

Cyclisierung von (Fluorsilyl)phosphanen zu 1,3-Diphospha-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 Difluorbis[methyl(trimethylsilyl)amino]silan zu den (Fluorsilyl)phosphanen 1 und 2 sowie zum (Di-*tert*-butylsilandiyl)-bisphosphan 3. Die cyclischen Verbindungen 4 und 5 werden durch die Umsetzung von 1 und 2 mit *tert*-C₄H₉Li erhalten. Dilithiertes 3 reagiert mit Dichlorphenylphosphan zum 1,2,3-Triphospha-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-Diphospha-2,4-disilacyclobutanes – Crystal Structure Determinations

Lithiated *tert*-butylphosphane reacts with di-*tert*-butyldifluorosilane and with difluorbis[methyl(trimethylsilyl)amino]silane to give the (fluorosilyl)phosphanes 1 and 2 as well as the (di-*tert*-butylsilandediyl)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-triphospha-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.

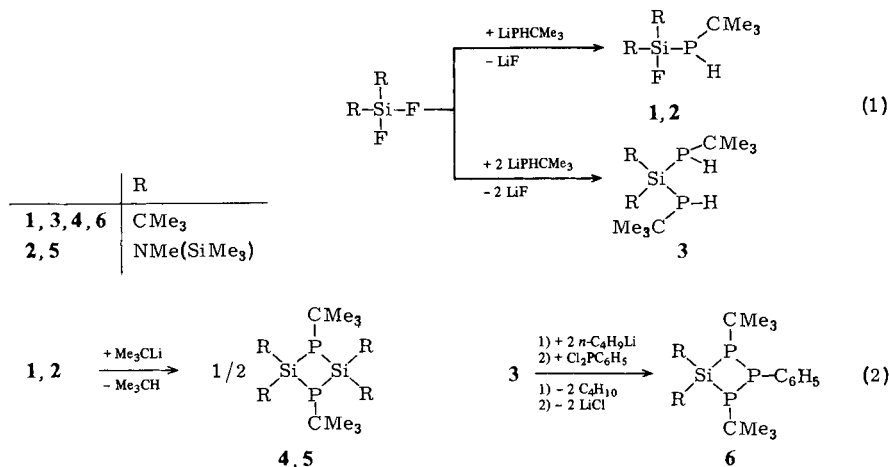
Nach der Synthese der ersten (Organylsilyl)phosphane durch Fritz und Emeléus¹⁾ wurden 1974 auch die (Trihalogensilyl)phosphane^{2,3)} dargestellt. Die ersten viergliedrigen Silicium-Phosphor-Ringe⁴⁾ beschrieben Parshall und Lindsey 1959 in der Reaktion von Dichlordiethylsilanen mit Lithiumphosphiden. 1978 wurden cyclische Silylphosphane durch Phosphanabspaltung aus (Silandiyl)bisphosphanen R₂Si(PHR)₂ synthetisiert⁵⁾. Wir stellen ein Darstellungsverfahren für 1,3-Diphospha-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) verrin-

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*-Butylphosphan 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 (Silandiyl)bisphosphanen mit Halogensilanen⁵⁾ zeigen bereits, daß (Silandiyl)bisphosphane geeignete Synthesebausteine zum Aufbau anorganischer Ringe sind. In der Umsetzung von dilithiiertem **3** mit Dichlorphenylphosphan 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.

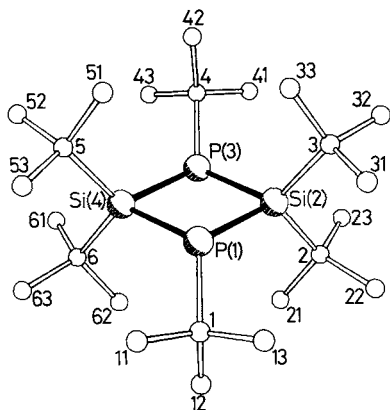


Abb. 1. Molekülstruktur von 4
(Molekül auf allgemeiner Punktlage)

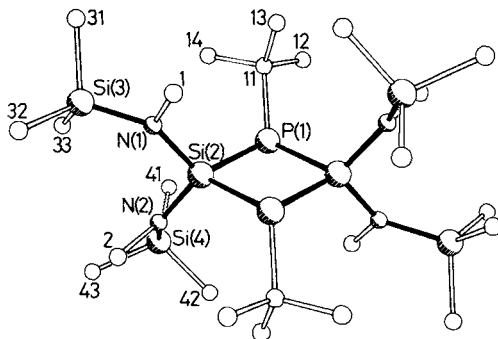


Abb. 2. Molekülstruktur von 5

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 $^\circ$).

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: $\delta = 1.11$ SiCMe_3 ($J_{\text{HF}} = 4.7$ Hz), 1.34 PCMe_3 ($J_{\text{HP}} = 12.5$ 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^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{FPSi}$ (250.4) Ber. C 57.56 H 11.27 Gef. C 57.73 H 11.44

tert-Butyl[fluorbis[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: $\delta = 0.13$ SiMe_3 , 1.28 PCMe_3 ($J_{\text{HP}} =$

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

$\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{FPN}_2\text{Si}_3$ (340.6) Ber. C 42.31 H 10.06 Gef. C 42.69 H 10.51

(Di-*tert*-butylsilyl)bis[*tert*-butylphosphan] (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. $101^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 24 g (75%). – IR: 2320 cm^{-1} (PH). – ^1H -NMR: $\delta = 1.22$ SiCMe₃, 1.38 PCMe₃ ($J_{\text{HP}} = 12.7$ Hz), 2.83 PH ($J_{\text{HP}} = 208$ Hz). – ^{31}P -NMR: $\delta = -85.5$. – MS (70 eV): $m/e = 263$ (100%, $[\text{M} - \text{CMe}_3]^+$). – MS (FI-Messung): $m/e = 320$, M^+ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Si}$ (320.5) Ber. C 59.96 H 11.95 Gef. C 59.71 H 11.68

1,3-Diphospha-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*-C₄H₉Li (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-diphospha-2,4-disilacyclobutan (4): Schmp. 254°C , Ausb. 18 g (80%). – ^1H -NMR: $\delta = 1.13$ SiCMe₃, 1.33 PCMe₃ ($J_{\text{HP}} = 12.7$ Hz). ^{31}P -NMR: $\delta = -97.9$. – MS (70 eV): $m/e = 460$ (35%, M^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Si}_2$ (460.8) Ber. C 62.56 H 11.81 Gef. C 62.73 H 12.05

1,3-Di-*tert*-butyl-2,2,4,4-tetrakis(methyl(trimethylsilyl)amino)-1,3-diphospha-2,4-disilacyclobutan (5): Ausb. 27 g (85%), Schmp. 168°C . – ^1H -NMR: $\delta = 0.26$ SiMe₃, 1.30 PCMe₃ ($J_{\text{HP}} = 13.5$ Hz), 2.75 NMe. – ^{31}P -NMR: $\delta = -49.36$ ($J_{\text{PSi}} = 18$ Hz). – MS (70 eV): $m/e = 640$ (9%, M^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{P}_2\text{N}_4\text{Si}_6$ (641.3) Ber. C 44.95 H 10.37 Gef. C 45.12 H 10.51

1,3,4,4-Tetra-*tert*-butyl-2-phenyl-1,2,3-triphospha-4-silacyclobutan (6): 16.0 g (0.05 mol) 3 in 50 ml Hexan werden bei Raumtemp. mit 0.1 mol *n*-C₄H₉Li (15proz. in *n*-Hexan) dilithiiert. Nach beendeter Butanabspaltung wird die Aufschlämmung unter Rühren mit 8.95 g (0.05 mol) Cl₂PC₆H₅ versetzt, anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt und nach Abziehen des Lösungsmittels 6 destillativ gereinigt. Ausb. 18 g (75%), Sdp. $156^\circ\text{C}/0.01$ Torr. – ^{31}P -NMR: $\delta = -43.55$ PCMe₃ ($J_{\text{P}_2\text{P}} = 117$ Hz), -66.19 PC₆H₅ ($J_{\text{PC}=\text{CH}} = 7$ Hz). – ^{29}Si -NMR: $\delta = 27.52$ ($J_{\text{SiP}_2} = 56.5$ Hz, $J_{\text{SiPC}_6\text{H}_5} = 13.4$ Hz). – MS (70 eV): $m/e = 426$ (22%, M^+).

$\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{P}_3\text{Si}$ (426.6) Ber. C 61.95 H 9.69 Gef. C 61.68 H 9.41

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 $0.40 \times 0.45 \times 0.70\text{ mm}^3$. Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 918.4(2)$, $b = 1630.0(3)$, $c = 1668.5(3)$ pm, $\alpha = 64.41(2)$, $\beta = 85.57(2)$, $\gamma = 81.22(2)^\circ$, $V = 2.226\text{ nm}^3$, $Z = 3$, $D_{\text{ber.}} = 1.031\text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Aus 8334 gemessenen Intensitäten bis $2\Theta = 50^\circ$ ergaben sich 7880 symmetrie-unabhängige Reflexe, von denen 6457 mit $F > 4\delta(F)$ für die Strukturbestimmung benutzt wurden. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu = 0.23\text{ mm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; für starre Methylgruppen galt $\text{C}-\text{H} = 96\text{ pm}$, $\text{H}-\text{C}-\text{H} = 109.5^\circ$, $U(\text{H}) = 1.2 U(\text{C})$, 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 $0.20 \times 0.30 \times 0.65\text{ mm}^3$. Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 993.4(2)$, $b = 1001.8(3)$, $c = 1120.2(2)$ pm, $\alpha = 104.09(2)$, $\beta = 93.60(2)$, $\gamma = 113.44(2)^\circ$, $V = 0.976\text{ nm}^3$, $Z = 1$, $D_{\text{ber.}} = 1.111\text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\mu = 0.15\text{ mm}^{-1}$. Aus 7208 gemessenen Intensitäten bis $2\Theta = 50^\circ$ 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)
Si(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)
Si(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)	2020(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)	1244(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(5)	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)
Fl(1')	9092(1)	4420(1)	5824(1)	518(3)	452(3)	396(3)	-153(2)	24(2)	-79(3)
Si(2')	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)	953(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(30)	-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)
Si(2)	-1324(1)	-687(1)	-1159(1)	276(3)	343(3)	254(2)	88(2)	8(2)	90(2)
Si(3)	-3584(1)	-64(1)	-2830(1)	364(3)	638(4)	420(3)	189(3)	-16(2)	219(3)
Si(4)	-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)	-2939(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)	-2507(3)	899(19)	660(19)	579(15)	144(14)	141(13)	461(16)
C(43)	-2496(3)	-4786(3)	-4660(2)	730(17)	623(17)	521(14)	-103(13)	12(12)	185(14)

sich 3417 symmetrieunabhängige 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(2'1)–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(1'1)	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(1'1)–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(1'1)–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) = 2-x, 1-y, 1-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(24)	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(24)–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(14)	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(14)–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(14)–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]