

## Synthese der Silatetraphospholane $(t\text{BuP})_4\text{SiMe}_2$ , $(t\text{BuP})_4\text{SiCl}_2$ und $(t\text{BuP})_4\text{Si}(\text{Cl})\text{SiCl}_3$ Molekül- und Kristallstruktur von $(t\text{BuP})_4\text{SiCl}_2$

B. Riegel, A. Pfitzner, G. Heckmann, H. Binder\*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

E. Fluck

Frankfurt a. M., Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1995.

*Professor Franz Effenberger zum 65. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Bei der Reaktion zwischen dem Diphosphid  $\text{K}_2[(t\text{BuP})_4]$  **7** und den Halogensilanen  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$  bzw.  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  im Molverhältnis 1:1 findet eine [4 + 1]-Cyclocondensationsreaktion statt, bei der die Silatetraphospholane  $(t\text{BuP})_4\text{SiMe}_2$ , 1,1-Dimethyl-1-sila-2,3,4,5-tetra-*t*-butyl-2,3,4,5-tetraphospholan, **1**,  $(t\text{BuP})_4\text{SiCl}_2$ , 1,1-Dichloro-1-sila-2,3,4,5-tetra-*t*-butyl-2,3,4,5-tetraphospholan, **2**, und  $(t\text{BuP})_4\text{Si}(\text{Cl})\text{SiCl}_3$ , 1-Chloro-1-trichlorsilyl-1-sila-2,3,4,5-tetra-*t*-butyl-2,3,4,5-tetraphospholan, **3**, mit dem binären  $\text{P}_4\text{Si}$ -Fünfringgerüst gebildet werden. Bei der Synthese von **1** entsteht ferner das kettenför-

mige Nebenprodukt  $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si}-(t\text{BuP})_4-\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}_2$  **1a** (5:1), das beim Erwärmen auf 100 °C unter Bildung von **1** und  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  zerfällt. Die Verbindungen **2** und **3** reagieren nicht mit überschüssigem **7**, was auf eine starke sterische Abschirmung der Ring-Si-Atome durch die benachbarten *t*-Butyl-Gruppen zurückzuführen ist. **1**, **2** und **3** konnten in reiner Form isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden; **1a** konnte nur  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Von **2** wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt.

## Synthesis of the Silatetraphospholanes $(t\text{BuP})_4\text{SiMe}_2$ , $(t\text{BuP})_4\text{SiCl}_2$ , and $(t\text{BuP})_4\text{Si}(\text{Cl})\text{SiCl}_3$ Molecular and Crystal Structure of $(t\text{BuP})_4\text{SiCl}_2$

**Abstract.** The reaction of the diphosphide  $\text{K}_2[(t\text{BuP})_4]$  **7** with the halogenosilanes  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$  or  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  in a molar ratio of 1:1 leads via a [4 + 1]-cyclocondensation reaction to the silatetraphospholanes  $(t\text{BuP})_4\text{SiMe}_2$ , 1,1-dimethyl-1-sila-2,3,4,5-tetra-*t*-butyl-2,3,4,5-tetraphospholane, **1**,  $(t\text{BuP})_4\text{SiCl}_2$ , 1,1-dichloro-1-sila-2,3,4,5-tetra-*t*-butyl-2,3,4,5-tetraphospholane, **2**, and  $(t\text{BuP})_4\text{Si}(\text{Cl})\text{SiCl}_3$ , 1-chloro-1-trichlorsilyl-1-sila-2,3,4,5-tetra-*t*-butyl-2,3,4,5-tetraphospholane, **3**, respectively, with the 5-membered  $\text{P}_4\text{Si}$  ring system. The reaction leading to **1** is accompanied with the formation of the by-product  $\text{Me}_2(\text{Cl})$ -

$\text{Si}-(t\text{BuP})_4-\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}_2$  **1a** (5:1), which has a chain structure. On warming to 100 °C **1a** decomposes to **1** and  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ . The compounds **2** and **3** do not react further with an excess of **7** due to strong steric shielding of the ring Si atoms by the *t*-butyl groups. **1**, **2** and **3** could be obtained in a pure form and characterized NMR spectroscopically; **2** was also characterized by a single crystal structure analysis. **1a** was identified by NMR spectroscopy only.

**Keywords:**  $\text{P}_4\text{Si}$  ring systems; NMR data, crystal structure

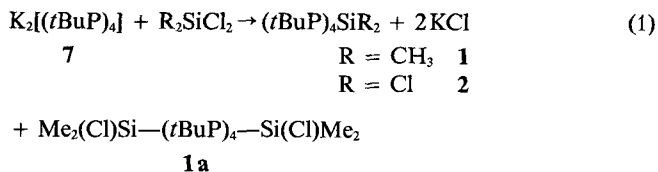
### Einleitung

Alkaliphosphide des Typs  $\text{K}_2[(t\text{BuP})_2]$  und  $\text{K}_2[(t\text{BuP})_4]$  eignen sich vorzüglich zur Synthese von Heterocyclopolyphosphanen. So gelang uns kürzlich die Synthese zahlreicher binärer Bor-Phosphor- und Zinn-Phosphor-Heterocyclen mit den Ringgerüsten  $\text{P}_3\text{B}$ ,  $\text{P}_4\text{B}$  [1] und  $\text{P}_2\text{B}_2$  [2] sowie  $\text{P}_3\text{Sn}$ ,  $\text{P}_4\text{Sn}$  und  $\text{Sn}(\text{P}_2)_2\text{Sn}$  [3]. Über Silicium-Phos-

phor-Heterocyclen wurde ebenfalls berichtet; es handelt sich dabei um die Ringsysteme  $\text{P}_2\text{Si}$  [4, 5],  $\text{P}_3\text{Si}$ ,  $\text{Si}(\text{P}_2)_2\text{Si}$ ,  $\text{P}_3\text{Si}_2$  [4], Spiro- $\text{Si}(\text{P}_2)_2$  [6, 7] und Dispiro- $\text{P}_4\text{Si}-(\text{P}_2)-\text{SiP}_2$  [8]. Der Reaktionstyp entspricht in allen Fällen einer Cyclocondensation. In Analogie dazu berichten wir hier über die ersten monocyclischen  $\text{P}_4\text{Si}$ -Fünfring-Heterocyclen **1**, **2** und **3**.

**Darstellung von (tBuP)<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub> (1) und (tBuP)<sub>4</sub>SiCl<sub>2</sub> (2)**

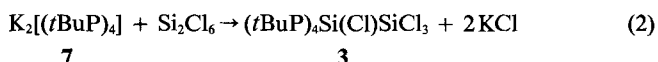
Die Heterocyclen **1** und **2** wurden durch eine [4 + 1]-Cyclokondensation von K<sub>2</sub>[(tBuP)<sub>4</sub>] **7** [9] mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> bzw. SiCl<sub>4</sub> dargestellt, Gl. (1).



Die Umsetzung wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur durchgeführt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt für  $\text{R} = \text{CH}_3$  bei Raumtemperatur zwei AA'XX'-Spinsysteme, die von **1** bzw. **1a** (5 : 1) herrühren (s. NMR-Teil); für  $\delta^{29}\text{Si}$  wurde ein Wert von 32,7 ppm ermittelt. Die Reaktionslösung von **2** zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur ein AA'BB'-Spinsystem. Überraschenderweise liefert die Umsetzung von **7** mit SiCl<sub>4</sub> im Molverhältnis 2 : 1 einzig und allein den Monocyclus **2** und keineswegs die erwartete Spiroverbindung (tBuP)<sub>4</sub>Si(PtBu)<sub>4</sub>. Die analoge Spiroverbindung (tBuP)<sub>2</sub>Si(PtBu)<sub>2</sub> wird dagegen ausschließlich bei der Umsetzung von K<sub>2</sub>[(tBuP)<sub>2</sub>] mit SiCl<sub>4</sub> gebildet [6]; die entsprechende Zwischenstufe (tBuP)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> reagiert in diesem Falle sehr rasch weiter, ohne daß sie  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch erfaßt werden kann. Offensichtlich sind die beiden trans-ständigen t-Butylgruppen im P<sub>2</sub>Si-Dreiring der Zwischenstufe räumlich so orientiert, daß es zu keiner sterischen Abschirmung des Si-Atoms kommt, so daß die beiden Si—Cl-Bindungen leicht angegriffen werden können. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösungen von **1** und **2** tritt jeweils noch das Signal von (tBuP)<sub>4</sub> auf (ca. 10%); die Entstehung dieses Nebenproduktes ist auf eine Redoxreaktion zurückzuführen.

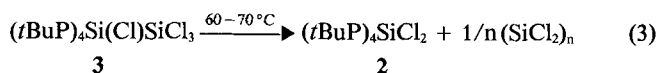
**Darstellung von (tBuP)<sub>4</sub>Si(Cl)SiCl<sub>3</sub> (3)**

Der Aufbau des P<sub>4</sub>Si-Fünfringsystems von **3** gelang in analoger Weise durch eine [4 + 1]-Cyclokondensation. Hierzu wurde **7** mit Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> im Molverhältnis 1 : 1 bei  $-78^\circ\text{C}$  in Toluol umgesetzt, Gl. (2).



**3** hat keine Eigensymmetrie und liefert daher im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein ABCD-Spinsystem, (s. NMR-Teil). Die Reaktion verläuft überwiegend unter Bildung von **3**, als Nebenprodukt entsteht (tBuP)<sub>4</sub> (ca. 20%) als Folge einer Redoxreaktion. Eine Erhöhung des Molverhältnisses von K<sub>2</sub>[(tBuP)<sub>4</sub>] (**7**) zu Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> bis auf 3 : 1 ließ keine weitere Reaktion erkennen. In **3** liegen ähnliche Verhältnisse vor wie in **2**; der starke sterische Abschirmungseffekt der t-Butyl-Gruppen verhindert sowohl einen Angriff von **7** am Ring-Si-Atom als auch an der SiCl<sub>3</sub>-Gruppe. **3** stellt eine thermisch instabile Verbindung dar,

die beim Erhitzen unter Abspaltung von (SiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> in **2** übergeht, Gl. (3).

**Die Kristall- und Molekülstruktur von (tBuP)<sub>4</sub>SiCl<sub>2</sub> (2)**

Zur Bestimmung der Beugungsintensitäten wurde ein blaßgelber Einkristall von (tBuP)<sub>4</sub>SiCl<sub>2</sub> (**2**) ausgewählt und auf einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer bei  $-80^\circ\text{C}$  vermessen. Die Meßparameter und kristallographischen Daten sind in Tab. 1 aufgelistet.

**Tabelle 1** Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zur Kristallstrukturanalyse von (tBuP)<sub>4</sub>SiCl<sub>2</sub> (**2**) [14]

Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Si
Molmasse (g · mol <sup>-1</sup> )	451,32
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	0,63 × 0,50 × 0,33
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 19)
Gitterkonstanten (Å)	a = 9,296(10) b = 1,6451(10) c = 16,144(10)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	V = 2469(3)
d <sub>100</sub> (g · cm <sup>-3</sup> )	1,214
lin. Absorptionskoeffizient μ <sub>MoKα</sub> (cm <sup>-1</sup> )	5,69
Diffraktometer	CAD4, Graphit-Monochromator MoKα, Szintillationszähler
Scanart	ω-Scan
Meßtemperatur (°C)	-80
Meßbereich (°)	0 ≤ 2θ ≤ 55
Datenbereich	0 ≤ h ≤ 12 0 ≤ k ≤ 21 0 ≤ l ≤ 20
gem. Reflexe	3190
davon symmetrieunabhängig	3190
davon berücksichtigt	3176
Zahl der verfeinerten Parameter	244
R(I > 2σ(I)), R(alle)	0,044, 0,067
wR2(I > 2σ(I)), wR2(alle)	0,112, 0,158
GooF	1,090
Restelektronendichte Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-0,620, 0,449
Strukturlösung	NRCVAX [10]
Verfeinerung	SHELXL-93 [11], volle Matrix, F <sup>2</sup>

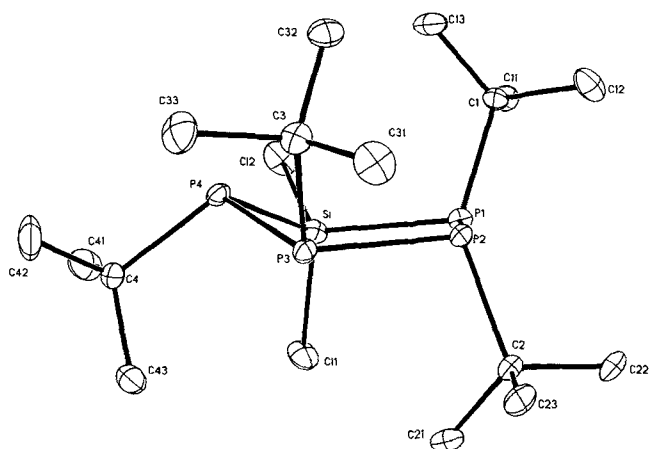
**Strukturlösung und Verfeinerung**

Aufgrund der Reflexstatistik und der systematischen Auslöschungen wurde die Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19) bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programmpaket NRCVAX [10] mit direkten Methoden (Programm SOLVER). Es konnten die Positionen der P-, Cl- und Si-Atome ermittelt und anschließend mit dem Programm SHELXL-93 [11] (least-squares, volle Matrix, F<sup>2</sup>) verfeinert werden. Nach Freigabe anisotroper thermischer Auslenkungsparameter wurden die Positionen der H-Atome durch Differenz-Fourier-Synthesen erhalten. Auch diese wurden in die least-squares-Verfeinerung einbezogen. Für die

Methyl-Gruppen C12, C13, und C42 wurde das Riding-Modell ( $d_{\text{C-H}} = 0,96 \text{ \AA}$ , alle  $B_{\text{iso}}$  für H frei) angewendet. Die Verfeinerung konvergierte ( $\text{shift/error} < 0,001$ ) bei  $R1 = 0,044$  bzw.  $wR2 = 0,112$  ( $I > 2\sigma(I)$ ), die Einbeziehung eines Extinktionskoeffizienten hatte keinen Einfluß auf die Güte der Strukturbestimmung.

### Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von 2

Die Atomkoordinaten und äquivalenten Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  für alle Nicht-Wasserstoffatome sind in Tab. 2, daraus ermittelte Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 angegeben. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von 2 sowie das Numerierungsschema.



**Abb. 1** Darstellung der Molekülstruktur von 2. Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet

In Übereinstimmung mit den NMR-Befunden liegt auch im Feststoff eine „all-trans“-Konfiguration der *t*-Butyl-Gruppen an den Phosphoratomen vor. Wichtigstes Merkmal von  $(t\text{BuP})_4\text{SiCl}_2$  (2) ist das nicht planare  $\text{P}_4\text{Si}$ -Ringsystem, das nach der Abfolge der Torsionswinkel (siehe Tab. 4) die *envelope*-Konformation einnimmt [12]. Dabei fällt auf, daß für 2 das Phosphoratom P4 deutlich aus der Ebene der übrigen Ringatome herausgerückt ist, der Abstand von P4 zur Ausgleichsebene durch Si und P1–P3 beträgt  $0,754(2) \text{ \AA}$ . Im Gegensatz dazu findet man für andere  $\text{P}_4\text{E}$ -Fünfringe ( $\text{E} = \text{C}, \text{Sn}$ ) mit *envelope*-Konformation immer das Heteroatom E aus der Ringebene durch herausgerückt [3, 13]. Der Grund dafür ist vermutlich ein Packungseffekt im Feststoff, da die NMR-Spektren zeigen, daß in Lösung die Phosphoratome P1 und P4 nicht derartig verschieden sind. Daher kann eine Minimierung der Ringspannung in dieser Konformation nicht als ausschlaggebend angesehen werden. Die signifikant aufgeweitete Bindungslänge  $d_{\text{P2-P3}} = 2,238(2) \text{ \AA}$  und die relativ großen Bindungswinkel P–P–P an P2 und P3 (s. Tab. 3) sind aufgrund der großen Flexibilität des Bindungsverhaltens des Phosphors nicht ungewöhnlich. Es ist bemerkenswert, daß die Abstände  $d_{\text{Si-P1}}$  und  $d_{\text{Si-P4}}$

**Tabelle 2** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente thermische Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}^a$  ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 2 (Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cl(1)	3 490(2)	6 561(1)	3 530(1)	52(1)
Cl(2)	6 358(2)	5 638(1)	2 881(1)	60(1)
Si	4 622(1)	5 483(1)	3 668(1)	31(1)
P(3)	3 580(1)	4 675(1)	5 500(1)	27(1)
P(1)	3 089(1)	4 522(1)	3 244(1)	29(1)
P(2)	2 418(1)	4 057(1)	4 462(1)	26(1)
P(4)	5 500(1)	5 244(1)	4 935(1)	29(1)
C(1)	4 138(4)	3 650(2)	2 757(2)	31(1)
C(11)	4 436(5)	3 927(3)	1 859(2)	40(1)
C(12)	3 125(7)	2 921(3)	2 750(3)	52(1)
C(13)	5 550(5)	3 424(3)	3 186(3)	46(1)
C(2)	534(4)	4 514(3)	4 568(3)	36(1)
C(21)	502(5)	5 444(3)	4 519(4)	52(1)
C(22)	–372(5)	4 159(4)	3 857(3)	50(1)
C(23)	–77(5)	4 223(3)	5 395(3)	50(1)
C(3)	4 391(5)	3 759(3)	6 040(3)	37(1)
C(31)	3 123(6)	3 258(3)	6 376(3)	50(1)
C(32)	5 335(5)	3 209(3)	5 494(3)	43(1)
C(33)	5 276(7)	4 080(4)	6 766(3)	57(1)
C(4)	5 717(4)	6 269(3)	5 477(3)	38(1)
C(41)	6 624(7)	6 815(3)	4 906(5)	64(2)
C(42)	6 575(9)	6 117(4)	6 269(5)	80(2)
C(43)	4 313(6)	6 696(3)	5 688(4)	51(1)

\*:  $U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

**Tabelle 3** Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel (Standardabweichungen) für 2

Abstände [ $\text{\AA}$ ]		Winkel [ $^\circ$ ]	
Si—Cl(1)	2,075(2)	Cl(2)—Si—Cl(1)	102,93(8)
Si—Cl(2)	2,070(2)	Cl(2)—Si—P(1)	113,33(8)
Si—P(1)	2,236(2)	Cl(1)—Si—P(1)	104,36(9)
Si—P(4)	2,236(2)	Cl(2)—Si—P(4)	107,36(9)
P(3)—C(3)	1,897(4)	Cl(1)—Si—P(4)	115,70(7)
P(3)—P(4)	2,212(2)	P(1)—Si—P(4)	112,90(6)
P(3)—P(2)	2,238(2)	C(3)—P(3)—P(4)	101,9(2)
P(1)—C(1)	1,905(4)	C(3)—P(3)—P(2)	100,1(2)
P(1)—P(2)	2,200(2)	P(4)—P(3)—P(2)	105,86(7)
P(2)—C(2)	1,913(4)	C(1)—P(1)—P(2)	104,58(14)
P(4)—C(4)	1,911(4)	C(1)—P(1)—Si	109,4(2)
C(1)—C(12)	1,524(6)	P(2)—P(1)—Si	98,76(6)
C(1)—C(13)	1,529(6)	C(2)—P(2)—P(1)	101,7(2)
C(1)—C(11)	1,545(6)	C(2)—P(2)—P(3)	101,35(14)
C(2)—C(23)	1,528(7)	P(1)—P(2)—P(3)	112,00(7)
C(2)—C(21)	1,532(7)	C(4)—P(4)—P(3)	105,7(2)
C(2)—C(22)	1,539(6)	C(4)—P(4)—Si	107,6(2)
C(3)—C(33)	1,527(6)	P(3)—P(4)—Si	99,01(7)
C(3)—C(31)	1,537(6)		
C(3)—C(32)	1,539(7)		
C(4)—C(43)	1,521(7)		
C(4)—C(42)	1,528(7)		
C(4)—C(41)	1,538(7)		

exakt übereinstimmen, obwohl die geometrischen Verhältnisse für diese beiden Phosphoratome deutliche Unterschiede aufweisen. Die Abstände  $2,06 < d_{\text{Si-Cl}} < 2,08 \text{ \AA}$  liegen im Bereich typischer Einfachbindungen für diese Elemente.

**Tabelle 4** Ausgewählte Torsionswinkel ( $^\circ$ ) von **2**

P1—Si—P4—P3	-34,69(7)
P4—Si—P1—P2	23,67(7)
Si—P1—P2—P3	-2,67(7)
P4—P3—P2—P1	-18,34(7)
P2—P3—P4—Si	29,84(7)

### NMR-Spektren von **1**, **2** und **3**

Der Heterocyclus **1** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 300 K ein 20-Linien AA'XX'-Spinsystem. Der XX'-Teil weist aufgrund der Wechselwirkung der  $^{31}\text{P}$ - mit den  $^{29}\text{Si}$ -Kernen  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten auf, die es erlauben, die zu  $\text{P}_A$  und  $\text{P}_X$  gehörenden  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte festzulegen. Da für die  $^1\text{J}(\text{PP})$ - und  $^2\text{J}(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten unterschiedliche Größenordnungen zu erwarten sind, ist eine eindeutige Zuordnung der vier P—P-Kopplungen des AA'XX'-Systems möglich. Die Größe der beiden  $^1\text{J}(\text{PP})$ -Beträge bestätigt die trans-Stellung der *t*Butyl-Gruppen benachbarter Phosphoratome im Ring („trans-trans-trans“-Isomer), da bei cis-ständigen Substituenten größere Beträge zu erwarten wären [15, 16]. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **1** ist bei 300 K noch ein zweites weniger intensives AA'XX'-Spinsystem zu erkennen (5:1), das wir dem Nebenprodukt

$\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si}-(\text{tBuP})_4-\text{Si}(\text{Cl})\text{Me}_2$  **1a** zuordnen. Sämtliche Linien dieses Multipletts treten jeweils im Abstand von ca. 0,14 ppm bei tieferem Feld auf und verschwinden beim Erwärmen auf 373 K irreversibel. Die Linien anderer Isomerer von **1a** wurden im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet (vgl. l. c. [17, 18]). Die Phosphoratome eines denkbaren Stereoisomers von **1** mit einer „trans-cis-trans“-Reihenfolge der *t*Butyl-Gruppen wür-

den ebenfalls ein AA'XX'-Spinsystem bilden. Beim  $(\text{CH}_3\text{P})_4\text{CH}_2$  wurde ein solches „trans-cis-trans“-Isomer nachgewiesen [16]. Da jedoch  $|^1\text{J}(\text{PP})|_{\text{cis}} > |^1\text{J}(\text{PP})|_{\text{trans}}$  ist und die beiden  $^{31}\text{P}$ -Werte eines „trans-cis-trans“-Isomers sich von jenen von **1** deutlich unterscheiden müßten, kann im Einklang mit der Sperrigkeit der *t*Butyl-Substituenten die Existenz eines solchen Stereoisomers des  $\text{P}_4\text{Si}$ -Heterocyclus in Lösung ausgeschlossen werden. Die NMR-Daten von **1** bzw. **1a** sind in Tab. 5 zusammengestellt, (zur Numerierung der Atome s. Schema 1).

**Tabelle 5**  $^{31}\text{P}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Parameter von **1** bzw. **1a**

	$\delta/\text{ppm}$		$^1\text{J}/\text{Hz}$		$^2\text{J}/\text{Hz}$	
	<b>1</b>	<b>1a</b>	<b>1</b>	<b>1a</b>	<b>1</b>	<b>1a</b>
$\text{P}_A, \text{P}_A'$	15,4	15,5	$\text{P}_A, \text{P}_A'$ -290,6	-290,4	$\text{P}_A\text{P}_X'$ -11,7	-11,6
$\text{P}_X, \text{P}_X'$	-28,6	-28,5	$\text{P}_A\text{P}_X$ -288,5	-288,9	$\text{P}_X\text{P}_X'$ -26,7	-26,9
Si	32,7	-	$\text{SiP}_X$ -55,9	54,0		

Der  $\text{P}_4\text{Si}$ -Heterocyclus **2** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 300 K ein 24-Linien AA'BB'-Spinsystem, dessen BB'-Teil aufgrund von Wechselwirkungen mit dem  $^{29}\text{Si}$ -Kern  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten aufweist. Damit können die  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von  $\text{P}_A$  und  $\text{P}_B$  eindeutig zugeordnet werden. Da für die  $^1\text{J}(\text{PP})$ - und  $^2\text{J}(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten unterschiedliche Größenordnungen zu erwarten sind, ist wie bei **1** eine eindeutige Zuordnung der vier P—P-Kopplungen möglich. Die Größe der beiden  $^1\text{J}(\text{PP})$ -Beträge bestätigt die trans-Stellung der *t*Butyl-Gruppen benachbarter Phosphoratome im Ring („trans-trans-trans“-Isomer), da bei cis-ständigen Substituenten größere Beträge zu erwarten wären [15, 16]. Das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liefert ein breites Signal bei 38,5 ppm. Diese Verbreiterung kommt durch die Wechselwirkung des  $^{29}\text{Si}$ -Kerns mit den Quadrupolmomenten der Chlorkerne zustande. Die im Vergleich zu **1** beobachtete Tieffeldverschiebung der  $\text{P}_A$ -,  $\text{P}_B$ - und Si-Kerne ist aufgrund der Elektronegativität der Chlorsubstituenten am Si-Atom zu erwarten. Die NMR-Daten von **2** sind in Tab. 6 aufgeführt, (zur Numerierung der Atome s. Schema 1).

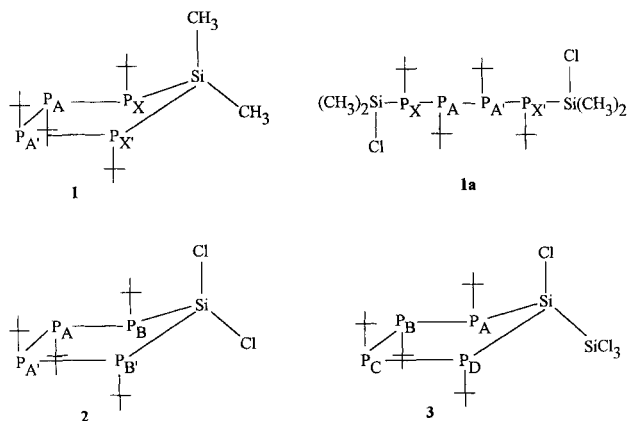
**Tabelle 6**  $^{31}\text{P}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Parameter von **2**

	$\delta/\text{ppm}$		$^1\text{J}/\text{Hz}$		$^2\text{J}/\text{Hz}$	
	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
$\text{P}_A, \text{P}_A'$	-7,99		$\text{P}_A\text{P}_A'$ -292,8		$\text{P}_A\text{P}_B'$ -8,3	
$\text{P}_B, \text{P}_B'$	-24,21		$\text{P}_A\text{P}_B$ -293,3		$\text{P}_B\text{P}_B'$ -37,8	
Si	38,5 $^\alpha$		$\text{SiP}_B$ 100,31			

$\alpha$ : verbreitertes Signal

Der  $\text{P}_4\text{Si}$ -Fünfring von **3** liefert wegen der fehlenden Molekül-Eigensymmetrie ein ABCD-Spinsystem.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum besteht daher aus vier separierten Multipletts mit den Intensitäten 1:1:1:1. Die NMR-Parameter sind in Tab. 7 zusammengestellt (zur Numerierung der Atome s. Schema 1).



**Schema 1**

Tabelle 7 <sup>31</sup>P-NMR-Parameter von 3

δ/ppm		<sup>n</sup> J/Hz; n = 1–3	
P <sub>A</sub>	–33,1	n = 1:	P <sub>A</sub> P <sub>B</sub> –308,1
P <sub>B</sub>	+37,8		P <sub>C</sub> P <sub>D</sub> –298,8
P <sub>C</sub>	+4,7		P <sub>B</sub> P <sub>C</sub> –307,5
P <sub>D</sub>	+29,6		Si(Cl)P <sub>A</sub> 119,7
			Si(Cl)P <sub>D</sub> 113,4
		n = 2:	P <sub>A</sub> P <sub>D</sub> 27,4
			P <sub>A</sub> P <sub>C</sub> 13,3
			P <sub>B</sub> P <sub>D</sub> 15,0
			SiP <sub>A</sub> <sup>α</sup> 20,0
			SiP <sub>D</sub> <0,4
			Si(Cl)P <sub>B</sub> 15,8
			Si(Cl)P <sub>C</sub> 5,0
		n = 3:	SiP <sub>B</sub> 6,5
			SiP <sub>C</sub> 11,6

α: von <sup>29</sup>Si-Satelliten im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-Spektrum

Durch die Kopplungen der <sup>29</sup>Si- mit den <sup>31</sup>P-Kernen P<sub>A</sub> und P<sub>D</sub> sind in den zugehörigen Teilspektren <sup>29</sup>Si-Satellitensignale zu erkennen. Die Zuordnung der δ<sup>31</sup>P-Werte der P<sub>A</sub>- und P<sub>D</sub>-Kerne erfolgt durch die Größe der geminalen <sup>2</sup>J(PSi(Cl)<sub>3</sub>)-Kopplungen. Der Phosphorkern P<sub>A</sub>, dessen freies Elektronenpaar cis-ständig zum SiCl<sub>3</sub>-Substituenten am endocyclischen Si-Atom steht, weist erwartungsgemäß mit einem Betrag von 20,0 Hz die größere geminale Kopplung <sup>2</sup>J(SiP<sub>A</sub>) auf. Entsprechend findet man für den Phosphorkern P<sub>D</sub>, dessen freies Elektronenpaar trans-ständig zur SiCl<sub>3</sub>-Gruppe steht, eine geminale Kopplung <sup>2</sup>J(SiP<sub>D</sub>)-Kopplung von <0,4 Hz. Die Zuordnung der Kerne P<sub>B</sub> und P<sub>C</sub> erfolgt durch die <sup>1</sup>J(PP)-Kopplungen. Den selben Trend findet man für die beiden Kopplungskonstanten <sup>2</sup>J(Si(Cl)P<sub>B</sub>) und <sup>2</sup>J(Si(Cl)P<sub>C</sub>) (siehe Tab. 7). Die vergleichsweise kleinen <sup>1</sup>J(PP)-Beträge belegen die trans-Stellung der tButyl-Gruppen direkt benachbarter Phosphoratome. Daraus resultiert eine „all-trans“-Konfiguration [15, 16]. Im <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des P<sub>4</sub>Si-Heterocyclus 3 beobachtet man keine interpretierbaren Signale; dies kann auf die sehr großen Quadrupolmomente der Cl-Atomkerne zurückgeführt werden, die zu Linienverbreiterungen führen.

### Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Argon und unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Argon gesättigt. Die NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzspektrometern AM 200 und AC 250 der Fa. Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Rheinstetten aufgenommen. Negative δ-Werte bedeuten eine Verschiebung zu höherer Feldstärke relativ zum Standard, (<sup>31</sup>P: 85%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; <sup>29</sup>Si: Me<sub>4</sub>Si).

### 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetra-t-butyl-1-sila-2,3,4,5-tetraphospholan (1)

Zu einer Suspension von 5,0 g (11,6 mmol) K<sub>2</sub>[(tBuP)<sub>4</sub>] (7) in 40 ml n-Hexan wird bei –78 °C unter intensivem Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 1,34 g (10,4 mmol) Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> in 15 ml n-Hexan getropft. Danach läßt man die Reaktionslösung unter Rühren innerhalb von 12 h auf 10 °C erwärmen. Anschließend saugt man den Niederschlag rasch ab und wäscht noch dreimal mit je 5 ml n-Hexan nach. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt als Rückstand ein gelbes Öl, aus dem 1 bei –20 °C in wenig n-Hexan in Form eines feinkristallinen gelblichen Feststoffs anfällt.

Ausbeute: 2,56 g (53,8%).

C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>SiP<sub>4</sub> (410,2); C 51,87 (ber. 52,68); H 9,92 (10,24)%.

### 1,1-Dichloro-2,3,4,5-tetra-t-butyl-1-sila-2,3,4,5-tetraphospholan (2)

Zu einer Suspension von 6,0 g (13,9 mmol) K<sub>2</sub>[(tBuP)<sub>4</sub>] (7) in 40 ml Toluol wird bei –78 °C unter intensivem Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 2,1 g (12,5 mmol) SiCl<sub>4</sub> in 15 ml Toluol getropft. Danach läßt man unter Rühren die Reaktionslösung innerhalb von 12 h auf 10 °C erwärmen. Anschließend saugt man den Niederschlag rasch ab und wäscht noch dreimal mit je 5 ml Toluol nach. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt als Rückstand ein gelbes Öl, aus dem 2 bei –16 °C in wenig Toluol in Form schwach gelber Kristalle anfällt.

Ausbeute: 3,1 g (52,7%).

C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>SiCl<sub>2</sub>P<sub>4</sub> (423,3); C 44,82 (ber. 45,40); H 8,41 (8,57)%.

### 1-Chloro-1-trichlorsilyl-2,3,4,5-tetra-t-butyl-1-sila-2,3,4,5-tetraphospholan (3)

Zu einer Suspension von 8,0 g (18,6 mmol) K<sub>2</sub>[(tBuP)<sub>4</sub>] (7) in 80 ml Toluol wird bei –78 °C unter intensivem Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 4,44 g (16,7 mmol) Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> in 60 ml getropft. Danach läßt man unter Rühren die Reaktionslösung innerhalb von 12 h auf 10 °C erwärmen. Anschließend saugt man den Niederschlag rasch ab und wäscht noch dreimal mit je 8 ml Toluol nach. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt als Rückstand ein gelbes Öl, aus dem 3 bei –20 °C in wenig n-Hexan in Form farbloser Kristalle anfällt.

Ausbeute: 3,2 g (32,4%).

C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>Si<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> (550,3); C 34,67 (ber. 34,92); H 6,21 (6,59)%.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. B. R. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium

### Literatur

- [1] R. Riegel, A. Pfitzner, G. Heckmann, H. Binder, E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem. **620** (1994) 8
- [2] B. Riegel, G. Heckmann, H.-D. Hausen, W. Schwarz, H. Binder, E. Fluck, St. Grundei, H. Nöth, M. Schmidt, M. L. McKee, A. Dransfeld, P. v. R. Schleyer, Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995) 1111
- [3] D. Bongert, G. Heckmann, W. Schwarz, H.-D. Hausen, H. Binder, Z. anorg. allg. Chem. **621** (1995) 1365
- [4] M. Baudler, H. Jongbloed, Z. anorg. allg. Chem. **458** (1979) 9

- [5] *K.-F. Tebbe*, Z. anorg. allg. Chem. **468** (1980) 202
- [6] *M. Baudler, T. Pontzen*, Z. anorg. allg. Chem. **491** (1982) 27
- [7] *K.-F. Tebbe, Th. Heinlein*, Z. anorg. allg. Chem. **515** (1984) 7
- [8] *K.-F. Tebbe, M. Fehér*, Acta Crystallogr. **C40** (1984) 1879
- [9] *K. Issleib, M. Hoffmann*, Chem. Ber. **99** (1966) 1320
- [10] *E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, P. S. White*, J. Appl. Crystallogr. **22** (1989) 384
- [11] *G. W. Sheldrick*, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen 1993
- [12] *R. Allmann* in: A. L. Rheingold (Hrsg.), Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group-Elements, Elsevier, Amsterdam, 1977, S. 25
- [13] *J. Lex, M. Baudler*, Z. anorg. allg. Chem. **431** (1977) 49
- [14] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404041 angefordert werden.
- [15] *J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. B. Robert*, J. Am. Chem. Soc. **95** (1974) 1643
- [16] *J. P. Albrand, J. B. Robert*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 644
- [17] *M. Baudler, J. Hellmann*, Z. anorg. allg. Chem. **509** (1984) 53
- [18] *M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn*, Chem. Ber. **116** (1983) 847

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. H. Binder, Dr. B. Riegel, Dr. A. Pfitzner,  
Dr. G. Heckmann, Prof. Dr. Dr. h. c. E. Fluck  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55  
D-70569 Stuttgart