

Cyclisierung von (Fluorsilyl)phosphanen zu 1,3-Diphospho-2,4-disilacyclobutanen – Kristallstrukturuntersuchungen

William Clegg*, Martin Haase, Uwe Klingebiel* und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 14. April 1982

Lithiertes *tert*-Butylphosphan reagiert mit Di-*tert*-butyldifluorsilan und Difluorobis[methyl(trimethylsilyl)amino]silan zu den (Fluorsilyl)phosphanen **1** und **2** sowie zum (Di-*tert*-butylsilanediyl)bisphosphoran **3**. Die cyclischen Verbindungen **4** und **5** werden durch die Umsetzung von **1** und **2** mit *tert*-C₄H₉Li erhalten. Dilithiertes **3** reagiert mit Dichlorphenylphosphoran zum 1,2,3-Triphospho-4-silacyclobutan **6**. Nach Kristallstrukturanalysen besitzen **4** und **5** jeweils planare Si₂P₂-Ringe mit Si – P-Bindungen zwischen 224.1(1) und 228.0(1) pm.

Cyclisation of (Fluorosilyl)phosphanes to 1,3-Diphospho-2,4-disilacyclobutanes – Crystal Structure Determinations

Lithiated *tert*-butylphosphane reacts with di-*tert*-butyldifluorosilane and with difluorobis[methyl(trimethylsilyl)amino]silane to give the (fluorosilyl)phosphanes **1** and **2** as well as the (di-*tert*-butylsilanediyl)bisphosphane **3**. The cyclic compounds **4** and **5** are obtained in the reaction of **1** and **2** with *tert*-C₄H₉Li. Dilithiated **3** reacts with dichlorophenylphosphane to form the 1,2,3-triphospho-4-silacyclobutane **6**. According to crystal structure analyses, **4** and **5** contain planar Si₂P₂ rings with Si – P bonds between 224.1(1) and 228.0(1) pm.

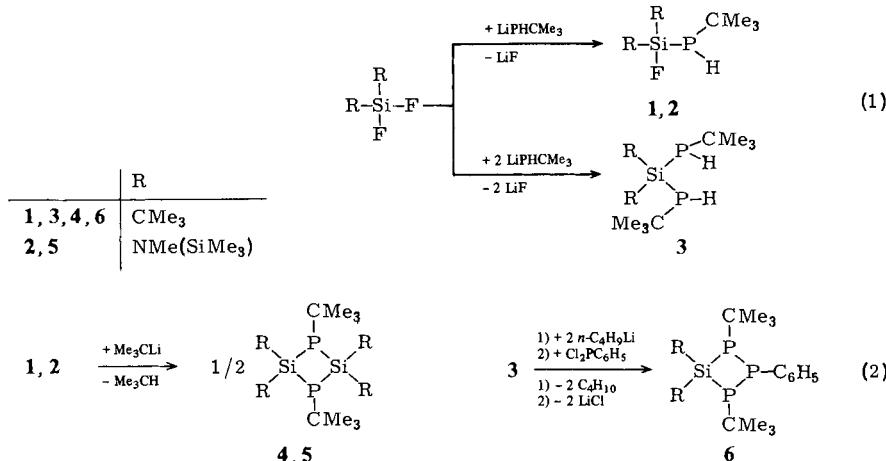
Nach der Synthese der ersten (Organylsilyl)phosphane durch *Fritz* und *Emeléus*¹⁾ wurden 1974 auch die (Trihalogensilyl)phosphane^{2,3)} dargestellt. Die ersten viergliedrigen Silicium-Phosphor-Ringe⁴⁾ beschrieben *Parshall* und *Lindsey* 1959 in der Reaktion von Dichlordiethoxsilanen mit Lithiumphosphiden. 1978 wurden cyclische Silylphosphane durch Phosphanabspaltung aus (Silandiyyl)bisphosphanen R₂Si(PHR)₂ synthetisiert⁵⁾. Wir stellen ein Darstellungsverfahren für 1,3-Diphospho-2,4-disilacyclobutane vor, das auf einer Fluorwasserstoffeliminierung aus (Fluorsilyl)phosphanen basiert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Silicium-Element-Wasserstoff-Gruppierung neigt, wie Erfahrungen aus der Silicium-Stickstoff-^{6,7)}, Silicium-Sauerstoff-⁷⁾ oder auch der Silicium-Phosphor-Chemie⁵⁾ zeigen, leicht zu Folgereaktionen wie der Kondensation. Durch Einführung sperriger Substituenten, z. B. der *tert*-Butylgruppe, werden die Kondensationsreaktionen erschwert. In Kombination mit aciden Element-Wasserstoff-Gruppen unterscheiden sich (Fluorsilyl)-Verbindungen in ihrem Reaktionsverhalten wesentlich von anderen Silicium-Halogen-Verbindungen. Die hohe Si – F-Bindungsenergie (586 kJ/mol) verring-

gert in derartigen Verbindungen die Tendenz zur Halogen-Wasserstoff-Abspaltung und führte z. B. zu stabilen Aminofluorsilanen ($\text{SiF}-\text{NH}_2$)⁸⁾ oder Fluorsilanolen ($\text{SiF}-\text{OH}$)⁹⁾.

Erwartungsgemäß reagieren Di-*tert*-butyldifluorsilan und Difluorbis[methyl(trimethylsilyl)amino]silan mit lithiiertem *tert*-Butylphosphoran zu den (Fluorsilyl)phosphanen **1** und **2**.



Die Bildung von **3** zeigt, daß im Gegensatz zum entsprechenden Aminofluorsilan¹⁰⁾ hier im Molverhältnis 1:2 leicht Disubstitutionsprodukte⁵⁾ zugänglich sind.

Die (Fluorsilyl)phosphane sind mit der SiF- und der PH-Gruppierung bifunktionelle Moleküle. In Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen steht die Substitution am Silicium in Konkurrenz zur Metallierung des Phosphors mit darauffolgender LiF-Eliminierung. Tritt in Umsetzungen von **1** und **2** mit *n*-C₄H₉Li bei Raumtemperatur die Substitutionsverbindung noch als Minderkomponente auf, so reagiert das sperrigere *tert*-Butyllithium mit **1** und **2** quantitativ unter Isobutan- und folgender LiF-Abspaltung. Erhalten werden die [2 + 2]-Cycloaddukte **4** und **5**, deren Kristallstrukturen röntgenographisch untersucht wurden. Reaktionen von (Silandiyyl)bisphosphanen mit Halogensilanen⁵⁾ zeigen bereits, daß (Silandiyyl)bisphosphane geeignete Synthesesteine zum Aufbau anorganischer Ringe sind. In der Umsetzung von dilithiertem **3** mit Dichlorphenylphosphoran konnte das 1,2,3-Triphospha-4-silacyclobutan **6** isoliert werden.

Kristallstrukturen von **4** und **5**^{*)}

Die asymmetrische Einheit von **4** besteht aus einem ganzen und einem halben Molekül: das erste Molekül besitzt keine kristallographische Symmetrie, das zweite jedoch ein Inversionszentrum. Die beiden sind aber kaum voneinander zu unterscheiden; nur das erste ist in Abb. 1 dargestellt. Das Molekül von **5** (Abb. 2) besitzt ebenfalls ein kristallographisches Inversionszentrum.

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50230, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

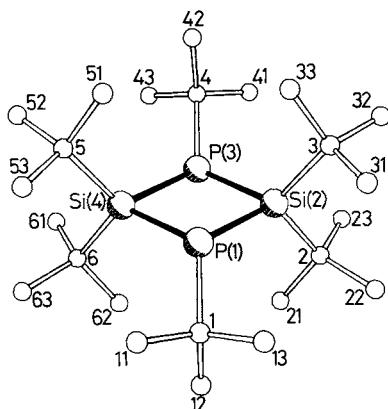


Abb. 1. Molekülstruktur von **4**
(Molekül auf allgemeiner Punktlage)

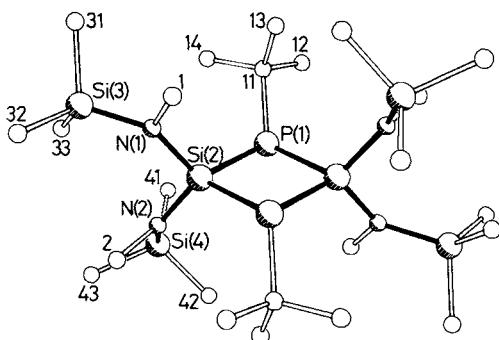


Abb. 2. Molekülstruktur von **5**

Alle drei unabhängigen Si_2P_2 -Ringe sind eben: sogar im ersten Molekül von **4**, dessen Ring nicht genau planar sein muß, sind die Abweichungen der Si- und P-Atome aus der besten Ebene nur ± 0.6 pm.

Der Mittelwert der Si – P-Bindungslängen beträgt 225.9 pm. Alle Si – P – Si- sowie P – Si – P-Winkel sind beinahe 90° . Die Si – P-Bindungen sind als einfache Bindungen zu betrachten, ohne wesentlichen Doppelbindungsanteil, da die P-Atome pyramidal koordiniert sind (Summe der X – P – X-Valenzwinkel = 340.7, 340.2, 341.5 bzw. 326.3°).

Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Experimenteller Teil

^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker 60 E-Kernresonanzgerät, 30proz. Lösungen in CH_2Cl_2 (**2**, **4**, **5**, **6**), in C_6H_6 (**1**, **3**), TMS und C_6F_6 intern. – ^{29}Si -NMR-Spektrum: Bruker HX 8-Kernresonanzgerät, 40proz. Lösungen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{F}_6$, TMS intern. – ^{31}P -NMR-Spektren (**1**–**4**, **6**): Bruker HX 8-Kernresonanzgerät, 40proz. Lösungen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{F}_6$, H_3PO_4 extern. **5**: Varian FT 80-Kernresonanzgerät: 50proz. Lösung in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, H_3PO_4 extern. – Massenspektren: CH 5-Spektrometer der Firma Varian MAT.

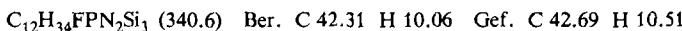
(Fluorsilyl)phosphane **1**, **2**: 0.1 mol der Fluorsilane in 100 ml *n*-Hexan werden unter Rühren mit 0.1 mol frisch lithiiertem *tert*-Butylphosphan versetzt. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. **1** und **2** werden destillativ gereinigt.

tert-*Butyl(di-tert-butylfluorsilyl)phosphan* (**1**): Sdp. $46^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 17 g (70%). – IR: 2320 cm^{-1} (PH). – ^1H -NMR: $\delta = 1.11$ SiCMe₃ ($J_{\text{HF}} = 4.7$ Hz), 1.34 PCMe₃ ($J_{\text{HP}} = 12.5$ Hz), 2.57 PH ($J_{\text{HP}} = 204$ Hz). – ^{19}F -NMR: $\delta = -16.48$. – ^{31}P -NMR: $\delta = -112.8$ ($J_{\text{PF}} = 4.5$ Hz). – MS (70 eV): $m/e = 250$ (33%, M⁺).

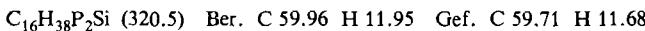
C₁₂H₂₈FPSi (250.4) Ber. C 57.56 H 11.27 Gef. C 57.73 H 11.44

tert-*Butyl[fluorobis[methyl(trimethylsilyl)amino]silyl]phosphan* (**2**): Sdp. $78^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 19 g (56%). – IR: 2280 cm^{-1} (PH). – ^1H -NMR: $\delta = 0.13$ SiMe₃, 1.28 PCMe₃ ($J_{\text{HP}} =$

12.5 Hz), 2.38 PH ($J_{HP} = 205.5$ Hz), 2.50 NMe. – ^{31}P -NMR: $\delta = -106.3$. – MS (70 eV): $m/e = 340$ (6%, M $^+$).

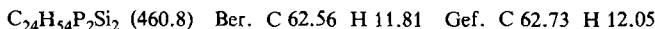


(*Di-tert-butylsilanoyl*)bis(*tert*-butylphosphoran) (3): Die Darstellung erfolgte wie oben für **1** beschrieben im molaren Verhältnis 1 : 2. **3** kann ebenfalls durch die Reaktion von **1** mit lithiiertem *tert*-Butylphosphan erhalten werden. Sdp. 101 °C/0.01 Torr, Ausb. 24 g (75%). – IR: 2320 cm $^{-1}$ (PH). – ^1H -NMR: $\delta = 1.22$ SiCMe $_3$, 1.38 PCMe $_3$ ($J_{HP} = 12.7$ Hz), 2.83 PH ($J_{HP} = 208$ Hz). – ^{31}P -NMR: $\delta = -85.5$. – MS (70 eV): $m/e = 263$ (100%, [M – CMe $_3$] $^+$). – MS (FI-Messung): $m/e = 320$, M $^+$.

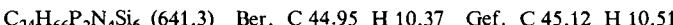


1,3-Diphospho-2,4-disilacyclobutane 4 und 5: 0.1 mol **1** bzw. **2** in 50 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemp. mit 0.1 mol *tert*-C $_4$ H $_9$ Li (15proz. in *n*-Pentan) versetzt. In exothermer Reaktion ist eine Isobutanabspaltung zu beobachten. Nach deren Beendigung wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, **4** und **5** durch Sublimation von LiF getrennt und durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan gereinigt.

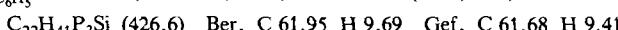
1,2,2,3,4,4-Hexa-tert-butyl-1,3-diphospho-2,4-disilacyclobutan (4): Schmp. 254 °C, Ausb. 18 g (80%). – ^1H -NMR: $\delta = 1.13$ SiCMe $_3$, 1.33 PCMe $_3$ ($J_{HP} = 12.7$ Hz). ^{31}P -NMR: $\delta = -97.9$. – MS (70 eV): $m/e = 460$ (35%, M $^+$).



1,3-Di-tert-butyl-2,2,4,4-tetrakis[methyl(trimethylsilyl)amino]-1,3-diphospho-2,4-disilacyclobutan (5): Ausb. 27 g (85%), Schmp. 168 °C. – ^1H -NMR: $\delta = 0.26$ SiMe $_3$, 1.30 PCMe $_3$ ($J_{HP} = 13.5$ Hz), 2.75 NMe. – ^{31}P -NMR: $\delta = -49.36$ ($J_{PSi} = 18$ Hz). – MS (70 eV): $m/e = 640$ (9%, M $^+$).



1,3,4,4-Tetra-tert-butyl-2-phenyl-1,2,3-triphospho-4-silacyclobutan (6): 16.0 g (0.05 mol) **3** in 50 ml Hexan werden bei Raumtemp. mit 0.1 mol *n*-C $_4$ H $_9$ Li (15proz. in *n*-Hexan) dilithiert. Nach beendeter Butanabspaltung wird die Aufschämmung unter Röhren mit 8.95 g (0.05 mol) Cl $_2$ PC $_6$ H $_5$ versetzt, anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt und nach Abziehen des Lösungsmittels **6** destillativ gereinigt. Ausb. 18 g (75%), Sdp. 156 °C/0.01 Torr. – ^{31}P -NMR: $\delta = -43.55$ PCMe $_3$ ($J_{P_2P} = 117$ Hz), –66.19 PC $_6$ H $_5$ ($J_{PC=C_H} = 7$ Hz). – ^{29}Si -NMR: $\delta = 27.52$ ($J_{SiP_2} = 56.5$ Hz, $J_{SiPC_6H_5} = 13.4$ Hz). – MS (70 eV): $m/e = 426$ (22%, M $^+$).



Kristallstrukturanalyse: Stoe-Siemens AED-Diffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) und Graphitmonochromator. Kristalle wurden aus *n*-Hexan gewonnen und in Glaskapillaren eingeschlossen.

4: Kristallgröße 0.40 × 0.45 × 0.70 mm 3 . Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 918.4(2)$, $b = 1630.0(3)$, $c = 1668.5(3)$ pm, $\alpha = 64.41(2)$, $\beta = 85.57(2)$, $\gamma = 81.22(2)$ °, $V = 2.226$ nm 3 , $Z = 3$, $D_{\text{ber.}} = 1.031$ Mg · m $^{-3}$. Aus 8334 gemessenen Intensitäten bis $2\Theta = 50$ ° ergaben sich 7880 symmetrieeunabhängige Reflexe, von denen 6457 mit $F > 4\delta(F)$ für die Strukturbestimmung benutzt wurden. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu = 0.23$ mm $^{-1}$). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; für starre Methylgruppen galt C – H = 96 pm, H – C – H = 109.5°, $U(\text{H}) = 1.2 U(\text{C})$, wobei $U(\text{C}) = 1/3$ (Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors). Der endgültige *R*-Wert betrug 0.047 ($R_w = 0.061$).

5: Kristallgröße 0.20 × 0.30 × 0.65 mm 3 . Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 993.4(2)$, $b = 1001.8(3)$, $c = 1120.2(2)$ pm, $\alpha = 104.09(2)$, $\beta = 93.60(2)$, $\gamma = 113.44(2)$ °, $V = 0.976$ nm 3 , $Z = 1$, $D_{\text{ber.}} = 1.111$ Mg · m $^{-3}$, $\mu = 0.15$ mm $^{-1}$. Aus 7208 gemessenen Intensitäten bis $2\Theta = 50$ ° ergaben

Tab. 1. Atomparameter von 4: Koordinaten ($\times 10^4$) sowie anisotrope thermische Parameter (pm 2)

	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
P(1)	3477(1)	1018(1)	1081(1)	461(3)	433(3)	436(3)	-196(2)	-89(2)	-35(2)
S(2)	3706(1)	2498(1)	711(1)	433(3)	395(3)	413(3)	-144(3)	-8(2)	-5(2)
P(3)	4210(1)	2059(1)	2156(1)	430(3)	455(3)	473(3)	-219(3)	-65(2)	-62(2)
S(4)	3954(1)	578(1)	2528(1)	471(3)	400(3)	409(3)	-141(3)	-85(3)	-16(3)
C(1)	1923(3)	637(2)	683(2)	588(15)	683(16)	638(15)	-379(13)	-123(12)	-118(12)
C(11)	2244(6)	-374(2)	1016(4)	1876(48)	806(27)	2920(65)	-793(36)	-1420(47)	-133(29)
C(12)	409(4)	890(4)	926(4)	552(21)	3079(66)	2892(62)	-2512(58)	40(29)	-351(31)
C(13)	2037(6)	1032(4)	-302(2)	2072(52)	2717(63)	795(26)	-640(35)	-237(29)	-1451(48)
C(2)	2026(3)	3448(2)	432(2)	618(15)	497(14)	539(14)	-148(11)	-86(12)	143(12)
C(21)	757(3)	3117(2)	1082(2)	544(16)	750(19)	858(20)	-296(16)	-20(14)	154(14)
C(22)	1455(4)	3770(3)	-508(2)	1038(26)	1223(28)	641(19)	-300(19)	-281(18)	507(22)
C(23)	2424(4)	4268(2)	539(2)	909(23)	548(17)	1261(28)	-398(19)	-37(20)	91(16)
C(3)	5209(3)	2822(2)	-217(2)	663(16)	586(15)	561(15)	-169(12)	157(12)	-104(13)
C(31)	4725(4)	2691(2)	-1009(2)	988(25)	1102(26)	550(17)	-312(17)	160(16)	-78(20)
C(32)	5537(5)	3810(2)	-547(3)	1299(32)	774(22)	144(30)	-360(22)	684(25)	-434(22)
C(33)	6621(3)	2168(2)	108(2)	607(18)	990(23)	808(20)	-342(18)	209(15)	-57(16)
C(4)	5796(3)	2438(2)	2533(2)	552(15)	749(17)	791(18)	-438(15)	-106(13)	-160(13)
C(41)	5543(6)	3461(3)	2131(4)	1973(50)	866(27)	2509(57)	-571(34)	-1148(44)	-465(31)
C(42)	7325(4)	2126(4)	2324(3)	541(20)	2682(59)	2251(51)	-1897(49)	60(26)	-416(29)
C(43)	5629(4)	2105(3)	3521(2)	1167(31)	2119(47)	998(27)	-860(32)	-240(24)	-596(31)
C(5)	5629(3)	-375(2)	2816(2)	656(16)	488(14)	625(15)	-177(12)	-198(13)	128(12)
C(51)	6878(3)	-43(2)	2152(2)	648(18)	811(21)	982(23)	-356(18)	-120(16)	225(16)
C(52)	6225(4)	-667(2)	3751(2)	1084(27)	1046(26)	800(22)	-289(20)	-478(20)	444(21)
C(53)	5226(4)	-1217(2)	2741(3)	1020(26)	601(19)	1385(31)	-462(21)	-233(23)	113(18)
C(6)	2433(3)	266(2)	3447(1)	728(17)	567(15)	468(13)	-150(11)	41(12)	-161(13)
C(61)	2941(4)	373(2)	4256(2)	989(25)	1222(28)	493(16)	-293(18)	0(16)	-105(21)
C(62)	1037(3)	943(2)	3128(2)	596(17)	1008(23)	705(18)	-305(17)	140(14)	-117(16)
C(63)	2065(5)	-697(2)	3760(3)	1448(36)	821(24)	1253(32)	-337(23)	605(27)	-567(24)
P(1')	9092(1)	4420(1)	5824(1)	518(3)	452(3)	396(3)	-153(2)	24(2)	-79(3)
S(1'')	9440(1)	4498(1)	4438(1)	517(4)	495(3)	420(3)	-221(3)	12(3)	-106(3)
C(1'')	9137(3)	3312(2)	6878(2)	724(17)	543(15)	496(14)	-59(11)	81(12)	-124(13)
C(11'')	9027(5)	3565(2)	7650(2)	1837(42)	1051(27)	446(17)	-101(17)	95(21)	-549(27)
C(12'')	7757(4)	2907(2)	6879(2)	1373(33)	804(23)	959(25)	-47(19)	19(23)	-575(23)
C(13'')	10452(5)	2592(2)	7010(3)	1431(37)	939(27)	1085(29)	413(22)	422(27)	465(25)
C(2'')	10630(3)	3531(2)	4212(2)	989(22)	587(16)	683(17)	-390(14)	137(15)	-128(15)
C(21'')	12089(4)	3251(2)	4711(2)	1017(25)	678(19)	948(23)	-385(17)	151(19)	180(17)
C(22'')	9885(5)	2674(2)	4505(3)	1643(42)	856(26)	1874(45)	-875(30)	447(34)	-421(27)
C(23'')	11046(5)	3868(3)	3220(2)	1452(36)	1305(32)	821(23)	-680(24)	148(23)	151(26)
C(3'')	7506(3)	4799(2)	3931(2)	612(17)	1078(24)	598(16)	-396(16)	-97(13)	-229(16)
C(31'')	6555(4)	4040(3)	4461(3)	882(26)	1766(42)	1086(29)	-553(28)	31(21)	-657(27)
C(32'')	7538(4)	4944(3)	2955(2)	963(26)	1906(42)	700(21)	-536(26)	-202(19)	-361(27)
C(33'')	6723(4)	5670(3)	3964(3)	610(21)	1610(39)	1357(33)	-719(33)	-405(21)	171(23)

Tab. 2. Atomparameter von 5: Koordinaten ($\times 10^4$) sowie anisotrope thermische Parameter (pm 2)

	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
P(1)	1147(1)	684(1)	-881(1)	288(2)	395(3)	280(2)	125(2)	23(2)	75(2)
S(1)	-1324(1)	-687(1)	-1159(1)	276(3)	343(3)	254(2)	88(2)	8(2)	90(2)
S(1)	-3584(1)	-64(1)	-2830(1)	364(3)	638(4)	420(3)	189(3)	-16(2)	219(3)
S(1)	-1041(1)	-3228(1)	-3343(1)	482(3)	430(4)	343(3)	29(3)	31(2)	167(3)
N(1)	-2516(2)	122(2)	-1448(1)	403(9)	475(11)	338(8)	68(8)	-22(7)	222(8)
N(2)	-1937(2)	-2414(2)	-2303(1)	323(8)	360(10)	321(8)	54(7)	9(6)	60(7)
C(1)	-2735(3)	1156(4)	-378(2)	995(21)	980(24)	478(14)	58(15)	-17(14)	716(19)
C(2)	-3501(2)	-3458(3)	-2308(2)	418(12)	463(14)	505(12)	69(11)	57(10)	16(10)
C(11)	1803(2)	2546(3)	-1292(2)	492(12)	434(13)	387(11)	189(10)	41(9)	66(10)
C(12)	3485(3)	3121(4)	-1248(3)	508(14)	845(23)	904(20)	479(19)	91(14)	-71(15)
C(13)	1457(4)	3743(3)	-433(3)	1306(27)	542(18)	673(18)	249(15)	202(17)	429(19)
C(14)	1054(3)	2206(3)	-2627(2)	789(17)	606(17)	479(14)	291(13)	24(12)	166(14)
C(31)	-3267(3)	1867(4)	-2393(3)	865(20)	889(24)	868(20)	443(19)	28(16)	467(18)
C(32)	-5609(2)	-1120(4)	-2827(3)	402(13)	987(24)	705(17)	172(17)	-12(12)	239(14)
C(33)	-3126(3)	-1016(4)	-4272(2)	634(15)	936(22)	431(12)	244(14)	26(11)	389(15)
C(41)	298(3)	-1874(3)	-4046(2)	545(13)	659(17)	419(12)	111(12)	128(10)	238(12)
C(42)	-7(3)	-4110(3)	-2607(3)	899(19)	660(19)	579(15)	144(14)	141(13)	461(16)
C(43)	-2496(3)	-4786(3)	-4660(2)	730(17)	623(19)	521(14)	-103(13)	12(12)	185(14)

sich 3417 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 2868 mit $F > 4\sigma(F)$. Die Struktur wurde wie für 4 ermittelt. Endgültige R-Werte waren $R = 0.036$, $R_w = 0.047$.

Verfeinerte Atomparameter sind in Tab. 1 und 2, Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 und 4 enthalten.

Alle Rechnerprogramme wurden von G. M. S. (SHELX 76 und SHELXTL) und W. C. (Diffraktometersteuerprogramm¹¹) und sonstige Programme geschrieben.

Tab. 3. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) von **4** (C – C-Abstände sowie Winkel um C-Atome wurden weggelassen)

P(1)-Si(2)	225.7(1)	P(1')-Si(2'1)	225.5(1)	Si(2)-C(3)	194.1(3)
P(1)-Si(4)	226.0(1)	P(1')-C(1)	190.7(3)	Si(4)-C(5)	193.7(3)
P(3)-Si(2)	226.2(1)	P(3)-C(4)	191.1(3)	Si(4)-C(6)	194.1(3)
P(3)-Si(4)	226.3(1)	P(1')-C(1')	189.8(2)	Si(2')-C(2')	193.5(3)
P(1')-Si(2')	225.9(1)	Si(2)-C(2)	194.2(3)	Si(2')-C(3')	192.9(3)
Si(2)-P(1)-Si(4)	92.9(1)	Si(2)-P(3)-Si(4)	92.7(1)	Si(2')-P(1')-Si(2'1)	92.9(1)
Si(2)-P(1)-C(1)	124.0(1)	Si(2)-P(3)-C(4)	123.3(1)	Si(2')-P(1')-C(1')	124.6(1)
Si(4)-P(1)-C(1)	123.8(1)	Si(4)-P(3)-C(4)	124.2(1)	Si(2')-P(1')-C(1')	124.0(1)
P(1)-Si(2)-P(3)	87.2(1)	P(1)-Si(4)-P(3)	87.1(1)	P(1')-Si(2')-P(1')	87.1(1)
P(1)-Si(2)-C(2)	122.3(1)	P(1)-Si(4)-C(5)	106.0(1)	P(1')-Si(2')-C(2')	122.0(1)
P(1)-Si(2)-C(3)	105.9(1)	P(1)-Si(4)-C(6)	122.5(1)	P(1')-Si(2')-C(3')	106.0(1)
P(3)-Si(2)-C(2)	106.1(1)	P(3)-Si(4)-C(5)	122.0(1)	P(1')-Si(2')-C(2')	106.5(1)
P(3)-Si(2)-C(3)	122.5(1)	P(3)-Si(4)-C(6)	106.0(1)	P(1')-Si(2')-C(3')	122.0(1)
C(2)-Si(2)-C(3)	111.8(1)	C(5)-Si(4)-C(6)	112.1(1)	C(2')-Si(2')-C(3')	112.2(2)

Symmetrieeoperator: (1) = $-x, -y, -z$ (Inversion)Tab. 4. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) von **5**

P(1)-Si(2)	224.1(1)	Si(3)-C(31)	186.8(4)	P(1)-C(11)	190.0(3)
P(1)-Si(24)	228.0(1)	Si(3)-C(32)	186.3(2)	N(1)-C(1)	147.1(4)
Si(2)-N(1)	173.4(2)	Si(3)-C(33)	184.8(3)	N(2)-C(2)	148.7(3)
Si(2)-N(2)	173.0(2)	Si(4)-C(41)	185.6(3)	C(11)-C(12)	152.8(4)
Si(3)-N(1)	174.7(2)	Si(4)-C(42)	186.7(4)	C(11)-C(13)	151.3(5)
Si(4)-N(2)	174.9(2)	Si(4)-C(43)	187.6(2)	C(11)-C(14)	152.2(3)
Si(2)-P(1)-Si(21)	89.2(1)	C(31)-Si(3)-C(32)	107.5(2)	Si(2)-N(2)-Si(4)	132.9(1)
Si(2)-P(1)-C(11)	116.7(1)	C(31)-Si(3)-C(33)	106.2(2)	Si(2)-N(2)-C(2)	112.5(1)
Si(21)-P(1)-C(11)	120.4(1)	C(32)-Si(3)-C(33)	108.6(1)	Si(4)-N(2)-C(2)	114.3(1)
P(1)-Si(2)-P(1)	90.8(1)	N(2)-Si(4)-C(41)	113.9(1)	P(1)-C(11)-C(12)	106.8(2)
P(1)-Si(2)-N(1)	119.6(1)	N(2)-Si(4)-C(42)	112.7(1)	P(1)-C(11)-C(13)	113.8(2)
P(1)-Si(2)-N(2)	112.4(1)	N(2)-Si(4)-C(43)	108.3(1)	P(1)-C(11)-C(14)	107.9(2)
P(11)-Si(2)-N(1)	108.8(1)	C(41)-Si(4)-C(42)	107.3(1)	C(12)-C(11)-C(13)	110.4(2)
P(11)-Si(2)-N(2)	118.1(1)	C(41)-Si(4)-C(43)	107.2(1)	C(12)-C(11)-C(14)	108.7(2)
N(1)-Si(2)-N(2)	107.0(1)	C(42)-Si(4)-C(43)	107.0(1)	C(13)-C(11)-C(14)	109.1(3)
N(1)-Si(3)-C(31)	109.3(1)	Si(2)-N(1)-Si(3)	131.7(1)		
N(1)-Si(3)-C(32)	110.5(1)	Si(2)-N(1)-C(1)	118.0(2)		
N(1)-Si(3)-C(33)	114.3(1)	Si(3)-N(1)-C(1)	110.3(2)		

Symmetrieeoperator: (1) = $-x, -y, -z$ (Inversion)

- 1) 1a) G. Fritz, Z. Naturforsch., Teil B **8**, 776 (1953); Z. Anorg. Allg. Chem. **280**, 332 (1955).
 – 1b) B. J. Aylett, H. J. Emeléus und A. Maddock, Research **6**, 308 (1953); J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 187 (1955).
- 2) G. Fritz und H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **407**, 295 (1974).
- 3) G. Fritz, H. Schäfer, R. Demuth und J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem. **407**, 287 (1974).
- 4) G. W. Parshall und R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc. **81**, 6273 (1959).
- 5) G. Fritz und R. Uhlmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **442**, 95 (1978); **463**, 149 (1980).
- 6) U. Wannagat, Adv. Inorg. Radiochem. **6**, 225 (1964).
- 7) I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Wiley-Interscience, New York 1970.
- 8) U. Klingebiel und N. Vater, in Vorbereitung.
- 9) U. Klingebiel, Angew. Chem. **93**, 696 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 678 (1981); Chem. Ber. **114**, 3366 (1981).
- 10) U. Klingebiel und A. Meller, Angew. Chem. **88**, 304 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 313 (1976).
- 11) W. Clegg, Acta Crystallogr., Sect. A **37**, 22 (1981).

[110/82]