Beiträge zur Strukturchemie phosphorhaltiger Ketten und Ringe, V [1]

Die Molekül- und Kristallstruktur des

1.2.3.4-Tetra-*tert*-butyl-1.4-bis(trimethylsilyl)tetraphosphans,

$\text{Me}_3\text{Si}-(t\text{-BuP})_4\text{-SiMe}_3$

Structural Chemistry of Phosphorus-Containing Chains and Rings, V [1]

Molecular and Crystal Structure of

1,2,3,4-Tetra-*tert*-butyl-1,4-bis(trimethylsilyl)tetraphosphane, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-(t\text{-BuP})_4\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$

Karl-Friedrich Tebbe und Roland Fröhlich

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Z. Naturforsch. **37b**, 534–541 (1982); eingegangen am 23. Dezember 1981

Tetraphosphane, Phosphorus Chain, Crystal Structure

The compound 1,2,3,4-tetra-*tert*-butyl-1,4-bis(trimethylsilyl)tetraphosphane, $\text{Me}_3\text{Si}-(t\text{-BuP})_4\text{-SiMe}_3$, $\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{P}_4\text{Si}_2$, crystallizes monoclinically in the space group $\text{P}2_1/n$ (No. 14) with $a = 889.9$ pm, $b = 2292.8$ pm, $c = 1568.0$ pm, $\beta = 94.14^\circ$ and $Z = 4$ formula units.

The molecule forms a twisted $\text{Si-P}_4\text{-Si}$ -chain with two kinds of P–P-bonds. The atoms neighbouring the silicon atoms take part in bonds of length $\bar{d}(\text{P-P}) = 218.8$ pm, whereas the central bond $d(\text{P-P}) = 221.4$ pm is much longer. A special feature of the structure is a short contact $d(\text{P}\cdots\text{P}) = 345.6$ pm. Therefore, the inner region of the molecule has the shape of a nearly planar trapezium of the four phosphorus atoms. The periphery of the molecule is as expected. The average bond lengths are $\bar{d}(\text{P-Si}) = 228.5$ pm, $\bar{d}(\text{P-C}) = 190.2$ pm, $\bar{d}(\text{Si-C}) = 186.6$ pm, $\bar{d}(\text{C-C}) = 151.8$ pm and $\bar{d}(\text{C-H}) = 94$ pm.

Einleitung

Unsere Kenntnisse über offenkettige Organylphosphane sind immer noch gering, da nach den vorliegenden Erfahrungen längere Ketten zur Disproportionierung in Mono- oder Diphosphane und in cyclische Verbindungen neigen. Deshalb sind auch für solche Verbindungen Strukturdaten kaum bekannt. Schützt man die reaktiven Phosphor-Phosphor-Bindungen mit sperrigen Substituenten wie *tert*-Butyl- und Trimethylsilyl-Gruppen, so erfolgt eine Stabilisierung derart, daß die Isolierung definierter Verbindungen möglich wird. Unter Beachtung dieses Gesichtspunktes wurde von Baudler und Mitarbeitern die Verbindung 1.2.3.4-Tetra-*tert*-butyl-1.4-bis(trimethylsilyl)tetraphosphan gemäß

dargestellt sowie analytisch und mit spektroskopischen Methoden (MS, IR, Raman, ^{31}P -, ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR) umfassend charakterisiert [2].

Die in farblosen Nadeln anfallende Substanz läßt sich aus warmem *n*-Hexan umkristallisieren. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 451 K bis 454 K und ist extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich. In Lösung oder als Festkörper ist sie bei Raumtemperatur mehrere Monate ohne Zersetzung lagerbar. Überraschend und im Gegensatz zu der analogen Phenyl-substituierten Kette $\text{Me}_3\text{Si}-(\text{PhP})_4\text{-SiMe}_3$ [3] entsteht hier fast ausschließlich von den sechs möglichen ein Diastereomeres, dessen Kopplungskonstante $J_{14} = +170,3$ Hz zudem sehr groß ist und auf konformative Besonderheiten hinweist [2].

Zur Ermittlung der Molekülgeometrie dieser neuartigen Verbindung im Festkörper haben wir die nachfolgend beschriebene Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Darüber hinaus werden grundsätzliche Erkenntnisse zur Strukturchemie längerer Phosphorketten, Aussagen über den gegenseitigen Einfluß der sperrigen Substituenten und der freien Elektronenpaare und Informationen darüber erwartet, warum bei der Darstellung eine diastereomere

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K.-F. Tebbe.
0340-5087/82/0500-0534/\$ 01.00/0

Form und die im Festkörper beobachtete, zunächst unerwartete Konformation bevorzugt werden.

Experimenteller Teil

Zur Vorbereitung der Messung wurde ein nadel-förmiger Kristall unter sorgfältig gereinigtem und trockenem Argon in einer vorher im Vakuum ausgeheizten Glaskapillare mechanisch fixiert und anschließend eingeschmolzen. Die Gitterkonstanten wurden aus den mit einem Diffraktometer gemessenen Winkelpositionen von 18 sorgfältig zentrierten Reflexen berechnet. Die Symmetriestimmung und die Sammlung der Beugungsdaten erfolgten ebenfalls mit einem Rechner-gesteuerten Vierkreis-Diffraktometer (CAD4 der Firma Enraf-Nonius, Delft; Steuerrechner PDP 8a; MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,069$ pm; 50 kV/20 mA; Scintillationszähler; ω - θ -Scan, Scangeschwindigkeit $0,59 \leq v \leq 20,0$ grad $\cdot$ min $^{-1}$ in Abhängigkeit von der Intensität eines schnellen Prescans, Scanbreite $\Delta\omega = \pm (0,8 + 0,35 \cdot \lg \theta)^\circ$, Apertur $4,0 \cdot (3,0 + 1,0 \cdot \lg \theta)$ mm 2 ; Meßzeitverhältnis Reflex : Untergrund = 2:1; Meßbereich $1^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, Ausmessung einer reziproken Viertelkugel mit $0 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 30$, $-18 \leq l \leq 18$; Überprüfung der Kristallorientierung nach jeweils 200 Einzelmessungen, Korrektur einer geringfügigen Zersetzung des Meßkristalls über die Intensitäten zweier laufend nach 5000 s vermessener Kontrollreflexe mit einer Exponentialfunktion $K = \exp(a \cdot t)$, $a = 6 \cdot 10^{-8}$ s $^{-1}$, $1,000 \leq K \leq 1,030$; Meßtemperatur *ca.* 293 K, gesamte Meßzeit *ca.* 143 h).

Eine Korrektur von Absorptionseffekten erscheint wegen der geringen Größe des Kristalls überflüssig (sämtliche Kanten $< 0,2$ mm, $\mu = 0,276$ mm $^{-1}$). Nach der üblichen Datenreduktion (Polarisations- und Lorentzkorrektur, Festlegung des Gewichts-schemas über die Poisson-Statistik) wurden 5975 (einschließlich 2755 nach dem Kriterium $|F_o| \leq 4 \cdot \sigma(F_o)$ als unbeobachtet einstuftbarer) Struktur-faktoren zur Lösung des Phasenproblems herangezogen. Diese gelang ohne Schwierigkeiten mit 'Direkten Methoden' in der durch die Laue-Symmetrie und die Auslösungen eindeutig festgelegten Raumgruppe $P2_1/n^*$. Dem nach den üblichen Kriterien besten Lösungsvorschlag (E-Synthese) konnten die sechs schwersten Atome entnommen werden. Die Lagen der Kohlenstoffatome wurden anschließend mit Fourier-Methoden ermittelt, diejenigen der Wasserstoffatome abschließend einer Differenz-Elektronendichte entnommen oder mit geometrischen Modellen berechnet [4]. Die Verfeinerung (Methode der kleinsten Quadrate, Zusammenfassung der Parameter in zwei für die schwersten Atome überlappenden Blöcken, anisotrope Behandlung der schweren Atome, freie Lageparameter und

gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor für die Wasserstoffatome) konvergierte für 3220 als beobachtet eingestufte Beugungsdaten bei den Zuverlässigkeitswerten $R = 0,042$ und $Rw = 0,046$ (Definition der R -Werte: $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $Rw = [\Sigma w \cdot (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w \cdot |F_o|^2]^{1/2}$, $w^{-1} = \sigma(F_o)^2 + c^2 \cdot |F_o|^2$ mit $c = 0,025$). Auf eine Schädigung der Meßdaten durch Extinktionseffekte oder andere systematische Verfälschungen gibt es keine Hinweise. Eine abschließend berechnete Fourier-Synthese bestätigt das Modell. Die Differenz-Elektronendichte ist weitgehend konturlos ($-0,24 \leq \Delta\rho \leq 0,27$ e $\cdot$ Å $^{-3}$, 1 Å = 10^{-10} m). Die mittlere relative Parameterverschiebung beträgt im letzten Zyklus $|\Delta/\sigma| = 0,039$.

Die Datenreduktion erfolgte mit eigenen Programmen [5], die Strukturlösung mit dem Programmsystem X-RAY 76 [6], die Verfeinerung der Struktur und die Auswertung der Strukturdaten mit dem Programmsystem SHELX-76 [7] und die Anfertigung der Zeichnungen mit dem Programm ORTEP [8]. Die Atomformfaktoren für die neutralen Atome P, Si, C und H entstammen den üblichen Quellen [9]. Sämtliche Rechnungen wurden auf der Rechanlage CYBER 72/76 der Universität zu Köln durchgeführt.

Ergebnisse

Die Verbindung 1.2.3.4-Tetra-*tert*-butyl-1.4-bis-(trimethylsilyl)tetraphosphan, C $_{22}$ H $_{54}$ P $_4$ Si $_2$, kristallisiert bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit $a = 889,9$ (2) pm, $b = 2292,8$ (2) pm, $c = 1568,0$ (3) pm, $\beta = 94,14$ (2) $^\circ$ und $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle ($V = 3,191$ nm 3 , $d_x = 1,038$ Mg $\cdot$ m $^{-3}$). Die Molekülstruktur im Kristall wurde mittels einer vollständigen Einkristall-Strukturanalyse aus Röntgen-Diffraktometerdaten hergeleitet und für 3220 als beobachtet behandelte Reflexe bis zu den Zuverlässigkeitswerten $R = 0,042$ und $Rw = 0,046$ verfeinert. Die schwereren Atome besetzen die in Tab. I angegebenen Positionen *. Die Bindungslängen sind in Tab. II, die Bindungswinkel in Tab. III und wichtige Torsionswinkel in Tab. IV aufgelistet. Die Benennung der Atome geht aus Abb. 1 hervor. Die Abbn. 2a bis 2c verdeutlichen die Geometrie des Moleküls.

* Die Lageparameter der Wasserstoffatome (Tab. I.1.), die thermischen Parameter (Tab. I.2.) und die Struktur-faktortabellen (Tab. I.3.) sind unter der Nummer CDS 50132 beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 hinterlegt worden. Sie können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

* In der unkonventionellen Aufstellung $P2_1/n$ (Standardaufstellung $P2_1/c$) sind die Symmetrie-äquivalenten Positionen x, y, z ; $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$; $1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$.

Tab. I. $\text{Me}_3\text{Si}-(t\text{-BuP})_4\text{-SiMe}_3$. Atomlagen (Standardabweichungen).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Si(1)	0,07194(14)	0,27553(5)	0,26179(7)	Si(6)	—0,22923(14)	0,08623(5)	0,35776(7)
C(11)	0,0039(9)	0,3011(5)	0,3656(5)	C(61)	—0,1470(8)	0,1144(3)	0,4632(3)
C(12)	0,2205(7)	0,2205(4)	0,2960(4)	C(62)	—0,3843(6)	0,1377(3)	0,3245(3)
C(13)	0,1634(11)	0,3366(4)	0,2080(5)	C(63)	—0,3135(8)	0,0138(3)	0,3774(4)
P(2)	—0,13111(11)	0,23038(4)	0,19280(6)	P(5)	—0,03768(10)	0,09264(4)	0,26876(6)
C(2)	—0,2657(5)	0,2891(2)	0,1474(3)	C(5)	0,0987(5)	0,0297(2)	0,2944(3)
C(21)	—0,3008(9)	0,3283(3)	0,2205(5)	C(51)	0,1507(8)	0,0347(3)	0,3887(4)
C(22)	—0,4115(6)	0,2583(2)	0,1157(4)	C(52)	0,2347(6)	0,0379(2)	0,2436(4)
C(23)	—0,2095(7)	0,3255(2)	0,0740(4)	C(53)	0,0343(9)	—0,0310(3)	0,2749(5)
P(3)	—0,10282(11)	0,17492(4)	0,08142(6)	P(4)	—0,08415(10)	0,08446(4)	0,13051(6)
C(3)	0,0791(5)	0,1821(2)	0,0269(2)	C(4)	—0,2724(4)	0,0521(2)	0,0898(2)
C(31)	0,0591(8)	0,1429(3)	—0,0515(4)	C(41)	—0,2594(7)	0,0435(3)	—0,0064(3)
C(32)	0,0910(8)	0,2443(3)	—0,0043(4)	C(42)	—0,2864(7)	—0,0077(3)	0,1313(4)
C(33)	0,2200(6)	0,1659(3)	0,0787(4)	C(43)	—0,4097(6)	0,0879(3)	0,1028(4)

Tab. II. $\text{Me}_3\text{Si}-(t\text{-BuP})_4\text{-SiMe}_3$. Bindungslängen (Standardabweichungen) in pm.

Si(1)–C(11)	187,1(9)	Si(6)–C(61)	187,4(5)
–C(12)	187,8(8)	–C(62)	186,2(6)
–C(13)	185,3(9)	–C(63)	185,7(7)
Si(1)–P(2)	228,6(2)	Si(6)–P(5)	228,4(2)
P(2)–C(2)	190,6(5)	P(5)–C(5)	191,0(5)
C(2)–C(21)	150,7(9)	C(5)–C(51)	152,1(8)
–C(22)	152,8(7)	–C(52)	150,8(8)
–C(23)	153,4(8)	–C(53)	152,8(8)
P(2)–P(3)	219,0(1)	P(5)–P(4)	218,5(1)
P(3)–C(3)	189,2(4)	P(4)–C(4)	190,0(4)
C(3)–C(31)	152,3(7)	C(4)–C(41)	153,4(6)
–C(32)	151,4(8)	–C(42)	152,7(8)
–C(33)	149,1(7)	–C(43)	149,8(7)
P(3)–P(4)	221,4(1)		
P(2)···P(5)	345,6(1)		

Mittlere Abstände:

Si–P	228,5(1)	P–P	{ 218,8(3)
Si–C	186,6(9)	P–C	{ 221,4(1)
C–C	151,8(14)	C–H	{ 190,2(7)
			94 (7)

Abb. 1. $\text{Me}_3\text{Si}-(t\text{-BuP})_4\text{-SiMe}_3$. Geometrie des Moleküls und Benennung der Atome.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Das chirale Molekül $\text{Me}_3\text{Si}-(t\text{-BuP})_4\text{-SiMe}_3$ enthält als Gerüst eine gewundene Si–P–P–P–P–Si-Kette. Entsprechend der beobachteten Raumsymmetrie kristallisiert das Racemat, so daß im Festkörper anteilig das erythro,d,l,erythro- (oder (S,S,S,S)-)konfigurierte Molekül und sein Spiegelbild vorliegen. Die gegenseitige Anordnung der Phosphoratome ist *syn*-periplanar und diejenige der Siliciumatome zur Phosphor-Kette anticlinal, so daß ein *quasi*-zyklisches System aus den vier Phosphoratomen mit *trans*-ständigen Trimethylsilyl-Gruppen vorliegt. Neben zwei Sorten unterschiedlich langer Phosphor-Phosphor-Bindungen wird ein Kontakt zwischen den endständigen, den Siliciumatomen jeweils benachbarten Phosphoratomen beobachtet, der mit $d(\text{P} \cdots \text{P}) = 345,6$ pm etwas kürzer als der übliche, zu 372 pm abschätzbare van der Waals-Abstand ist [10]. Dadurch nimmt die Phosphor-Teilstruktur eine trapezartige, fast ebene Form an. Als Grund für diese unerwartete Konformation könnte eine schwache Wechselwirkung des freien Elektronenpaares an einem der endständigen Phosphoratome mit den d-Orbitalen des gegenüberliegenden Phosphoratoms angesehen werden, wie sie ähnlich auch zwischen übernächsten Atomen in Schwefelketten diskutiert und bei linearer Anordnung als Mehrzentren-Bindung ($n \cdot z$, $v \cdot e$) beschrieben wird [11, 12]. Allerdings erlaubt die Anordnung der freien Elektronenpaare e^2 an den beiden äußeren Phosphoratomen auch eine andere, die letztere ergänzende Interpretation. Unter der Annahme einer zum Tetraeder ergänzten Umgebung läßt sich diese durch den Torsionswinkel

τ ($e^2(2)-P(2) \cdots P(5)-e^2(5)$) = $-90,7^\circ$ beschreiben. Der vergleichsweise kurze intramolekulare Kontakt zwischen den äußeren Phosphoratomen wird daher durch eine orthogonale, gegenseitigen Störungen

ausweichende Orientierung ihrer freien Elektronenpaare ermöglicht. Ein mit $d(P \cdots P) = 335$ pm ebenfalls kurzer, dort allerdings intermolekularer Kontakt wird in der Kristallstruktur des Tetraphenyl-

Tab. III. $Me_3Si-(t-BuP)_4-SiMe_3$. Bindungswinkel (Standardabweichung) in Grad.

P(2)–Si(1)–C(11)	105,0 (3)	P(5)–Si(6)–C(61)	104,8 (2)
–C(12)	110,3 (2)	–C(62)	111,0 (2)
–C(13)	119,0 (3)	–C(63)	119,1 (2)
C(11)–Si(1)–C(12)	103,1 (4)	C(61)–Si(6)–C(62)	105,3 (3)
–C(13)	109,8 (4)	–C(63)	107,4 (3)
C(12)–Si(1)–C(13)	108,3 (4)	C(62)–Si(6)–C(63)	108,3 (3)
Si(1)–P(2)–P(3)	120,53(6)	Si(6)–P(5)–P(4)	120,29(6)
–C(2)	108,1 (1)	–C(5)	108,3 (2)
P(3)–P(2)–C(2)	102,6 (2)	P(4)–P(5)–C(5)	102,5 (2)
P(2)–C(2)–C(21)	107,2 (4)	P(5)–C(5)–C(51)	107,0 (4)
–C(22)	106,9 (3)	–C(52)	108,5 (3)
–C(23)	115,7 (3)	–C(53)	115,0 (4)
C(21)–C(2)–C(22)	107,8 (5)	C(51)–C(5)–C(52)	107,7 (4)
–C(23)	110,0 (4)	–C(53)	110,3 (5)
C(22)–C(2)–C(23)	108,8 (4)	C(52)–C(5)–C(53)	108,2 (5)
P(2)–P(3)–P(4)	106,07(5)	P(5)–P(4)–P(3)	105,57(5)
–C(3)	117,5 (1)	–C(4)	117,8 (1)
P(4)–P(3)–C(3)	101,2 (1)	P(3)–P(4)–C(4)	101,9 (1)
P(3)–C(3)–C(31)	105,0 (4)	P(4)–C(4)–C(41)	104,7 (3)
–C(32)	108,1 (4)	–C(42)	107,7 (3)
–C(33)	116,5 (3)	–C(43)	116,6 (3)
C(31)–C(3)–C(32)	107,6 (4)	C(41)–C(4)–C(42)	108,5 (4)
–C(33)	109,7 (5)	–C(43)	108,9 (4)
C(32)–C(3)–C(33)	109,6 (5)	C(42)–C(4)–C(43)	110,0 (4)

Mittlere Bindungswinkel:

P–Si–C	$\begin{cases} 104,9(1) \\ 110,7(4) \\ 119,1(1) \end{cases}$	P–P–P	105,8(3)	P–C–C	$\begin{cases} 106,9(13) \\ 116,0 (7) \\ 108,9 (9) \end{cases}$
C–Si–C	107 (2)	P–P–Si	120,4(1)	C–C–C	108,9 (9)
		P–P–C	$\begin{cases} 102,1(6) \\ 117,1(2) \end{cases}$	Si–C–H	107 (9)
		Si–P–C	108,2(1)	C–C–H	109 (5)
				H–C–H	110 (12)

Tab. IV. $Me_3Si-(t-BuP)_4-SiMe_3$. Torsionswinkel (Standardabweichung) in Grad (bei einer Blickrichtung vom zweiten zum dritten Atom sind positive Winkel der Drehung im Uhrzeigersinn zugeordnet; bei dem Molekül mit Spiegelbildkonfiguration kehren sich die Vorzeichen um).

	P(2)–P(3)–P(4)–P(5)	— 15,74(7)		
	C(3)–P(3)–P(4)–C(4)	— 129,0 (2)		
Si(1)–P(2)–P(3)–P(4)	95,70(7)		Si(6)–P(5)–P(4)–P(3)	96,67(7)
–C(3)	— 16,4 (2)		–C(4)	— 16,2 (2)
C(2)–P(2)–P(3)–P(4)	— 144,2 (1)		C(5)–P(5)–P(4)–P(3)	— 143,3 (1)
–C(3)	103,7 (2)		–C(4)	103,8 (2)
P(2)–P(3)–P(4)–C(4)	107,8 (1)		P(5)–P(4)–P(3)–C(3)	107,4 (1)
	Si(1)–P(2)–P(3)–P(4)	109,48(6)		
	P(3)–P(2)–P(3)–P(4)	— 10,12(4)		
	C(2)–P(2)–P(3)–C(5)	157,5 (5)		
Si(1)–P(2)–P(3)–P(4)	— 130,54(5)		Si(6)–P(5)–P(4)–P(3)	— 130,10(5)
–C(5)	— 46,2 (3)		–C(2)	— 46,9 (4)
P(3)–P(2)–P(3)–P(4)	74,3 (3)		P(4)–P(5)–P(4)–P(3)	73,1 (4)
P(2)–P(3)–P(4)–P(3)	9,93(4)		P(5)–P(4)–P(3)–P(4)	9,96(4)
–C(4)	— 103,0 (2)		–C(3)	— 102,2 (1)

Abb. 2. $\text{Me}_3\text{Si}-(t\text{-BuP})_4\text{-SiMe}_3$. Bild des Moleküls mit thermischen Ellipsoiden für die schwereren Atome (die dargestellten Ellipsoide umschreiben den Ort mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Atommittelpunkt bei $T = 293\text{ K}$).

- Blick senkrecht zur Kante $\text{P}(3)\text{-P}(4)$ auf die angenäherte Ebene aus den Phosphoratomen.
- Blick senkrecht zur Kante $\text{P}(3)\text{-P}(4)$ längs der Phosphorebene.
- Blick in Richtung der Kante $\text{P}(3)\text{-P}(4)$.

cyclotetraphosphinmonosulfids beobachtet, aber nicht als bemerkenswert eingestuft [13].

Das Molekül enthält als nichtkristallographisches Symmetrieelement in Näherung eine zweizählige Drehachse, die in dem durch die Phosphoratome aufgespannten Atomverband senkrecht zur zentralen Phosphor-Phosphor-Bindung verläuft und der Erwartung entsprechend um so schlechter erfüllt bleibt, je mehr Atome aus der Peripherie beim Vergleich der Molekülhälften berücksichtigt werden (die Summe der quadratischen Abweichungen $\Sigma \Delta^2/n$ beträgt für das P_4 -Gerüst nur $0,09\text{ pm}^2$, für das gesamte Molekül aber 1400 pm^2 ; Berechnung mit dem Programm BMFIT [14]). Als Ursache ist neben unterschiedlicher Verdrillung der Trimethylsilyl-Gruppen und der *tert*-Butyl-Gruppen an den zentralen Phosphoratomen im besonderen eine durch die Packung bedingte starke Abweichung der Atome C(22) und C(52) von der gemeinsamen idealen Lage festzustellen. Daß *tert*-Butyl-Substituenten die Symmetrie solcher Moleküle erniedrigen können, wurde auch bei anderen Organylphosphanen beobachtet [1, 15].

Die Abstände und Bindungswinkel innerhalb des Moleküls entsprechen grundsätzlich der Erwartung. Während aber die beiden äußeren P-P -Bindungen nahezu gleich lang sind ($\bar{d}(\text{P-P}) = 218,8\text{ pm}$), ist die zentrale Bindung deutlich länger ($d(\text{P-P}) = 221,4\text{ pm}$). Die kürzeren sind mit denjenigen in einer Sechsring-Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(t\text{-BuP})_2]_2$ vergleichbar, die in ungespannten Systemen als typische Einfachbindungen zwischen zwei durch *tert*-Butyl-Gruppen *trans*-substituierten Phosphoratomen aufgefaßt werden dürfen [15]. Dagegen stimmt der Abstand zwischen den zentralen Phosphoratomen mit dem in Vierring-Verbindungen ermittelten überein [1, 16]. Die beobachtete Aufweitung läßt sich nun als Folge der erwähnten, zur Verkleinerung der Bindungsordnung führenden Wechselwirkung zwischen den endständigen Phosphoratomen verstehen. Diese Wechselwirkung verursacht auch den bei freier Drehbarkeit für Ketten aus vier Atomen überraschend kleinen Torsionswinkel $\tau(\text{P}(2)\text{-P}(3)\text{-P}(4)\text{-P}(5)) = -15,74^\circ$. Die drei unabhängigen Werte für den aus der Reihe der offenkettigen Alkane strukturell charakterisierten Vertreter *n*-Oktan (Symmetrie C_i) fallen zum Vergleich in den erwarteten *anti*-Bereich ($\tau = 179,4^\circ, 179,9^\circ, -179,4^\circ$) [17]. Ein ähnlich kleiner Torsionswinkel liegt in der Verbindung $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{S}_3\text{N}_2$ vor [18].

Für die Atomfolge S(1)–N(1)–N(2)–S(2) mit dem intramolekularen Kontakt $d(S(1) \cdots S(2)) = 329,2$ pm beträgt dieser sogar nur $\tau = 1,7^\circ$. Dort scheinen schwache elektronische Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen eine Rolle zu spielen.

Hier wird die beobachtete Atomanordnung außer durch elektronische Effekte auch durch intramolekulare sterische Wechselwirkungen festgelegt. Eine Verdrehung des Moleküls um die zentrale Phosphor-Phosphor-Bindung gegen den Uhrzeigersinn hat nämlich eine starke Annäherung der beiden Trimethylsilyl-Gruppen zur Folge. Bei einer Drehung im Uhrzeigersinn wird andererseits die gestaffelte Anordnung der Substituenten in Richtung einer *cis*-Stellung aufgegeben. Deshalb wird hier auch nicht eine bei den *n*-Alkanen bevorzugte Konformation eingenommen, da diese zur all-*cis*-Stellung der sperrigen Substituenten mit den Kopfatomen Si(1), C(3), C(4) und Si(6) führen würde.

Die für Diphosphane P_2X_4 mit den sterisch weniger anspruchsvollen Substitutionen $X = H$ [19], CH_3 [20], CF_3 [21], F [22], Cl [23], I [24], aber auch mit $X = \textit{tert}$ -Butyl [25] in sämtlichen Aggregatzuständen übliche *trans*- oder *gauche*-Konformation wird in der hier untersuchten Struktur also nicht beobachtet. Statt dessen ist die Anordnung benachbarter *tert*-Butyl-Substituenten *anti*-clinal mit längs der Kette im Vorzeichen alternierenden Torsionswinkeln und diejenige zu den Trimethylsilyl-Substituenten *syn*-periplanar. Bemerkenswert ist ferner die Orientierung der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen, die sich bei tetraedrischer Ergänzung der Umgebung berechnen läßt (Rechenprogramm HPOSN [4]). In diesem Bild ist jedes freie Elektronenpaar an einem mittleren Atom der Kette (P(3) oder P(4)) zu den *tert*-Butyl-Substituenten an den benachbarten Phosphoratomen *syn*-periplanar angeordnet, während dasjenige an einem terminalen

Abb. 3. $Me_3Si-(t-BuP)_4-SiMe_3$. Packungsprinzip und Inhalt einer Elementarzelle.

a) Blickrichtung nach [100].

b) Blickrichtung nach [010].

Phosphoratom (P(2) oder P(5)) *anti*-clinal zur benachbarten *tert*-Butyl-Gruppe steht. Die Anordnung der längs der Kette schraubenartig aufgereihten freien Elektronenpaare selbst ist jeweils gleichsinnig *anti*-clinal. Eine vergleichbare Anordnung wird auf Grund von *ab initio* MO-Berechnungen für Hydrazine gefordert [26].

Hier wird nun der Grund für die beobachtete Molekülgeometrie deutlich. Bei gegebener Konfiguration erlaubt nur die ermittelte Konformation eine Anordnung der sperrigen Substituenten und gleichzeitig der freien Elektronenpaare an den Phosphor-Atomen bei geringster gegenseitiger Behinderung. Betrachtungen an Molekülmodellen zeigen darüber hinaus, daß für die anderen Diastereomeren eine ähnlich günstige Konformation nicht möglich ist.

Der Abstand zwischen Silicium und Phosphor stimmt mit den aus Untersuchungen an anderen Silylphosphanen bekannten Werten überein [15, 27]. Die zu erwartende ψ -tetraedrische Umgebung des Phosphors deutet sich höchstens in dem mittleren Bindungswinkel $\bar{\varphi}(\text{P-P-P}) = 105,8^\circ$ und in einem Teil der Bindungswinkel des Typs $\varphi(\text{P-P-C})$ an, die sich um die Werte $102,1^\circ$ und $117,7^\circ$ verteilen. Der mittlere Winkel $\bar{\varphi}(\text{P-P-Si}) = 120,4^\circ$ ist dagegen vergleichsweise groß. Die Geometrie der Substituenten Trimethylsilyl und *tert*-Butyl darf als normal bezeichnet werden. Die ermittelten Abstände und Bindungswinkel stimmen im Rahmen der erreichten

Genauigkeit mit den Werten in vergleichbaren Strukturen überein [15, 27]. Die Winkel $\varphi(\text{P-C-C})$ verteilen sich um die Werte $106,9^\circ$ und $116,0^\circ$, wobei in Übereinstimmung mit den Vergleichsstrukturen der größere Wert derjenigen Methylgruppe C(i3)H₃ zugeordnet ist, die zum freien Elektronenpaar am zugehörigen Phosphoratom P(i) *gauche*-artig steht [1]. Die anisotropen Temperaturfaktoren einiger peripherer Kohlenstoffatome deuten auf eine starke thermische Bewegung oder eine geringfügige Fehlordnung der Substituenten hin, die wir nicht näher untersucht haben.

Das Packungsprinzip ist aus Abb. 3 ersichtlich. Außer den üblichen van der Waals'schen treten keine bemerkenswerten Kontakte auf. Die intramolekularen Abstände zwischen Wasserstoffatomen beginnen bei 201,4 pm (H(43)···H(62)), die intermolekularen bei 250,0 pm (H(13'')···H(53')). Zum Vergleich beträgt der mittlere Abstand innerhalb der Methyl-Gruppen $\bar{d}(\text{H} \cdots \text{H}) = 152$ pm.

Diese Untersuchung wurde in enger Zusammenarbeit mit Frau Prof. Dr. M. Baudler, Herrn Dr. J. Hahn und Herrn Dr. G. Reuschenbach (Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln) durchgeführt, die uns die Substanz überlassen und wertvolle Anregungen gegeben haben. Der Verband der Chemischen Industrie hat diese Arbeit durch eine Sachmittelspende großzügig gefördert. Allen Genannten sei für ihre Hilfen gedankt.

- [1] IV. Mitteilung: M. Fehér, R. Fröhlich und K.-F. Tebbe, Z. Kristallogr., im Druck (1981).
- [2] M. Baudler, G. Reuschenbach und J. Hahn, Chem. Ber., im Druck (1982).
- [3] M. Baudler, G. Reuschenbach und J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **482**, 27 (1981).
- [4] H. Hope, HPOSN. Programm zur Berechnung von Wasserstoff-Lagen, unveröffentlicht.
- [5] R. Fröhlich und K.-F. Tebbe, IREFL und DATNEU. Programme zur Analyse von CAD4-Daten und zur Datenreduktion, unveröffentlicht (1979).
- [6] J. M. Stewart, X-RAY-System, Version 1976. Technical Report TR-446, Computer Science Center, University of Maryland 1976.
- [7] G. M. Sheldrick, SHELX-76. Program for crystal structure determination, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, unveröffentlicht (1976).
- [8] C. K. Johnson, ORTEPII. A Fortran thermal-ellipsoid plot program for crystal structure illustrations, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1976.
- [9] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, S. 99ff., Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [10] A. Bondi, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964).
- [11] R. Steudel, Angew. Chem. **87**, 683 (1975); und dort zitierte Literatur.
- [12] J. Sletten, Acta Chem. Scand. **A 30**, 397 (1976).
- [13] H. P. Calhoun und J. Trotter, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1974**, 386.
- [14] S. C. Nyburg, Acta Crystallogr. **B 30**, 251 (1974); P. S. Yuen und S. C. Nyburg, J. Appl. Crystallogr. **B 38**, 115 (1979).
- [15] R. Fröhlich und K.-F. Tebbe, Acta Crystallogr. **B 38**, 115 (1982).
- [16] R. Fröhlich und K.-F. Tebbe, Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung (1982).
- [17] H. Mathisen, N. Norman und B. F. Pedersen, Acta Chem. Scand. **21**, 127 (1967).
- [18] F. P. Olsen und J. C. Barrick, Inorg. Chem. **12**, 1353 (1973).
- [19] M. Baudler, M. Vogel-Raudschus und J. Dobbers, Z. Anorg. Allg. Chem. **437**, 78 (1977).
- [20] J. R. Durig und J. S. DiYorio, Inorg. Chem. **8**, 2796 (1969); A. Schweig, N. Thon und H. Vermeer, J. Am. Chem. Soc. **101**, 80 (1979).
- [21] J. D. Witt, J. W. Thompson und J. R. Durig, Inorg. Chem. **12**, 811 (1973).

- [22] H. L. Hodges, L. S. Su und L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* **14**, 599 (1975).
- [23] S. G. Frankiss und F. A. Miller, *Spectrochim. Acta* **21**, 1235 (1965).
- [24] Y. C. Leung und J. Waser, *J. Phys. Chem.* **60**, 539 (1956).
- [25] S. Aime, R. K. Harris und M. McVicker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 426 (1974).
- [26] L. Radom, W. J. Hehre und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2371 (1972).
- [27] K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 202 (1980); und dort zitierte Literatur.