

Lithio-di-*tert*-butylfluorsilyl-*tert*-butylphosphan – Kristallstruktur und Reaktionen

Lithio-di-*tert*-butylfluorosilyl-*tert*-butylphosphane – Crystal Structure and Reactions

Roland Boese* und Dieter Bläser

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Mbolatiana Andrianarison und Uwe Klingebiel*

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

Z. Naturforsch. **44b**, 265–270 (1989); eingegangen am 7. November 1988

Fluorosilylphosphanes, Lithium Salt, Crystal Structure, Phosphasilene, Fluoro-Chloro Exchange

Di-*tert*-butylfluorosilyl-*tert*-butylphosphane (**1**) reacts with $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ to give the lithium salt $(\text{CMe}_3)_2\text{SiF-P}(\text{Li}(\text{THF})_3)\text{CMe}_3$ (**2**) and butane. The crystal structure of **2** has been determined. Fluorosilylphosphanes of the type $(\text{CMe}_3)_2\text{SiFP}(\text{R})\text{CMe}_3$ [$\text{R} = \text{SiMe}_3$ (**5**), SiCl_2Me (**6**), SiCl_3 (**7**), $\text{SiF}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**8**), $\text{BFN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**9**), $\text{SiClMeP}(\text{CMe}_3)_2\text{SiF}(\text{CMe}_3)_2$ (**10**)] are obtained in the reaction of **2** with halogenosilanes and -borane. **6** and **7** undergo rearrangement *via* chloro-fluoro exchange reaction to give $(\text{CMe}_3)_2\text{SiCl-P}(\text{SiClR})\text{CMe}_3$ [$\text{R} = \text{Cl}$ (**11**), Me (**12**)].

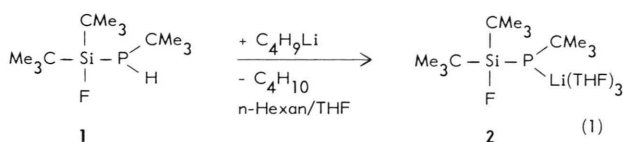
Einleitung

Seit der Synthese der ersten Silylphosphane vor 35 Jahren wurden zahlreiche cyclische und acyclische Vertreter dieser Verbindungsklasse bekannt [1]. Aufgrund der leichten Spaltung der Si–P-Bindung fanden sie in intermolekularen Halogensilan-Abspaltungen Verwendung als Posphorylierungs-Reagenzien. Intramolekulare Halogensilan-Eliminierungen verhinderten bis 1986 die Isolierung stabiler P-Halogen-P-silylphosphane [2,3]. Auch halogenfunktionelle Silylphosphane des Typs $\text{R}_2\text{SiHal-PHR}$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Silyl}$) wurden erst in jüngster Zeit dargestellt [4–6]. Im Gegensatz zu Chlorsilylphosphanen konnten Fluorsilylphosphane ohne Zersetzung destillativ gereinigt werden. P-Lithio-P-halogen-silylphosphane [$\text{R}_2\text{Si}(\text{Hal})\text{-P}(\text{Li})\text{R}$] wurden bisher nur als Reaktionsintermediate bei der Darstellung von 1,3-Diphospha-2,4-disilacyclobutanen [1,4,6] und von Phosphasilenen [7] formuliert.

Wir stellen hier die Synthese, Kristallstrukturanalyse und einige Reaktionen des Lithio-di-*tert*-butylfluorsilyl-*tert*-butylphosphans zu bisher unbekannten, halogenfunktionellen Silylphosphanen vor.

Ergebnisse und Diskussion

Wie die homologe Stickstoffverbindung [8,9] reagiert Di-*tert*-butylfluorsilyl-*tert*-butylphosphan (**1**) [3] mit *n*-Butyllithium unter Butanabspaltung zum Lithiumsalz (**2**).



2 wird durch Kristallisation aus einem *n*-Hexan/THF-Gemisch gereinigt. Im Gegensatz zur homologen N-Verbindung, die als Dimer mit einem THF-

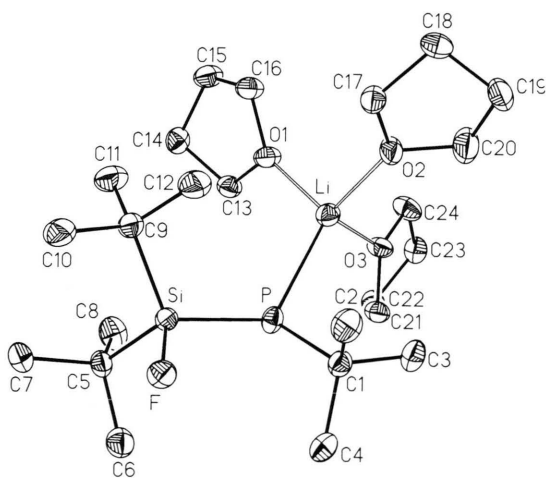


Abb. 1. Kristallstruktur von **2**.

* Sonderdruckanforderung an Dr. R. Boese oder Prof. Dr. U. Klingebiel.

	$\begin{array}{c} \text{CMe}_3 \\ \\ \text{Me}_3\text{C}-\text{Si}-\text{P}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{F} \quad \quad \text{CMe}_3 \end{array} \quad (1)$		$\begin{array}{c} \text{CMe}_3 \\ \\ \text{Me}_3\text{C}-\text{Si}-\text{P}-\text{Li} \\ \quad \quad \\ \text{F} \quad \quad \text{CMe}_3 \end{array} \quad (2)$	
$^1\text{H-NMR}$	1,07 SiCCH ₃ 1,12 SiCCH ₃ 1,33 PCCH ₃ 2,55 PH	$^4J_{\text{HF}} = 1,0$ $^4J_{\text{HP}} = 0,5$ $^4J_{\text{HF}} = 1,0$ $^4J_{\text{HP}} = 0,4$ $^3J_{\text{HP}} = 12,8$ $J_{\text{HP}} = 206$	1,16 SiCCH ₃ 1,42 PCCH ₃	$^4J_{\text{HF}} = 0,86$ $^3J_{\text{HP}} = 10,75$
$^7\text{Li-NMR}$			0,25	
$^{13}\text{C-NMR}$	21,78 SiC 22,41 SiC 27,18 SiCC ₃ 27,27 SiCC ₃ 29,41 PC 34,24 PCC ₃	$^2J_{\text{CP}} = 19,35$ $^2J_{\text{CF}} = 12,16$ $^2J_{\text{CP}} = 1,19$ $^2J_{\text{CF}} = 9,11$ $^3J_{\text{CP}} = 4,43$ $^3J_{\text{CF}} = 0,95$ $^3J_{\text{CF}} = 0,75$ $J_{\text{CP}} = 10,75$ $^3J_{\text{CF}} = 0,90$ $^2J_{\text{CP}} = 11,68$ $^4J_{\text{CF}} = 2,2$	23,35 SiC 29,45 SiCC ₃ 34,35 PC 39,7 PCC ₃	$^2J_{\text{CP}} = 13,80$ $^2J_{\text{CF}} = 9,30$ $^3J_{\text{CP}} = 3,10$ $^3J_{\text{CF}} = 0,70$ $J_{\text{CP}} = 13,90$ $^3J_{\text{CF}} = 4,2$ $^2J_{\text{CP}} = 12,50$ $^4J_{\text{CF}} = 1,90$
$^{19}\text{F-NMR}$	- 16,48	$^2J_{\text{PF}} = 4,6$	- 10,9	$^2J_{\text{PF}} = 16,3$
$^{29}\text{Si-NMR}$	34,95	$J_{\text{SiF}} = 350,0$ $J_{\text{SiP}} = 56,8$	45,40	$J_{\text{SiF}} = 341,94$ $J_{\text{SiP}} = 90,69$
$^{31}\text{P-NMR}$	-110,72	$^2J_{\text{PF}} = 4,6$	-142,5	$^2J_{\text{PF}} = 16,3$

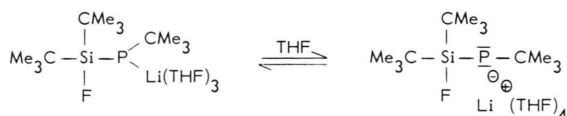
Tab. I. Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] von **1** [3] und **2** in C₆D₆/THF.

Molekül kristallisiert, ist **2** im festen Zustand ein Monomer. Lithium ist mit drei THF-Molekülen koordiniert.

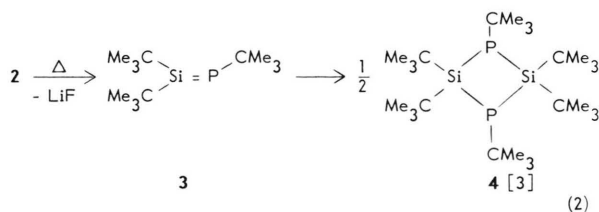
Die Lithiierung von **1** zu **2** hat einen drastischen Einfluß auf die NMR-Spektren, die in Tab. I gegenübergestellt sind.

Verursacht durch die Chiralität des Phosphors in **1**, zeigen die diastereotopen *tert*-Butylgruppen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Experiment unterschiedliche Verschiebungen und Kopplungskonstanten.

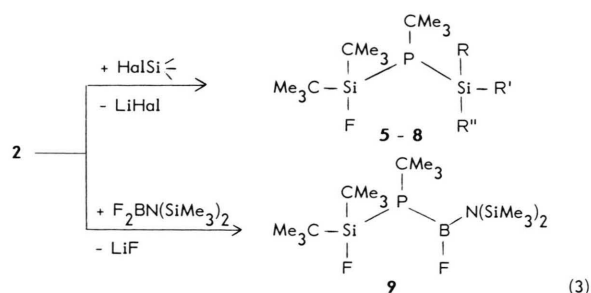
In **2** sind die CMe₃Si-Gruppen äquivalent. Von **1** nach **2** erfährt der ^{31}P -Kern eine extreme Hochfeld- und der ^{29}Si -Kern eine beachtliche Tieffeldverschiebung. Einher geht von **1** nach **2** eine Zunahme der Kopplungskonstanten J_{SiP} und J_{PF} . Alle diese Befunde sprechen gegen eine kovalente Bindung des Lithium- an das Phosphoratom und für einen ionischen Charakter von **2** in Lösung mit einer möglichen Orientierung des Lithiums zum Fluor, wie sie bei der homologen Stickstoffverbindung gefunden wird.



Thermisch verliert **2** LiF unter Bildung des dimeren Phosphasilens **4** [3]. Beim kurzzeitigen Erwärmen, z. B. der Umkristallisation aus einem *n*-Hexan/THF-Gemisch, tritt im ^{31}P -NMR-Spektrum außer den Signalen für **2** und **4** ein weiteres bei einer Verschiebung von 129,8 ppm auf, das zu jenem von **4** in seiner Intensität zu der von **4** im Verhältnis von ca. 1:3 steht. Da nach 1–2 h im Spektrum der Lösung nur noch das Signal von **4** vorhanden ist, muß die Tieffeldverschiebung von 129,8 ppm dem monomeren Phosphasilen **3** zugeordnet werden. **3** konnte nicht isoliert werden.

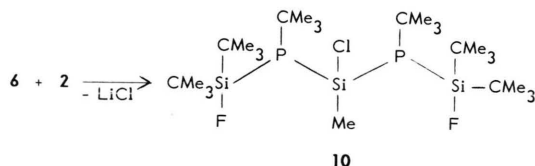


Lithierte Fluorsilylphosphane sind somit mögliche Vorstufen zu Phosphasilenen. Mit Halogensilanen und Bis(trimethylsilyl)amino-difluorboran reagiert **2** zu LiHal und den Substitutionsverbindungen **5–9**.



	5	6	7	8
R	Me	Me	Cl	C ₆ H ₅
R'	Me	Cl	Cl	F
R''	Me	Cl	Cl	F

Reaktionen von **2** mit Polyhalogeniden im Verhältnis 2:1 oder die erneute Umsetzung eines halogenfunktionellen Produktes mit **2** führt, wie am Beispiel der Synthese von **10** gezeigt wird, zur Si-P-Kettenverlängerung.



Ungewöhnlich sind die starken Tieffeldverschiebungen der SiF-Signale (35–40 ppm) in den ²⁹Si-NMR-Spektren von **5–9** sowie die der SiCH₃-Gruppe in den ¹H-NMR-Spektren von **6** und **10**.

Fluor-Chlor-Austauschreaktionen wurden kürzlich bei N-Halogensilylphosphinimininen [10]



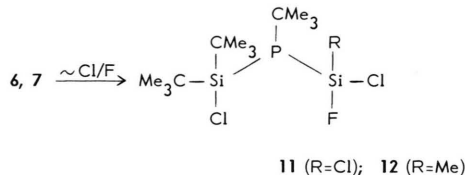
und halogenierten 1,3-Disilazanen [11]



festgestellt.

Auch **6** und **7** neigen zu derartigen Isomerisierungen. Eine destillative Reinigung von **7** gelang nicht. Während der Destillation wurde das zu **7** strukturiere **11** zu ca. 30% gebildet. Die F/Cl-Austauschgeschwindigkeit ist bei Raumtemperatur sehr gering.

Ein Austausch konnte nach einem Monat NMR-spektroskopisch noch nicht beobachtet werden. Beim Erwärmen von **7** auf 90–100 °C entsteht **11** nach 24 Stunden quantitativ. Unter gleichen Bedingungen bildet sich **12** aus **6** mit 10% Ausbeute, konnte jedoch nicht rein isoliert werden.



Die NMR-Experimente mit **5–9**, **11** und **12** zeigen bei R.T. äquivalente Si(CMe₃)₂-Gruppen, das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **8** äquivalente Fluorkerne und die ¹H-, ¹³C- sowie ²⁹Si-NMR-Spektren von **9** äquivalente N(SiMe₃)₂-Gruppen.

Experimenteller Teil

Zur Strukturaufklärung der dargestellten Verbindungen wurden NMR- und Massenspektren herangezogen. Die Molekulargewichte wurden massenspektroskopisch bestimmt. Von **2** wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt, von **5** und **9** CH-Elementaranalysen. Die Reinheit der Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch überprüft.

Massenspektren: CH-5-Spektrometer, Varian. – NMR-Spektren: 30-proz. Lösungen in C₆H₆/C₆D₆, TMS, C₆F₆ int., Bruker-WP80- oder -AM250-Kernresonanzgerät.

Lithio-di-*tert*-butylfluorsilyl-*tert*-butylphosphan (**2**)

0,01 mol **1** [3] in 30 ml *n*-Hexan werden bei 0 °C mit 0,01 mol *n*-C₄H₉Li (15-proz. in *n*-Hexan) versetzt. Anschließend wird auf R.T. erwärmt. Der Reaktionsfortschritt wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Lithiierung ist nach ca. 1 h quantitativ. **2** wird durch Umkristallisieren aus einem *n*-Hexan/THF-Gemisch einkristallin erhalten.

Ausbeute 2,3 g (90%); Spektren: siehe Tab. I.

Silylphosphane **5–10**

0,01 mol **2** in 100 ml *n*-Hexan/THF wird unter Eiskühlung zur äquimolaren (**5–9**) bzw. halbmolaren Menge (**10**) des Halogensilans (**5–8**, **10**) oder des Amino-fluorborans (**9**) getropft. Anschließend wird langsam auf R.T. erwärmt und das Reaktionsgemisch ¹⁹F-NMR-spektroskopisch vermessen. Die Reaktion von **5–9** erfolgt destillativ (**7** kann nach der

Destillation nur in einem Gemisch mit **1** im Verhältnis 3:1 charakterisiert werden). **10** wird durch Kristallisieren aus *n*-Hexan gereinigt.

tert-Butyl-(fluordi-*tert*-butylsilyl)-(trimethylsilyl)-phosphan (**5**)

Ausbeute 2,5 g (78%); Sdp. 76 °C/0,01 mbar; MS: $m/e = 322$ (100) M^+ ; 1H -NMR: 0,36 SiCH₃ ($^3J_{HP} = 4,8$ Hz, $^5J_{HF} = 0,5$ Hz), 1,14 SiCCH₃ ($^4J_{HP} = 1,3$ Hz, $^4J_{HF} = 0,3$ Hz), 1,36 PCCH₃ ($^3J_{HP} = 13,4$ Hz, $^5J_{HF} = 0,4$ Hz); ^{13}C -NMR: 4,1 SiC₃ ($^2J_{CP} = 13,5$ Hz, $^4J_{CF} = 1,5$ Hz), 23,65 SiC ($^2J_{CP} = 11,8$ Hz, $^2J_{CF} = 10,9$ Hz), 28,3 SiCC₃ ($^3J_{CP} = 2,7$ Hz, $^3J_{CF} = 1,6$ Hz), 31,7 PC ($J_{PC} = 12,5$ Hz), 35,6 PCC₃ ($^2J_{CP} = 11,2$ Hz, $^4J_{CF} = 2,7$ Hz); ^{19}F -NMR: -8,01 ($^2J_{PF} = 5,8$ Hz); ^{29}Si -NMR: 0,2 Si(CH₃)₃ ($J_{SiP} = 30,0$ Hz, $^3J_{SiF} = 2,9$ Hz), 39,7 SiF ($J_{SiP} = 55,8$ Hz, $J_{SiF} = 333,2$ Hz); ^{31}P -NMR: -113,9.

C₁₅H₃₆FPSi₂ (322,6)

Ber. C 55,85 H 11,25,

Gef. C 55,67 H 11,08.

tert-Butyl-(fluordi-*tert*-butylsilyl)-(dichlormethylsilyl)phosphan (**6**)

Ausbeute 2,3 g (63%); Sdp. 87 °C/0,01 mbar; MS (FI-Messung): 362 M^+ ; 1H -NMR: 0,95 SiCH₃ ($^3J_{HP} = 4,2$ Hz, $^5J_{HF} = 0,8$ Hz), 1,18 SiCCH₃ ($^4J_{HP} = 1,4$ Hz, $^4J_{HF} = 0,5$ Hz), 1,41 PCCH₃ ($^3J_{HP} = 14,9$ Hz, $^5J_{HF} = 0,4$ Hz); ^{13}C -NMR: 13,2 SiCH₃ ($^2J_{CP} = 18,8$ Hz), 24,0 FSiC ($^2J_{CP} = 12,5$ Hz, $^2J_{CF} = 10,1$ Hz), 28,0 SiCC₃ ($^3J_{CP} = 2,6$ Hz, $^3J_{CF} = 1,6$ Hz), 33,7 PC ($J_{CP} = 12,9$ Hz), 34,4 PCC₃ ($^2J_{CP} = 11,1$ Hz, $^4J_{CF} = 3,14$ Hz); ^{19}F -NMR: -7,3; ^{29}Si -NMR: 29,5 SiCl₂ ($J_{SiP} = 69,4$ Hz, $^3J_{SiF} = 4,3$ Hz), 38,1 SiF ($J_{SiF} = 335,7$ Hz, $J_{SiP} = 52,4$ Hz); ^{31}P -NMR: -92,1.

C₁₃H₃₀Cl₂FPSi₂ (363,4)

tert-Butyl-(fluordi-*tert*-butylsilyl)-(trichlorsilyl)-phosphan (**7**)

Ausbeute (NMR-Integration nach Destillation **7**: **11** = 3:1) 2,1 g (56%); Sdp. 87 °C/0,01 mbar; MS (FI-Messung): 382 M^+ ; 1H -NMR: 1,25 SiCCH₃ ($^4J_{HP} = 0,46$ Hz), 1,53 PCCH₃ ($^3J_{HP} = 15,4$ Hz, $^5J_{HF} = 0,8$ Hz); ^{13}C -NMR: 24,4 SiC ($^2J_{CP} = 12,6$ Hz, $^2J_{CF} = 9,9$ Hz), 28,2 SiCC₃ ($^3J_{CP} = 2,6$ Hz, $^3J_{CF} = 1,4$ Hz); ^{19}F -NMR: 70,3 ($^2J_{PF} = 5,6$ Hz); ^{29}Si -NMR: 9,2 SiCl₃ ($J_{SiP} = 83,8$ Hz, $J_{SiF} = 7,1$ Hz), 37,6 SiF ($J_{SiF} = 338,1$ Hz, $J_{SiP} = 55,0$ Hz); ^{31}P -NMR: -79,1.

C₁₂H₂₇Cl₃FPSi₂ (383,9)

tert-Butyl-(fluordi-*tert*-butylsilyl)-(difluorphenylsilyl)phosphan (**8**)

Ausbeute 2,8 g (72%); Sdp. 130 °C/0,01 mbar; MS (FI-Messung): 392 M^+ ; 1H -NMR: 1,20 SiCCH₃ ($^4J_{HF} = 1,3$ Hz), 1,36 PCCH₃ ($^3J_{HP} = 14,4$ Hz, $^5J_{HF} = 0,4$ Hz), 7,2, 7,8 C₆H₅; ^{13}C -NMR: 23,8 FSiCC₃ ($^2J_{CP} = 12,2$ Hz, $^2J_{CF} = 10,2$ Hz), 27,6 SiCC₃, 32,4 PC ($J_{CP} = 10,6$ Hz), 35,4 PCC₃ ($^2J_{CP} = 10,8$), 128,4, 132,0, 134,5 C₆; ^{19}F -NMR: -8,0 SiF ($^2J_{PF} = 7,6$ Hz), 41,7 SiF₂ ($^2J_{PF} = 2,4$ Hz); ^{29}Si -NMR: -7,0 SiF₂ ($J_{SiF} = 340,1$ Hz, $J_{SiP} = 25,7$ Hz, $^3J_{SiF} = 4,8$ Hz), 38,1 SiF ($J_{SiF} = 336,6$ Hz, $J_{SiP} = 47,0$ Hz); ^{31}P -NMR: -135,6 ($^2J_{FSiP} = 7,5$ Hz, $^2J_{FSiF} = 3,1$ Hz).

C₁₈H₃₂F₃PSi₂ (392,6)

tert-Butyl-fluor[bis(trimethylsilyl)amino]boryl-(fluordi-*tert*-butylsilyl)phosphan (**9**)

Ausbeute 3,5 g (80%); Sdp. 110 °C/0,01 mbar; MS (FI-Messung): 439 M^+ ; 1H -NMR: 0,17 SiCH₃, 1,00 SiCCH₃ ($^4J_{SiP} = 1,2$ Hz, $^4J_{SiF} = 0,4$ Hz), 1,21 PCCH₃ ($^3J_{HP} = 13,4$ Hz); ^{13}C -NMR: 4,58 SiC₃ ($^4J_{CP} = 5,1$ Hz, $^4J_{CF} = 2,4$ Hz), 23,8 FSiCC₃ ($^2J_{CP} = 12,2$ Hz, $^2J_{CF} = 10,9$ Hz, $^4J_{CF} = 0,7$ Hz), 28,1 SiCC₃, 30,6 PC ($J_{CP} = 3,5$ Hz), 34,1 PCC₃ ($^2J_{CP} = 12,1$ Hz, $^4J_{CF} = 2,9$ Hz); ^{19}F -NMR: -9,7 SiF ($^2J_{PF} = 4,9$ Hz), 133,0 BF; ^{29}Si -NMR: 6,2 NSi₂ ($^3J_{SiP} = 11,0$ Hz, $^3J_{SiF} = 6,8$ Hz), 37,2 SiF ($J_{SiF} = 340,8$ Hz, $J_{SiP} = 57,5$ Hz); ^{31}P -NMR: -115,2.

C₁₈H₄₅BF₂PNSi₃ (439,6)

Ber. C 49,18 H 10,32,

Gef. C 49,02 H 10,17.

Bis[*tert*-butyl-(fluordi-*tert*-butylsilyl)phosphoryl]-chlormethylsilan (**10**)

Ausbeute 2,0 g (70%); Schmp. 95 °C; MS (FI-Messung): 576 M^+ ; 1H -NMR: 1,14, 1,17 SiCCH₃, 1,18 ClSiCH₃ ($^3J_{HP} = 12,0$ Hz), 1,4–1,5 PCCH₃; ^{13}C -NMR: 11,0 ClSiC, 24,3 FSiC, 28,2, 28,8 SiCC₃, 33,6 PC, 35,7 PCC₃; ^{19}F -NMR: -3,1; ^{31}P -NMR: -84,5, -97,2, -105,1.

C₂₅H₅₇ClF₂P₂Si₃ (577,4)

tert-Butyl-(chlordi-*tert*-butylsilyl)-(dichlorfluorsilyl)phosphan (**11**)

0,01 mol **7** wird unter Rühren 24 h bei 90–100 °C getempert. Die anschließende Destillation liefert ausschließlich das Strukturisomere **11**.

Ausbeute 3,4 g (90%); Sdp. 87 °C/0,01 mbar; MS (FI-Messung): 382 M^+ ; 1H -NMR: 1,21 SiCCH₃ ($^4J_{HP} = 0,5$ Hz), 1,51 PCCH₃ ($^3J_{HP} = 14,9$ Hz, $^5J_{HF} =$

Kristalldimensionen (mm)	0,33×0,21×0,18
Meßtemperatur (K)	110
Strahlung	Mo-K α , Graphitmonochromator
Zelldimensionen (pm)	$a = 986,9(3)$ $b = 3102,8(9)$ $c = 1097,5(3)$ $\beta = 121,75(2)$
Raumgruppe	P2 $_1$ /n
Z	4
d_{ber} (g/cm 3)	1,098
μ (mm $^{-1}$)	0,16
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	45
Zahl unabhängiger Reflexe	3728
davon beobachtet ($F_o \geq 3,5\sigma(F)$)	3090
Strukturlösung und Verfeinerung	SHELXTL
R, R_w ($w^{-1} = \sigma^2(F_o)$)	0,041, 0,035
max. Restelextronendichte (e/pm $^3 \cdot 10^6$)	0,58
Verfeinerung der Wasserstoffatomlagen als starre Gruppen mit dem 1,2-fachen isotropen U-Wert des äquivalenten U_{ij} -Wertes des zugehörigen C-Atoms	

Tab. II. Experimentelle Daten von **2**.Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren (pm $^2 \cdot 10^{-1}$).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si	1034(1)	954(1)	2489(1)	19(1)*
P	2154(1)	1529(1)	3701(1)	21(1)*
F	806(1)	979(1)	816(1)	25(1)*
Li	4155(4)	1510(1)	6239(4)	24(2)*
C(1)	2949(3)	1815(1)	2505(3)	23(1)*
C(2)	3949(3)	1533(1)	2045(3)	32(1)*
C(3)	3886(3)	2189(1)	3406(3)	31(1)*
C(4)	1701(3)	2001(1)	1176(3)	32(1)*
C(5)	− 960(3)	944(1)	2350(3)	23(1)*
C(6)	− 1784(3)	1316(1)	1362(3)	32(1)*
C(7)	− 1807(3)	523(1)	1739(3)	33(1)*
C(8)	− 984(3)	1024(1)	3825(3)	36(1)*
C(9)	2037(3)	411(1)	3070(3)	25(1)*
C(10)	1394(3)	63(1)	1907(3)	36(1)*
C(11)	1975(3)	255(1)	4472(3)	38(1)*
C(12)	3665(3)	469(1)	3329(3)	36(1)*
O(1)	3825(2)	1105(1)	7547(2)	28(1)*
O(2)	6241(2)	1438(1)	6629(2)	33(1)*
O(3)	4108(2)	2062(1)	7172(2)	26(1)*
C(13)	2475(3)	1146(1)	7769(3)	27(1)*
C(14)	2283(3)	722(1)	8387(3)	29(1)*
C(15)	3871(3)	579(1)	9231(3)	34(1)*
C(16)	4632(3)	730(1)	8301(3)	29(1)*
C(17)	6888(3)	1054(1)	6339(3)	26(1)*
C(18)	8527(3)	1107(1)	7149(3)	28(1)*
C(19)	8724(3)	1592(1)	7082(3)	35(1)*
C(20)	7372(3)	1766(1)	7181(4)	51(2)*
C(21)	2939(3)	2374(1)	6569(3)	27(1)*
C(22)	2591(3)	2518(1)	7808(3)	30(1)*
C(23)	4124(3)	2533(1)	9020(3)	29(1)*
C(24)	4919(3)	2160(1)	8678(3)	33(1)*

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

0,5 Hz); ^{13}C -NMR: 25,9 SiC ($^2J_{\text{CP}} = 10,7$ Hz), 27,8 SiCC $_3$, 34,1 PCC $_3$ ($^2J_{\text{CP}} = 9,4$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3,6$ Hz).

C $_{12}$ H $_{27}$ Cl $_3$ FPSi $_2$ (383,9)

Kristallstrukturbestimmung von **2**

Die experimentellen Daten sind der Tab. II zu entnehmen, die Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren der Tab. III, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. IV aufgelistet*. Eine Abbildung des Moleküls ist in Abb. 1 wiedergegeben.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53700 und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. IV. Die wichtigsten Abstände (pm) und Winkel (°) von **2**.

Si–P	220,0(1)	P–Si–F	112,0(1)
Si–F	163,0(2)	P–Si–C5	109,0(1)
Si–C5	191,6(3)	P–Si–C9	117,2(1)
Si–C9	192,3(2)	F–Si–C5	102,6(1)
P–Li	254,7(4)	F–Si–C9	101,6(1)
P–C1	191,1(3)	C5–Si–C9	113,3(1)
Li–O1	195,3(5)	Si–P–C1	105,1(1)
Li–O2	194,7(5)	Si–P–Li	124,1(1)
Li–O3	196,9(5)	C1–P–Li	108,0(1)
		P–Li–O2	122,3(2)
		P–Li–O3	108,1(2)
		O1–Li–O2	103,8(2)
		O2–Li–O3	103,3(2)
		O1–Li–O3	100,9(2)

Diskussion der Molekülstruktur

Auffallend ist der kurze Si–P-Abstand von 220,0(1) pm, der nur noch vergleichbar mit dem durch Elektronenbeugung ermittelten Abstand von 220,7(3) pm im $\text{F}_3\text{Si}-\text{PH}_2$ [12] ist. Ähnlich kurze Abstände wurden im $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)[\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)]$ [13] und im $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{CO})[(\text{RuC}(\text{O})(\text{CO})_2)(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)]$ [14] mit 227,8(1) bzw. 222,6(2) pm durch Röntgenbeugung gefunden sowie in den cyclischen Phosphasilaborolen [15], ihren Übergangsmetallkomplexen [16] mit 219,1 bis 225,2 pm und weiterhin im $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiP}_2(\text{CH}_3)_2$ [17] mit 222,3(2) pm, bei dem der

kurze Abstand durch gebogene Bindungen in dem SiP_2 -Dreiringgerüst erklärbar ist. Die Vergleichsdaten legen hier eine $d_\pi\text{--}p_\pi$ -Wechselwirkung als Ursache für die kurze Bindung nahe, wobei der kleine Torsionswinkel F--Si--P--Cl von $15,1^\circ$ die geometrischen Voraussetzungen dafür schafft. Die Umgebung des Silicium-Atoms weicht etwas von der idealen Tetraedergeometrie ab, stärker ist jedoch die Umgebung des Phosphoratoms gestört, was durch die sperrigen Liganden verursacht wird.

Der Stiftung Volkswagenwerk, der Humboldt-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] G. Fritz, *Adv. Inorg. Chem.* **31**, 171 (1987).
 - [2] M. Haase und U. Klingebiel, *Z. Naturforsch.* **41b**, 697 (1986).
 - [3] M. Haase, U. Klingebiel und L. Skoda, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1500 (1984).
 - [4] W. Clegg, M. Haase, U. Klingebiel und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **116**, 146 (1983).
 - [5] U. Klingebiel und N. Vater, *Angew. Chem.* **94**, 870 (1982).
 - [6] U. Klingebiel und N. Vater, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1557 (1983).
 - [7] C. N. Smit und F. Bickelhaupt, *Organometallics* **6**, 1156 (1987).
 - [8] D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1237 (1988).
 - [9] D. Stalke, U. Klingebiel und G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **344**, 37 (1988).
 - [10] U. Kliebisch und U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **314**, 33 (1986).
 - [11] E. Helmers, M. Hesse und U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **565**, 81 (1988).
 - [12] R. Demuth, H. Oberhammer, *Z. Naturforsch.* **28a**, 1862 (1973).
 - [13] G. Becker und O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459**, 87 (1979).
 - [14] L. Weber, K. Reizig und R. Boese, *Organometallics* **4**, 2097 (1985).
 - [15] R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121**, 1381 (1988).
 - [16] R. Köster, G. Seidel, R. Boese und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121**, 1941 (1988).
 - [17] K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 202 (1980).