Synthese amino- und silylsubstituierter Triphosphane – Struktur des 1.1.3.3-Tetrakis(di-*iso*-propylamino)-2-trimethylsilyl- und des 1.1.3.3-Tetraphenyl-2-tri-*iso*-propylsilyl-triphosphans

Synthesis of Amino- and Silyl-Substituted Triphosphines – Structure of 1,1,3,3-Tetrakis(di-*iso*-propylamino)-2-trimethylsilyl- and 1,1,3,3-Tetraphenyl-2-tri-*iso*-propylsilyl-triphosphine

H. R. G. Bender, M. Nieger, E. Niecke*

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

Z. Naturforsch. **48b**, 1742–1752 (1993); eingegangen am 7. Juni 1993

Triphosphines, Aminotriphosphines, Silyltriposphines, NMR Spectra, Crystal Structure

A variety of triphosphines [(Et₂N)₂P]₂PR **4a–h**, [(ⁱPr₂N)₂P]₂PR **5a–e** and [Ph₂P]₂PR **9e–g** [R = Cy (**a**), ^tBu (**b**), Mes (**c**), Me₃Si (**d**), ^tBuMe₂Si (**e**), ThexMe₂Si (**f**), ⁱPr₃Si (**g**), Ad (**h**), H (**i**)] has been obtained by the reaction of the dilithiated primary phosphines RPH₂ **1a–h** with 2 equiv. of the chlorophosphines (Et₂N)₂PCL **2**, (ⁱPr₂N)₂PCL **3** or Ph₂PCL **8**. Methanolysis of the trimethylsilyl substituted derivative [(ⁱPr₂N)₂P]₂P(SiMe₃) **5d** yields the hydrogen substituted triphosphine [(ⁱPr₂N)₂P]₂PH **5i**. The lithiated diphosphine (ⁱPr₂N)₂P–P(SiMe₃)Li **6** reacts with the chlorophosphine **2** to give the unsymmetrically substituted triphosphine (ⁱPr₂N)₂P–P(SiMe₃)–P(NEt₂)₂ **7d**. The compounds have been characterized by their NMR and mass spectra. The structures of **4d** and **9g** have been determined by X-ray diffraction, representing the first structures of uncomplexed triphosphines.

Einleitung

Obwohl Diphosphane bereits im vorigen Jahrhundert beschrieben wurden [1], vergingen siebzig Jahre bis zur Darstellung des Triphosphans als dem nächsten Homologen im Jahre 1958 [2]. Wenig später gelang der spektroskopische Nachweis der Stammverbindung P₃H₅ in den thermischen Zerfallsprodukten des Diphosphans P₂H₄ [3]. Seitdem sind Synthese, Reaktivität und NMR-spektroskopische Eigenschaften von Triphosphanen Gegenstand intensiver Untersuchungen [4, 5], wobei alkyl-, aryl-, silyl- und halogensubstituierte Derivate im Mittelpunkt dieser Arbeiten standen. Erst kürzlich wurde auch über die erste Kristallstrukturanalyse eines komplexierten Triphosphans HP[PPh₂·Cr(CO)₅]₂ berichtet [6].

Röntgenstrukturuntersuchungen an freien Triphosphanen sind bislang nicht bekannt, wenngleich bereits die Strukturen der beiden Isomeren des Tetraphosphans [7, 8] und eines verzweigten Hexaphosphans [9] im Festkörper aufgeklärt werden konnten.

Der Zugang zu Triphosphanen erfolgt in der Regel über intermolekulare Alkalihalogenid- oder Trimethylsilylhalogenid-Eliminierung entsprechender Phosphan- und/oder Diphosphan-Vorstufen, es konnten aber auch Triphosphane über die Umlagerung thermolabiler Diphosphane oder oxidative bzw. reduktive Spaltung von Cyclophosphanen erhalten werden.

Im Rahmen von Arbeiten an funktionalisierten Phosphanen und Diphosphanen berichten wir hier über einen neuen Zugang zu Triphosphanen, deren NMR-Daten und die erste röntgenographische Strukturaufklärung zweier Vertreter dieser Verbindungsklasse.

Ergebnisse und Diskussion

Erste Erfolge bei der Synthese stabiler 1.1.3.3-Tetrakis(dialkylamino)-triphosphane lieferten uns bereits die Arbeiten über die Disproportionierung des 1.1.2-Tris(di-*iso*-propylamino)-diphosphans (Schema 1) in 1.1.3.3-Tetrakis(di-*iso*-propylamino)-triphosphan **5i** und Bis(di-*iso*-propylamino)-phosphan bzw. die Reaktion des Lithium-bis(di-*iso*-propylamino)-phosphino-trimethylsilyl-phosphids **6** mit dem Bis(di-*iso*-propylamino)-chlorphosphan **3** (Schema 2) zum entsprechenden 1.1.3.3-Tetrakis(di-*iso*-propylamino)-2-trimethylsilyl-triphosphan **5d** [10].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Niecke.

Schema 1.

Schema 2.

Versetzt man jedoch ein primäres Phosphan RPH₂ **1a–h** in Diethylether bei 0 °C mit der doppelten molaren Menge *n*-Butyllithium und tropft die entstandene Lösung oder Suspension bei –78 °C zu einer Lösung von zwei Äquivalenten Bis(dialkylamino)-chlorphosphan **2** oder **3** in Pentan, so lassen sich ³¹P-NMR-spektroskopisch die in einem Syntheseschritt entstandenen Triphosphane **4a–h** und **5a–e** nachweisen (Schema 3).

Schema 3.

Der Produktanteil hängt dabei stark von der Art der Reste R und R' ab. So verläuft die Reaktion im Falle des Diethylamino-Liganden (R' = NEt₂), mit Ausnahme von **4a** und **4h** (R = Cy, Ad), glatt zu den entsprechenden Triphosphanen **4b–g**, die nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum in Form gelber Öle isoliert werden können.

Bei Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Di-*iso*-propylamino-Restes (R' = NⁱPr₂) treten dagegen meist größere Mengen an Nebenprodukten, insbesondere das durch reduktive P–P-Bindungs-

Abb. 1. Molekülstruktur von **5d**.

knüpfung entstehende Tetrakis(di-*iso*-propylamino)-diphosphan [11], auf, die sich aufgrund ähnlicher Kristallisations- und Löslichkeitseigenschaften nur schwer von den Triphosphanen **5a–e** abtrennen lassen. Dennoch konnte **5d** (R = Me₃Si) nach fraktionierter Kristallisation als Feststoff isoliert und strukturell untersucht werden (Abb. 1) [10].

Das bereits erwähnte Triphosphan **5i** (R = H) [10] läßt sich ebenfalls durch Methanolyse von Verbindung **5d** bei Eiskühlung in Diethylether darstellen (Schema 4) und ist über mehrere Tage bei +4 °C stabil.

Schema 4.

Bei Verwendung der Phosphane mit voluminösen Silyl-Gruppen **1e–g** lassen sich auch im Fall des sterisch weniger anspruchsvollen Phenyl-Liganden (R' = Ph) thermostabile Triphosphane darstellen. Werden die doppelt lithiierten Silylphosphane **1e–g** in Diethylether mit der zweifachen molaren Menge Diphenylchlorphosphan **8** in Diethylether bei –78 °C umgesetzt, so erhält man jeweils die Triphosphane **9e–g** (Schema 3). Verbindung **9g** (R = ⁱPr₃Si) fällt nach Umkristallisation aus Pentan in Form hellgelber Kristalle an (Abb. 2).

Abb. 2. Molekülstruktur von **9g**.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Verbindungen **4a–h**, **5a–e**, **i** und **9e–g** zeigen in den ^{31}P -NMR-Spektren typische A_2X -Spin-Systeme. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind mit denen der Vergleichsverbindung **9d** [12] in Tab. I zusammengefaßt.

Infolge der unterschiedlichen stereoelektronischen Eigenschaften der Substituenten (R, R') überstreichen die ^{31}P -chemischen Verschiebungen und die $^1J_{\text{pp}}$ -Kopplungskonstanten einen weiten

Bereich. So zeigt ein Vergleich der $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der Verbindungstypen **4** und **5** bei gleichem Rest R (**a–e**), daß der Ersatz von $\text{R}' = \text{NEt}_2$ durch $\text{R}' = \text{N}^i\text{Pr}_2$ generell zu einer Abschirmung der terminalen Phosphoratome bzw. einer Entschirmung des zentralen Phosphorkerns führt. Hierbei sind die Veränderungen der Verschiebung des P^2 -Kerns ($\Delta\delta^{31}\text{P}^2$) um den Faktor 3 größer als die von $\Delta\delta^{31}\text{P}^{1/3}$.

Mit der Erhöhung des sterischen Anspruchs der peripheren Substituenten von **4** nach **5** verbunden ist ein signifikanter Anstieg der Beträge der $^1J_{\text{pp}}$ -Kopplungskonstanten. In den „push-pull“-substituierten Triphosphanen **5d,e** führt dies zu ungewöhnlich hohen skalaren $^1J_{\text{pp}}$ -Kopplungskonstanten (**5d**: 416 Hz; **5e**: 516 Hz, ohne Vorzeichenfestlegung).

Ein Vergleich der NMR-Daten von **4d** und **5d** mit denen der an P^1 und P^3 unsymmetrisch substituierten Verbindung **7d** (Schema 2; Tab. 2) zeigt, daß sich die ^{31}P -chemische Verschiebung für P^2 von **7d** etwa aus dem Mittel der entsprechenden Verschiebungen von **4d** und **5d** ergibt.

Bemerkenswert ist, daß sich in **7d** die Beträge von $^1J_{\text{P}^1\text{P}^2}$ und $^1J_{\text{P}^2\text{P}^3}$ bei geänderten sterischen Verhältnissen nicht annähern, sondern auch innerhalb eines P_3 -Gerüsts stark differieren ($^1J_{\text{P}^1\text{P}^2} = 436$ Hz; $^1J_{\text{P}^2\text{P}^3} = 193$ Hz). Dies spricht aufgrund des bekannten Zusammenhanges zwischen der Konformation entlang einer P–P -Bindung und der $^1J_{\text{pp}}$ -Kopplung bei **5a–e** und der $\text{P}^1\text{–P}^2$ -Bin-

	R	R'	$\delta\text{P}^{1/3}$	δP^2	$^1J_{\text{pp}}$	Lit.
4a	Cy	NEt_2	+105,0	– 51,1	169	
4b	$t\text{Bu}$	NEt_2	+111,6	– 21,4	203	
4c	Mes	NEt_2	+106,8	– 74,5	169	
4d	Me_3Si	NEt_2	+108,7	–120,4	177	
4e	$t\text{BuMe}_2\text{Si}$	NEt_2	+113,3	–115,7	227	
4f	ThexMe_2Si	NEt_2	+114,0	–108,5	235	
4g	$i\text{Pr}_3\text{Si}$	NEt_2	+112,5	–115,3	226	
4h	Ad	NEt_2	+109,1	– 25,1	204	
5a	Cy	N^iPr_2	+ 92,1	– 7,0	320	
5b	$t\text{Bu}$	N^iPr_2	+ 87,3	+ 36,4	290	
5c	Mes	N^iPr_2	+ 94,1	– 36,3	278	
5d	Me_3Si	N^iPr_2	+ 93,3	– 77,3	416	[10]
5e	$t\text{BuMe}_2\text{Si}$	N^iPr_2	+106,5	– 76,0	516	
5i	H	N^iPr_2	+ 59,2	– 93,4	203	[10]
9d	Me_3Si	Ph	– 26,0	–121,2	195	[12]
9e	$t\text{BuMe}_2\text{Si}$	Ph	– 25,8	–129,9	226	
9f	ThexMe_2Si	Ph	– 24,4	–126,6	264	
9g	$i\text{Pr}_3\text{Si}$	Ph	– 26,9	–130,6	223	

Tab. I. ^{31}P -NMR-Daten [ppm/Hz] der Verbindungen **4a–h**, **5a–e**, **i** und **9d–g**.

Tab. II. ^{31}P -NMR-Daten [ppm/Hz] von **4d**, **5d** und **7d** ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$) im Vergleich.

	R'	R''	δP^1	δP^2	δP^3	$^1J_{\text{P1P2}}$	$^1J_{\text{P2P3}}$	$^2J_{\text{P1P3}}$	Lit.
4d	NEt_2	NEt_2	+108,7	-120,4	108,7	177	177	—	
7d	NEt_2	N^iPr_2	+116,0	-101,5	+ 87,2	193	436	50	
5d	N^iPr_2	N^iPr_2	+ 93,3	- 77,3	+ 93,3	416	416	—	[10]

Abb. 3. Schematische Darstellung der verschiedenen Konformationen (P1-P2 ; P3-P2) am Beispiel von **7d**.

dung von **7d** für eine bevorzugte Population der *gauche*-, bei **4a-e** und der P3-P2 -Bindung von **7d** für eine höher populierte *trans*-Anordnung der freien Elektronenpaare entlang der P-P -Bindungsachsen [13] (Abb. 3) in Lösung.

Die NMR-Daten der 1.1.3.3-Tetraphenyl-triphosphane **9e-g** entsprechen denen des bereits bekannten Triphosphans **9d** $\text{Me}_3\text{Si-P}(\text{PPh}_2)_2$ [12] (Tab. I).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden gereinigt, getrocknet und gegebenenfalls entgast. Massenspektren: EI, Masslab VG 12-250; EI, Kratos MS-50. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: 40-proz. Lösungen in C_6D_6 , TMS ext.; Varian FT 80 A. ^{31}P -NMR-Spektren: 40-proz. Lösungen in $\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6$, H_3PO_4 ext.; Varian FT 80 A.

(Die Verbindungen Cyclohexylphosphan **1a** [14], *tert*-Butylphosphan **1b** [14], Mesitylphosphan **1c** [14], Trimethylsilylphosphan **1d** [15], *tert*-Butyldimethylsilylphosphan **1e** [16], Thexyldimethylsilylphosphan **1f** [16], Tri-*iso*-propylsilylphosphan **1g** [16], Adamant-1-yl-phosphan **1h** [17], Bis(diethylamino)-chlorphosphan **2** [18], Bis(di-*iso*-propylamino)-chlorphosphan **3** [19] und Lithiumbis(di-*iso*-propylamino)-phosphino-trimethylsilylphosphid **6** [11] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Alle anderen verwendeten Chemikalien konnten käuflich erworben werden.)

Allgemeine Darstellungsmethode für die symmetrischen Triphosphane **4a-h** und **5a-e**

Die Lösungen von 3 mmol der primären Phosphane **1a-h** in je 20 ml Diethylether werden bei 0°C vorgelegt und innerhalb einer halben Stunde mit der doppelten molaren Menge *n*-Butyllithium (15% in *n*-Hexan) versetzt. Man läßt die Reaktionslösung auf R.T. erwärmen und erhitzt zur Vervollständigung der Umsetzung noch eine halbe Stunde unter Rückfluß.

Die Lösungen von 6 mmol der entsprechenden Bis(dialkylamino)-chlorphosphane **2** bzw. **3** in je 30 ml *n*-Pentan werden bei -78°C vorgelegt und innerhalb einer Stunde mit der etherischen Lösung oder Suspension des jeweiligen dilithiierten Phosphans **1a-h** umgesetzt. Man läßt die Reaktion über Nacht auftauen und engt anschließend im Vakuum zur Trockene ein, nimmt in ca. 50 ml *n*-Pentan auf und trennt LiCl durch Filtration ab.

Die Triphosphane **4a-h** lassen sich durch Entfernen der flüchtigen Produkte im Hochvakuum in Form gelber Öle isolieren; die Triphosphane **5a-e** lassen sich von den zum Teil in hohen Prozentsätzen (ca. 30%) anfallenden Nebenprodukten nur durch fraktionierte Kristallisation anreichern, was bisher lediglich für **5d** zu einem reinen Produkt führte.

1.1.3.3-Tetrakis(diethylamino)-2-cyclohexyl-triphosphan (**4a**)

MS: m/e 464 (2) $[\text{M}]^+$, 175 (100) $[\text{P}(\text{NEt}_2)_2]^+$; ^{31}P -NMR: +105,0 N_2P ($^1J_{\text{PP}} = 169$ Hz), -51,1 CP ($^1J_{\text{PP}} = 169$ Hz).

1.1.3.3-Tetrakis(diethylamino)-2-*tert*-butyl-triphosphan (**4b**)

Ausb.: 1,17 g (89%); MS: m/e 438 (1) $[\text{M}]^+$, 175 (100) $[\text{P}(\text{NEt}_2)_2]^+$; ^1H -NMR: 3,32 PNCH_2 ($^3J_{\text{PH}} = ^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz), 1,30 PCCH_3 ($^3J_{\text{PH}} = 10,4$ Hz), 1,14 NCCH_3 ($^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); ^{13}C -NMR: 46,2 PNC ($^{2/3/4}J_{\text{PC}} = 8,9/6,9/6,9$ Hz), 33,0 P_2PC ($^1J_{\text{PC}} = 24,3$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 12,2$ Hz), 31,2 PCC_3 ($^2J_{\text{PC}} = 10,7$ Hz,

$^3J_{\text{PC}} = 6,4 \text{ Hz}$), $15,1 \text{ NCC}$; ^{31}P -NMR: $+111,6 \text{ N}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 203 \text{ Hz}$), $-21,4 \text{ CP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 203 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{P}_3$ (438,6)

1.1.3.3-Tetrakis(diethylamino)-2-mesityl-triphosphan (4c)

Ausb.: 1,41 g (94%); MS: m/e 500 (1) $[\text{M}]^+$, 72 (100) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]^+$; ^1H -NMR: 6,89 $m\text{-H}$, 3,37 PNCH_2 ($^3J_{\text{PH}} = ^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$), 3,07 $o\text{-CCH}_3$, 2,12 $p\text{-CCH}_3$, 1,18 NCCH_3 ($^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$); ^{13}C -NMR: 146,9 $p\text{-C}$ ($^4J_{\text{PC}} = 5,2 \text{ Hz}$), 137,6 $m\text{-C}$ ($^3J_{\text{PC}} = 1,9 \text{ Hz}$), 131,2 P_2PC ($^1J_{\text{PC}} = 30,4 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 2,9 \text{ Hz}$), 128,5 $o\text{-C}$ ($^2J_{\text{PC}} = 6,9 \text{ Hz}$), 45,1 PNC ($^2J_{\text{PC}} = 10,7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PC}} = 8,6 \text{ Hz}$), 22,9 $o\text{-CCH}_3$, 21,1 $p\text{-CCH}_3$, 14,3 PNCC ($^3J_{\text{PC}} = 2,5 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR: $+106,8 \text{ N}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 169 \text{ Hz}$), $-74,5 \text{ CP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 169 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{P}_3$ (500,6)

1.1.3.3-Tetrakis(diethylamino)-2-trimethylsilyl-triphosphan (4d)

Ausb.: 0,72 g (53%); MS: m/e 454 (2) $[\text{M}]^+$, 72 (100) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]^+$; ^1H -NMR: 3,15 PNCH_2 ($^3J_{\text{PH}} = ^3J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Hz}$), 1,05 NCCH_3 ($^3J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Hz}$), 0,36 PSiCH_3 ($^3J_{\text{PH}} = 3,0 \text{ Hz}$); ^{13}C -NMR: 45,5 PNC ($^2J_{\text{PC}} = 8,8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PC}} = 6,9 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PC}} = 6,9 \text{ Hz}$), 15,0 PNCC ($^3J_{\text{PC}} = 2,2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PC}} = 2,2 \text{ Hz}$), 1,8 PSiC ($^2J_{\text{PC}} = 8,7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PC}} = 5,5 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR: $+108,7 \text{ N}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 177 \text{ Hz}$), $-120,4 \text{ SiP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 177 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{P}_3\text{Si}$ (454,6)

1.1.3.3-Tetrakis(diethylamino)-2-tert-butyl-dimethylsilyl-triphosphan (4e)

Ausb.: 1,22 g (82%); MS: m/e 496 (1) $[\text{M}]^+$, 175 (100) $[\text{P}(\text{NEt}_2)_2]^+$; ^1H -NMR: 3,31 PNCH_2 ($^3J_{\text{PH}} = ^3J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Hz}$), 1,24 SiCCH_3 , 1,06 NCCH_3 ($^3J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Hz}$), 0,49 PSiCH_3 ($^3J_{\text{PH}} = 3,1 \text{ Hz}$); ^{13}C -NMR: 45,4 PNC ($^2J_{\text{PC}} = 9,1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PC}} = 7,1 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PC}} = 7,1 \text{ Hz}$), 28,6 SiCC_3 ($^3J_{\text{PC}} = 2,3 \text{ Hz}$), 20,7 SiCC_3 ($^2J_{\text{PC}} = 11,8 \text{ Hz}$), 14,9 PNCC , $-1,9 \text{ PSiC}$ ($^2J_{\text{PC}} = 5,6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PC}} = 5,6 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR: $+113,3 \text{ N}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 227 \text{ Hz}$), $-115,7 \text{ SiP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 227 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{P}_3\text{Si}$ (496,7)

1.1.3.3-Tetrakis(diethylamino)-2-thexyldimethylsilyl-triphosphan (4f)

Ausb.: 1,43 g (91%); MS: m/e 495 (1) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 175 (100) $[\text{P}(\text{NEt}_2)_2]^+$; ^1H -NMR: 3,31 PNCH_2 ($^3J_{\text{PH}} = ^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$), 2,16 SiCCH ($^3J_{\text{HH}} = 6,9 \text{ Hz}$), 1,24 SiCCH_3 , 1,14 NCCH_3 ($^3J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$), 0,85–1,45 $\text{SiCCH}_3/\text{SiCCCH}_3$, 0,59 PSiCH_3

($^3J_{\text{PH}} = 2,8 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR: $+114,0 \text{ N}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 235 \text{ Hz}$), $-108,5 \text{ SiP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 235 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{P}_3\text{Si}$ (524,8)

1.1.3.3-Tetrakis(diethylamino)-2-tri-isopropylsilyl-triphosphan (4g)

Ausb.: 1,40 g (86%); MS: m/e 538 (2) $[\text{M}]^+$, 175 (100) $[\text{P}(\text{NEt}_2)_2]^+$; ^{13}C -NMR: 45,4 PNC ($^2J_{\text{PC}} = 9,2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PC}} = 7,1 \text{ Hz}$), 20,8 SiCC_2 ($^3J_{\text{PC}} = 3,1 \text{ Hz}$), 15,1 SiCC_2 ($^2J_{\text{PC}} = 2,1 \text{ Hz}$), 14,7 PNCC ($^3J_{\text{PC}} = 2,3 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR: $+112,5 \text{ N}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 226 \text{ Hz}$), $-115,3 \text{ SiP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 226 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{P}_3\text{Si}$ (538,4)

1.1.3.3-Tetrakis(diethylamino)-2-adamant-1-yl-triphosphan (4h)

MS: m/e 516 (2) $[\text{M}]^+$, 175 (100) $[\text{P}(\text{NEt}_2)_2]^+$; ^{31}P -NMR: $+109,1 \text{ N}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 204 \text{ Hz}$), $-25,1 \text{ CP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 204 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{P}_3$ (516,7)

1.1.3.3-Tetrakis(di-isopropylamino)-2-cyclohexyl-triphosphan (5a)

^{31}P -NMR: $+92,1 \text{ N}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 320 \text{ Hz}$), $-7,0 \text{ CP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 320 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{30}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{P}_3$ (576,8)

1.1.3.3-Tetrakis(di-isopropylamino)-2-tert-butyl-triphosphan (5b)

^{31}P -NMR: $+87,3 \text{ N}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 290 \text{ Hz}$), $+36,4 \text{ CP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 290 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{28}\text{H}_{65}\text{N}_4\text{P}_3$ (550,8)

1.1.3.3-Tetrakis(di-isopropylamino)-2-mesityl-triphosphan (5c)

^{31}P -NMR: $+94,1 \text{ N}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 278 \text{ Hz}$), $-36,3 \text{ CP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 278 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{33}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{P}_3$ (612,8)

1.1.3.3-Tetrakis(di-isopropylamino)-2-trimethylsilyl-triphosphan (5d)

Ausb.: 0,20 g (12%); Schmp.: 95°C ; MS: m/e 524 (1) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 132 (100) $[\text{HP}(\text{N}^i\text{Pr}_2)]^+$; ^1H -NMR: 3,75 PNCH ($^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$), 1,46 NCCH_3 ($^3J_{\text{PH}} = ^3J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$), 0,71 PSiCH_3 ($^3J_{\text{PH}} = 4,5 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR: $+93,3 \text{ N}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 416 \text{ Hz}$), $-77,3 \text{ SiP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 416 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{27}\text{H}_{65}\text{N}_4\text{P}_3\text{Si}$ (566,9)

1.1.3.3-Tetrakis(di-iso-propylamino)-2-tert-butyltrimethylsilyl-triphosphan (5e)

^{31}P -NMR: +106,5 N_2P ($^1J_{\text{PP}} = 516 \text{ Hz}$), $-76,0 \text{ SiP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 516 \text{ Hz}$).

1.1.3.3-Tetrakis(di-iso-propylamino)-triphosphan (5i)

1,70 g (3 mmol) des Triphosphans werden in 20 ml *n*-Pentan gelöst und bei 0 °C mit der äquimolaren Menge Hexanol versetzt. Nach einer halben Stunde Nachrühren bei R.T. zeigt die ^{31}P -NMR-Kontrolle das äußerst thermolabile Triphosphan **5i** neben einer Reihe von Hydrolyse- und Oxidationsprodukten.

5i: MS (Hochauflösung): m/e 494,3799 $[\text{M}]^+$, ber.: 494,3796; ^{31}P -NMR: +59,2 N_2P ($^1J_{\text{PP}} = 203 \text{ Hz}$), $-93,4 \text{ HP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 203 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PH}} = 186 \text{ Hz}$).

1.1-Bis(diethylamino)-3,3-bis(di-iso-propylamino)-2-trimethylsilyl-triphosphan (7d)

Eine Lösung von 3 mmol des Lithium-bis(di-iso-propylamino)-phosphino-trimethylsilyl-phosphids **6** in 10 ml Diethylether wird bei -78°C vorgelegt und mit einer Lösung von 3 mmol des Bis(diethylamino)-chlorphosphans **2** in 10 ml *n*-Pentan versetzt, auf R.T. erwärmt und eine Stunde nachgerührt. Das ^{31}P -NMR zeigt deutlich das ABX-System der Verbindung **7d**.

7d: ^{31}P -NMR: +116,0 EtNP ($^1J_{\text{PP}} = 193 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PP}} = 50 \text{ Hz}$), +87,2 PrNP ($^1J_{\text{PP}} = 436 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PP}} = 50 \text{ Hz}$), $-101,5 \text{ SiP}$ ($^2J_{\text{PP}} = 436 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PP}} = 193 \text{ Hz}$).

Allgemeine Darstellungsmethode für die symmetrischen Triphosphane 9e–g

Eine Lösung von 3 mmol des Silylphosphans **1e–g** wird in 20 ml Diethylether bei 0 °C vorgelegt und innerhalb einer halben Stunde mit der doppelten molaren Menge *n*-Butyllithium (15% in *n*-Hexan) versetzt. Man läßt die Reaktionslösung auf R.T. kommen und erhitzt zur Vervollständigung der Umsetzung noch eine halbe Stunde unter Rückfluß.

Die Lösung von 6 mmol des Diphenylchlorphosphans **7** in 20 ml Diethylether wird bei -78°C vorgelegt und innerhalb einer Stunde mit der ätherischen Lösung des lithiierten Phosphans **1e–g** umgesetzt. Man läßt die Reaktion über Nacht auf-tauen und engt anschließend im Vakuum zur

Trockene ein, nimmt in ca. 50 ml *n*-Pentan auf und trennt das unlösliche LiCl ab. Die Lösung wird erneut vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand aus wenig *n*-Pentan umkristallisiert. Verbindung **9g** fällt hierbei in Form hellgelber lichtempfindlicher Kristalle an, die isoliert und im Vakuum getrocknet werden konnten.

1.1.3.3-Tetraphenyl-2-tert-butyltrimethylsilyl-triphosphan (9e)

^{31}P -NMR: $-25,8 \text{ Ph}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 226 \text{ Hz}$), $-129,9 \text{ SiP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 226 \text{ Hz}$).

1.1.3.3-Tetraphenyl-2-thexyltrimethylsilyl-triphosphan (9f)

^{31}P -NMR: $-24,4 \text{ Ph}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 264 \text{ Hz}$), $-126,6 \text{ SiP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 264 \text{ Hz}$).

1.1.3.3-Tetraphenyl-2-tri-iso-propylsilyl-triphosphan (9g)

Ausb.: 0,94 g (56%); Schmp.: 117°C ; MS (Hochauflösung): m/e 558,2193 $[\text{M}]^+$, ber.: 558,2195; ^1H -NMR: 7,71–6,89 C_6H_5 , 1,20 SiCH_3 / SiCCCH_3 ; ^{13}C -NMR: 126,7–138,8 C_6H_5 , 20,3 SiCC_2 ($^3J_{\text{PC}} = 3,5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PC}} = 2,0 \text{ Hz}$), 14,8 SiCC_2 ($^2J_{\text{PC}} = 7,8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PC}} = 3,3 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR: $-26,9 \text{ Ph}_2\text{P}$ ($^1J_{\text{PP}} = 223 \text{ Hz}$), $-130,6 \text{ SiP}$ ($^1J_{\text{PP}} = 223 \text{ Hz}$).

Kristallstruktur-Bestimmungen

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Kristallstrukturen von **5d** und **9g** [20].

Alle Rechnungen zur Strukturbestimmung wurden mit SHELXTL-Plus [21] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome, durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert, mit einem Reiter-Modell verfeinert.

Tab. III gibt eine Zusammenfassung der Kristall- und Meßparameter sowie der Strukturlösung und -verfeinerung. Atomkoordinaten, Bindungsabstände und -winkel finden sich in den Tabellen IV–VII.

Die bislang bekannten PPP-Winkel strukturanalytisch untersuchter Polyphosphane betragen $105,1^\circ$ im *iso*-Tetraphosphan $\text{P}[\text{PMe}(\text{SiMe}_3)]_3$ [8] und $106,1^\circ$ bzw. $105,6^\circ$ im *n*-Tetraphosphan

Tab. III. Experimentelle Daten zu den Kristallstrukturen von **5d** und **9g**.

	5d	9g
Empirische Formel	C ₂₇ H ₆₅ N ₄ P ₃ Si	C ₃₃ H ₄₁ P ₃ Si
Kristall-Farbe	gelb	hellgelb
Kristalldimensionen [mm]	0,3 × 0,5 × 0,7	0,35 × 0,35 × 0,40
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P2 ₁ /n (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	9,413(6)	10,271(2)
<i>b</i> [Å]	12,236(9)	28,417(5)
<i>c</i> [Å]	17,867(10)	11,012(3)
α [°]	98,55(5)	
β [°]	102,99(5)	103,85(2)
γ [°]	110,72(5)	
<i>V</i> [nm ³]	1816	3121
<i>Z</i>	2	4
Formelgewicht [a.m.u.]	566,8	558,7
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1,04	1,19
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	0,21	0,25
F(000)	628	1192
Diffraktometer	Nicolet R 3 m	Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	Mo-K α (λ = 0,71073 Å)	
Temperatur [K]	293	193
Monochromator	Graphit	
Scan-Typ	ω -Scans	
Meßbereich [°]	$2\theta_{\text{max.}} = 45$	
	$-9 \leq h \leq 9$	$-11 \leq h \leq 10$
	$-13 \leq k \leq 12$	$0 \leq k \leq 30$
	$0 \leq l \leq 19$	$0 \leq l \leq 11$
System	SHELXTL-Plus	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Verfeinerung	full-matrix least-squares	
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2(F) + g F^2$	
<i>g</i>	0,0005	0,0004
gemessene Reflexe	8319	4430
unabhängige Reflexe	4749	4068
<i>R</i> (merge)	0,022	0,020
beobachtete Reflexe mit $ F > p\sigma(F)$	3414	3204
<i>p</i>	4	3
Parameter	316	334
<i>R</i>	0,049	0,038
<i>R_w</i>	0,048	0,037
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0,26	0,32

Me₃Si(P^{*i*}Bu)₄SiMe₃ [7], wobei nur geringe Abweichungen von dem aus Ramanmessungen ermittelten Winkel für P₃H₃ von 104,5° beobachtet werden [4].

Im Vergleich dazu weist das 1.1.3.3-Tetrakis(di-*iso*-propylamino)-2-trimethylsilyl-triphosphan **5d** mit 112,8° einen wesentlich größeren Wert auf, was durch den hohen sterischen Anspruch der Substituenten an den endständigen Phosphoratomen erklärt werden kann. Noch stärker tritt dieser Effekt bei dem sterisch überladenen Hexaphosphan in Erscheinung (113,1°; 118,0°; 116,1°) [9, 22].

Die Newman-Projektion von **5d** (Abb. 4) entlang der P–P-Bindungsachsen zeigt jedoch, daß die im Festkörper eingenommenen Konformationen weder den zu erwartenden sterischen Abstoßungskräften noch dem aus den ³¹P-NMR-Daten gefolgerten *gauche*-Effekt Rechnung tragen, sondern jeweils eine ekliptische (*syn*-periplanare) Anordnung zweier Substituenten bevorzugen, während die freien Elektronenpaare *anti*-clinal zueinander stehen. In dieser Anordnung spannen die Atome N(2)–P(1)–P(2)–P(3) (τ = –5,2°) und N(3)–P(3)–P(2)–Si(1) (τ = –0,3°) mit überrra-

Atom	x	y	z	U(eq)*
P(1)	3845(1)	892(1)	3274(1)	44(1)
P(2)	5405(1)	2143(1)	2693(1)	41(1)
P(3)	4124(1)	3069(1)	1968(1)	44(1)
Si(1)	7406(1)	3305(1)	3794(1)	64(1)
C(1)	6999(5)	4278(4)	4549(3)	101(3)
C(2)	9096(4)	4205(4)	3458(3)	91(2)
C(3)	8059(5)	2267(5)	4298(3)	99(3)
N(1)	3602(3)	– 460(2)	2711(2)	51(1)
C(11)	3547(4)	– 718(3)	1870(2)	56(2)
C(12)	5052(5)	– 843(4)	1763(3)	79(2)
C(13)	2066(5)	–1807(4)	1342(3)	92(3)
C(14)	3751(6)	–1405(4)	3113(3)	80(3)
C(15)	5295(8)	– 975(5)	3772(3)	158(5)
C(16)	2338(8)	–2008(5)	3389(4)	154(5)
N(2)	2054(3)	985(2)	3108(2)	47(1)
C(21)	1535(5)	1278(4)	3808(3)	74(2)
C(22)	2692(6)	2421(4)	4400(3)	104(3)
C(23)	1134(7)	289(5)	4241(3)	126(4)
C(24)	819(4)	543(3)	2328(2)	56(2)
C(25)	91(4)	1427(3)	2127(3)	74(2)
C(26)	– 511(5)	– 677(4)	2235(3)	84(2)
N(3)	4859(3)	4583(3)	2362(2)	59(2)
C(31)	6381(5)	5486(3)	2341(3)	78(2)
C(32)	6150(7)	6150(4)	1701(3)	118(3)
C(33)	7356(6)	6382(4)	3142(3)	113(3)
C(34)	3762(6)	5109(4)	2585(3)	83(3)
C(35)	3402(6)	4848(5)	3314(3)	104(3)
C(36)	2289(6)	4864(5)	1920(3)	106(3)
N(4)	4718(3)	2856(3)	1145(2)	51(1)
C(41)	6306(5)	2951(3)	1119(2)	61(2)
C(42)	6362(6)	1737(4)	819(2)	89(3)
C(43)	7033(5)	3833(4)	649(3)	96(3)
C(44)	3456(5)	2306(4)	370(2)	68(2)
C(45)	2577(6)	3075(4)	159(3)	102(3)
C(46)	2303(6)	1041(4)	314(3)	117(3)

Tab. IV. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **5d**.* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

P(1)–P(2)	226,8(2)	P(1)–N(1)	171,3(3)
P(1)–N(2)	169,2(4)	P(2)–P(3)	226,2(2)
P(2)–Si(1)	224,7(2)	P(3)–N(3)	170,1(3)
P(3)–N(4)	170,3(4)	Si(1)–C(1)	186,0(6)
Si(1)–C(2)	186,8(5)	Si(1)–C(3)	185,7(6)
N(1)–C(11)	147,4(5)	N(1)–C(14)	148,0(6)
N(2)–C(21)	148,2(6)	N(2)–C(24)	147,9(4)
N(3)–C(31)	148,0(5)	N(3)–C(34)	148,9(7)
N(4)–C(41)	146,9(6)	N(4)–C(44)	148,3(4)
P(2)–P(1)–N(1)	98,8(1)	P(2)–P(1)–N(2)	110,6(1)
N(1)–P(1)–N(2)	108,8(1)	P(1)–P(2)–P(3)	112,8(1)
P(1)–P(2)–Si(1)	97,9(1)	P(3)–P(2)–Si(1)	117,3(1)
P(2)–P(3)–N(3)	112,9(1)	P(2)–P(3)–N(4)	98,4(1)
N(3)–P(3)–N(4)	107,3(2)	P(2)–Si(1)–C(1)	118,4(2)
P(2)–Si(1)–C(2)	106,7(1)	C(1)–Si(1)–C(2)	111,6(2)
P(2)–Si(1)–C(3)	106,6(1)	C(1)–Si(1)–C(3)	106,4(2)
C(2)–Si(1)–C(3)	106,5(2)	P(1)–N(1)–C(11)	125,9(3)
P(1)–N(1)–C(14)	118,8(3)	C(11)–N(1)–C(14)	114,3(3)
P(1)–N(2)–C(21)	117,6(2)	P(1)–N(2)–C(24)	124,8(3)
C(21)–N(2)–C(24)	116,1(3)	P(3)–N(3)–C(31)	125,9(3)
P(3)–N(3)–C(34)	118,4(2)	C(31)–N(3)–C(34)	114,2(3)
P(3)–N(4)–C(41)	127,1(2)	P(3)–N(4)–C(44)	117,1(3)
C(41)–N(4)–C(44)	114,8(3)		

Tab. V. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) von **5d**.

Tab. VI. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **9g**.

Atom	x	y	z	U(eq)*
P(1)	3853(1)	742(1)	2064(1)	24(1)
P(2)	2833(1)	1402(1)	1206(1)	22(1)
P(3)	751(1)	1140(1)	549(1)	25(1)
Si(1)	3643(1)	1403(1)	– 567(1)	25(1)
C(1)	4808(3)	945(1)	3598(3)	24(1)
C(2)	4988(3)	1410(1)	3985(3)	32(1)
C(3)	5801(3)	1520(1)	5146(3)	37(1)
C(4)	6426(3)	1172(1)	5939(3)	36(1)
C(5)	6249(3)	709(1)	5571(3)	39(1)
C(6)	5468(3)	597(1)	4402(3)	34(1)
C(7)	2512(3)	406(1)	2506(3)	24(1)
C(8)	1825(3)	78(1)	1648(3)	33(1)
C(9)	820(3)	– 197(1)	1919(3)	43(1)
C(10)	503(3)	– 155(1)	3052(3)	45(1)
C(11)	1174(3)	166(1)	3921(3)	39(1)
C(12)	2167(3)	448(1)	3643(3)	30(1)
C(13)	3039(3)	1969(1)	– 1439(3)	33(1)
C(14)	2860(4)	2383(1)	– 617(3)	46(1)
C(15)	3890(4)	2128(1)	– 2337(3)	52(1)
C(16)	3003(3)	876(1)	– 1605(3)	36(1)
C(17)	3740(4)	411(1)	– 1218(3)	57(2)
C(18)	2875(4)	954(1)	– 2999(3)	54(1)
C(19)	5518(3)	1387(1)	114(3)	35(1)
C(20)	6055(3)	1818(1)	912(3)	49(1)
C(21)	6328(3)	1307(1)	– 867(3)	51(1)
C(22)	120(3)	1212(1)	1963(3)	32(1)
C(23)	658(4)	1504(1)	2960(3)	45(1)
C(24)	101(5)	1523(2)	3989(4)	67(2)
C(25)	– 996(6)	1249(2)	4011(5)	85(2)
C(26)	– 1544(4)	962(2)	3042(5)	76(2)
C(27)	– 1002(3)	937(1)	2007(4)	49(1)
C(28)	– 29(3)	1644(1)	– 399(3)	25(1)
C(29)	– 301(3)	1596(1)	– 1685(3)	30(1)
C(30)	– 953(3)	1948(1)	– 2473(3)	37(1)
C(31)	– 1379(3)	2350(1)	– 1979(3)	39(1)
C(32)	– 1143(3)	2397(1)	– 700(3)	40(1)
C(33)	– 464(3)	2053(1)	85(3)	33(1)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

schend kleinen Torsionswinkeln annähernd exakte Ebenen auf, innerhalb derer alle Winkel, und somit auch P(1)–P(2)–P(3), deutlich aufgeweitet werden.

Im Gegensatz zu den bei Diphosphanen vorherrschenden *gauche*- oder *trans*-Anordnungen der Substituenten stimmt diese Konformation eher mit „Empirical force field“-Berechnungen für Diphosphane mit sterisch anspruchsvollen Liganden überein, die eine halbekliptische Konformation vorhersagen [23]. Dies konnte bereits anhand von Strukturuntersuchungen einiger alkyl-, silyl- und aminosubstituierter Diphosphane ($\tau = 5\text{--}30^\circ$) [11, 24] verifiziert werden.

Die P–P-Bindungslängen liegen mit 226,2 bzw. 226,8 pm deutlich über dem Erwartungswert für normale P–P-Einfachbindungen, entsprechen jedoch denen der kürzlich von uns untersuchten Diphosphanen [11].

Im 1.1.3.3-Tetraphenyl-2-tri-*iso*-propylsilyl-triphosphan **9g** liegt mit $100,0^\circ$ ein, selbst im Vergleich zu P_3H_5 ($104,5^\circ$), auffällig kleiner P_3 -Winkel vor. Die Betrachtung der Konformationen entlang der beiden P–P-Achsen des Moleküls (Abb. 5) zeigt zwar in einem Fall auch hier eine halbekliptische Anordnung ($\tau_{\text{C}(7)\text{P}(1)\text{P}(2)\text{P}(3)} = 26,2^\circ$). Die freien Elektronenpaare weisen entlang P1–P2 eine *anti*-clinal und entlang P2–P3 eine *anti*-periplanare Anordnung auf. Die Ursache für den kleinen Winkel des Triphosphangerüsts ist hier möglicherweise in der sterischen Abstoßung der raumerfüllenden Tri-*iso*-propylsilylgruppe mit den beiden Ph_2P -Fragmenten zu sehen.

Die gegenüber **5d** deutlich verkürzten P–P-Abstände in **9g** differieren aufgrund der unterschied-

P(1)–P(2)	224,3(1)	P(1)–C(1)	183,2(3)
P(1)–C(7)	183,5(3)	P(2)–P(3)	221,7(1)
P(2)–Si(1)	229,8(1)	P(3)–C(22)	183,6(4)
P(3)–C(28)	183,8(3)	Si(1)–C(13)	190,0(3)
Si(1)–C(16)	190,4(3)	Si(1)–C(19)	189,2(3)
P(2)–P(1)–C(1)	102,6(1)	P(2)–P(1)–C(7)	104,0(1)
C(1)–P(1)–C(7)	100,9(1)	P(1)–P(2)–P(3)	100,0(1)
P(1)–P(2)–Si(1)	97,5(1)	P(3)–P(2)–Si(1)	103,9(1)
P(2)–P(3)–C(22)	101,2(1)	P(2)–P(3)–C(28)	100,3(1)
C(22)–P(3)–C(28)	101,5(1)	P(2)–Si(1)–C(13)	106,8(1)
P(2)–Si(1)–C(16)	111,5(1)	C(13)–Si(1)–C(16)	109,8(1)
P(2)–Si(1)–C(19)	101,8(1)	C(13)–Si(1)–C(19)	113,5(1)
C(16)–Si(1)–C(19)	113,0(1)		

Tab. VII. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) von **9g**.

Abb. 4. Newman-Projektionen von **5d** entlang P(1)–P(2) und P(3)–P(2).

Abb. 5. Newman-Projektionen von **9g** entlang P(1)–P(2) und P(3)–P(2).

lichen Konformationen mit 224,3 pm (P1–P2) und 221,7 pm (P2–P3) deutlich, wobei mit der nahezu gestaffelten Anordnung der Substituenten und freien Elektronenpaare entlang P2–P3 auch der kürzere Abstand verbunden ist. Auffällig ist zudem die nahezu parallele Ausrichtung der beiden Phenylringe an C(7) und C(22).

Die P–Si-Abstände liegen in beiden Verbindungen **5d** und **9g** im Erwartungsbereich für diese Ele-

mentkombination und zeigen auch hier die mit einer Vergrößerung des sterischen Anspruchs des Alkylrestes am Silicium erwartete Dehnung (**5d**: 224,7 pm; **9g**: 229,8 pm).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Studienstiftung des Deutschen Volkes (Stipendium H.R.G.B.) für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] C. Dörken, *Chem. Ber.* **21**, 1505 (1888).
- [2] W. Mahler, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6161 (1958).
- [3] M. Baudler, L. Schmidt, *Naturwissenschaften* **46**, 578 (1959).
- [4] a) M. Baudler, D. Koch, B. Carlsohn, *Chem. Ber.* **111**, 1217 (1978);
b) M. Baudler, G. Reuschenbach, D. Koch, B. Carlsohn, *Chem. Ber.* **113**, 1264 (1980);
c) M. Baudler, G. Reuschenbach, *Phosphorus Sulfur* **9**, 81 (1980);
d) M. Baudler, J. Hellmann, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **480**, 129 (1981);
e) M. Baudler, J. Hellmann, G. Reuschenbach, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **509**, 38 (1984);
f) M. Baudler, *Angew. Chem.* **94**, 520 (1982).
- [5] a) G. Fritz, J. Härer, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **481**, 185 (1981);
b) G. Fritz, J. Härer, K. H. Schneider, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **487**, 44 (1982);
c) G. Fritz, J. Härer, K. Stoll, T. Vaahs, *Phosphorus Sulfur* **18**, 65 (1983);
d) G. Fritz, K. Stoll, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **538**, 78 (1986);
e) G. Fritz, T. Vaahs, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **552**, 7 (1987);
f) G. Fritz, T. Vaahs, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **552**, 18 (1987).
- [6] M. Scheer, S. Gremler, E. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **414**, 337 (1991).
- [7] K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch.* **37b**, 534 (1982).
- [8] G. Fritz, K. Stoll, W. Hönle, H. G. v. Schnering, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **544**, 127 (1986).
- [9] G. Fritz, H. Goesmann, B. Mayer, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **607**, 26 (1992).
- [10] a) W. Güth, Dissertation, Bielefeld (1987);
b) H. Westermann, Dissertation, Bielefeld (1989);
c) H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, 11th International Conference on Phosphorus Chemistry, Tallin/UdSSR (1989).
- [11] H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [12] A. Schmidpeter, G. Burget, *Phosphorus Sulfur* **22**, 323 (1985).
- [13] M. Baudler, C. Gruner, H. Tschäbunin, J. Hahn, *Chem. Ber.* **115**, 1739 (1982).
- [14] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **443**, 42 (1978).
- [15] H. Bürger, U. Goetze, *J. Organomet. Chem.* **12**, 451 (1968).
- [16] O. J. Scherer, R. Mergner, *J. Organomet. Chem.* **40**, C 64 (1972) bzw. analog dazu.
- [17] M. König, M. Gouygou, G. Etemad-Moghadam, *Synthesis* **1986**, 508.
- [18] I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals* **13**, 535 (1977).
- [19] W. Zeiß, C. Feldt, J. Weis, G. Dunkel, *Chem. Ber.* **93**, 902 (1981).
- [20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57637, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA (1989).
- [22] Einen noch größeren Phosphan-P₃-Winkel zeigt mit 121,2° das zweifach komplexierte Triphosphan HP[PPh₂·Cr(CO)₃]₂ [6]; dieser Wert ist allerdings auf die Koordinationsaufweitung am phenylsubstituierten und den sehr kleinen Rest R = H am zentralen Phosphor zurückzuführen.
- [23] S. G. Baxter, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, J. F. Blount, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7795 (1978).
- [24] R. Richter, J. Kaiser, J. Seiler, H. Hartung, C. Peter, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 1887 (1977).