den Phosphor-Atomen in **2e**, die durch die Summe der Si–P–Si- und Si–P–C_{ipso}-Winkel definiert sind, betragen für P1 336.5, P2 337.8 und P3 334.8°.

Im Gegensatz zum Cr-Komplex **2e** nehmen die Arylgruppen am Silicium im verwandten Mo-Komplex **3e** die äquatoriale Position ein, was die Schlußfolgerung nahelegt, daß die Phenylgruppen auch im freien Liganden **1e** bevorzugt diese Lage besitzen. **3e** besitzt eine Triphosphan-Kronenstruktur, wobei alle drei Phosphor-Atome des P₃Si₃-Coronanden das Mo(CO)₃-Fragment koordinieren (Abb. 3)^[4].

Da der Mo–P3-Bindungsabstand um ca. 2% kürzer ist als die Mo–P1- und Mo–P2-Bindungslängen, besitzt der Komplex **3e** nur angenähert C₃-Symmetrie. Der P₃Si₃-Cyclohexus von **3e** nimmt wie in **3a** eine Sesselkonformation ein. Dabei sind in **3e** die P–Si-Abstände um ca. 2% kürzer und die endocyclischen Winkel an den Phosphor- und Silicium-Atomen entsprechend etwas größer als in **3a**^[4]. Die Phenyl- und Cyclohexylgruppen sind, im Gegensatz zu **2e**, in den äquatorialen Positionen gürtelartig um das P₃Si₃-Cyclohexangerüst angeordnet. Ein Vergleich von Abständen mit denen in **2e** zeigt, daß die Mo–P-Bindungen erwartungsgemäß länger sind als der Cr–P-Abstand (ca. 20 pm), während identische P–Si-Abstände vorliegen. Die endocycli-

Abb. 3. Molekülstruktur von **3e** im Kristall

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mo1–C 194.5–196.0(4), Mo1–P 257.7–263.6(1), P–Si 224.7–225.7(1); C–Mo1–C 89.2–90.7(1), P–Mo1–P 74.6–76.0(1), Si–P–Si 99.8–106.3(1), P–Si–P 89.7–90.6(1).

schen Winkel am Phosphor in **3e** sind um ca. 12° kleiner und die Winkel am Silicium sind geringfügig größer (1–2°) als die entsprechenden Werte in **2e**. Beachtenswert ist auch, daß die Winkelsummen am Phosphor in **3e** mit P1 319.3, P2 322.6 und P3 323.1° deutlich kleiner sind als die Werte im Chrom-Komplex **2e**.

Tab. 2. Experimentelle Daten zu den Kristallstrukturanalysen

	1b	2b
Formel	C ₄₅ H ₆₉ P ₃ Si ₃	C ₄₈ H ₆₉ CrO ₃ P ₃ Si ₃ · C ₆ H ₆
Molmasse	787.24	1001.32
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c
Zellparameter [pm] und [°]		
a	1404.4(3)	2431.7(12)
b	2368.3(5)	2332.9(12)
c	2923.8(7)	2309.7(12)
β	99.86(2)	118.96(5)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	9581	11464
Z	8	8
d (ber.) [g cm ⁻³]	1.091	1.160
μ [Mo–K _α] [mm ⁻¹]	0.23	0.38
Kristallgröße [mm]	0.4x0.4x0.5	0.4x0.5x0.7
Reflexe		
2 θ _{max} [°]	46	45
hkl-Bereich	15, 20, -32 ≤ l ≤ 31	-26 ≤ h ≤ 22, 25, 24
gemessen	6684	7490
beobachtet (I > 2σ _I)	4273	4793
Verfeinerung		
Zahl der Parameter	484	649
R1, wR2 *	0.074, 0.201	0.053, 0.153
Restelektronendichte [10 ⁻⁶ e pm ⁻³]	0.4–0.3, +0.4	0.4–0.3, +0.4

* $R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_c|}$ für beobachtete Reflexe. – $wR2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$ für alle gemessenen Reflexe.

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

Experimenteller Teil

IR: Bruker IFS66. – 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. Schmelzpunkte, unkorrigiert: Apparatur nach Dr. Tottoli. – Alle Untersuchungen wurden unter trockenem N_2 ausgeführt.

Dichlor(2-isopropylphenyl)silan: Aus 33 g (160 mmol) 1-Brom-2-isopropylbenzol, 4.68 g (200 mmol) Magnesiumspäne und 200 ml Ether wird eine Grignardlösung bereitet. 40 g (295 mmol) Trichlorsilan (über K_2CO_3 umkondensiert) wird in 100 ml Ether vorgelegt und die Grignardlösung bei 0°C langsam unter Rühren zugetropft. Man erwärmt auf Raumtemp. und läßt die sich bildende, weiße Suspension 18 h rühren. Anschließend filtriert man die ausgefallenen Salze ab, wäscht zweimal mit Ether und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert und 22.0 g (101 mmol, 63%) Dichlor(2-isopropylphenyl)silan als farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit (Sdp.: 77°C, 1.5 Torr) erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.14$ (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 3.10 [sept, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz], 5.91 (s, 1H, SiH, $^1J_{\text{HSi}} = 288$ Hz), 7.11 (t, 1H, arom. H), 7.22 (d, 1H, arom. H), 7.35 (t, 1H, arom. H), 7.55 (d, 1H, arom. H). – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -3.0$ (d, $^1J_{\text{SiH}} = 287$ Hz). – MS (EI), m/z (%): 218 (11) [M^+], 203 (38) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 167 (25) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{H} - \text{Cl}$], 105 (100) [C_8H_9^+].

Dichlor(2-trifluormethylphenyl)silan: Analog zur Herstellung von Dichlor(2-isopropylphenyl)silan erhält man aus 50 g (220 mmol) 1-Brom-2-(trifluormethyl)benzol, 6 g (250 mmol) Magnesiumspäne und 67 g (500 mmol) Trichlorsilan 32.5 g (133 mmol, 61%) Dichlor(2-trifluormethylphenyl)silan als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (Sdp.: 40–55°C, 1–3 Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.98$ (q, 1H, SiH, $^5J_{\text{HF}} = 7.1$ Hz, $^1J_{\text{HSi}} = 314$ Hz), 7.5 (m, 2H, arom. H), 7.6 (m, 1H, arom. H), 8.0 (m, 1H, arom. H). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -57.8$ (s). – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -4.3$ (dq, $^1J_{\text{SiH}} = 307.2$ Hz, $^4J_{\text{SiF}} = 6$ Hz). – MS (EI), m/z (%): 244 (28) [M^+], 243 (52) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 209 (13) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 146 (15) [$\text{M}^+ - \text{SiCl}_2$], 127 (100) [$\text{M} - \text{SiCl}_2 - \text{F}$].

Dichlor(2-methylphenyl)silan: Analog zur Herstellung von Dichlor(2-isopropylphenyl)silan erhält man aus 19 g (110 mmol) 2-Bromtoluol, 6 g (250 mmol) Magnesiumspäne und 30 g (220 mmol) Trichlorsilan 10.3 g (53.9 mmol, 69%) Dichlor(2-methylphenyl)silan als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (Sdp.: 73–85°C, 4–6 Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.57$ (s, 3H, *o*-Me), 6.02 (s, 1H, SiH, $^1J_{\text{HSi}} = 288$ Hz), 7.2 (m, 2H, arom. H), 7.4 (m, 1H, arom. H), 7.7 (m, 1H, arom. H). – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -2.3$ (d, $^1J_{\text{SiH}} = 289$ Hz). – MS (EI), m/z (%): 190 (42) [M^+], 154 (19) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{Cl}$], 92 (100) [C_7H_8^+], 91 (94) [C_7H_7^+].

1,3,5-Tricyclohexyl-2,4,6-tris(2-isopropylphenyl)-1,3,5-triphospha-2,4,6-trisilacyclohexan 1b: Aus 5.8 g (50 mmol) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ in 100 ml THF und 20 ml (50 mmol) *n*BuLi (2.5 M in Hexan) wird eine Lösung von $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PHLi}$ hergestellt. Der Ansatz wird auf –70°C gekühlt und 10.7 g (50 mmol) Dichlor(2-isopropylphenyl)silan, gelöst in 30 ml THF, tropfenweise zugefügt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt 2 h nach. Sodann wird der Ansatz auf –90°C gekühlt und es werden 33 ml (50 mmol) *t*BuLi (1.7 M in Pentan) langsam zugegeben. Innerhalb 16 h läßt man die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmen und kondensiert alles Leichtflüchtige i. Vak. ab. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und LiCl abgetrennt. Das Filtrat wird i. Vak. eingengt und in 100 ml Hexan aufgenommen. Bei –30°C kristallisiert 4.2 g (5.34 mmol, 32%) **1b** als farblose, feinkristalline Festsubstanz (Schmp.: 242–244°C) aus. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2094$ cm^{-1} (w, SiH). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.7$ –2.1 (m, 33H, C_6H_{11}), 1.37 [d, 18H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$

Hz], 4.16 [sept, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz], 5.96 (s, 3H, SiH, $^1J_{\text{HSi}} = 203$ Hz), 7.0–7.16 (m, 9H, arom. H), 7.92 (d, 3H, arom. H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -155.8$ (s). – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -13$ (m). – MS (EI), m/z (%): 786 (2) [M^+], 703 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$].

1,3,5-Tricyclohexyl-2,4,6-tris(2-trifluormethylphenyl)-1,3,5-triphospha-2,4,6-trisilacyclohexan 1c: Aus 4.72 g (40.7 mmol) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ in 120 ml THF wird, analog zur Darstellung von **1b**, eine Lösung von $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PHLi}$ hergestellt. Danach wird auf –70°C gekühlt und 9.93 g (40.7 mmol) Dichlor(2-trifluormethylphenyl)silan, verdünnt mit 30 ml THF, zugetropft. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt 2 h nach. Sodann wird der Ansatz auf –90°C gekühlt und eine LDA-Lösung (hergestellt aus 4.11 g (40.7 mmol) Diisopropylamin, 16.3 ml (40.7 mmol) *n*BuLi (2.5 M in Hexan) und 50 ml THF) langsam zugegeben. Innerhalb 16 h läßt man die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmen und zieht die leichtflüchtigen Bestandteile i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit heißem Toluol extrahiert und nach Kühlen auf –30°C läßt sich aus der flüssigen Phase **1c** als farbloser Feststoff (Schmp.: 227–228°C) isolieren. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Kristallisation mit Hexan eine zweite Fraktion von **1c** erhalten. Die Ausbeute beträgt 3.6 g (4.17 mmol, 31%) **1c**. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2159$ cm^{-1} (w, SiH). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.8$ –1.9 (m, 33H, C_6H_{11}), 6.19 (q, 3H, SiH, $^5J_{\text{HF}} = 6.7$ Hz, $^1J_{\text{HSi}} = 223$ Hz), 6.83 (t, 3H, arom. H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 7.05 (t, 3H, arom. H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz), 7.43 (d, 3H, arom. H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz), 8.53 (d, 3H, arom. H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -57.6$ (s). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -146.5$ (s). – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -18.9$ (m). – MS (EI), m/z (%): 864 (1) [M^+], 781 (54) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$].

1,3,5-Tricyclohexyl-2,4,6-tris(2-methylphenyl)-1,3,5-triphospha-2,4,6-trisilacyclohexan 1d: Analog zu **1b** erhält man aus 4.3 g (37 mmol) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$, 15.2 ml (37 mmol) *n*BuLi (2.5 M in Hexan), 7.07 g (37 mmol) Dichlor(2-methylphenyl)silan und 21.7 ml (37 mmol) *t*BuLi (1.7 M in Pentan) 1.42 g (2.0 mmol, 16%) **1d** als farbloser Feststoff (Schmp.: 223–226°C). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.7$ –1.8 (m, 33H, C_6H_{11}), 2.7 (s, 9H, *o*-Me), 5.5 (m, 3H, SiH), 7.2 (m, 9H, arom. H), 7.9 (m, 3H, arom. H). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -160.0$ (s). – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -14$ (br. d, $^1J_{\text{SiH}} = 200$ Hz). – MS (EI), m/z (%): 702 (5) [M^+], 619 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$].

[P,P',P''-1,3,5-Tricyclohexyl-2,4,6-tris(2-isopropylphenyl)-1,3,5-triphospha-2,4,6-trisilacyclohexan]-tricarbonylchrom 2b: 1.58 g (2.0 mmol) **1b** und 520 mg (2.0 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3]^{[10]}$ werden in einem Schlenkrohr mit 20 ml Benzol versetzt und 20 h bei 40°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgetrennt und der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Anschließend wird zentrifugiert und das Zentrifugat unter Rühren in 120 ml Pentan getropft. Die erhaltene Suspension wird i. Vak. auf ca. 50 ml eingengt und hieraus 470 mg (0.76 mmol, 38%) **2b** durch Abfiltrieren als orange, feinkristalline, luftempfindliche Substanz (Schmp.: 221–223°C, Zers.) isoliert. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2125$ cm^{-1} (w, SiH), 1905 cm^{-1} (s, CO), 1811 cm^{-1} (s, CO). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.0$ –2.4 (m, 33H, C_6H_{11}), 1.20 [d, 18H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz], 3.21 [sept, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz], 6.27 (t, 3H, SiH, $^2J_{\text{HP}} = 6.6$ Hz), 6.68 (m, 3H, arom. H), 6.85 (m, 3H, arom. H), 7.06 (m, 6H, arom. H). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -67.9$ (s). – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 1.1$ (d, $^1J_{\text{SiH}} = 209$ Hz). – MS (EI), m/z (%): 922 (9) [M^+], 838 (100) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 786 (34) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$], 703 (74) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{C}_6\text{H}_{11}$].

[P,P',P''-1,3,5-Tricyclohexyl-2,4,6-tris(2-trifluormethylphenyl)-1,3,5-triphospha-2,4,6-trisilacyclohexan]-tricarbonylchrom 2c: Analog zur Herstellung von **2b** erhält man aus 1.54 g (1.78 mmol) **1c** und 460 mg (1.78 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3]$ 950 mg (0.95 mmol,

53%) **2c** als hellbraunes, luftempfindliches Pulver (Schmp.: 231–233 °C, Zers.). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 1914 (s, CO), 1826 (s, CO). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.5–1.9 (m, 33H, C₆H₁₁), 6.2 (m, 3H, SiH), 7.0–7.6 (m, 12H, arom. H). – ¹⁹F-NMR: δ = –57.6 (s). – ³¹P-NMR: δ = –57.4 (s). – ²⁹Si{¹H}-NMR: δ = –2.7 (s). – MS (EI), *m/z* (%): 1000 (0.5) [M⁺], 916 (3) [M⁺ – 3 CO], 781 (11) [M⁺ – Cr(CO)₃ – C₆H₁₁].

[*P,P',P''*-1,3,5-Tricyclohexyl-2,4,6-tris(2-methylphenyl)-1,3,5-triphospha-2,4,6-trisilacyclohexan]-tricarboxylchrom **2d**: Analog zur Herstellung von **2b** erhält man aus 570 mg (0.81 mmol) **1d** und 210 mg (0.82 mmol) [Cr(CO)₃(NCCH₃)₃] 350 mg (0.42 mmol, 52%) **2d** als hellgelbes, luftempfindliches Pulver (Schmp.: 191–195 °C, Zers.). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2150 cm⁻¹ (w, SiH), 1995 (s, CO), 1882 (s, CO). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.7–2.1 (m, 33H, C₆H₁₁), 2.24 (s, 3H, *o*-Me), 2.40 (s, 6H, *o*-Me), 6.15 (m, 3H, SiH), 6.9–7.35 (m, 9H, arom. H), 7.8 (m, 3H, arom. H). – ³¹P-NMR: δ = –91.5 (s). – ²⁹Si-NMR: δ = –22.6 (d, ¹J_{SiH} = 233 Hz). – MS (EI), *m/z* (%): 838 (5) [M⁺], 754 (74) [M⁺ – 3 CO], 619 (100) [M⁺ – Cr(CO)₃ – C₆H₁₁]. – C₄₂H₅₇CrO₃P₃Si₃ (839.1): ber. C 60.12, H 6.85; gef. C 59.13, H 6.52.

Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **2e** und **3e** sind bereits publiziert^[4]. Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen von **1b** und **2b** sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Siemens-Stoe-AED 2, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan) bei Raumtemperatur gemessen. Für **2b** wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt (Transmissionsfaktor 0.71–0.80). **1b** zersetzte sich im Röntgenstrahl, die Reflexe wurden dabei breiter; eine Absorptionskorrektur (ψ -Scans) war nach Beendigung der Messung nicht mehr möglich. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Direkten Methoden^[11], die Verfeinerung mit der least-squares-Methode mit

allen gemessenen Reflexen gegen (F²)^[12]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome an Si isotrop verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden in berechneten Lagen bzw. als Teil einer starren Gruppe eingegeben. In **2b** ist eine Cyclohexylgruppe fehlgeordnet. Es wurden zwei Atomsätze eingegeben, die mit gewissen Einschränkungen (8 restraints) verfeinert wurden. **2b** enthält in der asymmetrischen Einheit zwei halbe Benzolmoleküle mit C₇- bzw. C₂-Symmetrie.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404529 (**2b**) und -404530 (**1b**) angefordert werden.

* Herrn Professor Dr. Dieter Hellwinkel zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] H. Schumann, H. Benda, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 333–342.
 [2] G. Fritz, R. Uhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *442*, 95; R. T. Oakley, D. A. Stanislawski, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 389.
 [3] H. Schumann, H. Benda, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 76.
 [4] M. Drieß, M. Reisgys, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1510.
 [5] G. Fritz, R. Biastoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *535*, 63.
 [6] M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1931.
 [7] G. Fritz, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 171.
 [8] M. Drieß, M. Reisgys, H. Pritzkow, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [9] R. Graf, *Chem. Ber.* **1952**, *85*, 9–19; F. Pass, H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.* **1959**, *90*, 148–156.
 [10] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, *3*, S. 2020.
 [11] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1986**.
 [12] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**. [95146]