

Silyl- und phosphinosubstituierte Methane: Präparative und strukturelle Untersuchungen zur Steuerung des Reaktionsverhaltens ambidenter Phosphinomethanide

Silyl and Phosphino Substituted Methanes:
Synthetic and Structural Investigations of the Reactivity of
Ambidentate Phosphinomethanides

Hans H. Karsch*, Roland Richter, Brigitte Deubelly, Annette Schier, Martin Paul,
Maximilian Heckel, Klaus Angermeier, Wolfgang Hiller

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

Prof. Dr. H. Schmidbauer zum 60. Geburtstag gewidmet

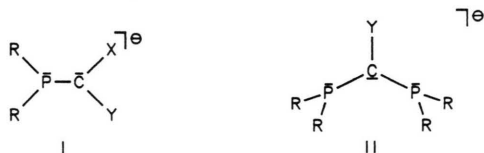
Z. Naturforsch. **49b**, 1798–1808 (1994); eingegangen am 16. Mai 1994

Lithium Phosphinomethanides, Heteroelement Substituted Methanes, Phosphinomethyl Silanes

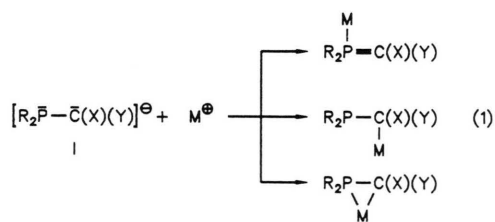
$\text{LiCH}(\text{PMe}_2)_2$ reacts with SiCl_4 or with PhR_2SiCl ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) *via* the carbanion to give silyl substituted phosphino methanes; $\text{Cl}_2\text{Si}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2]_2$ (**3**) or $\text{PhR}_2\text{Si}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2]$ (**4**) ($\text{R} = \text{Me}$) and (**5**) ($\text{R} = \text{Ph}$), respectively. **4** and **5** are deprotonated by $n\text{-BuLi}$ to give trimeric $\{\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_2\text{Ph})]\}_3$ (**6**) and in the presence of TMEDA, monomeric $\{\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_2\text{Ph})]\} \cdot \text{TMEDA}$ (**7**) or $\{\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiPh}_3)]\} \cdot \text{TMEDA}$ (**8**), respectively. $\{\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2]\} \cdot \text{TMEDA}$ reacts with R_2SiCl_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Cl}$) *via* both the carbanion, thus generating a tetraheteroatom substituted methane moiety and, in a second substitution step, *via* phosphorus, thus generating an ylidic moiety. The obtained compounds ($\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{PMe}_2)\text{C}-\text{SiR}_2-\text{PMe}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**9**) ($\text{R} = \text{Me}$) and (**10**) ($\text{R} = \text{Cl}$) are structurally characterized by X-ray crystallography as well as compounds **3**, **5**, **6** and **7**. The observed variations in bond lengths and angles are explained to be mainly due to steric congestion. The ambidentate nature of phosphinomethanides thus clearly can be influenced by the nature of their carbanion substituents.

1. Einleitung

Das ambidente Koordinationsverhalten von Mono- und Diphosphinomethaniden (I, II) ist

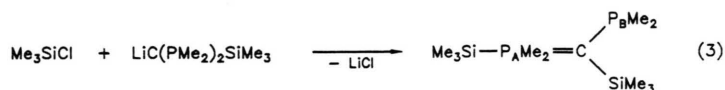
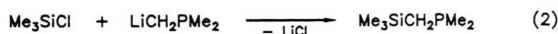


durch die Konkurrenz der Phosphan- bzw. Carbanionfunktion um das Koordinationszentrum gekennzeichnet, wie es für Monophosphinomethanide in Gl. (1) skizziert ist. Für Diphosphinomethanide ergeben sich naturgemäß noch weit mehr Möglichkeiten [1].



Die seit einiger Zeit durchgeführten, systematischen Untersuchungen an diesem Ligandsystem zeigen, daß die Nucleophilie am Carbanion durch elektronische, aber auch durch sterische Effekte beeinflusst werden kann. Die Einführung zusätzlicher Dimethylphosphino- oder Trialkylsilylgruppen setzt die Reaktivität gegenüber Elektrophilen am Kohlenstoff deutlich herab. Während bei der Umsetzung von Me_3SiCl mit $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ nur die Koordination über das Carbanion an das Zentralatom beobachtet wird (Gl. (2)) [2], führt die analoge Reaktion von Me_3SiCl mit dem hochsubsti-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hans H. Karsch.



tuierten $\text{LiC(PMe}_2)_2\text{SiMe}_3$ zur Bildung eines Ylids (Gl. (3)) [3], in dem der Ligand über die Phosphinogruppe an das Silizium gebunden ist. Dieses Ylid ist in Lösung fluktuierend, d.h. die SiMe_3 -Gruppe unterliegt einem raschen Platzwechsel P_A/P_B , vermutlich über einen η^5 -Si-Übergangszustand.

Siliziumsysteme sind in diesem Zusammenhang von mehrfachem Interesse:

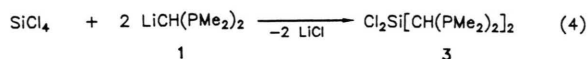
- wechselnde Koordinationszahlen am Silizium werden z. Zt. intensiv untersucht und sind u.a. für mechanistische Betrachtungen wichtig [4]
- Si–P-Kombinationen sind reaktiv und erlauben vielfache Derivatisierungen
- Silylgruppen kommt Modellcharakter als elektrophile Zentren zu
- auf Grund der hohen Polarisierbarkeit von Diphosphinomethaniden sind sogar Si(II)-Verbindungen zugänglich [5].

Um die verschiedenen Substituenteneinflüsse beider Reaktionspartner, der Phosphinomethanide sowie der Si-Koordinationszentren zu erfassen, galt es, die Vielzahl phosphinomethanid-substituierter Silizium(IV)-Verbindungen mit weiteren Beispielen zu vervollständigen. Dabei soll an dieser Stelle der Schwerpunkt auf vierfach koordinierte Siliziumsysteme gelegt werden, obwohl auch höherkoordinierte Verbindungen strukturell charakterisiert werden konnten [6]. Über Darstellung und Struktur des trimeren Lithiumphosphinomethanids **6** wurde bereits in einer Kurzmitteilung berichtet [7].

2. Ergebnisse

2.1.1. Umsetzung von SiCl_4 mit $\text{LiCH(PMe}_2)_2$ (**1**)

Gemäß Gl. (4) reagiert Siliziumtetrachlorid mit zwei Äquivalenten **1** zum Bis[bis(dimethylphosphino)methyl]dichlorsilan (**3**), wobei die Liganden ausschließlich über den Kohlenstoff an das Sili-



zium gebunden sind. Auch ein Unterschuß an Phosphinomethanid führt ausschließlich zu **3**. Ebenso lassen sich durch Einsatz von drei und vier Äquivalenten Phosphinomethanid keine weiteren Phosphinomethanidliganden an das Siliziumzentrum binden. Das $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des farblosen Feststoffs weist bei 25 °C nur ein Signal bei –44,48 ppm auf und liegt damit im typischen Bereich für dreifach heteroelement substituierte Methane (siehe Tab. I). Erst bei –100 °C spaltet dieses Signal in zwei breite, intensitätsgleiche Resonanzen auf (–36,94 und –44,24 ppm), wobei die P–P-Kopplung nicht aufgelöst werden kann. Diese Aufspaltung wird vermutlich durch das „Einfrieren“ der freien Drehbarkeit um die P–C-Bindung verursacht, die zu zwei durch ihre unterschiedliche Rotationsstellung magnetisch nicht äquivalente Phosphoratomen führt [8, 9]. Dies konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

2.1.2. Molekülstruktur von **3**

Die relevanten Strukturinformationen sind Abb. 1 zu entnehmen. Alle Bindungslängen sind im charakteristischen Bereich für Einfachbindungen. Besonderheiten sind vorwiegend den sterischen Gegebenheiten zuzuschreiben. Dabei sind die Si–C(1,2)-Bindungslängen mit 1,863(2) Å und 1,867(3) Å im Gegensatz zu den entsprechenden P–C(1,2)-Bindungen kaum aufgeweitet. Letztere erfahren eine unterschiedliche Aufweitung: die der zur SiCl_2 -Gruppe „cis-ständigen“ PMe_2 -Gruppen (1,860(3) Å; 1,866(3) Å) sind dabei gegenüber den „trans-ständigen“ PMe_2 -Gruppen (1,884(2) Å; 1,882(3) Å) geringfügig verkürzt. Der Vergleich mit den kürzeren P–C-Abständen der Phosphinomethylgruppen (Mittelwert: 1,836 Å) belegt die hohe sterische Belastung an den C(1)/C(2)-Atomen. Hierzu paßt auch der kleine Winkel Cl(1)–Si–Cl(2) (104,36(4)°). An allen Phosphoratomen liegen die CPC-Winkel (Mittelwert: 101,7°) im typischen Bereich für Methylphos-

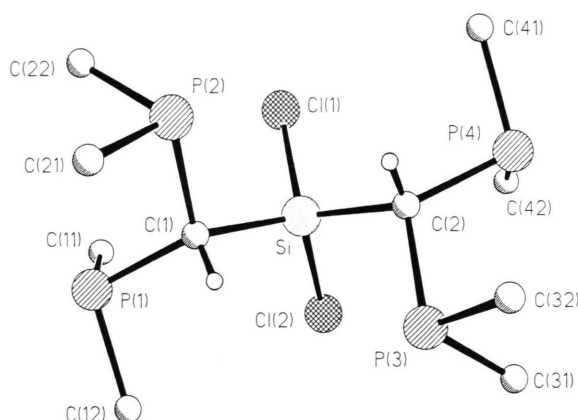


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**. Die H-Atome an den Dimethylphosphinogruppen sind auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si–Cl(1) 2,063(1), Si–Cl(2) 2,0619(9); C(1)–Si–Cl(1) 108,41(9), C(1)–Si–Cl(2) 113,19(8), C(2)–Si–Cl(1) 113,45(8), C(2)–Si–Cl(2) 107,09(9), Si–C(1)–P(1) 124,2(1), Si–C(1)–P(2) 105,9(1), Si–C(2)–P(3) 105,9(1), Si–C(2)–P(4) 124,7(1), P(1)–C(1)–P(2) 114,6(1), P(3)–C(2)–P(4) 114,2(1). Weitere Daten siehe Text.

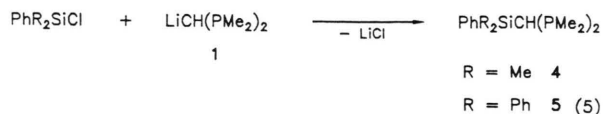
phane. Die Rotationsstellung der PMe_2 -Gruppen minimiert sowohl die Kontakte der Cl-Substituenten mit den freien Elektronenpaaren an den Phosphoratomen als auch die der letzteren untereinander. Darüber hinaus entspricht der C(1)–Si–C(2)-Winkel (110,3(1)°) den Erwartungswerten.

2.2.1. Umsetzung von PhR_2SiCl mit $\text{LiCH}(\text{PMe}_2)_2$ (**1**)

Ebenfalls C-Koordination des Phosphinomethanidliganden an das Siliziumzentrum wird bei der Reaktion von Dimethylphenylchlorsilan und sogar von Triphenylchlorsilan mit **1** beobachtet.

4 wird als luftempfindliche, farblose Flüssigkeit isoliert, während **5** aus Pentan in Form von farblosen Kristallen erhalten werden kann. Die $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen für **4** und **5** liegen im Erwartungsrahmen für trisubstituierte Phosphinomethane und können Tab. I entnommen werden.

Der Ersatz von Methyl- durch die sterisch anspruchsvolleren Phenylsubstituenten an den Silylgruppen führt ebenso, aber in geringerem Maße, zu einer Tieffeldverschiebung wie der an den



Tab. I. $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Phosphinomethane **3**, **4** und **5**, sowie Vergleichsverbindungen.

Trisubst. Methane	δP	Lit.
$(\text{Me}_2\text{P})_2(\text{Ph}_3\text{Si})\text{CH}$ (5)	–40,93	^a
$(\text{Me}_2\text{P})_2(\text{PhMe}_2\text{Si})\text{CH}$ (4)	–42,96	^a
$(\text{Me}_2\text{P})_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{CH}$	–44,87	[10]
$(\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{CH}$	–12,28	[11]
$\text{SiCl}_2[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{CH}]_2$ (3)	–44,48	^a
$(\text{Me}_2\text{P})(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$	–42,22	[10]
$(\text{Me}_2\text{P})_3\text{CH}$	–48,10	[10]

^a Diese Arbeit.

Phosphinogruppen. Andererseits verursachen Silylgruppen eine größere Tieffeldverschiebung als Phosphinogruppen.

2.2.2. Molekülstruktur von **5**

Die an **5** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse erweist wie bei **3** die Dominanz sterischer Einflüsse. Die wichtigsten Strukturinformationen sind in Abb. 2 aufgeführt. Auch hier sind die Bindungslängen im charakteristischen Bereich für die jeweiligen Einzelbindungen, jedoch sind die P–C(1)-Bindungslängen aus sterischen Gründen wieder deutlich größer als die übrigen P–C-Abstände. Auf Grund der unterschiedlichen Rotationsstellungen der PMe_2 -Gruppen werden für

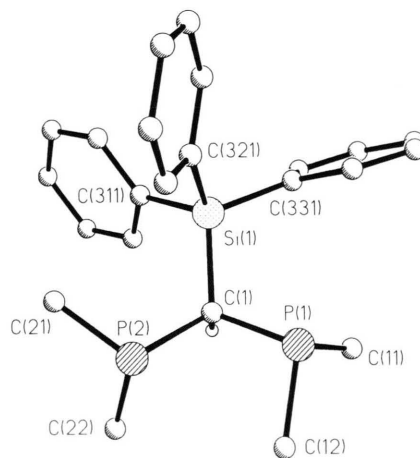


Abb. 2. Molekülstruktur von **5**. Die H-Atome an den Dimethylphosphinogruppen sind auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P(1)–C(1) 1,876(3), P(2)–C(1) 1,874(3), C(1)–Si(1) 1,891(3), Si(1)–C(311) 1,885(3), Si(1)–C(321) 1,881(3), Si(1)–C(331) 1,884(3). Weitere Daten siehe Text.

P(2)–C(1)–Si(1) (117,0(2)°) und P(1)–C(1)–Si(1) (111,8(1)°) deutlich verschiedene Winkel beobachtet. Der P(1)–C(1)–P(2)-Winkel ist wegen der sperrigen Ph₃Si-Gruppe mit 108,7(1)° im Vergleich zu **3** (114,2(1) bzw. 114,6(1)°) verkleinert. An den beiden Phosphoratomen liegen die CPC-Winkel mit dem Mittelwert von 100,9° im typischen Bereich für Methylphosphane.

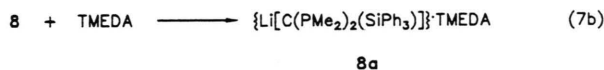
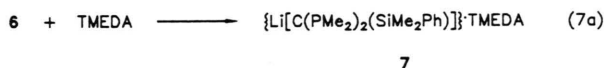
2.3. Metallierungen von **4** und **5** mit ⁿBuLi mit und ohne Anwesenheit eines Coliganden

Durch direkte Metallierung mit ⁿBuLi in Hexan kann Lithium-bis(dimethylphosphino)(phenyldimethylsilyl)methanid (**6**) in Form farbloser Kristalle isoliert werden.

6 ist erst das zweite Beispiel eines kristallinen Lithiumphosphinomethanids ohne Coliganden [12]. Das in unpolaren Lösungsmitteln gut lösliche **6** zeigt im {¹H}³¹P-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ein breites Signal bei –25,70 ppm. Erst bei –100 °C wird die Li–P-Kopplung ohne nennenswerte Veränderung der chemischen Verschiebung aufgelöst: Durch die 1:1:1:1-Quartettaufspaltung der Phosphorresonanz und eine 1:2:1-Tripletttaufspaltung der ⁷Li-Resonanz (¹J(PLi) = 51,8 Hz) wird das Vorliegen einer Vierring-Chelat-Einheit ausgewiesen. Eine Röntgenstrukturanalyse belegt das bei Lithiumphosphinomethaniden bis jetzt unbekannte Vorliegen von Trimeren. Wie **4** läßt sich auch **5** glatt mit ⁿBuLi metallieren. Der erhaltene gelbe Feststoff Li[C(PMe₂)₂(SiPh₃)] (**8**) ist allerdings schwer löslich, so daß eine spektroskopische Identifizierung nicht gelang. Zusatz von TMEDA führt zur Bildung des zu **7** analogen TMEDA-Addukts **8a** mit guter Löslichkeit in Toluol.

Wird **6** mit TMEDA bei +60 °C in Toluol umgesetzt, können die Li–C-Bindungen des Trimeren aufgebrochen werden und es entsteht das monomere TMEDA-Addukt **7** in Form farbloser Kristalle.

Im Gegensatz zum Coligand-freien Komplex **6** kann hier im {¹H}³¹P-NMR-Spektrum (δ = –26,30)

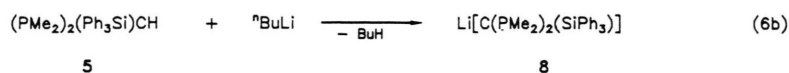
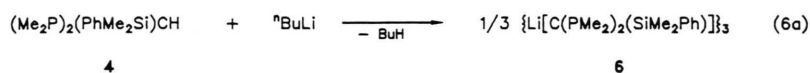


bereits bei Raumtemperatur eine Li–P-Kopplung (55,6 Hz) beobachtet werden. Das {¹H}³¹P-NMR-Spektrum von **8a** zeigt die für Phosphinomethanide typische Quartettaufspaltung der Phosphorresonanz bei –23,37 ppm (*J* = 55,6 Hz). Dies spricht in Analogie zu **7** für das Vorhandensein eines monomeren TMEDA-Addukts mit einer Vierring-Chelat-Einheit und einem Lithiumatom im Spirozentrum.

2.3.2. Molekülstruktur von **6** [7]

Die relevanten Strukturinformationen sind Abb. 3 zu entnehmen. Die Li-Atome sind dabei primär dreifach koordiniert. Jedes Lithiumatom ist durch koordinative Bindung von zwei P-Atomen eines Bis(dimethylphosphino)(dimethylphenylsilyl)methanid-Gegenions und durch eine zusätzliche Bindung zum carbanionischen Zentrum eines benachbarten [C(PMe₂)₂(SiMe₂Ph)]-Ions umgeben. Die viergliedrigen LiPCP-Heterocyclen sind deutlich nicht planar: der Winkel zwischen den Ebenen, die durch P(11), Li(1), P(12) und P(11), C(1), P(12) aufgespannt werden, beträgt 29,3° (analog P(21), Li(2), P(22) und P(21), C(2), P(22) = 31,8°; P(31), Li(3), P(32) und P(31), C(3), P(32) = 22,1°). Die koordinativen Li–P-Bindungslängen variieren zwischen 2,564(8) Å und 2,641(7) Å, wobei sie im Erwartungsrahmen für dative Li–P-Bindungen liegen und keine signifikanten Unterschiede zu anderen Lithiumphosphinomethaniden zeigen [13].

Zwei der drei Li-Atome (Li(1) und Li(2)) sind darüber hinaus durch zusätzliche schwache Li-Phenyl-Kontakte abgesättigt. Wie bei den meisten Alkalimetallionen, bei denen eine Aren-Koordination diagnostiziert werden kann [14], sind auch



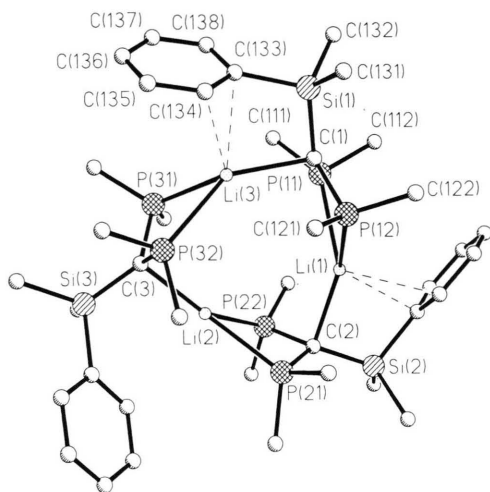


Abb. 3. Molekülstruktur von **6** (ohne H-Atome). Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(1)–P(11) 1,788(4), C(1)–P(12) 1,786(4), C(2)–P(21) 1,790(4), C(2)–P(22) 1,781(4), C(3)–P(31) 1,799(4), C(3)–P(32) 1,798(4), C(1)–Si(1) 1,851(4), C(2)–Si(2) 1,852(4), C(3)–Si(3) 1,847(4); P(11)–C(1)–P(12) 103,7(2), P(21)–C(2)–P(22) 103,5(2), P(31)–C(3)–P(32) 102,9(2), C(1)–P(11)–Li(1) 92,9(2), C(1)–P(12)–Li(1) 93,5(2), C(2)–P(21)–Li(2) 91,8(2), C(2)–P(22)–Li(2) 90,2(2), C(3)–P(31)–Li(3) 93,1(2), C(3)–P(32)–Li(3) 90,9(2). Weitere Daten siehe Text.

hier die Phenylreste nicht η^6 -koordiniert, sondern asymmetrisch η^2 -gebunden. Die Li–C-Abstände variieren hierbei zwischen 2,565(8) und 2,706(9) Å. Dabei ist die Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen des Aromaten und den Li-Atomen so schwach, daß keine nennenswerte Faltung der Phenylringe beobachtet werden kann. Darüber hinaus liegen die Si-Atome exakt in der Phenylringebene.

Der dritte Phenylring zeigt keine Koordination an Li(2), die Si(3)Me₂Ph-Gruppe ist im Gegensatz zu den beiden anderen SiMe₂Ph-Gruppen aus der günstigsten Koordinationsstellung herausgedreht. Auch intermolekulare Wechselwirkungen werden nicht beobachtet. Das Fehlen dieses Kontaktes macht sich vor allem in einem verkürzten Li(2)–C(3)-Bindungsabstand (2,208(9) Å) bemerkbar (Li(1)–C(2) = 2,260(8) Å und Li(3)–C(1) = 2,298(8) Å), während die Li–P-Abstände keine eindeutige Aussage zulassen. Damit ergibt sich für Li(2) die für Lithium eher seltene Koordinationszahl drei [15].

Insgesamt nähert sich die durch das Carbanion und zwei Phosphoratome geprägte Umgebung der

Lithiumatome in **6**, im Gegensatz zu der in dem Dimeren {Li[C(PMe₂)(SiMe₃)₂]}₂ [12], einer planaren Anordnung, was die Ringvergrößerung zum Trimeren begünstigt (Winkelsumme an Li(1): 345,1°; Li(2): 357,5°; Li(3): 340,5°; dagegen in {Li[C(PMe₂)(SiMe₃)₂]}₂: 300,5°).

2.3.2. Molekülstruktur von **7**

Mit dem zweizähligen Donor TMEDA kristallisiert **7** unter Ausbildung einer monomeren, planaren Vierring-Chelat-Einheit ohne Li–C-Kontakte. Die relevanten Strukturinformationen sind Abb. 4 zu entnehmen. Der planare Kohlenstoff C(1) des Phosphinomethanids (Winkelsumme: 359,9°) ist von einem Silizium und zwei Phosphoratomen umgeben, wobei die P–C-Bindungslängen zwischen Einfach- und Doppelbindungen liegen (1,768(6) bzw. 1,767(6) Å). Die koordinativen Li–P-Bindungslängen betragen 2,51(1)/2,54(1) Å und sind damit im Vergleich zum sterisch stärker belasteten **6** kaum verkürzt. Der P(11)–Li(1)–P(12)-Winkel ist mit 68,4(3)° um ungefähr 3° größer als der in **6** (65,5°). Der Phenylring zeigt keine Koordination zum Lithiumatom. Die Bindungslänge Si(1)–C(133) beträgt dabei 1,902(7) Å und ist damit ebenso groß wie in **6** (1,899(4) Å). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß die in **6** beobachteten Arenkontakte nur sehr schwach sind. Insgesamt läßt sich **7** damit in eine Reihe strukturanaloger

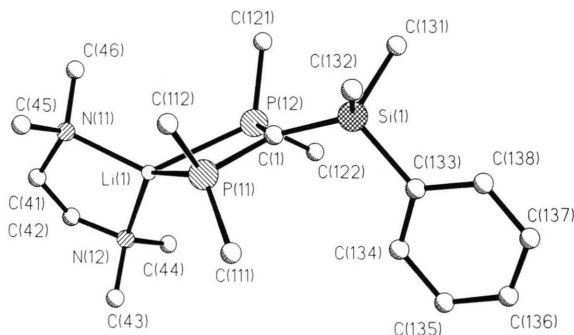
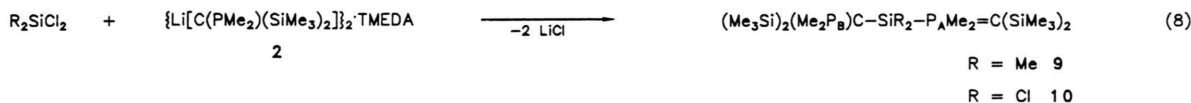


Abb. 4. Molekülstruktur von **7** (ohne H-Atome). Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P(11)–Li(1) 2,51(1), P(12)–Li(1) 2,54(1), Si(1)–C(1) 1,810(6), Li(1)–N(11) 2,04(1), Li(1)–N(12) 2,03(1); C(1)–P(11)–Li(1) 92,8(3), C(1)–P(12)–Li(1) 91,9(3), N(11)–Li(1)–N(12) 88,5(5), N(11)–Li(1)–P(11) 122,6(6), N(12)–Li(1)–P(11) 133,2(6), N(11)–Li(1)–P(12) 127,6(5), N(12)–Li(1)–P(12) 122,2(6), P(11)–C(1)–P(12) 107,0(3), P(11)–C(1)–Si(1) 126,4(3), P(12)–C(1)–Si(1) 126,5(3). Weitere Daten siehe Text.

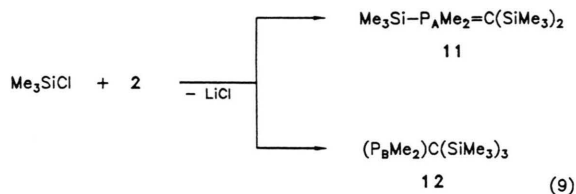


Verbindungen $(TMEDA)Li[CX(PR_2)_2]$ ($X = H, SiMe_3$; $R = Me, Ph$) [16] stellen.

2.4.1. Umsetzung von R_2SiCl_2 mit $\{Li[C(PMe_2)(SiMe_3)_2]\}_2 \cdot TMEDA$ (**2**)

Eine Erhöhung des Raumanpruchs des Phosphinomethanids durch Verwendung von **2** sollte die Grenzen der sterischen Belastbarkeit aufzeigen und die eindeutige Bevorzugung des Carbanions als Nucleophil möglicherweise aufheben. Tatsächlich werden bei der Umsetzung von R_2SiCl_2 ($R = Cl$ bzw. Me) mit **2**, erstmals für Monophosphinomethanide, neben einer C- auch eine P-Koordination an das zentrale Si-Atom beobachtet. Die Verbindungen **9** und **10** können als kristalline Feststoffe aus Pentan isoliert werden (Gl. (8)).

Schon bei der früher beschriebenen Reaktion von **2** mit Me_3SiCl konnte gezeigt werden, daß prinzipiell beide Koordinationsmöglichkeiten bestehen. Man erhält dabei das Ylid **11** und das dazu isomere Methan **12** im Verhältnis 1:1 [3].



Das $\{^1H\}^{31}P$ -NMR-Spektrum von **9** zeigt ein AB-System ($\delta P_A = -9,81$ und $\delta P_B = -27,64$; $J(P_AP_B) = 4,3$ Hz). Auch für **10** werden zwei Phosphorresonanzen ($\delta P_A = -1,25$ und $\delta P_B = -33,07$) beobachtet, wobei keine Kopplung auftritt. Wie man aus Tab. II entnehmen kann, sind die beobachteten Verschiebungen für die P_B -Kerne im Einklang mit der aufgeführten Vergleichsverbindung

12 [3]. Demgegenüber sind die für P_A erhaltenen chemischen Verschiebungen im Vergleich zu **11** deutlich zu tiefem Feld verschoben. Dies kann als Hinweis auf die große sterische Belastung an P_A verstanden werden.

Da bis jetzt kaum strukturelle Daten über vierfach heteroatom-substituierte Monophosphinomethane sowie P-silyl-substituierte Phosphorylide bekannt sind, wurden von **9** und **10** Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

2.3.2. Molekülstruktur von **9** und **10**

Die jeweiligen Strukturinformationen sind Abb. 5 (**9**) und Abb. 6 (**10**) zu entnehmen. Aus beiden Kristallstrukturen lassen sich nahezu identische Molekülstrukturdaten entnehmen. Der einzige bemerkenswerte Unterschied ist der etwas kürzere $Si(3)-C(2)$ -Bindungsabstand in **10** mit $1,886(2)$ Å (**9**: $1,923(4)$ Å), der vermutlich in der höheren Elektrophilie des $SiCl_2$ -Fragments im Vergleich zur $SiMe_2$ -Gruppe begründet liegt. Ein analoger Einfluß wird allerdings bei den in **9** und **10** identischen $Si(3)-P(1)$ -Abständen ($2,367$ Å) nicht beobachtet. Der planare Ylid-Kohlenstoff C(1) (Winkelsumme: $359,9^\circ$) ist neben dem Phosphoratom von zwei Trimethylsilylgruppen umgeben. Entsprechend der Ylid-Natur sind die $P(1)-C(1)$ -Bindungslängen (**9**: $1,693(4)$ Å; **10**: $1,680(2)$ Å) im Vergleich zu der entsprechenden Einfachbindung verkürzt. Der tetraedrische Kohlenstoff C(2) ist von einem P- und drei Si-Atomen umgeben. Sowohl die $Si-C(2)$ -Bindungslängen (**9**: $1,908(4)/1,931(5)$ Å; **10**: $1,926(3)/1,947(2)$ Å), als auch die $P(2)-C(2)$ -Bindungslängen (**9**: $1,875(4)$ Å; **10**: $1,889(2)$ Å) sind deutlich aufgeweitet. Es fällt auf, daß jeweils die zu den Substi-

Verbindung	δP_A	δP_B
$(Me_3Si)_2(Me_2P_B)C-SiMe_2-P_AMe_2=C(SiMe_3)_2$ (9)	- 9,81	-27,64
$(Me_3Si)_2(Me_2P_B)C-SiCl_2-P_AMe_2=C(SiMe_3)_2$ (10)	- 1,25	-33,07
$SiMe_3-P_AMe_2=C(SiMe_3)_2$ (11)	-24,49	-
$(Me_2P_B)C(SiMe_3)_3$ (12)	-	-26,79

Tab. II. $\{^1H\}^{31}P$ -NMR-Daten für **9** und **10**, sowie die Vergleichsverbindungen **11** und **12**.

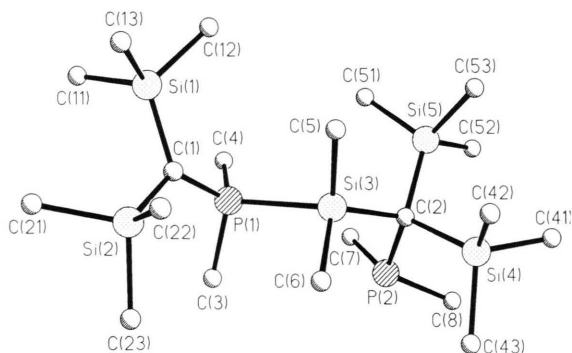


Abb. 5. Molekülstruktur von **9** (ohne H-Atome). Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si(1)–C(1) 1,844(4), Si(2)–C(1) 1,848(5), Si(3)–C(5) 1,872(5), Si(3)–C(6) 1,885(5); C(1)–P(1)–Si(3) 111,0(2), C(5)–Si(3)–C(2) 112,0(2), C(6)–Si(3)–C(2) 111,7(2), C(5)–Si(3)–P(1) 100,4(2), C(6)–Si(3)–P(1) 98,5(2), P(1)–C(1)–Si(1) 121,1(3), P(1)–C(1)–Si(2) 124,5(2), Si(1)–C(1)–Si(2) 114,3(2), P(2)–C(2)–Si(5) 111,7(2), P(2)–C(2)–Si(3) 108,2(2), Si(3)–C(2)–Si(5) 109,6(2), P(2)–C(2)–Si(4) 108,8(2), Si(4)–C(2)–Si(5) 110,2(2), Si(3)–C(2)–Si(4) 108,2(2). Weitere Daten siehe Text.

tuenten am zentralen Si(3)-Atom „cis-ständigen“ Trimethylsilylgruppen etwas vergrößerte Bindungslängen besitzen. Die sterische Belastung

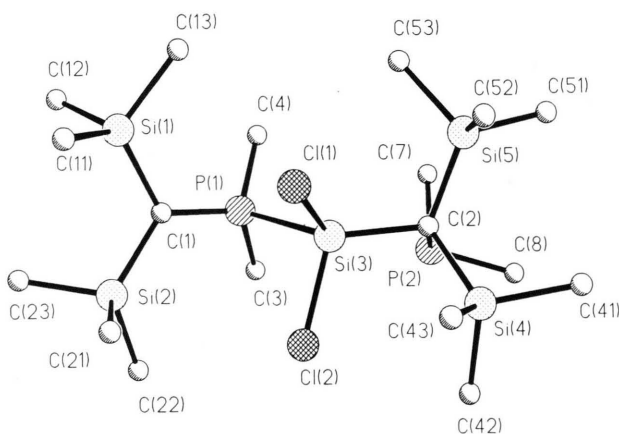


Abb. 6. Molekülstruktur von **10** (ohne H-Atome). Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si(1)–C(1) 1,852(3), Si(2)–C(1) 1,846(3), Si(3)–Cl(1) 2,066(1), Si(3)–Cl(2) 2,075(1); C(1)–P(1)–Si(3) 111,9(1), Cl(2)–Si(3)–C(2) 110,43(8), Cl(1)–Si(3)–C(2) 109,36(8), Cl(1)–Si(3)–P(1) 101,57(4), Cl(2)–Si(3)–P(1) 95,64(4), P(1)–C(1)–Si(1) 120,3(2), P(1)–C(1)–Si(2) 123,9(2), Si(1)–C(1)–Si(2) 115,4(1), P(2)–C(2)–Si(5) 118,3(1), P(2)–C(2)–Si(3) 98,5(1), Si(3)–C(2)–Si(5) 112,8(1), P(2)–C(2)–Si(4) 107,4(1), Si(4)–C(2)–Si(5) 109,6(1), Si(3)–C(2)–Si(4) 109,5(1). Weitere Daten siehe Text.

am zentralen Si-Atom wird durch den großen P(1)–Si(3)–C(2)-Winkel (**9**: 125,5(2)°; **10**: 132,74(8)°) und den kleinen C(5)–Si(3)–C(6)-(**9**: 106,6(3)°) bzw. Cl(1)–Si(3)–Cl(2)-Winkel (**10**: 103,1(2)°) dokumentiert.

3. Experimenteller Teil

3.1. Röntgenstrukturanalysen von **3**, **5**, **6**, **7**, **9** und **10**

Die Daten zu den Röntgenstrukturbestimmungen sind in Tab. III zusammengefasst. Alle röntgenographischen Untersuchungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Firma ENRAF-NONIUS) mit MoK α -Strahlung (Graphitmonochromator) durchgeführt. Die verwendeten Programme zur Strukturbestimmung sind: CADSHEL [17a], DIFABS [17b], SHELXS-86 [17c], SHELXL-93 [17d] und SHELXTL-PLUS [17e]*.

3.2. Präparativer Teil

Alle Operationen werden in ausgeheizten Glasapparaturen unter sauerstoff- und wasserfreiem Stickstoff ausgeführt. Die Lösungsmittel werden nach den üblichen Methoden in Umlaufapparaturen getrocknet, mit Stickstoff gesättigt und vor Gebrauch destilliert. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der TU München, übliche Standardverfahren. – MS: Varian Modell MAT 311 A, EI, 70 eV. – NMR: FT-NMR-Spektrometer Jeol GX 270, GX 400 und Bruker WT 100 SY.

Die NMR-Spektren wurden in deuterierten, nach den bekannten Methoden getrockneten Lösungsmitteln aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen verstehen sich nach der δ -Konvention, die Kopplungskonstanten J sind in Hz. Für Multipletts („t“, „q“, „m“) der $X_nAA'X_n'$ - bzw. $AA'X$ -Spinsysteme wird N = Abstand der äußeren Linien angegeben. Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beziehen sich auf TMS als internen Standard. Für ^{29}Si -NMR-Messungen wird TMS, für ^{31}P -NMR-

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern (CSD 58299 für **3**, **5**, **7**, **9** und **10**) und CSD 57945 (**6**), sowie der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. IIIa. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **3**, **5** und **6**.

Summenformel	C ₁₀ H ₂₆ Cl ₂ P ₄ Si	C ₂₃ H ₂₈ P ₂ Si	C ₃₉ H ₆₉ Li ₃ P ₆ Si ₃
Molmasse	369,181 g/mol	394,481 g/mol	828,843 g/mol
Temperatur	199 K	293(2) K	210 K
Wellenlänge	0,71069 Å	0,71069 Å	0,71069 Å
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P1
Zelldimensionen	$a = 16,587(1)$ Å $b = 8,005(1)$ Å $c = 15,628(1)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 112,74(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 9,631(1)$ Å $b = 25,633(1)$ Å $c = 9,642(1)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 110,45(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 13,423(1)$ Å $b = 13,491(2)$ Å $c = 15,477(1)$ Å $\alpha = 79,38(1)^\circ$ $\beta = 86,16(1)^\circ$ $\gamma = 62,74(1)^\circ$
Zellvolumen	1913,8(3) Å ³	2230,3(3) Å ³	2448,3(5) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	4	2
Berechnete Dichte	1,281 g/cm ³	1,175 g/cm ³	1,124 g/cm ³
Absorptionskoeffizient F(000)	0,718 mm ⁻¹ 776	0,253 mm ⁻¹ 840	0,318 mm ⁻¹ 888
Gemessener θ -Bereich	2,62 bis 26,99°	3,02 bis 24,96°	3,05 bis 25,98°
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 19$ $-10 \leq k \leq 1$ $-7 \leq l \leq 19$	$-11 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 30$ $0 \leq l \leq 11$	$-14 \leq h \leq 16$ $0 \leq k \leq 16$ $-18 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	4298	4265	9785
Unabhängige Reflexe	4146 ($R_{\text{int}} = 0,0103$)	3886 ($R_{\text{int}} = 0,0111$)	9503 ($R_{\text{int}} = 0,0103$)
Beobachtete Reflexe	3583 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3049 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	6097 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Strukturverfeinerung	Full-matrix Least-Squares an F ²	Full-matrix Least-Squares an F ²	Full-matrix Least-Squares an F ²
Restraints	0	0	0
Parameter	258	347	721
Goodness-of-Fit an F ²	1,110	1,108	1,075
Endgültige R-Werte [$F_o > 4\sigma(F_o)$]	$R1 = 0,0613$, $wR2 = 0,1570$	$R1 = 0,0752$, $wR2 = 0,1665$	$R1 = 0,0719$, $wR2 = 0,1674$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,0741$, $wR2 = 0,1855$	$R1 = 0,1004$, $wR2 = 0,1960$	$R1 = 0,1279$, $wR2 = 0,2083$
Restelektronendichte	0,936, -0,483 e/Å ³	0,765, -0,361 e/Å ³	0,821, -0,384 e/Å ³
ρ_{max} , ρ_{min}			

Tab. IIIb. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **7**, **9** und **10**.

Summenformel	C ₁₉ H ₃₉ LiN ₂ P ₂ Si	C ₂₀ H ₅₄ P ₂ Si ₅	C ₁₈ H ₄₈ Cl ₂ P ₂ Si ₅
Molmasse	392,491 g/mol	497,021 g/mol	537,851 g/mol
Temperatur	298(2) K	293(2) K	296(2) K
Wellenlänge	0,71069 Å	0,71069 Å	0,71069 Å
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Zelldimensionen	$a = 19,954(1)$ Å $b = 14,524(1)$ Å $c = 20,046(1)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 117,54(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 15,213(1)$ Å $b = 9,290(1)$ Å $c = 22,225(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92,73(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 15,302(3)$ Å $b = 9,065(2)$ Å $c = 22,678(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 102,34(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5151,3(5) Å ³	3137,5(5) Å ³	3073,0(9) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	8	4	4
Berechnete Dichte	1,012 g/cm ³	1,052 g/cm ³	1,163 g/cm ³
Absorptionskoeffizient F(000)	0,220 mm ⁻¹ 1712	0,336 mm ⁻¹ 1096	0,516 mm ⁻¹ 1160
Gemessener θ -Bereich	3,03 bis 24,95°	3,00 bis 25,93°	3,04 bis 25,93°
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 20$ $0 \leq k \leq 17$ $0 \leq l \leq 23$	$-18 \leq h \leq 18$ $0 \leq k \leq 11$ $0 \leq l \leq 27$	$-18 \leq h \leq 18$ $0 \leq k \leq 11$ $0 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	9264	6269	5971
Unabhängige Reflexe	8997 ($R_{\text{int}} = 0,0555$)	6116 ($R_{\text{int}} = 0,0405$)	5969 ($R_{\text{int}} = 0,0000$)
Beobachtete Reflexe	3408 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4212 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4833 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Strukturverfeinerung	Full-matrix Least-Squares an F ²	Full-matrix Least-Squares an F ²	Full-matrix Least-Squares an F ²
Restraints	0	0	0
Parameter	460	262	260
Goodness-of-Fit an F ²	0,976	1,016	1,039
Endgültige R-Werte [$F_o > 4\sigma(F_o)$]	$R1 = 0,0709$, $wR2 = 0,1737$	$R1 = 0,0745$, $wR2 = 0,2000$	$R1 = 0,0411$, $wR2 = 0,1091$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0,2549$, $wR2 = 0,2473$	$R1 = 0,1162$, $wR2 = 0,2452$	$R1 = 0,0560$, $wR2 = 0,1189$
Restelektronendichte	0,585, -0,437 e/Å ³	1,986, -0,576 e/Å ³	0,709, -0,318 e/Å ³
ρ_{max} , ρ_{min}			

Messungen 85-proz. Phosphorsäure als externer Standard verwendet. Abgesehen von den ^1H -Messungen wurden alle Heterokerne breitbandentkoppelt vermessen. Sternchen (*) weisen auf diastereotopie Methylgruppen hin. Die Ausgangsverbindungen $\text{LiCH}(\text{PMe}_2)_2$ (**1**) und $\{\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2]\}_2 \cdot \text{TMEDA}$ (**2**) [10] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung der jeweiligen Phosphinomethanide in 30 ml Diethylether wird bei -78°C die entsprechende Menge des jeweiligen Chlorosilans zugegeben. Unter Rühren wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt (2 h), danach das Lösungsmittel durch Pentan ersetzt und vom unlöslichen Niederschlag abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand im Vakuum getrocknet.

a) Umsetzung von **1** mit SiCl_4

Ansatzgröße: 0,39 ml (3,36 mmol) SiCl_4 und 1,06 g (7,46 mmol) **1**. – Gesamtausbeute: 1,20 g (96%) (farbloser Feststoff).

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Si}$

Ber. C 29,16 H 5,71%,

Gef. C 28,46 H 6,05%.

$\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR (270 MHz, Toluol- d_8 , 25°C): $\delta\text{P} = -44,48$ (s). – $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR (270 MHz, Toluol- d_8 , -100°C): $\delta\text{P} = -36,94$ (br), $\delta\text{P} = -44,24$ (br). – $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (400 MHz, Toluol- d_8 , 25°C): $\delta\text{Si} = 19,30$ (quin; $^2J(\text{SiP}) = 12,0$ Hz). – $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (270 MHz, Toluol- d_8 , 25°C): $\delta\text{PMe}_2 = 13,22$ (m; diastereotopie Methylgruppen, nicht aufgelöst), $\delta\text{CH} = 25,19$ (tt; $^1J(\text{CP}) = 46,9$ Hz, $^3J(\text{CP}) = 5,9$ Hz). – ^1H -NMR (100 MHz, Toluol- d_8 , 25°C): $\delta\text{CH} = 0,95$ (t; $^2J(\text{HP}) = 1,4$ Hz; 2H), $\delta\text{PMe}_2 = 1,29$ („t“; N = 7,9 Hz, 24H; diastereotopie Methylgruppen, nicht aufgelöst). – MS (EI, 70°C , 90°C): 354 u (2 Cl; $\text{M}^+ - 15$), 233 u (2 Cl, $\text{Cl}_2\text{Si}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2]$).

b) Umsetzung von **1** mit PhMe_2SiCl

Ansatzgröße: 1,52 g (9,17 mmol) PhMe_2SiCl und 1,30 g (9,17 mmol) **1**. – Gesamtausbeute: 1,70 g (68,8% d. Th.) (farblose Flüssigkeit). – $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta\text{P} = -42,96$ (s). – $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta\text{Si} = -4,20$ (t; $^2J(\text{SiP}) = 8,4$ Hz). – $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta\text{SiMe}_2 = 0,18$ (t; $^3J(\text{CP}) = 5,5$ Hz), $\delta\text{PMe}_2^* = 14,75$ („d“; N = 5,0 Hz), $\delta\text{PMe}_2^* = 15,22$ („q“; N = 10,5 Hz), $\delta\text{CH} = 23,39$ (t; $^1J(\text{CP}) = 41,9$ Hz), $\delta\text{C}_{3/5} =$

$127,94$ (s), $\delta\text{C}_4 = 129,21$ (s), $\delta\text{C}_{2/6} = 134,43$ (s), $\delta\text{C}_1 = 140,18$ (t; $^3J(\text{CP}) = 2,8$ Hz). – ^1H -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta\text{SiMe}_2 = 0,41$ (s; 6H), $\delta\text{CH} = 0,54$ (t; $^2J(\text{HP}) = 2,1$ Hz; 1H), $\delta\text{PMe}_2 = 0,96$ („t“; N = 5,9 Hz; 12H, diastereotopie Methylgruppen, nicht aufgelöst), $\delta\text{Ph} = 7,16\text{--}7,50$ (br; 5H).

c) Umsetzung von **1** mit Ph_3SiCl

Ansatzgröße: 1,0 g (3,40 mmol) Ph_3SiCl und 0,49 g (3,40 mmol) **1**. – Gesamtausbeute: 1,27 g (94,5% d. Th.) (farbloser Feststoff).

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{Si}$

Ber. C 70,02 H 7,15%,

Gef. C 70,77 H 7,08%.

$\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta\text{P} = -40,93$ (s). – $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta\text{Si} = -13,36$ (t; $^2J(\text{SiP}) = 7,6$ Hz). – $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta\text{PMe}_2^* = 16,06$ („q“; N = 11,6 Hz), $\delta\text{PMe}_2^* = 16,32$ („q“; N = 6,6 Hz), $\delta\text{CH} = 22,92$ (t; $^1J(\text{CP}) = 44,9$ Hz), $\delta\text{C}_4 = 128,00$ (s); $\delta\text{C}_{3/5} = 129,68$ (s), $\delta\text{C}_1 = 136,22$ (t; $^3J(\text{CP}) = 1,6$ Hz), $\delta\text{C}_{2/6} = 137,02$ (t; $^4J(\text{CP}) = 2,8$ Hz). – ^1H -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta\text{PMe}_2^* = 0,76$ („t“; N = 4,4 Hz; 6H), $\delta\text{PMe}_2^* = 1,09$ („t“; N = 5,4 Hz; 6H), $\delta\text{CH} = 1,50$ (t; $^2J(\text{HP}) = 1,5$ Hz, 1H), $\delta\text{Ph} = 7,55\text{--}7,88$ (br; 15H). – MS (CI, 150°C , 160°C): $\text{M}^+ = 395$ u (**5**+1H), 333 u ($\text{Ph}_3\text{Si}-\text{CH}(\text{PMe}_2)_2$), 259 u (Ph_3Si).

d) Darstellung von **6**

Zu 4,90 g (18,12 mmol) $\text{CH}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_2\text{Ph})$ (**4**) werden 11,15 ml *n*-BuLi/Hexan-Lösung (1,625 n) (18,12 mmol) bei -78°C zupipettiert. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während drei Tagen Reaktionszeit scheiden sich aus der Lösung farblose Kristalle ab, von denen das überstehende Lösungsmittel abdekantiert wird. Ausbeute: 4,47 g (89,3%), Schmp.: 283°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{69}\text{Li}_3\text{P}_6\text{Si}_3$

Ber. C 56,51 H 8,39%,

Gef. C 55,49 H 8,51%.

$\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR (270 MHz, Toluol- d_8 , 25°C): $\delta\text{P} = -24,98$ (br). – $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR (270 MHz, Toluol- d_8 , -100°C): $\delta\text{P} = -24,25$ (q; $^1J(\text{PLi}) = 51,8$ Hz). – $\{^1\text{H}\}^7\text{Li}$ -NMR (270 MHz, Toluol- d_8 , 25°C): $\delta\text{Li} = 1,42$ (br). – $\{^1\text{H}\}^7\text{Li}$ -NMR (270 MHz, Toluol- d_8 , -100°C): $\delta\text{Li} = 0,87$ (t; $^1J(\text{PLi}) = 51,9$ Hz). – $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$, 25°C): $\delta\text{Si} = -10,92$ (t; $^2J(\text{PSi}) = 8,2$ Hz). – $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (270 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$, 25°C):

$\delta\text{SiMe}_2 = 5,95$ (s), $\delta\text{PMe}_2 = 22,35$ („t“; N = 15,4 Hz), $\delta\text{C}_{3/5} = 127,18$ (s), $\delta\text{C}_4 = 127,24$ (s), $\delta\text{C}_{2/6} = 135,12$ (s); $\delta\text{C}_1 = 149,48$ (s). – ^1H -NMR (270 MHz, Toluol- d_8 , 25 °C): $\delta\text{SiMe}_2 = 0,73$ (s; 6H), $\delta\text{PMe}_2 = 1,38$ (br; 12H), $\delta\text{Ph} = 7,19$ – $7,76$ (br; 5H). – MS (EI, 70 eV, 110 °C): $\text{M}^+ = 270$ u ($\text{PhMe}_2\text{Si}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2]$), 209 u ($(\text{PhMe}_2\text{Si})\text{C}(\text{PMe}_2)_2$), 135 u ($(\text{PMe}_2)_2\text{C}$).

e) Darstellung von **7**

Zu einer Lösung von 2,06 g (2,48 mmol) **6** in 40 ml Toluol werden 1,11 ml (7,46 mmol) TMEDA zugegeben und 5 h bei +60 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel langsam aus dem Reaktionsgefäß durch Kondensation entfernt und es verbleiben farblose Kristalle. – Gesamtausbeute: 2,87 g (97,9%) (farblose Kristalle). – $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta\text{P} = -26,30$ (q; $^1J(\text{PLi}) = 55,6$ Hz).

f) Darstellung von **8a**

Zu einer Lösung von 3,13 g (10,62 mmol) **5** in 30 ml Toluol wird die äquimolare Menge an TMEDA (1,58 ml; 10,62 mmol) und die einer $^t\text{BuLi}$ /Hexan-Lösung bei –78 °C zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf R.T. erwärmt. Während drei Tagen Reaktionszeit scheiden sich hellgelbe Kristalle ab. Danach wird das Lösungsmittel abdekantiert, zweimal mit Toluol gewaschen und getrocknet. – Gesamtausbeute: 4,38 g (98,1%) (hellgelbe Kristalle). – $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta\text{P} = -23,37$ (q; $^1J(\text{PLi}) = 55,6$ Hz). – ^1H -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta\text{PMe}_2 = 1,19$ (s; 12H), $\delta\text{NCH}_2 = 1,79$ (s; 4H), $\delta\text{NMe}_2 = 1,89$ (s; 12H), $\delta\text{Ph} = 7,16$ – $8,31$ (15H).

g) Umsetzung von **2** mit Me_2SiCl_2

Ansatzgröße: 0,18 ml (1,47 mmol) Me_2SiCl_2 und 0,92 g (2,94 mmol) **2**. – Gesamtausbeute: 0,72 g (98,6% d. Th.) (farbloser Feststoff).

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Si}_5$

Ber. C 48,33 H 10,95%,

Gef. C 47,58 H 10,21%.

$\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR (270 MHz, Toluol- d_8 , 25 °C): $\delta\text{P}_\text{A} = -9,81$ (d; $^3J(\text{PP}) = 4,3$ Hz), $\delta\text{P}_\text{B} = -27,64$ (d; $^3J(\text{PP}) = 4,3$ Hz). – $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ (400 MHz, Toluol- d_8 , 25 °C): $\delta\text{SiMe}_3 = 0,18$ (dd; $^2J(\text{SiP}_\text{B}) = 4,4$ Hz, $^3J(\text{SiP}_\text{A}) = 2,4$ Hz), $\delta\text{SiMe}_2 = -2,99$ (dd; $^1J(\text{SiP}_\text{A}) = 73,9$ Hz, $^2J(\text{SiP}_\text{B}) = 8,8$ Hz), $\delta\text{SiMe}_3 = -8,19$ (d; $^2J(\text{SiP}_\text{A}) = 6,4$ Hz). – $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (270 MHz, Toluol- d_8 , 25 °C): $\delta\text{SiMe}_3 = 6,00$ (d; $^3J(\text{CP}) = 3,9$ Hz), $\delta\text{SiMe}_3 = 8,01$ (d; $^3J(\text{CP}) = 3,4$ Hz), $\delta\text{SiMe}_2 = 1,30$ (dd; $^2J(\text{CP}) = 15,1$ Hz, $^3J(\text{CP}) = 9,4$ Hz), $\delta\text{P}_\text{B}\text{Me}_2 = 16,42$ (d; $^1J(\text{CP}) = 23,2$ Hz), $\delta\text{P}_\text{A}\text{Me}_2 = 21,95$ (dd; $^1J(\text{CP}) = 40,6$ Hz, $^4J(\text{CP}) = 8,5$ Hz). – ^1H -NMR (270 MHz, Toluol- d_8 , 25 °C): $\delta\text{SiMe}_3 = 0,36$ (s; 9H), $\delta\text{SiMe}_3 = 0,58$ (s; 9H), $\delta\text{SiMe}_2 = 0,73$ (d; $^3J(\text{HP}) = 7,9$ Hz; 6H), $\delta\text{P}_\text{B}\text{Me}_2 = 1,30$ (d; $^2J(\text{HP}) = 5,8$ Hz; 6H), $\delta\text{P}_\text{A}\text{Me}_2 = 1,74$ (d; $^2J(\text{HP}) = 10,7$ Hz; 6H). – MS (EI, 70 eV, 150 °C): 482 u (M^+-15), 219 u ($\text{Me}_2\text{Si}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2]$).

h) Umsetzung von **2** mit SiCl_4

Ansatzgröße: 0,23 ml (2,07 mmol) SiCl_4 und 1,24 g (4,35 mmol) **2**. – Gesamtausbeute: 0,69 g (90,8% d. Th.) (farbloser Feststoff).

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Si}_5$

Ber. C 40,22 H 8,93%,

Gef. C 39,35 H 8,14%.

$\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta\text{P}_\text{A} = -1,25$ (s; Si-Satelliten: $^1J(\text{PSi}) = 54,5$ Hz), $\delta\text{P}_\text{B} = -33,07$ (s). – $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta\text{SiMe}_3 = 5,45$ (d; $^3J(\text{CP}) = 3,8$ Hz), $\delta\text{SiMe}_3 = 7,05$ (d; $^3J(\text{CP}) = 3,9$ Hz), $\delta\text{P}_\text{B}\text{Me}_2 = 15,83$ (d; $^1J(\text{CP}) = 22,6$ Hz), $\delta\text{P}_\text{A}\text{Me}_2 = 20,86$ (dd; $^1J(\text{CP}) = 52,4$ Hz, $^4J(\text{CP}) = 6,6$ Hz). – ^1H -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta\text{SiMe}_3 = 0,31$ (s; 9H), $\delta\text{SiMe}_3 = 0,49$ (s; 9H), $\delta\text{P}_\text{B}\text{Me}_2 = 1,22$ (d; $^2J(\text{HP}) = 5,5$ Hz; 6H), $\delta\text{P}_\text{A}\text{Me}_2 = 1,61$ (d; $^2J(\text{HP}) = 11,6$ Hz; 6H). – MS (EI, 70 eV, 150 °C): 477 u (M^+-PMe_2), 317 u ($\text{Cl}_2\text{Si}[\text{C}(\text{PMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2]$).

- [1] H. H. Karsch, Russ. Chem. Bull. **42**, 1937 (1993).
[2] H. H. Karsch, A. Appelt, Z. Naturforsch. **38b**, 1399 (1983).
[3] H. H. Karsch, R. Richter, A. Schier, Z. Naturforsch. **48b**, 1533 (1993).
[4] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, Chem. Rev. **93**, 1371 (1993).
[5] H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, Angew. Chem. **102**, 297 (1990).
[6] H. H. Karsch, U. Keller, B. Deubelly, in Vorbereitung.
[7] H. H. Karsch, R. Richter, M. Paul, J. Riede, J. Organomet. Chem. **474**, C1 (1994).
[8] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, Organometallics **5**, 166 (1986).
[9] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Hanika, J. Organomet. Chem. **312**, C1 (1986).
[10] H. H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, K. Zellner, J. Riede, G. Müller, Z. Naturforsch. **43b**, 1416 (1988).
[11] H. H. Karsch, G. Grauvogl, (1992), unveröffentlicht.
[12] H. H. Karsch, K. Zellner, P. Mikulcik, J. Lachmann, G. Müller, Organometallics **9**, 190 (1990).
[13] H. H. Karsch, L. Weber, D. Wewers, R. Boese, G. Müller, Z. Naturforsch. **39b**, 1518 (1984).
[14] a) H. Schmidbaur, Angew. Chem. **97**, 893 (1985);
b) J. J. Brooks, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7333 (1972);
c) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 1390;
d) A. Sygula, P. Rabideau, J. Am. Chem. Soc. **113**, 7797 (1991).
[15] R. Hirsch, R. W. Hoffmann, Chem. Ber. **125**, 975 (1992), zit. Lit.
[16] a) D. J. Brauer, S. Hietkamp, O. Stelzer, J. Organomet. Chem. **299**, 137 (1986);
b) H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Müller, J. Organomet. Chem. **352**, 47 (1988);
c) H. H. Karsch, G. Grauvogl, P. Mikulcik, P. Bisinger, G. Müller, J. Organomet. Chem. **565**, 65 (1994).
[17] a) J. Kopf, H.-C. Rübcke, Program CADSHEL, Version 3.1 (1993), Universität Hamburg;
b) N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallogr. **A39**, 158 (1993); N. Walker, Program DIFABS, Version 9.0 (1993), BASF AG;
c) G. M. Sheldrick, Program SHELXS-86, Universität Göttingen; G. M. Sheldrick, in G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (eds): Crystallographic Computing 3, Oxford University Press, 175 (1985);
d) G. M. Sheldrick, Program SHELXL-93, Universität Göttingen; G. M. Sheldrick, J. Appl. Crystallogr., im Druck;
e) Program Package SHELXTL-PLUS, Release 4.1, (1990), Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI 53719, USA.