

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### 1,3-DIMETHYL-2,4-BIS (DI-*tert*-BUTYLFLUORSILYL-METHYLAMINO)-CYCLODIOSPH(III)-AZAN UND-DITHIOCYCLODIPHOSPH(V)AZAN. SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUREN

Regine Herbst-irmer<sup>a</sup>; Uwe Klingebiel<sup>a</sup>; Mathias Noltemeyer<sup>a</sup>; Hans-Jörg Rakebrandt<sup>a</sup>; Stefanie Rudolph<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Göttingen, Germany

**To cite this Article** Herbst-irmer, Regine , Klingebiel, Uwe , Noltemeyer, Mathias , Rakebrandt, Hans-Jörg and Rudolph, Stefanie(1996) '1,3-DIMETHYL-2,4-BIS (DI-*tert*-BUTYLFLUORSILYL-METHYLAMINO)-CYCLODIOSPH(III)-AZAN UND-DITHIOCYCLODIPHOSPH(V)AZAN. SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUREN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 112: 1, 185 – 192

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509608046362

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608046362>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# 1,3-DIMETHYL-2,4-BIS (DI-*tert*-BUTYLFLUORSILYL-METHYLAMINO)-CYCLODIPHOSPH(III)-AZAN UND -DITHIOCYCLODIPHOSPH(V)AZAN. SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUREN

REGINE HERBST-IRMER, UWE KLINGEBIEL, MATHIAS NOLTEMEYER,  
HANS-JÖRG RAKEBRANDT und STEFANIE RUDOLPH

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4,  
D-37077 Göttingen, Germany*

*(Received October 3, 1995; in final form November 14, 1995)*

Di-*tert*-butyldichlorsilane yields with methylamine  $(\text{CMe}_3)_2\text{Si}(\text{NHMe})_2$  **1**. The dilithium-derivative of **1** (**2**) reacts with  $\text{PF}_3$  to give the cyclodiphosph(III)azane,  $[(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNMMe}-\text{P}-\text{NMe}]_2$ , **3**. The dithiocyclodiphosph(V)azane;  $[(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNMMe}-\text{SP}-\text{NMe}]_2$  **4** is formed by treatment of **3** with sulfur. Reaction mechanisms and crystal structures are discussed.

Di-*tert*-butyldichlorsilan bildet mit Methylamin  $(\text{CMe}_3)_2\text{Si}(\text{NHMe})_2$  **1**. Das Dilithiumderivat von **1** (**2**) reagiert mit  $\text{PF}_3$  unter Bildung des Cyclodiphosph(III)azans,  $[(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNMMe}-\text{P}-\text{NMe}]_2$ , **3**. Das Dithiocyclodiphosph(V)azan,  $[(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNMMe}-\text{SP}-\text{NMe}]_2$  **4** entsteht in der Reaktion von **3** mit Schwefel. Die Reaktionsmechanismen und Kristallstrukturen werden diskutiert.

**Key words:** Phosphorus, sulfur, silicon, silyldiamine, cyclodiphosphazane.

## 1. EINLEITUNG

Bereits 1894 wurde durch Michaelis und Schroeter das erste viergliedrige N-Aryl-cyclodiphosph(III)azan aus  $\text{PCl}_3$  und Anilinhydrochlorid dargestellt.<sup>1,2</sup> Mit der Synthese von  $[(\text{RNH})\text{P}-\text{NR}]$ , ( $\text{R} = \text{CMe}_3$ ) folgten N-Alkylcyclodiphosph(III) azane nahezu 70 Jahre später.<sup>2,3</sup> Unübersichtlich verläuft die Reaktion von  $\text{PCl}_3$  mit kurz-kettigen Aminen, z.B. mit Methylamin. Hier entsteht die Käfigverbindung  $\text{P}_4(\text{NMe})_6$ .<sup>4</sup> Ein Phosphor-Stickstoff-Polymer ist das Endprodukt der Ammonolyse von  $\text{PCl}_3$ .<sup>5</sup>

Erst der Einsatz von Silylaminen- und amidinen in der Reaktion mit Phosphorhalogeniden führte, unter Spaltung der Silicium-Stickstoff-Bindung, zu einer kontrollierten Synthese von Cyclodiphosph(III)azanen.<sup>2,6,7</sup> Voluminöse Stickstoff- und Phosphorsubstituenten ermöglichten schließlich die Isolierung von zweifachkoordinierten, dreiwertigen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen, die wiederum in Abhängigkeit von der Substituentengröße einem langsamen Dimerisationsprozess unterliegen.<sup>8,9</sup> Kristallstrukturuntersuchungen zeigen, daß das geometrische *cis*-Isomer ein gewinkeltes und das *trans*-Isomer ein planares Ringgerüst besitzt.<sup>2</sup> Thermodynamisch ist die Bildung des *cis*-Isomers begünstigt.<sup>2</sup> Oxidationsreaktionen, z.B. mit Schwefel, verlaufen langsam mit exocyclischen Halogen- und schneller mit exocyclischen Alkyl-, Amino- oder Alkoxisubstituenten am Phosphoratom. Sie sind stereospezifisch und erfolgen unter Retention der Konfiguration des Phosphoratoms.<sup>2</sup>

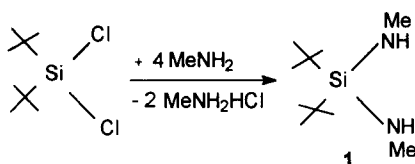
Wir berichten in dieser Arbeit über die Synthese und Kristallstruktur eines Amino-fluorsilyl substituierten Cyclodiphosph(III)azans und eines Dithiocyclodiphosph-

(V)azans und diskutieren den bisher unbekannten Bildungsmechanismus des Cyclodiphosph(III)azans.

## 2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 2.1 *Di(methylamino)-di-tert.-butylsilan 1*

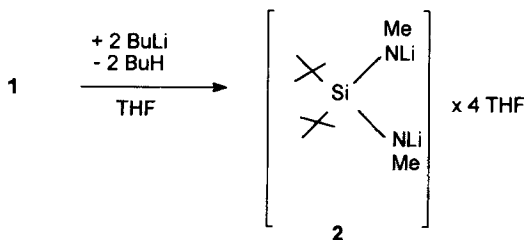
Di-*tert.*-butyldichlorsilan reagiert nach dem von Sommer und Taylor erstmals zur Synthese von Diaminosilanen angewendeten Verfahren mit Methylamin unter Ammoniumhydrochlorid Bildung zu **1**.<sup>11</sup>



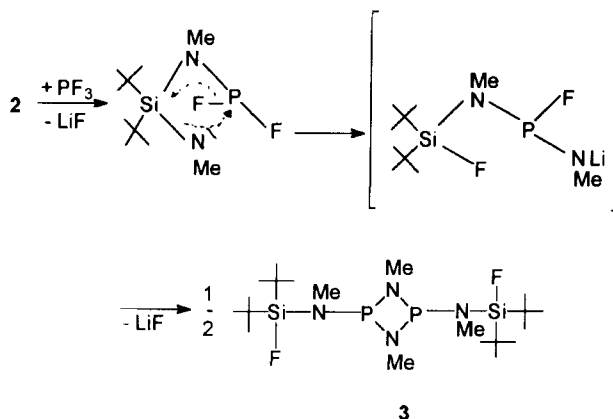
Die Auswertung der NMR-Spektren von **1** erlaubt die Angabe von Isotopenshifts und Kopplungskonstanten der durch die natürlichen Isotopen (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>29</sup>Si) auftretenden Verbindungen (siehe experimentellen Teil).

### 2.2 *Cyclodiphosph(III)azan 2*

**1** bildet in THF mit der bimolaren Menge *n*-BuLi das Dilithiumderivat **2**. **2** kristallisiert mit vier gebundenen THF-Molekülen.



Mit Trifluorphosphan reagiert **2** im molaren Verhältnis 1:1 zum Cyclodiphosph(III)azan **3**. **3** entsteht ebenfalls beim Einsatz der bimolaren Menge an PF<sub>3</sub>. Als Reaktionsweg muß daher die intramolekulare Fluorierung des Siliciums durch PF<sub>3</sub>-Substituenten angenommen werden.



Bei kernresonanzspektroskopischer Untersuchung von **3** erscheint das Signal der  $\text{CH}_3\text{N(P)Si}$ -Gruppe als komplexes Multiplett im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Ebenso wird für die  $\text{C}^{13}\text{C}_3$ -Resonanz ein Spinsystem höherer Ordnung gefunden. Im  $^{19}\text{F}$  und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum treten 2 direkt nebeneinander liegende Signale auf, die jedoch keiner PF-Kopplung zuzuordnen sind.

### 2.3 Kristallstruktur von **3**

**3** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 1). In der Mitte des  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ringes liegt das Inversionszentrum. Daher ist der Ring exakt planar. Wie bei anderen Cyclophosphazanen<sup>2,8,10</sup> sind die endo-P-N-Abstände (171,4 und 170,9 pm) etwas länger als die exo-P—N-Abstände (167,8 pm) (Tabelle I). Der Ringwinkel am Stickstoff beträgt  $99,5^\circ$  und am Phosphor  $80,5^\circ$ . Beide Werte liegen im typischen Bereich für

TABELLE I  
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\circ]$  für **3**

N(1)-C(1)	143.0(3)	N(1)-P(1)	170.9(2)
N(1)-P(1)#1	171.4(2)	P(1)-N(2)	167.8(2)
N(2)-C(2)	148.0(2)	P(1)-P(1)#1	261.19(9)
Si(1)-F(1)	160.42(12)	N(2)-Si(1)	174.1(2)
C(1)-N(1)-P(1)	128.95(14)	C(1)-N(1)-P(1)#1	129.41(14)
P(1)-N(1)-P(1)#1	99.46(8)	N(2)-P(1)-N(1)	107.04(8)
N(2)-P(1)-N(1)#1	105.86(8)	N(1)-P(1)-N(1)#1	80.54(8)
C(2)-N(2)-Si(1)	119.70(13)	C(2)-N(2)-P(1)	120.51(13)
F(1)-Si(1)-N(2)	102.94(7)	P(1)-N(2)-Si(1)	119.55(9)
N(2)-Si(1)-C(20)	111.67(8)	F(1)-Si(1)-C(20)	104.45(8)
N(2)-Si(1)-C(10)	113.95(9)	F(1)-Si(1)-C(10)	104.14(9)
		C(20)-Si(1)-C(10)	117.70(9)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x, -y+1, -z+1

TABELLE II

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für 3.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
N(1)	483(3)	4420(1)	4596(1)	29(1)
P(1)	640(1)	4600(1)	5794(1)	25(1)
N(2)	-1138(2)	3979(1)	6212(1)	26(1)
C(1)	1497(4)	3773(2)	4082(2)	56(1)
C(2)	-3154(3)	3942(2)	5697(2)	40(1)
Si(1)	-547(1)	3300(1)	7202(1)	23(1)
F(1)	-2680(2)	2980(1)	7464(1)	37(1)
C(10)	549(3)	3927(1)	8294(1)	35(1)
C(11)	-379(5)	4862(2)	8283(2)	53(1)
C(12)	-50(4)	3436(2)	9179(2)	51(1)
C(13)	2804(4)	4015(2)	8376(2)	51(1)
C(20)	716(3)	2238(1)	6883(1)	31(1)
C(21)	-658(4)	1775(2)	6103(2)	57(1)
C(22)	1051(4)	1604(2)	7736(2)	50(1)
C(23)	2712(3)	2403(2)	6501(2)	40(1)

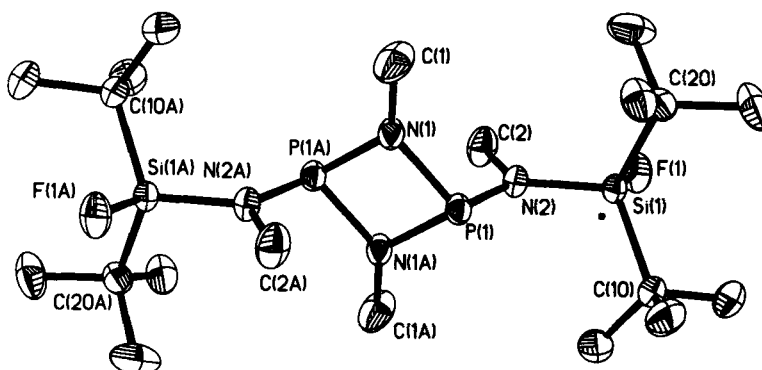


ABBILDUNG 1 Kristallstruktur von 3.

Cyclodiphosph(III)azane. Die Winkelsumme des Ringstickstoffatoms beträgt  $357,8^\circ$ , die des exocyclischen N-Atoms  $359,8^\circ$ . Am Phosphor findet man einen relativ hohen Restelektronendichtepeak ( $073 \text{ enm}^{-3}$ ). Er läßt sich als ca. 10% Sauerstoff verfeinern, was eine deutliche Verbesserung des R-Wertes bewirkt. Dies läßt die These zu, daß im Kristall eine Mischung aus dem Cyclodiphosph(III)azan 3 mit einem Cyclophosph(V)azan vorliegt. Diese These wird durch die NMR-Daten nicht ausgeschlossen.

#### 2.4 Dithiocyclo-diphosph(V)azan 4

Nach bekannten Verfahren<sup>2</sup> reagiert 3 mit molekularem Schwefel unter Koordinationsaufweitung und Oxidation zum Dithiocyclo-diphosph(V)azan 4.



TABELLE IV

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für 4. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	4589(1)	562(2)	52(1)	19(1)
Si(1)	3761(1)	2904(2)	-783(1)	22(1)
S(1)	4171(1)	-27(2)	940(1)	33(1)
F(1)	3783(1)	4270(4)	-1636(2)	36(1)
N(1)	5181(2)	951(5)	549(3)	21(1)
C(1)	5421(2)	2053(8)	1335(5)	46(2)
N(2)	4341(1)	2015(5)	-729(3)	20(1)
C(2)	4624(2)	2557(7)	-1487(4)	30(1)
C(10)	3703(2)	4202(7)	345(4)	33(1)
C(11)	4212(2)	4666(9)	969(5)	53(2)
C(12)	3442(3)	5811(8)	-67(6)	52(2)
C(13)	3407(2)	3418(9)	1045(5)	47(2)
C(20)	3226(2)	1579(7)	-1438(4)	29(1)
C(21)	3365(2)	847(11)	-2379(5)	60(2)
C(22)	2791(2)	2723(9)	-1802(5)	46(2)
C(23)	3064(2)	215(8)	-818(5)	44(2)

daraus folgende Streckung des Si—N-Abstandes (177,9 pm) (Tabelle III). Analog dazu wird der Ringwinkel am Phosphor aufgeweitet ( $83,0^\circ$ ) und am Stickstoff verringert ( $97,0^\circ$ ). Die Winkelsumme des Ringstickstoffes beträgt  $359,5^\circ$ , die von N(2)  $359,9^\circ$ .

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Massenspektroskopie (MS): CH-5-Spektrometer, Varian. NMR: 30%ige Lösungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (außer 3, 30%ige Lösungen in  $\text{CDCl}_3$ ), TMS,  $\text{C}_6\text{F}_6$  intern,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , LiCl extern; Bruker AM 250 und MSL 400-Kernresonanzgerät.

#### *Di(methylamino)-di-tert.-butylsilan (1)*

0,8 mol Methylamin werden bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 400 ml Diethylether versetzt. Dann werden 0,2 mol *Di-tert.-butylchlorosilan* zugetropft, 4 h bei  $-50^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird vom Methylammoniumhydrochlorid abgetrittet, der Ether abdestilliert und über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert.

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}$  (202,4): Ausbeute 34,8 g (86%); Sdp.:  $221^\circ\text{C}$ ; MS: (70 eV);  $m/z$  (%) 145 (100)  $[\text{M}-\text{CMe}_3]^+$ ; 202 (5)  $\text{M}^+$ .  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  0,40 NH, 2H (s); 0,9623  $\text{CMe}_3$ , 18H (Isotopenshift: 0,9622 (d,  $^1J_{\text{SiH}} = 5,3$  Hz); 0,9603 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 121,7$  Hz)); 2,5819 NMe, 6H (d,  $^3J_{\text{NH}} = 6,4$  Hz); (Isotopenshift: 2,5738 (dd,  $^1J_{\text{CH}} = 133,5$  Hz;  $^3J_{\text{NH}} = 6,4$  Hz)).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  21,615  $\text{CC}_3$  (Isotopenshift: 21,614 (d,  $^2J_{\text{NC}} = 5,3$  Hz); 21,600 (d,  $^1J_{\text{CC}} = 30,8$  Hz); 21,613 (d,  $^1J_{\text{SiC}} = 66,5$  Hz); 28,861  $\text{CC}_3$  (Isotopenshift: 28,856 (d,  $^1J_{\text{CC}} = 30,8$  Hz)); 29,141 NC (Isotopenshift: 29,132 (d,  $^1J_{\text{NC}} = 8,5$  Hz)).  $^{15}\text{N-NMR}$ :  $\delta$  -383,205 (d,  $^1J_{\text{NH}} = 75,9$  Hz) (Isotopenshift: -383,209 (d,  $^2J_{\text{NC}} = 3,3$  Hz). -383,227 (d,  $^1J_{\text{NC}} = 8,5$  Hz); -383,208 (d,  $^1J_{\text{SiN}} = 19,4$  Hz)).  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  -6,013 Si (Isotopenshift: -6,023 (d,  $^1J_{\text{SiN}} = 19,4$  Hz)). -6,010 (d,  $^1J_{\text{SiC}} = 66,5$  Hz)).

#### *Di-lithiumderivat von 1: $(\text{CMe}_3)_2\text{Si}(\text{NLiMe})_2 \times 4 \text{ THF (2)}$*

0,01 mol *Di(methylamino)-di-tert.-butylsilan* in 20 ml *n*-Hexan werden mit 0,02 mol *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) dilithiiert, 2 h zum Sieden erhitzt. In der Siedehitze werden 8 ml THF zugefügt, so daß gerade vollständige Lösung eintritt. Bei langsamer Abkühlung auf Raumtemperatur kristallisiert 2 aus.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Li}_2\text{N}_2\text{Si} \cdot 4 \text{ THF}$  (502,8):  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1,36  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ , 16H (m); 1,51  $\text{CMe}_3$ , 18H (s); 3,29 NMe, 6H (s); 3,62  $\text{OCH}_2$ , 16H.  $^7\text{Li-NMR}$ :  $\delta$  1,83.  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  25,46  $\text{OCC}$ ; 25,93 SiC; 31,08  $\text{CC}_3$ ; 36,34 NC; 68,51 OC.  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  -11,07.

TABELLE V  
Kristalldaten der Strukturen 3 und 4

Struktur	3	4
Summenformel	$C_{20}H_{48}F_2N_4P_2Si_2$	$C_{20}H_{48}F_2N_4P_2S_2Si_2$
Molmasse	500.74	564.86
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$
a [pm]	678.3(1)	2820.2(12)
b [pm]	1493.2(2)	821.3(2)
c [pm]	1415.5(1)	1351.0(3)
$\beta$ [°]	96.17(1)	102.95(2)
V [nm <sup>3</sup> ]	1.4254(3)	3.050(2)
Z	2	4
$D_x$ [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.167	1.230
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.264	0.386
F(000)	544	1216
Kristallgr. [mm]	0.5 x 0.5 x 0.6	0.6 x 0.7 x 0.7
2 $\theta$ Bereich	7 - 50°	7 - 45°
gem. Reflexe	5291	2204
unabh. Reflexe	2506	1972
R <sub>int</sub>	0.011	0.039
Daten	2502	1972
Parameters	144	154
S	1.057	1.086
R1 <sup>a</sup>	0.036	0.069
wR2 <sup>b</sup>	0.109	0.143
Extinktionskoeffizient	-	0.0013(4)
Max. [enm <sup>-3</sup> ]	1073	872
Min. [enm <sup>-3</sup> ]	-179	-851

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \text{ für alle Reflexe mit } I > 2\sigma(I)$$

$$^b wR2 = \sqrt{\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum F_o^4}} \text{ für alle Daten}$$

### 1.3-Dimethyl-2.4-bis(di-tert.-butylfluorsilyl-methylamino)-cyclodiphosph(III)azan (3)

0.14 mol **2** in 150 ml *n*-Hexan und 50 ml THF werden auf -78°C gekühlt. Anschließend werden 0.14 mol PF<sub>3</sub> eingeleitet, die Suspension innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt und noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Daraufhin werden alle flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle einkondensiert. **3** kristallisiert nach erfolgter Destillation aus und wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

$C_{20}H_{48}F_2N_4P_2Si_2$  (500.7): Ausbeute: 7.4 g (21%); Sdp. 142°C/0.05 mbar; Fp. 134°C. MS (70 e.V.); m/z (%) 500 (100) M<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  1.15 CMe<sub>3</sub>, 36H (d, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 1.1 Hz); 2.25 P<sub>2</sub>NMe, 6H (t, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 10.1 Hz); 2.85 Si(P)NMe, 6H (m). <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  21.82 CC<sub>3</sub> (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 13.6 Hz); 27.55 SiNC (m); 27.86 CC<sub>3</sub> (m); 28.93 P<sub>2</sub>NC (t, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.3 Hz). <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  -8.13 und -8.20. <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta$  5.90 (dd, <sup>1</sup>J<sub>SiF</sub> = 296.4 Hz; <sup>2</sup>J<sub>SiP</sub> = 25.7 Hz). <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  198.83 und 198.93.



Ber. C: 47.93 H: 9.66 N: 11.19  
 Gef. C: 47.01 H: 9.05 N: 10.83

### 1.3-Dimethyl-2.4-bis(di-tert.-butylfluorsilyl-methylamino)-dithiocyclodiphosph( V)azan (4)

0.02 mol Schwefel werden in 25 ml Chloroform vorgelegt und mit 0,01 mol 3, gelöst in Chloroform, versetzt. Die Suspension wird 48 h unter Rückfluß erhitzt bis eine klare Lösung vorliegt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert.

$C_{20}H_{48}F_2N_4P_2S_2Si_2$  (564.9): Ausbeute: 4.3 g (77%); Fp. 230°C; MS (70 e.V.);  $m/z$  (%) 507 (100)  $[M-CMe_3]^+$ .  $^1H$ -NMR:  $\delta$  1.20  $CMe_3$ , 36 H (d,  $^4J_{HF} = 1.5$  Hz); 2.67  $P_2NMe$ , 6H (t,  $^3J_{HP} = 14.1$  Hz); 2.78 Si(P)NMe, 6H (dd,  $^3J_{HP} = 16.4$  Hz;  $^4J_{HF} = 3.8$  H).  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  23.49  $CC_3$  (d,  $^2J_{CF} = 14.1$  Hz); 25.27 SiNC (s, breit); 28.73  $CC_3$  (m); 32.65  $P_2NC$  (m).  $^{19}F$ -NMR:  $\delta$  1.18 (s, breit).  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  5.18 (m).  $^{31}P$ -NMR:  $\delta$  59.37 (m).

Ber. C: 42.53 H: 8.57 N: 9.92  
 Gef. C: 42.39 H: 8.41 N: 9.78

### Kristallstrukturanalyse von 3 und 4

Eine Zusammenfassung der Datensammlungsverfahren und der Kristalldaten der Strukturen wird in Tabelle V gegeben. Die Datensammlung erfolgte für die Struktur 3 auf einem Stoe-Siemens-AED Diffraktometer und für die Struktur 4 auf einem Stoe-Siemens-AED2-Diffraktometer jeweils mit Mo-K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm). Die Messungen erfolgten für die Strukturen 3 bei  $-120^\circ C$  und für die Struktur 4 bei Raumtemperatur. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst<sup>12</sup> und nach  $F^2$ -Werten mit SHELXL-93<sup>13</sup> verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die U(H)-Werte wurden auf 1,2 bzw. 1,5 (für Methylwasserstoffe) mal dem  $U_{eq}$ -Wert der Kohlenstoffatome gesetzt, an die sie gebunden sind. Bei 4 wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt.

### DANK

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 404488 (3), 404489 (4), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

### LITERATUR

1. A. Michaelis und G. Schroeter, *Chem. Ber.*, **27**, 490 (1894).
2. J. Haiduc und D. B. Sowerby, "The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles," Academic Press, Vol. 2, p. 467, 1987.
3. R. R. Holmes und J. A. Forstner, *Inorg. Chem.*, **2**, 380 (1963).
4. R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1334 (1961).
5. M. Becke-Goehring und J. Schulze, *Chem. Ber.*, **91**, 1188 (1958).
6. O. J. Scherer und P. Klusmann, *Angew. Chem.*, **81**, 743 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **8**, 752 (1969).
7. E. Niecke und D. Gudat, *Angew. Chem.*, **103**, 251 (1991); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 217 (1991).
8. E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, *Angew. Chem.*, **88**, 305 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 309 (1976).
9. O. J. Scherer und W. Glässel, *Chem. Ber.*, **110**, 3874 (1977).
10. O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **28**, 394 (1980).
11. L. H. Sommer und J. J. Tayler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1030 (1954).
12. G. M. Sheldrick, SHELXS-90, *Acta Crystallogr., A*, **46**, 467 (1990).
13. G. M. Sheldrick, SHELXL-93, *J. Appl. Crystallogr.*, (1995) in Vorbereitung.