

Thanks are due to Miss K. Kobayashi for her assistance with the calculations and to Mr M. Tanaka for his helpful discussions.

References

- BARCLAY, G. A. & HOSKINS, B. F. (1962). *J. Chem. Soc.* pp. 586–591.
- DICKENS, B. & BROWN, W. E. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 2093–2103.
- DICKENS, B. & BROWN, W. E. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 480–486.
- DURHAM, B., WILSON, S. R., HODGSON, D. J. & MEYER, T. J. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 600–607.
- FREEMAN, H. C. & ROBINSON, G. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 3194–3200.
- GENE, R. J. & SNOW, M. R. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2981–2987.
- HENNIG, H., SIELER, J., BENEDIX, R., KAISER, J., SJÖLIN, L. & LINDQVIST, O. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464**, 151–158.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JOHNSON, E. C., SULLIVAN, B. P., SALMON, D. J., ADEYEMI, S. A. & MEYER, T. J. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 2211–2215.
- KAAS, K. & SØRENSEN, A. M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 113–120.
- RILLEMA, D. P., JONES, D. S. & LEVY, H. A. (1979). *Chem. Commun.* pp. 849–851.
- SAKURAI, T. & KOBAYASHI, K. (1979). *Rikagaku Kenkyusho Hokoku*, **55**, 69–77.
- SASS, R. L., VIDALE, R. & DONOHUE, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 567–570.
- TANAKA, M., NAGAI, T., MIKI, E., MIZUMACHI, K. & ISHIMORI, T. (1979). *Nippon Kagaku Kaishi*, pp. 1112–1114.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 115–120

Beiträge zur Strukturchemie phosphorhaltiger Ketten und Ringe.

3.* 1,2,4,5-Tetra-*tert*-butyl-3,3,6,6-tetramethyl-1,2,4,5-tetraphospha-3,6-disilacyclohexan, $[\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-BuP})_2]_2$, ein P_4Si_2 -Sechsring in der klassischen Wannenform

VON ROLAND FRÖHLICH UND KARL-FRIEDRICH TEBBE

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 23. Februar 1981; angenommen am 18. Mai 1981)

Abstract

The structure of $\{(\text{CH}_3)_2\text{Si}[(\text{CH}_3)_3\text{CP}]_2\}_2$, $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Si}_2$, has been determined at room temperature by X-ray analysis. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with $a = 9.170$ (5), $b = 27.716$ (8), $c = 11.840$ (3) Å, $\beta = 108.72$ (3)°, $V = 2850.0$ Å³, $D_c = 1.092$ Mg m⁻³, $Z = 4$. The structure was solved by direct and Fourier methods from diffractometer data and refined by blocked least squares to $R = 0.064$ for 2559 observed reflections. The main structural feature is a six-membered ring with the conformation of a nearly ideal boat. In contrast to the chair and even the twisted boat this rather unusual conformation is fixed by the constitution and configuration of the whole molecule, e.g. by the repulsion

of the all-*trans* substituted *tert*-butyl groups and by the repulsion of the lone pairs on the P atoms. The bond lengths in the ring are $d(\text{P}-\text{P}) = 2.192$ Å and 2.249 Å $\leq d(\text{P}-\text{Si}) \leq 2.279$ Å. The geometry of the methyl and *tert*-butyl substituents is quite normal. Some of the latter are slightly disordered.

Einleitung

Die Reihe der Heterocyclophosphane konnte unter Anwendung der Methode der $[2 + 1]$ -Cyclokondensation auf $\text{K}_2(t\text{-BuP})_2$ und XCl_2 kürzlich um entsprechende Phosphor-Dreiring-Verbindungen ergänzt werden (Übersicht in Baudler, 1980). Dabei treten manchmal auch die Dimeren als Nebenprodukte auf. Diese Folgereaktion wurde z.B. bei der Darstellung der Verbindung 1,2-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-1,2,3-diphosphasiliran beobachtet (Baudler & Jongebloed,

* Teil 2: Fehér, Fröhlich & Tebbe (1981b).

1979). Die Reindarstellung von $[\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-BuP})_2]_2$ gelingt durch Umsetzung von $\text{K}_2(t\text{-BuP})_2 \cdot 0,5 \text{ THF}$ und Me_2SiCl_2 in *n*-Pentan und anschliessendes Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel. Die analytisch und mit spektroskopischen Methoden (MS, IR, ^{31}P -, ^1H -, ^{29}Si -NMR) umfassend charakterisierte und bezüglich ihrer Zusammensetzung und Konstitution gesicherte Substanz bildet farblose, prismatische Kristalle, die sich in den üblichen unpolaren Lösungsmitteln lösen, bei 456 K unter Zersetzung schmelzen und extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich sind, unter Inertgas bei niedriger Temperatur aber längere Zeit aufbewahrt werden können. Da von der Phosphor-Dreiring-Verbindung $(t\text{-BuP})_2\text{SiPh}_2$ mit Phenyl-Substituenten am Si bereits eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt (Tebbe, 1980), erscheint eine vergleichende Untersuchung der Geometrie des Dimeren $[\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-BuP})_2]_2$ interessant. Ferner sind die Strukturen eines vollständig methylierten Silicium-Sechsrings (Carrell & Donohue, 1972), von vollständig phenylierten Phosphor-Sechsringen (Daly, 1965, 1966) und auch eines gemischten Sechsrings $(\text{PhPSi}_2\text{Me}_4)_2$ im Molekül (Cordes, Schubert & Oakley, 1979) und in dem Komplex $[(\text{PhPSi}_2\text{Me}_4)_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$ bekannt (Calabrese, Oakley & West, 1979), so dass die vorliegende Untersuchung die Reihe der strukturell charakterisierten Silicium-Phosphor-Sechsringe sinnvoll ergänzt. Ziele der Analyse sind neben einer Bestätigung der Konstitution die Absicherung der Konfiguration, die Ermittlung der Konformation im Kristall und die genaue Vermessung des Moleküls.

Experimentelles

Die Symmetrie (in der unkonventionellen Aufstellung $P2_1/n$ der Raumgruppe Nr. 14 sind die symmetrie-äquivalenten Positionen: x, y, z ; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$) und angenäherte Gitterkonstanten wurden Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen entnommen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). Die Sammlung der Reflex-Intensitäten erfolgte mit einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer.

Eine zunächst gestartete Messung musste vorzeitig abgebrochen werden ('Schwimmen' des Kristalls auf einem Lösungsmittel-Film). Obwohl nur die drei Schichtlinien $0kl$, $1kl$, $2kl$ gesammelt werden konnten, gelang es dennoch, das Vorzeichenproblem mit Hilfe der 'Direkten Methoden' zu lösen. Die Ringatome konnten der *E*-Synthese des nach den üblichen Kriterien besten Lösungsvorschlags und die C-Atome anschliessend berechneten Fourier-Synthesen entnommen werden. Die Verfeinerung des grundsätzlich korrekten Strukturmodells konvergierte schliesslich mit sämtlichen 2229 beobachteten Beugungsdaten und isotrop behandelten Atomen bei $R = 0,31$ (Freckmann, Fröhlich & Tebbe, 1979).

In einer weiteren Messung an einem sorgfältig in einer Glaskapillare fixierten und unter Schutzgas eingeschmolzenen Kristall wurden die genauen Gitterkonstanten (siehe *Abstract*) aus den experimentellen Winkelpositionen von 25 Reflexen berechnet. Die Intensitäten wurden erneut mit einem automatischen Einkristall-Diffraktometer gesammelt [CAD-4 der Firma Enraf-Nonius, Delft; Messtemperatur 293 K; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Scintillationszähler; Messzeit-Verhältnis Reflex/Untergrund = 2/1, ω - θ -Scan, Scan-Breite $\Delta\omega = (0,8 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$, Apertur $4,0(2,0 + 1,0 \text{ tg } \theta) \text{ mm}^2$, variable Scangeschwindigkeit $0,6 \leq v \leq 6,7 \text{ Grad min}^{-1}$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 5332 Messdaten, von denen 2567 nach dem Kriterium $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$ als beobachtet eingestuft und bei den Verfeinerungen berücksichtigt wurden; zeitliche Abnahme der Intensität zweier Kontrollreflexe, die nach einer Funktion $\exp(-kt)$ mit $k = 1,064 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ korrigiert werden konnte; Kontrolle der Orientierung des Kristalls mit drei Reflexen, sechsmalige Nachorientierung während einer gesamten Messzeit von 140 h; bei den Verfeinerungen wurden zusätzlich acht durch die Desorientierungen des Kristalls besonders stark verfälschte Reflexe nicht berücksichtigt]. Eine Korrektur von Absorptionseffekten erscheint unnötig (sämtliche Kristallkanten $\leq 0,2 \text{ mm}$, $\mu = 0,324 \text{ mm}^{-1}$) und wurde deshalb nicht durchgeführt.

Verfeinerung der Struktur

Nach der üblichen Datenreduktion (Polarisations- und Lorentz-Korrektur, Herleitung von Standardabweichungen für die Strukturparameter über die Poisson-Statistik) konvergierte die Verfeinerung mit dem früher ermittelten Strukturmodell und für isotrope Behandlung der Atome P, Si und C bei den Zuverlässigkeitswerten $R = 0,106$ und $R_w = 0,147$. Die anisotrope Verfeinerung mit den schwereren Atomen führte zu $R = 0,088$ und $R_w = 0,123$ und endete schliesslich nach Berücksichtigung der den Differenzfourier-Synthesen entnommenen Wasserstoff-Lagen bei $R = 0,064$ und $R_w = 0,071$ [wechselweise Verfeinerung in zwei Blöcken nach der Methode der kleinsten Quadrate; $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,00068|F|^2$, relative Parameter-Verschiebungen im letzten Verfeinerungszyklus $\Delta/\sigma \leq 0,08$]. Eine abschliessend berechnete Fourier-Synthese bestätigt das Modell, eine Differenzfourier-Synthese enthält keine unerwarteten Merkmale ($-0,42 \leq \Delta\rho \leq 0,49 \text{ e } \text{Å}^{-3}$).

Die Lageparameter der schwereren Atome sind in Tabelle 1 aufgelistet.* Sämtliche Rechnungen wurden

* Listen mit den Lagen der H-Atome (Tabelle 1.1), den anisotropen Temperaturfaktoren (Tabelle 1.2) und den Strukturparametern (Tabelle 1.3) sind bei der British Library Lending Division als Supplementary Publication No. SUP 36247 (19 pp.) hinterlegt worden. Kopien können angefordert werden bei The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. $[\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-BuP})_2]_2$: Lageparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten (Standardabweichungen)

Die über $T = \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ definierten Werte U (\AA^2) sind der abschliessenden isotropen Rechnung entnommen worden.

	x	y	z	U
P(1)	0,1475 (2)	0,39293 (7)	0,4392 (2)	0,0391 (7)
P(2)	0,1590 (2)	0,31678 (7)	0,3928 (2)	0,0418 (7)
Si(3)	0,1424 (2)	0,31153 (7)	0,1995 (2)	0,0371 (7)
P(4)	-0,0573 (2)	0,35200 (7)	0,0710 (2)	0,0358 (6)
P(5)	-0,0716 (2)	0,42822 (7)	0,1157 (2)	0,0381 (7)
Si(6)	0,1213 (2)	0,44475 (7)	0,2845 (2)	0,0373 (7)
C(11)	0,3475 (9)	0,4023 (3)	0,5522 (7)	0,048 (3)
C(12)	0,3676 (16)	0,4550 (5)	0,5844 (13)	0,097 (6)
C(13)	0,4792 (11)	0,3845 (4)	0,5122 (9)	0,066 (3)
C(14)	0,3487 (13)	0,3733 (4)	0,6629 (8)	0,074 (4)
C(21)	-0,0080 (10)	0,2852 (3)	0,4221 (7)	0,055 (3)
C(22)	0,0398 (17)	0,2310 (4)	0,4386 (12)	0,102 (5)
C(23)	-0,1571 (15)	0,2881 (6)	0,3232 (13)	0,099 (6)
C(24)	-0,0247 (19)	0,3046 (6)	0,5373 (12)	0,132 (6)
C(31)	0,3437 (10)	0,3240 (3)	0,2021 (8)	0,049 (3)
C(32)	0,1068 (13)	0,2477 (3)	0,1541 (9)	0,061 (3)
C(41)	-0,0193 (9)	0,3574 (3)	-0,0767 (6)	0,047 (3)
C(42)	-0,1662 (12)	0,3759 (4)	-0,1685 (8)	0,062 (3)
C(43)	0,1150 (13)	0,3896 (4)	-0,0748 (9)	0,067 (4)
C(44)	0,0154 (13)	0,3059 (4)	-0,1137 (8)	0,071 (4)
C(51)	-0,2657 (8)	0,4354 (3)	0,1395 (7)	0,047 (3)
C(52)	-0,3004 (12)	0,4891 (4)	0,1265 (10)	0,068 (4)
C(53)	-0,2674 (12)	0,4215 (5)	0,2662 (10)	0,081 (4)
C(54)	-0,3856 (13)	0,4104 (5)	0,0417 (12)	0,085 (5)
C(61)	0,2871 (10)	0,4559 (3)	0,2294 (8)	0,052 (3)
C(62)	0,0786 (13)	0,5044 (3)	0,3422 (9)	0,060 (3)

auf einer Rechenanlage CDC72/76 (Rechenzentrum der Universität zu Köln) mit dem Programm *SHELX76* (Sheldrick, 1976) durchgeführt. Die Atomformfaktoren für die neutralen Atome Si, P, C, H und die Dispersionskorrekturen für Si, P, C entstammen den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Konstitution, Konfiguration und Konformation des Moleküls und die Bezeichnung der Atome sind aus Fig. 1, ausgewählte Abstände und Bindungswinkel aus Fig. 2 zu entnehmen. Abstände sind in Tabelle 2, Bindungswinkel in Tabelle 3 und Torsionswinkel in Tabelle 4 aufgelistet. Der Kern des Moleküls ist ein wannenförmiger Sechsring Si_2P_4 der angenäherten Symmetrie $mm2$ (C_{2v}). Die bei einer maximalen Abweichung von 0,009 \AA zwischen den Molekülhälften erfüllte zwei-zählige Achse (Überprüfung mit dem Programm *BMFIT*, Nyburg, 1974; Yuen & Nyburg, 1979) bleibt weitgehend erhalten, wenn man die unmittelbar an die Heteroatome gebundenen C-Atome zusätzlich berücksichtigt (max. Abweichung 0,032 \AA), geht aber vollständig verloren, wenn sämtliche C-Atome engesetzt

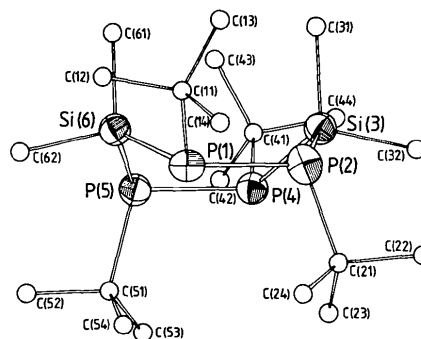
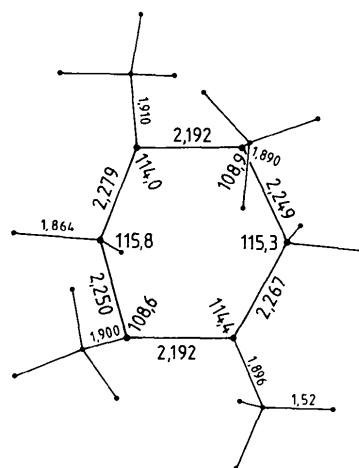

 Fig. 1. $[\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-BuP})_2]_2$. ORTEP-Plot (Johnson, 1965) eines Moleküls mit dem Bezeichnungsschema für die Atome und mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) für die Ringatome.

 Fig. 2. $[\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-BuP})_2]_2$. Skizze des Moleküls mit ausgewählten Abständen (in \AA) und Bindungswinkeln (in Grad).

 Tabelle 2. $[\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-BuP})_2]_2$: interatomare Abstände (Standardabweichungen) in \AA

P(1)–P(2)	2,192 (3)	P(4)–P(5)	2,192 (3)
–Si(6)	2,279 (3)	–Si(3)	2,267 (2)
–C(11)	1,910 (7)	–C(41)	1,896 (8)
C(11)–C(12)	1,51 (2)	C(41)–C(42)	1,52 (1)
–C(13)	1,52 (1)	–C(43)	1,52 (2)
–C(14)	1,53 (1)	–C(44)	1,56 (1)
P(2)–Si(3)	2,249 (3)	P(5)–Si(6)	2,250 (2)
–C(21)	1,890 (10)	–C(51)	1,900 (9)
C(21)–C(22)	1,56 (1)	C(51)–C(52)	1,52 (1)
–C(23)	1,49 (1)	–C(53)	1,55 (2)
–C(24)	1,52 (2)	–C(54)	1,49 (1)
Si(3)–C(31)	1,869 (9)	Si(6)–C(61)	1,863 (11)
–C(32)	1,847 (9)	–C(62)	1,878 (10)

Mittlere Bindungslängen (Standardabweichungen) in \AA

Si–P	2,273 (6) } 2,250 (1) }	2,261 (12)	P–P	2,192 (3)
Si–C	1,864 (11)		P–C	1,899 (7)
			C–C	1,52 (2)
			C–H	0,99 (13)

Tabelle 3. $[\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-BuP})_2]_2$: Bindungswinkel (Standardabweichungen) in Grad

Si(6)–P(1)–P(2)	114,0 (1)	Si(3)–P(4)–P(5)	114,4 (1)
–C(11)	107,9 (3)	–C(41)	108,1 (3)
P(2)–P(1)–C(11)	101,2 (2)	P(5)–P(4)–C(41)	100,9 (3)
P(1)–C(11)–C(12)	108,7 (6)	P(4)–C(41)–C(42)	107,6 (7)
–C(13)	114,8 (6)	–C(43)	115,0 (6)
–C(14)	105,6 (6)	–C(44)	107,6 (6)
C(12)–C(11)–C(13)	110,5 (9)	C(42)–C(41)–C(43)	109,9 (7)
–C(14)	109,0 (9)	–C(44)	108,8 (6)
C(13)–C(11)–C(14)	108,0 (7)	C(43)–C(41)–C(44)	107,8 (8)
Si(3)–P(2)–P(1)	108,9 (1)	Si(6)–P(5)–P(4)	108,6 (1)
–C(21)	111,3 (3)	–C(51)	110,7 (3)
P(1)–P(2)–C(21)	107,0 (3)	P(4)–P(5)–C(51)	105,6 (2)
P(2)–C(21)–C(22)	104,9 (8)	P(5)–C(51)–C(52)	105,3 (6)
–C(23)	115,1 (8)	–C(53)	114,7 (5)
–C(24)	108,8 (8)	–C(54)	109,2 (7)
C(22)–C(21)–C(23)	107,5 (9)	C(52)–C(51)–C(53)	105,9 (8)
–C(24)	109,5 (10)	–C(54)	107,4 (7)
C(23)–C(21)–C(24)	110,8 (11)	C(53)–C(51)–C(54)	113,7 (9)
P(2)–Si(3)–P(4)	115,3 (1)	P(5)–Si(6)–P(1)	115,8 (1)
–C(31)	103,1 (3)	–C(61)	102,7 (3)
–C(32)	107,8 (4)	–C(62)	107,8 (3)
P(4)–Si(3)–C(31)	120,0 (3)	P(1)–Si(6)–C(61)	119,9 (3)
–C(32)	104,4 (3)	–C(62)	104,1 (3)
C(31)–Si(3)–C(32)	105,3 (5)	C(61)–Si(6)–C(62)	105,7 (5)

Mittlere Bindungswinkel (Standardabweichungen) in Grad

Si–P–P	114,2 (2)	} 111,5 (27)	P–Si–P	115,6 (3)
	108,8 (2)		C–Si–C	105,5 (2)
P–Si–C	102,9 (3)	} 108,7 (67)	C–C–C	109 (2)
	104,3 (2)		C–C–H	108 (11)
	107,8 (0)		Si–C–H	114 (8)
	120,0 (1)		H–C–H	108 (17)
P–P–C	101,1 (2)	} 103,7 (27)		
	106,3 (7)			
Si–P–C	108,0 (1)	} 109,5 (15)		
	111,0 (3)			
P–C–C	107,2 (16)	} 109,8 (39)		
	114,9 (2)			

Tabelle 4. $[\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-BuP})_2]_2$: Torsionswinkel (Standardabweichungen) in Grad

Si(6)–P(1)–P(2)–Si(3)	0,3 (1)
P(1)–P(2)–Si(3)–P(4)	–50,8 (1)
P(2)–Si(3)–P(4)–P(5)	53,1 (2)
Si(3)–P(4)–P(5)–Si(6)	–0,9 (2)
P(4)–P(5)–Si(6)–P(1)	–49,7 (2)
P(5)–Si(6)–P(1)–P(2)	51,8 (2)
C(11)–P(1)–P(2)–C(21)	124,4 (4)
C(41)–P(4)–P(5)–C(51)	124,5 (3)

Tabelle 5. $[\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-BuP})_2]_2$: strukturelle Daten von Phosphor–Silicium-Sechsringen zum Vergleich

Verbindung	P–P	P–Si	Si–Si	X–X–X	P–C	Si–C	q	φ	θ	Literatur
(PPh) ₆ (tkl)	2,233 (4)			95,5 (3)	1,843 (4)		1,65	304,5	179,6	Daly (1966)
(PPh) ₆ (trig)	2,237 (5)			94,58 (9)	1,843 (7)		2,72	150	180	Daly (1965)
$[\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-BuP})_2]_2$	2,192 (2)			108,8 (1)	1,899 (7)		1,93	0,4	90,6	diese Arbeit
		2,273 (6)		114,2 (2)		1,855 (8)				
		2,249 (1)		115,6 (3)		1,873 (4)				
[PhP(SiMe ₂) ₂] ₂		2,252 (4)		104,4 (1)	1,828 (7)		2,50	150	180	Cordes, Schubert & Oakley (1979)
			2,345 (3)	105,0 (2)		1,867 (8)				
{[PhP(SiMe ₂) ₂] ₂ –Mo(CO) ₄ } ₂		2,275 (8)		107,3 (5)	1,837 (3)		3,41	209,7	70,9	Calabrese, Oakley & West (1979)
			2,358 (7)	101,5 (15)		1,868 (8)				
(SiMe ₂) ₆			2,338 (3)	111,9 (3)		1,889 (5)	1,05	150	180	Carrell & Donohue (1972)

Die Abstände sind in Å, die Winkel in Grad angegeben. Die Standardabweichungen sind eingeklammert. Die Definition der die Ringfaltung beschreibenden Polarkoordinaten q , φ und θ erfolgt in der üblichen Weise (Cremer & Pople, 1975; Taylor, 1980). Der Sessel wird durch $\theta = 180^\circ$, die klassische Wanne durch $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0 \pm n \times 60^\circ$, die verdrillte Wanne durch $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 30 \pm n \times 60^\circ$ und die geschraubte Wanne durch $\theta = 67,5^\circ$, $\varphi = 30 \pm n \times 60^\circ$ beschrieben.

werden (max. Abweichung 2,52 Å). Der Grund ist eine unterschiedliche Verdrillung der Substituenten an den P-Atomen in den Molekülhälften.

Die Abstände innerhalb des Ringes entsprechen der Erwartung, wenn man mit den Strukturdaten anderer P–Si-Ringe und -Käfige vergleicht (Übersicht in Tebbe, 1980). Auch hier liegen deshalb Einfachbindungen ohne d_π - p_π -Anteile vor. Im Gegensatz zu dem dort angegebenen Mittelwert $\bar{d}(\text{P}–\text{P}) = 2,23 (1) \text{ \AA}$ wird allerdings eine geringfügige Verkürzung auf $d(\text{P}–\text{P}) = 2,192 (3) \text{ \AA}$ beobachtet. Dieser Wert ist kürzer als derjenige in kleineren Ringen, die ebenfalls durch *tert*-Butyl-Gruppen *trans*-substituierte P–P-Bindungen enthalten (Fehér, Fröhlich & Tebbe, 1981a). Dieser Befund lässt sich mit dem Einfluss der vergleichsweise geringeren Ringspannung im Sechsring auf die Bindungslängen erklären. Auch im Vergleich mit den andersartig substituierten P-Sechsringen (Tabelle 5) liegt hier eine Verkürzung vor. Allerdings deuten die endocyclischen Bindungswinkel dort eine stärkere Verzerrung der Ringe an.

Die deutlich verschiedenen P–Si-Abstände ordnen sich in die Reihe der aus Strukturanalysen an anderen P–Si-Verbindungen bekannten Werte ein (Tebbe, 1980). Der mittlere Wert ist geringfügig länger als derjenige im P₂Si₄-Sechsring (Tabelle 5). Während aber die vier P–Si-Bindungen in der Vergleichsstruktur ungefähr gleich lang sind, gruppieren sich diese hier paarweise um die Werte 2,273 (6) Å und 2,250 (1) Å. Diese paarweise, mit der Eigensymmetrie 2 (C₂) des Molekül-Kerns verträgliche Übereinstimmung wird auch bei den endocyclischen Bindungswinkeln beobachtet. Die Ringinnenwinkel am P gruppieren sich um die Werte 114,2 (2) und 108,8 (2)°, wobei die grösseren an denjenigen P-Atomen liegen, die auch die grösseren Abstände zum Si haben. Der Mittelwert selbst beträgt 112 (3)° und ist mit dem für Cyclohexan angegebenen Wert 111,6 (2)° vergleichbar (Davis & Hassel, 1963). Demgegenüber ist der Ringinnenwinkel am Si mit 115,6 (3)° deutlich aufgeweitet.

Der Sechsring nimmt die äusserst selten beobachtete, im allgemeinen gegenüber der verdrillten Wanne und meist schon gegenüber dem Sessel benachteiligte Konformation einer klassischen Wanne ein (vergleiche z.B. Dale, 1978), wie sich am Gang der Diederwinkel ablesen (Tabelle 4) und durch Berechnungen mit dem Programm *PUCK* (Boeyens, 1978) belegen lässt (Tabelle 5). Dass hier eine im allgemeinen energetisch ungünstige Konformation vorliegt, lässt sich zunächst auf Grund der vergleichsweise langen endocyclischen Abstände verstehen, die den gegenseitigen sterischen Einfluss der Substituenten und der freien Elektronenpaare am P verkleinern. Da ferner die hier untersuchte Verbindung durch Dimerisierung der Dreiring-Verbindung (*t*-BuP)₂SiMe₂ entsteht, bei der die *tert*-Butyl-Substituenten nach den Ergebnissen von NMR-Untersuchungen annähernd *trans*-ständig sind (Baudler & Jongbloed, 1979), sind grundsätzlich vier Produkte denkbar. Aus sterischen Gründen lassen sich aber die Konfigurationen *a,a,e,e* (*a* = axialer, *e* = äquatorialer Substituent am P im Sechsring) ausschliessen. Bei den verbleibenden Möglichkeiten mit der Substituenten-Anordnung *a,e,a,e* ist die Stellung der *tert*-Butyl-Gruppen für die Sessel-Form, die bei der Interpretation der NMR-Spektren zunächst angenommen wurde, annähernd *gauche*. Bei sperrigen Substituenten wird aber offensichtlich eine halbekliptische Anordnung bevorzugt, wie auch durch die Strukturanalyse an Tetracyclohexyldiphosphan nachgewiesen werden konnte (Richter, Kaiser, Sieler, Hartung & Peter, 1977).

Dass hier statt der sonst günstigeren verdrillten die ausgesprochen selten beobachtete ideale Wanne vorliegt, wird schliesslich bei Versuchen deutlich, das Molekül zu verdrillen. Einmal kommen sich die axialen Substituenten am P zu nahe, während in entgegengesetzter Richtung zwar keine zu engen Kontakte innerhalb des Moleküls gebildet werden, das Molekül aber insgesamt flacher wird und deshalb weniger günstig zu packen ist. Ausserdem wird gleichzeitig der Torsionswinkel für die bei der klassischen Wanne nahezu *trans*-förmige Anordnung C–P–P–C verkleinert und schliesslich jeweils die besonders günstige gestaffelte Anordnung zwischen dem freien Elektronenpaar am P und der *tert*-Butyl-Gruppe [*E*–P–C–C(*i3*)] aufgegeben. Die im Festkörper nachgewiesene Struktur ist – wie eine nachträgliche Diskussion ergeben hat (Baudler, Hahn & Jongbloed, 1980) – auch mit den NMR-Daten vereinbar, so dass vermutet werden darf, dass das Molekül auch in Lösung in der Wannenform vorliegt.

Die geringfügigen Unterschiede vergleichbarer Abstände und Winkel innerhalb des Ringes lassen sich nun als Folge der Konformation verstehen. Die längere P–Si-Bindung und der grössere endocyclische Winkel treten jeweils an denjenigen P-Atomen auf, deren Substituent auf der gleichen Ringseite wie das Si-Atom

liegt. Durch die Spreizung wird die sterische Behinderung zwischen diesen *tert*-Butyl-Gruppen und den Me₂Si-Ringgliedern verkleinert. Aus dem gleichen Grund gruppieren sich auch die exocyclischen Bindungswinkel an den P-Atomen jeweils um zwei Werte, wobei wiederum der grössere Typ an denjenigen P-Atomen auftritt, die auch den grösseren Bindungsabstand mit Si bilden.

Der mittlere P–C-Abstand $\bar{d}(\text{P}-\text{C}) = 1,899 (7) \text{ \AA}$ entspricht den aus Strukturuntersuchungen an anderen durch *tert*-Butyl-Gruppen substituierten P-Verbindungen bekannten Werten (Féher *et al.*, 1981a). Gegenüber denjenigen in den übrigen P–Si-Sechsringen (Tabelle 5) ist er zwar aufgeweitet, aber dieser Effekt lässt sich auf die Sperrigkeit der Substituenten zurückführen. Denn schon für Cyclohexyl als Substituent wird eine Verlängerung auf 1,878 Å beobachtet (Richter *et al.*, 1977). Die Umgebung des Phosphors ist unregelmässig tetraedrisch. Auf ψ -tetraedrische Anteile (trigonal-pyramidale Koordination mit dem freien Elektronenpaar als 'viertem Substituenten') weist höchstens der mittlere Bindungswinkel $\varphi(\text{P}-\text{P}-\text{C}) = 104 (3)^\circ$ hin.

Der mittlere Abstand zwischen Si und C stimmt mit demjenigen in anderen in Sechsringe eingebauten Siliciumdimethyl-Gruppen überein (Tabelle 5). Unterschiede zwischen den Werten für die axial und die äquatorial substituierten Methyl-Gruppen gibt es hier im Gegensatz zu Vergleichsstrukturen mit aromatischen Substituenten (Tebbe, 1980) nicht. Die Umgebung der Si-Atome ist jeweils annähernd tetraedrisch. Die Aufweitung des Ringinnenwinkels $\varphi(\text{P}-\text{Si}-\text{P}) = 115,6 (3)^\circ$ wird durch einen kleinen exocyclischen Winkel $\varphi(\text{C}-\text{Si}-\text{C}) = 105,5 (2)^\circ$ ausgeglichen. Die vom Ring zu den Substituenten weisenden Winkel $\varphi(\text{P}-\text{Si}-\text{C})$ ergeben zwar den idealen Mittelwert von $109 (7)^\circ$, gruppieren sich aber sechsmal um $105 (2)^\circ$ und zweimal um $120,0 (1)^\circ$. Die letzteren Werte rühren auch hier von sterischen Wechselwirkungen zwischen der *tert*-Butyl-Gruppe und der Methyl-Gruppe her, die jeweils auf der gleichen Seite des Ringes benachbart sind.

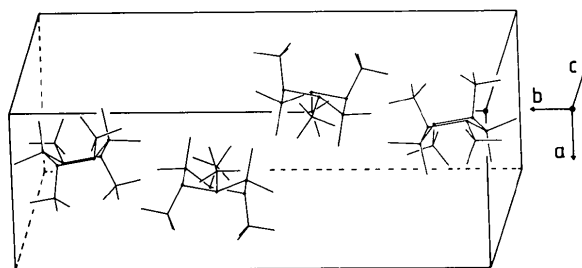


Fig. 3. $[\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-BuP})_2]_2$. Inhalt der Elementarzelle.

Die Geometrie der Substituenten *tert*-Butyl und Methyl ist normal. Der mittlere Abstand $\bar{d}(\text{C}-\text{C}) = 1,52$ (2) Å ist mit dem für gesättigte Kohlenwasserstoffe ermittelten vergleichbar. In Übereinstimmung mit Strukturen, die an dreibindige, ψ -tetraedrisch umgebene P- oder As-Atome gebundene *tert*-Butyl-Gruppen enthalten, gruppieren sich auch hier die Winkel $\varphi(\text{P}-\text{C}-\text{C})$ um die Werte 107 (2)° und $114,9$ (2)° (Féher, Fröhlich & Tebbe, 1981a), wobei der grössere Winkel stets den C-Atomen C(i3) zugeordnet ist, die jeweils zum Ring weisen und somit in *trans*-Position zum freien Elektronenpaar am Phosphor stehen. Die anisotropen Temperaturfaktoren deuten auf eine geringfügige, auch sonst häufiger beobachtete rotatorische Fehlordnung einiger *tert*-Butyl-Gruppen hin, die wir nicht näher untersucht haben. Die Genauigkeit der ermittelten Wasserstoffwinkel ist gering. Die mittleren Abstände und Bindungswinkel, an denen diese beteiligt sind, entsprechen aber der Erwartung.

Die Packung der Moleküle ist aus Fig. 3 zu ersehen. Die intramolekularen H...H-Kontakte beginnen bei 1,75 Å [H(53')...H(54)]; zum Vergleich beträgt der mittlere H...H-Abstand in den Methyl-Gruppen 1,58 Å]. Die kürzesten intermolekularen Kontakte liegen bei 2,21 Å [H(53'')...H(62')], so dass ausser den üblichen van der Waals-Kontakten keine weiteren zwischenmolekularen Wechselwirkungen zu diskutieren sind.

Diese Arbeit entstand in enger Zusammenarbeit mit Frau Professor Dr M. Baudler, Dipl.-Chem. H. Jongebloed und Dr J. Hahn, die uns die Substanz überlassen und durch hilfreiche Diskussionen unterstützt haben. Herr Professor Dr H.-U. Schuster stellte die Messzeit am Einkristall-Diffraktometer zur Verfügung. Allen Genannten sei für ihre Unterstützung gedankt.

Literatur

- BAUDLER, M. (1980). *Pure Appl. Chem.* **52**, 755–769.
 BAUDLER, M., HAHN, J. & JONGBLOED, H. (1980). Unveröffentlicht.
 BAUDLER, M. & JONGBLOED, H. (1979). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **458**, 9–21.
 BOEYENS, J. C. A. (1978). *PUCK. Analysis of Ring Pucker*, National Chemical Research Laboratory, Pretoria, Südafrika, unveröffentlicht.
 CALABRESE, J. C., OAKLEY, R. T. & WEST, R. (1979). *Can. J. Chem.* **57**, 1909–1914.
 CARRELL, H. L. & DONOHUE, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1566–1571.
 CORDES, A. W., SCHUBERT, P. F. & OAKLEY, R. T. (1979). *Can. J. Chem.* **57**, 174–179.
 CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 DALE, J. (1978). *Stereochemie und Konformationsanalyse*. Weinheim, New York: Verlag Chemie.
 DALY, J. J. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 4789–4799.
 DALY, J. J. (1966). *J. Chem. Soc.* pp. 428–439.
 DAVIS, M. & HASSEL, O. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181.
 FEHÉR, M., FRÖHLICH, R. & TEBBE, K.-F. (1981a). *Z. Kristallogr.* **154**, 335–337.
 FEHÉR, M., FRÖHLICH, R. & TEBBE, K.-F. (1981b). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474**, 37–42.
 FRECKMANN, B., FRÖHLICH, R. & TEBBE, K.-F. (1979). Abstr. 5. Eur. Crystallogr. Meet., Copenhagen, 90-P2-5a.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 NYBURG, S. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 251–253.
 RICHTER, R., KAISER, J., SIELER, J., HARTUNG, H. & PETER, C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1887–1892.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76. A Program for Crystal Structure Determination*, Univ. Cambridge, England, unveröffentlicht.
 TAYLOR, R. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 828–829.
 TEBBE, K.-F. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 202–212.
 YUEN, P. S. & NYBURG, S. C. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 258.