

Bildung und Eigenschaften von Acylphosphanen. VII [1]

## Synthese, Molekül- und Kristallstruktur des Bis[(-2,2-dimethyl-1-trimethylsiloxypopyliden)phosphano]methans<sup>1)</sup>

Von G. BECKER und O. MUNDT

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

**Inhaltsübersicht.** Bis[bis(trimethylsilyl)phosphano]methan reagiert mit 2,2-Dimethyl-propionylchlorid zum Bis[(-2,2-dimethyl-1-trimethylsiloxypopyliden)phosphano]methan. Die Verbindung (Schmp. 39°C) wurde bei  $-95 \pm 5^\circ\text{C}$  röntgenstrukturanalytisch untersucht. Sie kristallisiert in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit  $a = 15,61(1)$ ;  $b = 12,84(1)$ ;  $c = 11,84(2)\text{Å}$ .  $Z = 4$ ;  $R = 0,039$ .

NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Trimethylsilylgruppen an die Sauerstoffatome gebunden sind und die dritte Valenz der zweifach koordinierten Phosphoratome über Doppelbindungen zu den benachbarten Kohlenstoffatomen abgesättigt wird. Dies wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die von der P=C-Gruppe ausgehenden Bindungen liegen in einer Ebene; beide Ebenen des Moleküls sind um  $85,1^\circ$  gegeneinander verdreht. Die Anordnung der Substituenten entspricht einem Z/Z-Isomeren. In beiden Molekülhälften weichen mit Ausnahme der Winkel an den Sauerstoffatomen ( $141^\circ$ ,  $135^\circ$ ) Bindungsabstände und -winkel nur geringfügig voneinander ab. Charakteristische Werte sind: P=C (1,69), P-C (1,85), C-O (1,35) und Si-O (1,67 Å) sowie  $\angle C=P-C$  ( $103^\circ$ ). Der P=C-Abstand und der Winkel am Phosphoratom werden mit Werten aus ähnlichen Verbindungen verglichen. Die Konformation des Moleküls und die Packung im Kristall werden näher untersucht.

## Syntheses and Properties of Acylphosphanes. VII. Synthesis, Molecular and Crystal Structure of Bis[(-2,2-dimethyl-1-trimethylsiloxypopyliden)phosphano]methane

**Abstract.** In the reaction of 2,2-dimethylpropionyl chloride with bis[bis(trimethylsilyl)phosphano]methane bis[(-2,2-dimethyl-1-trimethylsiloxypopyliden)phosphano]methane is formed. The structure of the compound (m.p. 39°C) was determined at  $-95 \pm 5^\circ\text{C}$  by X-ray diffraction. It crystallizes in the non-centrosymmetric space group  $Pca2_1$  with  $a = 15.61(1)$ ;  $b = 12.84(1)$ ;  $c = 11.84(2)\text{Å}$ .  $Z = 4$ ;  $R = 0.039$ .

N.m.r. and i.r. spectroscopic investigations show the trimethylsilyl groups to be bound to the oxygen atoms and the third valence of the twofold coordinated phosphorus atoms engaged in double bonds to the neighbouring carbon atoms. This is confirmed by the X-ray structure determination. All bonds leading to the P=C group lie in a plane; both planes of the molecules are mutually inclined by  $85.1^\circ$ . The arrangement of substituents corresponds to a Z/Z-isomer. In both parts of the molecule bond distances and angles differ only slightly, the angles at the oxygen atoms ( $141^\circ$ ,  $135^\circ$ ) excepted. Characteristic values are: P=C (1.69), P-C (1.85), C-O (1.35) and Si-O (1.67 Å) as well as  $\angle C=P-C$  ( $103^\circ$ ). The P=C distance and the angle at the phosphorus atom are compared with values of similar compounds. The molecular conformation and the packing of molecules are studied in detail.

<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Marburg, 23. 3. 1977.



für  $l = 2n$  und  $h0l$  nur für  $h = 2n$  vorhanden) wiesen auf die Raumgruppe  $Pcam$  (Standardaufstellung:  $Pbcm$ ) oder ihre nichtzentrosymmetrische Variante  $Pca2_1$  hin. Die aus Filmaufnahmen ermittelten Gitterkonstanten sowie die am Zweikreisdiffraktometer bei der Meßtemperatur ( $-95 \pm 5^\circ\text{C}$ ) verfeinerten Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 Kristalldaten

orthorhombisch, Raumgruppe:  $Pca2_1$ ;  $Z = 4$ ; Raumerfüllung nach KITAJGORODSKIJ [5]: 69%<sup>a</sup>); Schmp.  $39^\circ\text{C}$

	+20°C	-95 ± 5°C
a (Å)	16,00(2)	15,61(1)
b (Å)	12,88(2)	12,84(1)
c (Å)	11,93(2)	11,84(2)
V (Å <sup>3</sup> )	2459	2373

<sup>a</sup>) Der Berechnung liegen folgende Werte für die intermolekularen Radien und Bindungslängen (Å) zugrunde:

H: 1,17 P: 1,85  $d_{\text{CH}}$ : 1,08  $d_{\text{PC}}$ : 1,85  $d_{\text{SiC}}$ : 1,86  
 C: 1,80 Si: 2,10  $d_{\text{CC}}$ : 1,54  $d_{\text{PC}}$ : 1,69  $d_{\text{CC}}$ : 1,52  
 O: 1,36  $d_{\text{CO}}$ : 1,35  $d_{\text{SiO}}$ : 1,67

Zur Messung der Reflexintensitäten wurde das lochstreifengesteuerte Zweikreisdiffraktometer der Firma Stoe, Darmstadt, (MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) in Verbindung mit der Kühleinrichtung der Firma Nonius, Delft, benutzt. Ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen (0,4 · 0,15 · 0,4 mm) wurde nach der Weißenberg-Äquinklinationsaufnahmetechnik auf dem Diffraktometer so justiert, daß die c-Achse mit dem  $\omega$ -Kreis des Geräts zusammenfiel. Das Diffraktometer wurde sowohl im „ $\omega$ “ ( $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ ) als auch im „ $\omega-2\theta$ “ Scan ( $40^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ) gesteuert [6]. Die gemessenen Intensitäten wurden L–P korrigiert; auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen der quaderförmigen Kristallgestalt und eines Absorptionskoeffizienten von  $2,90 \text{ cm}^{-1}$  verzichtet werden. Nach Mittelung aller mehrfach gemessenen Reflexe ( $hkl$  und  $\bar{h}\bar{k}l$ ;  $h, k \geq 0$ ) verblieben 3321 symmetrieunabhängige  $F_0$ -Werte. 314 Reflexe, die sich nicht signifikant vom Untergrund abhoben ( $F_0 < 8,0$ ), wurden als nicht beobachtet eingestuft und für die Verfeinerungszyklen auf einen mittleren  $F_0$ -Wert von 2,1 gesetzt.

### Strukturbestimmung

Direkte Methoden mit dem Programmsystem MULTAN [7] brachten die Lösung des Phasenproblems. Die statistischen Tests zur Verteilung der E-Werte machten die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe  $Pca2_1$  sehr wahrscheinlich. Ein Startsatz von 200 Reflexen ( $E > 1,6$ ) mit einer Phaswahl, die den zweithöchsten „combined figure of merits“ zeigte, lieferte die Positionen der Phosphor- und Siliciumatome sowie die von sechs Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom. Durch Fourier-synthesen und anschließende Verfeinerungszyklen der Koordinaten und isotropen Temperaturfaktoren konnten alle Schweratome lokalisiert werden. Nach Einführung der anisotropen Temperaturfaktoren fiel der R-Wert von 9,7 auf 5,8%. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenzfouriersynthese konnten die Ortskoordinaten aller Wasserstoffatome entnommen werden; diese recht ungenauen Werte sind in Tab. 2 in eckige Klammern gesetzt. Für die anschließenden Verfeinerungszyklen wurden die Lagen unter der Annahme eines C–H-Abstandes von 1,04 Å, eines Winkels am Kohlenstoffatom von  $109,5^\circ$  und einer gestaffelten Konformation neu berechnet (Tab. 2). Für die isotropen Temperaturfaktoren setzten wir die um 1,0 (Methylengruppe) bzw. 1,5 (Methylgruppen) erhöhten Werte der entsprechenden Kohlenstoffatome ein.

Tabelle 2 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Kennzeichnung der Atome wird im Text erläutert. Die einer Differenzfouriersynthese bei 5,8% entnommenen Ortskoordinaten der Wasserstoffatome sind in eckige Klammern gesetzt, die anderen wurden berechnet. Der Ursprung der Zelle liegt auf der  $2_1$ -Achse; die z-Koordinate des Phosphoratoms P1 wurde nicht verfeinert.

	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
C1	0,6710(2)	0,5580(3)	0,2369(4)	2,17 (9)
P1	0,6857(1)	0,4423(1)	0,1119	2,20 (2)
C11	0,6603(2)	0,5625(2)	0,1606(3)	1,44 (8)
C21	0,6739(2)	0,6594(3)	0,0889(3)	1,90 (9)
C31	0,6069(3)	0,6336(3)	-0,0342(4)	2,80(12)
C41	0,5920(3)	0,7264(3)	0,0869(4)	2,61(11)
C51	0,7473(3)	0,7213(3)	0,1453(4)	3,24(13)
O1	0,6378(2)	0,5824(2)	0,2692(3)	2,06 (7)
Si1	0,5515(1)	0,5965(1)	0,3498(1)	1,79 (2)
C61	0,4519(2)	0,5723(3)	0,2691(4)	2,52(10)
C71	0,5597(3)	0,5006(4)	0,4667(4)	2,94(12)
C81	0,5557(3)	0,7306(3)	0,4086(4)	2,72(11)
P2	0,5650(1)	0,2931(1)	0,2289(1)	2,24 (2)
C12	0,5863(2)	0,1688(2)	0,2677(3)	1,45 (8)
C22	0,5179(2)	0,0844(3)	0,2616(3)	2,08 (9)
C32	0,4329(3)	0,1259(4)	0,2155(5)	3,47(14)
C42	0,5027(2)	0,0384(3)	0,3787(4)	2,28(10)
C52	0,5508(3)	-0,0026(4)	0,1830(4)	3,17(13)
O2	0,6640(2)	0,1323(2)	0,2986(3)	1,82 (6)
Si2	0,7189(1)	0,1289(1)	0,4195(1)	2,01 (2)
C62	0,6592(3)	0,1969(4)	0,5333(4)	3,70(15)
C72	0,8235(3)	0,1928(4)	0,3952(5)	3,06(13)
C82	0,7380(3)	-0,0109(3)	0,4544(5)	3,51(14)
H11	0,6739 [0,674]	0,4036 [0,391]	0,3097 [0,306]	3,2
H12	0,7192 [0,715]	0,3025 [0,300]	0,2392 [0,239]	3,2
H311	0,7060 [0,713]	0,7020 [0,688]	-0,0802 [-0,097]	4,3
H312	0,7531 [0,740]	0,5896 [0,600]	-0,0370 [-0,036]	4,3
H313	0,6474 [0,647]	0,5909 [0,588]	-0,0709 [-0,075]	4,3
H411	0,6017 [0,602]	0,7936 [0,791]	0,0387 [0,039]	4,1
H412	0,5414 [0,547]	0,6843 [0,684]	0,0532 [0,056]	4,1
H413	0,5758 [0,574]	0,7494 [0,744]	0,1696 [0,169]	4,1
H511	0,7587 [0,753]	0,7892 [0,788]	0,0976 [0,100]	4,7
H512	0,7303 [0,732]	0,7418 [0,744]	0,2262 [0,228]	4,7
H513	0,8026 [0,802]	0,6765 [0,672]	0,1457 [0,144]	4,7
H611	0,3987 [0,404]	0,5818 [0,581]	0,3219 [0,306]	4,0
H612	0,4472 [0,443]	0,6248 [0,619]	0,2023 [0,211]	4,0
H613	0,4518 [0,451]	0,4967 [0,497]	0,2373 [0,233]	4,0
H711	0,5055 [0,509]	0,5063 [0,509]	0,5188 [0,517]	4,4
H712	0,5615 [0,562]	0,4249 [0,431]	0,4332 [0,444]	4,4
H713	0,6141 [0,615]	0,5138 [0,506]	0,5137 [0,517]	4,4
H811	0,5029 [0,521]	0,7443 [0,734]	0,4605 [0,472]	4,2
H812	0,6116 [0,617]	0,7400 [0,756]	0,4570 [0,461]	4,2
H813	0,5563 [0,545]	0,7854 [0,788]	0,3438 [0,356]	4,2
H321	0,3879 [0,387]	0,0671 [0,069]	0,2125 [0,217]	5,0
H322	0,4108 [0,411]	0,1856 [0,188]	0,2686 [0,286]	5,0
H323	0,4423 [0,443]	0,1566 [0,156]	0,1349 [0,139]	5,0
H421	0,4564 [0,457]	-0,0195 [-0,009]	0,3746 [0,375]	3,8
H422	0,5602 [0,562]	0,0056 [0,009]	0,4081 [0,408]	3,8
H423	0,4835 [0,477]	0,6963 [0,094]	0,4339 [0,428]	3,8
H521	0,5054 [0,515]	-0,0611 [-0,063]	0,1758 [0,178]	4,7
H522	0,5627 [0,560]	0,0286 [0,031]	0,1024 [0,109]	4,7
H523	0,6076 [0,609]	-0,0330 [-0,038]	0,2148 [0,214]	4,7
H621	0,6943 [0,691]	0,1943 [0,188]	0,6094 [0,603]	5,2
H622	0,6492 [0,640]	0,2749 [0,275]	0,5125 [0,500]	5,2

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	x	y	z	B (Å <sup>3</sup> )
H623	0,6001 [0,596]	0,1614 [0,163]	0,5473 [0,544]	5,2
H721	0,8598 [0,855]	0,1921 [0,188]	0,4675 [0,458]	4,6
H722	0,8564 [0,851]	0,1531 [0,169]	0,3304 [0,333]	4,6
H723	0,8137 [0,819]	0,2697 [0,269]	0,3685 [0,381]	4,6
H821	0,7721 [0,777]	-0,0159 [-0,006]	0,5305 [0,528]	5,0
H822	0,6793 [0,691]	-0,0487 [-0,041]	0,4646 [0,472]	5,0
H823	0,7726 [0,777]	-0,0461 [-0,031]	0,3908 [0,389]	5,0

Tabelle 3 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung mit Ausnahme der H-Atome.

Von den Parametern  $U_{ij}$  des Temperaturfaktors  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$  sind die  $10^2$ -fachen Werte aufgeführt.

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C1	3,23(17)	1,90(13)	3,97(22)	-0,05(13)	0,12(17)	0,77(15)
P1	3,88 (5)	1,69 (3)	3,03 (5)	0,18 (3)	0,79 (4)	0,19 (4)
C11	1,92(13)	1,89(13)	2,03(16)	0,04(11)	-0,18(12)	0,19(12)
C21	2,28(14)	2,35(14)	2,66(19)	-0,52(12)	-0,02(13)	0,61(13)
C31	5,18(25)	3,60(20)	2,44(19)	-0,03(18)	1,32(18)	0,89(17)
C41	4,04(20)	2,50(16)	3,72(23)	0,90(15)	-0,01(17)	0,92(16)
C51	4,48(21)	3,28(18)	4,43(25)	-1,58(19)	-1,02(20)	1,35(18)
O1	2,73(11)	2,72(11)	2,10(12)	0,32(10)	0,35(10)	0,34(10)
Si1	2,44 (4)	2,45 (4)	1,91 (4)	0,28 (3)	0,22 (4)	0,09 (4)
C61	2,94(17)	3,50(18)	3,05(20)	-0,03(14)	-0,38(16)	-0,24(16)
C71	3,79(21)	4,49(21)	2,92(20)	0,39(17)	0,61(17)	1,43(18)
C81	3,65(20)	3,60(19)	3,55(23)	0,94(16)	0,30(18)	-1,28(18)
P2	2,98 (4)	1,90 (4)	4,16 (6)	0,31 (3)	-0,11 (4)	0,94 (4)
C12	2,59(15)	1,65(13)	1,93(15)	0,20(11)	-0,15(13)	0,16(12)
C22	2,50(15)	2,53(15)	2,40(18)	-0,32(12)	-0,15(13)	0,26(13)
C32	3,18(19)	5,05(24)	5,74(31)	-0,95(18)	-1,93(21)	2,11(24)
C42	3,16(17)	2,76(16)	3,16(20)	-0,87(14)	-0,09(15)	0,59(14)
C52	5,40(26)	3,52(20)	4,05(24)	-1,74(19)	0,61(21)	-1,87(19)
O2	2,32(11)	1,99(10)	2,94(14)	0,22 (9)	-0,18(10)	0,04(10)
Si2	2,32 (4)	2,30 (4)	3,39 (5)	-0,26 (4)	-0,50 (4)	0,69 (4)
C62	4,19(23)	6,09(29)	3,20(23)	-0,50(22)	0,10(19)	-1,07(22)
C72	2,59(17)	3,78(20)	6,42(32)	-0,66(15)	-1,22(20)	1,29(21)
C82	3,94(24)	2,99(18)	7,96(40)	0,00(17)	-1,49(23)	2,77(23)

Bei den genannten Verfeinerungen minimalisierten wir nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate  $\Sigma(|F_o| - |F_c|/\sigma)^2$  mit dem Gewichtsschema 3 des Programmsystems X-Ray [8] und den dazugehörigen Parametern  $A = 0,1$ ;  $B = 0,27$ ;  $C = 40,0$ . Danach kommen den meisten Reflexen Einheitsgewichte zu, solche mit großem  $F_o$ -Wert und/oder kleinem  $\sin \Theta$ -Wert gehen mit geringerem Gewicht ein. Zusätzlich werden die Gewichte unbeobachteter Reflexe mit dem Faktor 0,71 multipliziert. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus betrug der Gütefaktor  $R = \Sigma[|F_o| - |F_c|]/\Sigma|F_o|$  3,9% für die beobachteten Reflexe allein, 4,7% für den gesamten Datensatz. Eine abschließende Differenzfouriersynthese zeigte eine maximale Restelektronendichte von  $0,32 \text{ e/Å}^3$ .

In Tab. 2 und 3 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Den berechneten  $F_c$ -Werten<sup>2)</sup> liegen diese Daten sowie die Atomformfaktorkurven der neutralen Atome Si, P, O und C in der analytischen Darstellung der Gaußfunktionen mit den Parametern von CROMER und MANN [9] und für H die Werte von STEWART, DAVIDSON und SIMPSON [10] zugrunde.

<sup>2)</sup> Eine  $F_o/F_c$ -Tabelle kann auf Wunsch zugesandt werden.

## Ergebnisse

### Molekülstruktur

Abb. 1 zeigt eine stereoskopische Darstellung des Moleküls. Da zwei Phosphanogruppen über das Methylenkohlenstoffatom C1 verbunden sind, wurden in beiden Molekülhälften gleiche Schweratome in analoger Weise gekennzeichnet. Der letzten Ziffer ( $n = 1$  bzw. 2) ist zu entnehmen, welcher Molekülhälfte das jeweilige Schweratom angehört. Die Bezifferung von Kohlenstoff- und zugehörigen Wasserstoffatomen unterscheidet sich lediglich in einer zusätzlichen Laufzahl. Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 4 zusammengestellt. In beiden Molekülhälften weichen die Einzelwerte nur wenig vom Mittelwert (Abb. 2) ab; ein größerer Unterschied findet sich nur beim Winkel am Sauerstoffatom. Deshalb werden für die anschließende Diskussion meist Mittelwerte herangezogen.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt das IR- und NMR-spektroskopische Ergebnis [2], daß beide Trimethylsilylgruppen an die Sauerstoffatome gebunden sind. Die Koordinationszahl der Phosphoratome hat sich auf 2 erniedrigt; die dritte Valenz wird über Doppelbindungen zu den Kohlenstoffatomen C1n abgesättigt. Die an Pn und C1n gebundenen Atome liegen mit diesen in einer Ebene; die Winkelsumme an C1n beträgt  $359,5^\circ$  bzw.  $359,8^\circ$ . Eine genaue Analyse zeigt allerdings, daß C1 und C2n gleichsinnig um geringe Werte aus der Ausgleichsebene (Tab. 5) herausgerückt sind; dies könnte die gegenüberliegende Trimethylsilylgruppe bewirken. Die große Raumerfüllung des tert. Butylrestes ist dafür verantwortlich, daß in beiden Molekülhälften Methylen- und Trimethylsilyloxy-

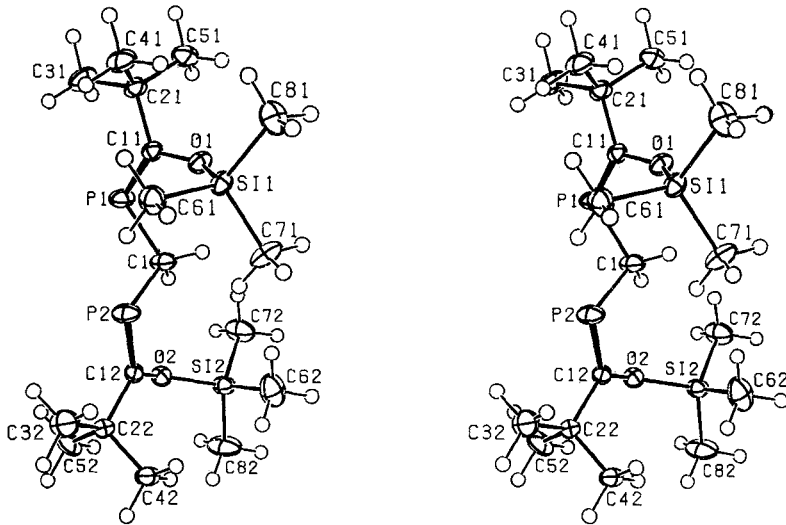


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines Bis[(-2,2-dimethyl-1-trimethylsilyloxypropylen)phosphano]methan-Moleküls. Die Zeichnung wurde mit dem Zeichenprogramm ORTEP [11] erstellt. Die Schwingungsellipsoide der Schweratome sind auf 50% verkleinert; bei den Wasserstoffatomen wurden die berechneten Ortskoordinaten verwendet.

Tabelle 4 Intramolekulare Bindungsabstände (Å) und -winkel (°).

Die in runden Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatengenauigkeit (Tab. 2) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die in eckigen Klammern stehenden C—H-Abstände und Winkel an den Kohlenstoffatomen berechnen sich aus den ebenfalls in eckigen Klammern stehenden Ortskoordinaten der Wasserstoffatome von Tab. 2.

n	1	2	n	1	2
Pn—C1	1,847(5)	1,855(4)	C2n—C5n	1,536(6)	1,541(6)
Pn—C1n	1,695(4)	1,694(4)	On—Sin	1,661(3)	1,669(4)
C1n—On	1,356(5)	1,350(4)	Sin—C6n	1,850(4)	1,856(6)
C1n—C2n	1,522(5)	1,524(5)	Sin—C7n	1,857(5)	1,849(4)
C2n—C3n	1,537(6)	1,531(6)	Sin—C8n	1,860(5)	1,866(5)
C2n—C4n	1,541(6)	1,525(6)			
P1—C1—P2	109,4(2)		C3n—C2n—C5n	109,6(3)	109,0(4)
C1—Pn—C1n	103,4(2)	103,6(2)	C4n—C2n—C5n	109,7(3)	108,7(3)
Pn—C1n—C2n	121,5(3)	121,3(3)	C1n—On—Sin	140,8(2)	134,7(3)
Pn—C1n—On	123,7(3)	125,2(2)	On—Sin—C6n	111,5(2)	110,6(2)
On—C1n—C2n	114,3(3)	113,3(3)	On—Sin—C7n	107,5(2)	107,9(2)
C1n—C2n—C3n	112,7(3)	112,1(3)	On—Sin—C8n	106,7(2)	107,3(2)
C1n—C2n—C4n	110,4(3)	109,9(3)	C6n—Sin—C7n	109,4(2)	110,4(2)
C1n—C2n—C5n	107,0(3)	108,0(3)	C6n—Sin—C8n	112,2(2)	111,8(3)
C3n—C2n—C4n	107,5(3)	109,0(3)	C7n—Sin—C8n	109,4(2)	108,7(2)
C1—H11	[0,92]		C1—H12	[1,01]	
C3n—H3n1	[1,05]	[1,02]	C6n—H6n1	[0,87]	[0,97]
C3n—H3n2	[0,81]	[1,20]	C6n—H6n2	[0,92]	[1,12]
C3n—H3n3	[1,09]	[1,00]	C6n—H6n3	[1,06]	[1,09]
C4n—H4n1	[1,01]	[0,94]	C7n—H7n1	[1,00]	[0,90]
C4n—H4n2	[0,96]	[1,05]	C7n—H7n2	[0,93]	[0,90]
C4n—H4n3	[1,04]	[1,00]	H7n—H7n3	[1,05]	[0,99]
C5n—H5n1	[1,00]	[0,95]	C8n—H8n1	[0,93]	[1,06]
C5n—H5n2	[1,07]	[1,08]	C8n—H8n2	[1,19]	[0,85]
C5n—H5n3	[1,07]	[1,07]	C8n—H8n3	[0,98]	[1,02]
Pn—C1—H11	[116]	[108]	Sin—C6n—H6n1	[116]	[107]
Pn—C1—H12	[111]	[106]	Sin—C6n—H6n2	[114]	[107]
H11—C1—H12	[106]		Sin—C6n—H6n3	[112]	[111]
			H6n1—C6n—H6n2	[99]	[123]
C2n—C3n—H3n1	[126]	[110]	H6n1—C6n—H6n3	[108]	[108]
C2n—C3n—H3n2	[110]	[103]	H6n2—C6n—H6n3	[107]	[100]
C2n—C3n—H3n3	[112]	[109]			
H3n1—C3n—H3n2	[98]	[105]	Sin—C7n—H7n1	[108]	[109]
H3n1—C3n—H3n3	[102]	[113]	Sin—C7n—H7n2	[115]	[113]
H3n2—C3n—H3n3	[108]	[115]	Sin—C7n—H7n3	[116]	[114]
			H7n1—C7n—H7n2	[108]	[113]
C2n—C4n—H4n1	[109]	[109]	H7n1—C7n—H7n3	[108]	[105]
C2n—C4n—H4n2	[108]	[108]	H7n2—C7n—H7n3	[101]	[103]
C2n—C4n—H4n3	[109]	[108]			
H4n1—C4n—H4n2	[111]	[116]	Sin—C8n—H8n1	[109]	[102]
H4n1—C4n—H4n3	[113]	[101]	Sin—C8n—H8n2	[119]	[111]
H4n2—C4n—H4n3	[107]	[114]	Sin—C8n—H8n3	[116]	[100]
			H8n1—C8n—H8n2	[92]	[108]
C2n—C5n—H5n1	[107]	[115]	H8n1—C8n—H8n3	[112]	[108]
C2n—C5n—H5n2	[111]	[107]	H8n2—C8n—H8n3	[106]	[126]
C2n—C5n—H5n3	[107]	[112]			
H5n1—C5n—H5n2	[106]	[110]			
H5n1—C5n—H5n3	[116]	[100]			
H5n2—C5n—H5n3	[109]	[112]			

gruppen auf der gleichen Seite der P—C-Doppelbindungen stehen und somit ein Z/Z-Isomeres vorliegt.

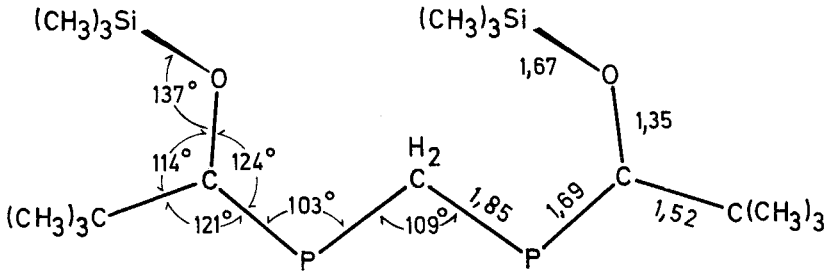


Abb. 2 Mittlere Bindungsabstände (Å) und -winkel im Bis[(-2,2-dimethyl-1-trimethylsilyloxypropylidene)phosphano]methan-Molekül. Die gegenseitige Verdrehung beider Molekülhälften um  $85,1^\circ$  ist nicht wiedergegeben.

Tabelle 5 Entfernung (Å) der Atome von der P=C-Ausgleichsebene.

Die P=C-Ausgleichsebene wird von den ersten fünf Atomen (C1 bis O<sub>n</sub>) der Tabelle festgelegt.

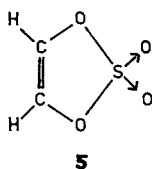
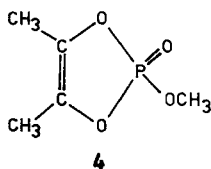
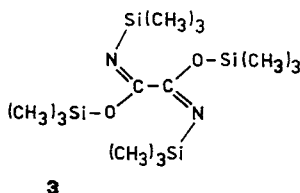
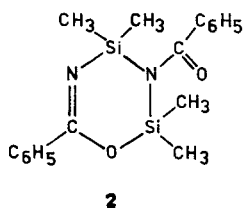
	n = 1	n = 2		n = 1	n = 2
C1	0,040	0,042	C3n	-0,053	0,155
Pn	-0,028	-0,038	C4n	-1,070	-1,186
C1n	-0,061	-0,037	C5n	1,418	1,296
C2n	0,052	0,046	Si <sub>n</sub>	-1,000	-1,177
O <sub>n</sub>	-0,004	-0,014			

Bereits früher [12] haben wir auf Ähnlichkeiten zwischen Trimethylsilyl-substituierten Carbonsäurephosphiden und -amiden hingewiesen. Allerdings stößt man beim Vergleich der Molekülstrukturen auf charakteristische Unterschiede. Infolge der großen Si—N-Bindungsenergie [13] und der geringen Inversionsbarriere am Stickstoffatom [14] werden bei Raumtemperatur alle Isomeren gefunden. So liegt im 2,2,4,4-Tetramethyl-3-benzoyl-6-phenyl-2,4-disila-1,3,5-oxadiazin **2** [15] eine Benzoylgruppe mit einer C—O-Doppelbindung in der Ketoform, die andere mit einer C—O-Einfachbindung als Z-Isomeres in der Enolform vor. Andererseits stehen sich an beiden C—N-Doppelbindungen des N,N'-Bis(trimethylsilyl)-oximid-bis(trimethylsilyl)esters **3** [16] Sauerstoff- und Siliciumatom gegenüber; diese Anordnung entspricht einem E/E-Isomeren.

In **1** ist der P<sub>n</sub>—C1<sub>n</sub>-Abstand gegenüber der P<sub>n</sub>—C1-Einfachbindung stark verkürzt; er erreicht mit 1,69 Å einen Wert, wie man ihn auch für die P<sup>δ+</sup>—C<sup>δ-</sup>-Bindung im Methylentriphenylphosphoran [17] findet. Eine ähnliche Abstandsänderung von fast 10% beobachtet auch POHL [18] im analogen N—P=N-System des tert. Butyl(trimethylsilyl)amino-(tert. butylimino)phosphans **15**. Eine



eindeutige Antwort auf die Frage, ob in diesen nichtzyklischen Verbindungen<sup>3)</sup> sowie im ähnlichen Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran **17** [19] freie Elektronenpaare der Atome O oder N mit der P—C- bzw. P—N-Doppelbindung konjugieren und zu einer Verlängerung des Doppelbindungsabstandes führen, steht noch aus. So weisen einerseits die gegenüber den Einfachbindungen<sup>4)</sup> verkürzten C—O- und P—N-Abstände auf eine Konjugation hin; andererseits kennt man aber seit einigen Jahren eine Reihe von Verbindungen mit Elementen der dritten Periode wie **2** [15], **4** [20] und **5** [21], in denen trotz verkürzter C—O-Abstände die benachbarten Doppelbindungen nicht eindeutig verlängert sind.



Nach Tab. 6 liegen die Winkel am zweifach koordinierten Phosphoratom bei fast allen bisher untersuchten Phosphanen und ihren Übergangsmetallcarbonylkomplexen zwischen  $97^\circ$  und  $105^\circ$ . Eine Beziehung zwischen dieser Größe und der chem. Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz läßt sich nicht ableiten. Wie im 2,2-Dimethylpropionyl(-2,2-dimethyl-1-hydroxypropyliden)phosphan, der Enolform des Dipivaloylphosphans (Tab. 6, **12**), stehen auch in **1** die Methylkohlenstoffatome der tert. Butylgruppe und das Sauerstoffatom On auf Lücke. Deshalb sind trotz etwas verschiedener P=C- und C—O-Bindungslängen die Winkel am Kohlenstoffatom C1n, die C1n—C2n—C3n-Winkel und die intramolekularen Abstände sehr ähnlich (Tab. 7a, Abb. 3); es wird auf die Diskussion dieser Strukturparameter in [6] verwiesen. Ein mittlerer Si—O-Abstand von  $1,67 \text{ \AA}$  findet sich auch in anderen Siloxanen [16, 40]. Da die isotropen Temperaturfaktoren (Tab. 2) der Kohlenstoffatome aus den tert. Butyl- und Trimethylsilylgruppen klein sind, werden die C—C- bzw. Si—C-Bindungslängen durch thermische Bewegung nicht verfälscht und unterscheiden sich kaum von Literaturwerten [41].

<sup>3)</sup> Die zyklischen 1,2,3-Phosphadiazole (Tab. 6, **14**) werden in die Diskussion nicht einbezogen.

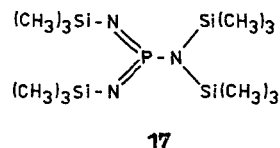
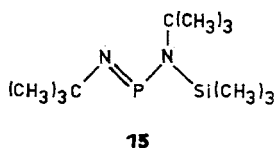
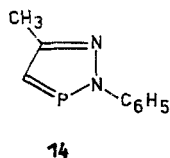
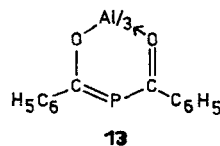
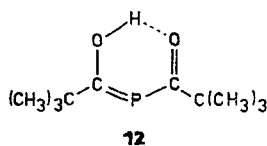
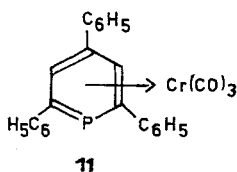
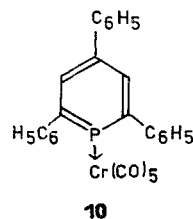
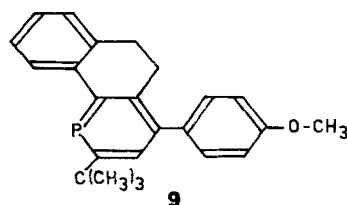
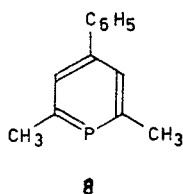
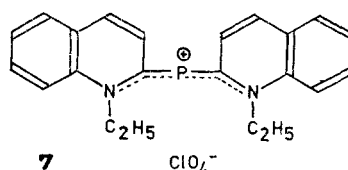
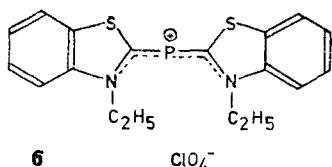
<sup>4)</sup> Der auf ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom bezogene C—O-Abstand beträgt  $1,40 \text{ \AA}$ . Beim Phosphor sind entsprechende Korrekturen nicht bekannt [19].

Tabelle 6 Charakteristische Bindungsabstände (Å) und -winkel sowie  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte (ppm) von Phosphanen mit zweifach koordiniertem Phosphoratom und verwandten Verbindungen

Phosphamethin- cyanine	$\sphericalangle$ C...P...C	d (P...C)	R-Wert	$\delta^{31}\text{P}$	Lit.
<b>6</b>	104,6(5)°	1,754(10) 1,757(10)	12,9%	-24,9	[22, 23]
<b>7</b>	100,4(2,0)°	1,77(2) 1,81(2)	16,3%	-48,8	[24, 25, 23]
$\lambda^3$ -Phosphorine	$\sphericalangle$ C...P...C	d (P...C)	R -Wert	$\delta^{31}\text{P}$	Lit.
<b>8</b>	102,4(2)°	1,738(5) 1,746(5)	5,2%	—	[26]
<b>9</b>	103°	1,75 1,75	10,0%	—	[27]
$\lambda^3$ -Phosphorin- Komplexe	$\sphericalangle$ C...P...C	d (P...C)	R-Wert	$\delta^{31}\text{P}$	Lit.
<b>10</b>	102,9(6)°	1,73(1) 1,73(1)	7,9%	-197,8	[28, 29]
<b>11</b>	98,9(6)°	1,762(12) 1,742(12)	7,7%	-4,3	[30, 31, 28]
Phospha- $\beta$ -Diketone	$\sphericalangle$ C...P...C	d (P...C)	R-Wert	$\delta^{31}\text{P}$	Lit.
<b>12</b>	97,8(2)° 97,5(2)°	1,801(4) 1,796(4)	5,0%	-51,0	[6, 32]
<b>13</b>	100,6(1)° 100,9(1)° 101,1(1)°	1,780(2) 1,774(2) 1,775(3) 1,767(3) 1,766(3) 1,765(3)	4,5%	-67,5	[33]
Propyliden- phosphane	$\sphericalangle$ C—P=C	d (P=C)	R-Wert	$\delta^{31}\text{P}$	Lit.
<b>1</b>	103,4(2)° 103,6(2)°	1,695(4) 1,694(4)	3,9%	-124,0	
1, 2, 3-Phospha- diazole	$\sphericalangle$ N...P...C	d (P...C) d (P...N)	R-Wert	$\delta^{31}\text{P}$	Lit.
<b>14</b>	92°	1,75 1,65		-225	[34, 35]
Iminophosphane	$\sphericalangle$ N—P=N	d (P=N)	R-Wert	$\delta^{31}\text{P}$	Lit.
<b>15</b>	104,9°	1,554(4)		-327,5	[18,36]

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Iminophosphan Komplexe	$\angle N-P=N$	d (P=N)	R-Wert	$\delta^{31}P$	Lit.
<b>16</b>	119,6(2)°	1,519(4)	4,1%	—	[37]
Diimino-phosphorane	$\angle N-P=N$	d (P=N) d (P-N)	R-Wert	$\delta^{31}P$	Lit.
<b>17</b>	113,0°	1,503 1,646	4,3%	-55,0	[19, 38]



Die Torsionswinkel  $\varphi$  (Tab. 8) charakterisieren die Konformation des Moleküls. Zur Vorzeichenfestlegung geht man vom Methylenkohlenstoffatom C1 aus und blickt in beiden Molekülhälften in entgegengesetzter Richtung entlang den jeweiligen Bindungen nach außen. Positives Vorzeichen bedeutet, daß die vordere Bindung durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der hinteren zur Deckung gebracht wird [42]. Beide Propylidenphosphangruppen sind mit  $-81,2^\circ$  und  $-43,4^\circ$  in

Tabelle 7 Intra- und intermolekulare Kontaktabstände (Å).

Die Tabelle enthält nur Abstände, die kleiner als (Summe der VAN DER WAALS-Radien +0,2) sind.

## a) intramolekular

P1-P2	3,02		
C1-C11	2,78	C1-C12	2,79
C1-O1	2,95	C1-O2	2,99
C1-C71	3,71	C1-C72	3,70
P1-O1	2,70	P2-O2	2,71
P1-C21	2,81	P2-C22	2,81
P1-C31	3,01	P2-C32	2,98
		P2-C71	3,88
C11-C61	3,50	C12-C62	3,36
O1-C21	2,42	O2-C22	2,40
O1-C41	2,93	O2-C42	2,95
O1-C51	2,88	O2-C52	2,83
C41-Si1	3,59	C42-Si2	3,60
C41-C61	3,65	C42-C62	3,67
C41-C81	3,85	C42-C82	3,83

## b) intermolekular

$-x+1$	$-y+1$	$z+1/2$	$-x+3/2$	$y$	$z+1/2$
C61-C31	4,22		C51-C31	4,08	
C71-C41	4,02		C71-C31	4,17	
C71-C61	3,71		C81-C31	4,11	
C81-C32	4,08		C81-C51	4,15	
C42-C41	4,17		C62-C72	4,29	
C62-C41	4,09		C82-C52	4,27	
			C62-C1	4,14	
$x-1/2$	$-y+1$	$z$	O1-C31	3,54	
C61-C72	3,92		Si1-C31	4,19	
C81-C72	3,76		C72-P1	4,11	
C82-C51	3,60		C62-P1	4,08	
$x$	$y-1$	$z$			
C42-C81	4,05		$-x+3/2$	$y-1$	$z+1/2$
C52-C41	3,72		C82-C51	4,11	

## c) VAN DER WAALS-Radien (Å) aus [39]

P 1,85; Si 2,1; C 1,7; O 1,5; CH<sub>3</sub> 2,0 $-x+1$   $-y$   $z+1/2$ 

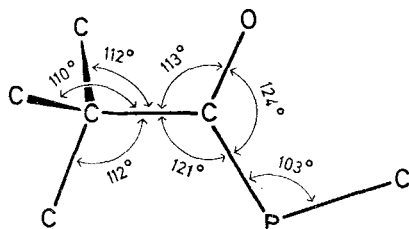
C42-C52 3,73

 $x-1/2$   $-y$   $z$ 

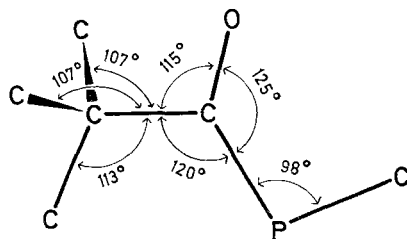
C42-C72 4,08

C42-C82 4,24

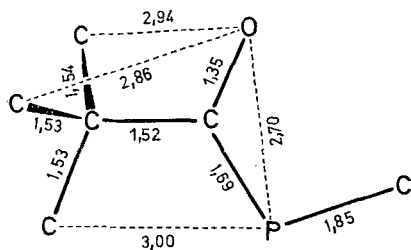
a



b



a



b

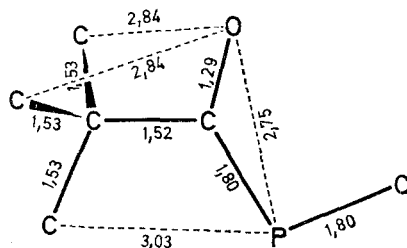
Abb. 3 Einfluß der intramolekularen Kontaktabstände auf die Bindungswinkel im Bis[(-2,2-dimethyl-1-trimethylsiloxypropyliden)phosphano]methan **1** (a) und 2,2-Dimethylpropionyl(-2,2-dimethyl-1-hydroxypropyliden)phosphan **12** (b),

Tabelle 8 Beschreibung der Molekülkonformation durch Torsionswinkel  $\varphi$ .

Die Vorzeichenfestlegung wird im Text erläutert. In der dort gewählten, verkürzten Schreibweise wird der Torsionswinkel  $\varphi$  durch die unterstrichenen, mittleren Atome gekennzeichnet.

$\varphi(\text{P2}-\underline{\text{C1}}-\text{P1})-(\text{C1}-\underline{\text{P1}}-\text{C11})$	$-81,2^\circ$	$\varphi(\text{P1}-\underline{\text{C1}}-\text{P2})-(\text{C1}-\underline{\text{P2}}-\text{C12})$	$-43,4^\circ$
$\varphi(\text{C1}-\underline{\text{P1}}-\text{C11})-(\text{P1}-\underline{\text{C11}}-\text{O1})$	$+1,7^\circ$	$\varphi(\text{C1}-\underline{\text{P2}}-\text{C12})-(\text{P2}-\underline{\text{C12}}-\text{O2})$	$+1,4^\circ$
$\varphi(\text{P1}-\underline{\text{C11}}-\text{O1})-(\text{C11}-\underline{\text{O1}}-\text{Si1})$	$-96,0^\circ$	$\varphi(\text{P2}-\underline{\text{C12}}-\text{O2})-(\text{C12}-\underline{\text{O2}}-\text{Si2})$	$+85,3^\circ$
$\varphi(\text{C11}-\underline{\text{O1}}-\text{Si1})-(\text{O1}-\underline{\text{Si1}}-\text{C61})$	$+3,5^\circ$	$\varphi(\text{C12}-\underline{\text{O2}}-\text{Si2})-(\text{O2}-\underline{\text{Si2}}-\text{C62})$	$-3,4^\circ$
$\varphi(\text{C1}-\underline{\text{P1}}-\text{C11})-(\text{P1}-\underline{\text{C11}}-\text{C21})$	$-7,6^\circ$	$\varphi(\text{C1}-\underline{\text{P2}}-\text{C12})-(\text{P2}-\underline{\text{C12}}-\text{C22})$	$+6,2^\circ$
$\varphi(\text{P1}-\underline{\text{C11}}-\text{C21})-(\text{C11}-\underline{\text{C21}}-\text{C31})$	$+10,0^\circ$	$\varphi(\text{P1}-\underline{\text{C12}}-\text{C22})-(\text{C12}-\underline{\text{C22}}-\text{C32})$	$+1,3^\circ$

entgegengesetzter Richtung um die C1—Pn-Bindungen aus der P1—C1—P2-Ebene herausgedreht; die P=C-Ebenen stehen mit  $85,1^\circ$  fast senkrecht zueinander. Wegen der großen Raumerfüllung von tert. Butyl- und Trimethylsilylgruppe kann bei einem Winkel von  $135^\circ$  oder  $141^\circ$  am Sauerstoffatom On das Siliciumatom Sin nicht in der P=C-Ebene liegen. Es ist in beiden Molekülhälften mit  $-96,0^\circ$  und  $+84,3^\circ$  um die C1n—On-Bindung herausgedreht und liegt mit dem Kohlenstoffatom C4n auf derselben Seite der jeweiligen P=C-Ebene (Tab. 5 und 8, Abb. 2). Der Trimethylsilylrest füllt den freien Raum zwischen tert. Butyl- und Methylengruppe so aus, daß sich die Methylgruppe von C6n und das Kohlenstoffatom C1n sowie die Methylgruppe von C7n und die Methylengruppe von C1 berühren. Die Methylgruppe von C4n des tert. Butylrestes ragt in die Lücke zwischen den Kohlenstoffatomen C6n und C8n der Trimethylsilylgruppe hinein (Tab. 7a). Die sterischen Verhältnisse führen zu einer Aufweitung des Winkels am Sauerstoffatom On, der in ähnlichen Verbindungen wie **2**, **3** oder Methoxysilan [40, 43] kleinere Werte annimmt. Durch den Übergang vom  $sp^2$ - zum  $sp$ -Hybrid gewinnt das zur P=C-Ebene fast senkrecht stehende freie Elektronenpaar am Sauerstoffatom On mehr p-Charakter; eine Überlappung mit dem  $(p-p)\pi$ -System der P=C-Doppelbindung wird dadurch begünstigt. Die in beiden Molekülhälften sehr kleinen Torsionswinkel  $\varphi(\text{O1/Si1})$  und  $\varphi(\text{O2/Si2})$  ( $+3,5^\circ$  und  $-3,4^\circ$ ) zeigen, daß die Sin—C6n und On—C1n-Bindungen der Trimethylsilyloxygruppe ekliptisch zueinander stehen. Man kann nicht entscheiden, ob diese Anordnung durch den Raumbedarf des  $sp^2/sp$  hybridisierten freien Elektronenpaares am Sauerstoffatom On oder durch die Stellung der Substituenten an tert. Butyl- und Methylengruppe herbeigeführt wird.

In beiden Propylidenphosphanoresten weichen die Winkel an den Sauerstoffatomen On und die Torsionswinkel  $\varphi(\text{C11/O1})$  und  $\varphi(\text{C12/O2})$  sowie  $\varphi(\text{C11/C21})$  und  $\varphi(\text{C12/C22})$  in ihren Beträgen deutlich voneinander ab (Tab. 4 und 8). Für diese Unterschiede ist die Wechselwirkung zwischen dem Phosphoratom P2 und der Si-Methylgruppe von C71 mitverantwortlich. Wie der kurze intramolekulare Abstand von  $3,88 \text{ \AA}$  (Tab. 7a) zeigt, ist in dieser Molekülhälfte die Trimethylsilylgruppe unter Winkelaufweitung am Sauerstoffatom O1 und Vergrößerung des Torsionswinkels  $\varphi(\text{C11/O1})$  nach außen weggedrückt. Diese Bewegung überträgt sich auf die zwischen den Methylgruppen von C61 und C81 stehende Methylgruppe

von C41 und führt unter Rotation der tert. Butylgruppe um die C11—C21-Bindung zur Vergrößerung des Torsionswinkels  $\varphi(\text{C11/C21})$ . Diese Interpretation wird durch die kleineren B-Werte (Tab. 2) der an Si1 gebundenen Kohlenstoffatome C61 bis C81 gestützt.

### Kristallstruktur

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält ein Molekül; die Symmetrieoperationen der Raumgruppe erzeugen hieraus insgesamt vier. Je zwei Moleküle sind über die  $2_1$ -Achse verknüpft und lassen sich zu einer Gruppe homotoper Gebilde zusammenfassen. Moleküle aus verschiedenen Gruppen werden durch die a- oder c-Gleitung ineinander überführt und sind somit enantiotop. Wie sich am Modell zeigen läßt, können in Lösung oder in der Gasphase beide Hälften eines Moleküls um die Pn—C1-Bindungen über einen weiten Bereich gegeneinander verdreht werden. Durch Wechsel des Drehsinns gelangt man zu enantiotopen Konformeren, wie sie im Kristall vorliegen (Abb. 4).

Nach KITAJGORODSKIJ [5] lassen sich unsymmetrische Moleküle in der Raumgruppe  $Pca2_1$  dichtest packen; die mit den angegebenen Parametern (Tab. 1, Fußnote) berechnete hohe Raumerfüllung von 69% stimmt damit gut überein. Da die Wasserstoffpositionen aus einer Differenzfouriersynthese nur ungenau bekannt sind bzw. unter Annahme einer gestaffelten Konformation berechnet wurden, enthält Tab. 7b keine intermolekularen Kontaktabstände, an denen Wasserstoffatome beteiligt sind. Trotzdem kann die Packung untersucht werden, wenn man für die kugelförmige Methylgruppe einen van der Waals-Radius von 2,0 Å [39] annimmt. Die voluminösen tert. Butyl- und Trimethylsiloxygruppen sind dafür verantwortlich, daß kurze intermolekulare Abstände ohne die Beteiligung von Methylgruppen nicht auftreten. So findet man zwischen Molekülen, die längs [100] oder [010] angeordnet sind, nur Methyl-Methyl-Kontakte. Bei den längs [001] gestapelten, die durch c-Gleitung ineinander überführt werden, be-

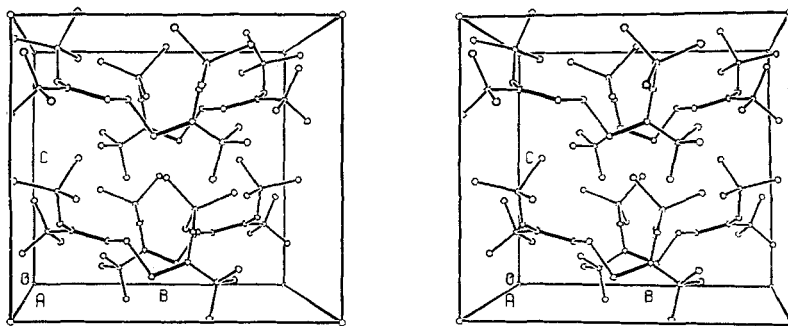


Abb. 4 Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle

rühren sich die Trimethylsiloxygruppe des unteren und die Methylengruppe sowie die Atome O1, Si1 und P1 des oberen Moleküls. Da sowohl in dieser Richtung als auch längs [100] und  $\bar{1}00$  Trimethylsiloxygruppen die von anderen Molekülen gebildeten Lücken füllen können, ist in der so aufgespannten Fläche die gegenseitige Verzahnung besonders groß; der Kristall spaltet deshalb bevorzugt parallel (010). Die beobachteten Werte sind mit Ausnahme einiger Methyl-Methyl-Abstände nur wenig kleiner als die Summe der van der Waals-Radien. Dies sowie der niedrige Schmelzpunkt von 39°C zeigen, daß starke intermolekulare Kräfte fehlen.

### Präparativer Teil

**Darstellung.** Zu einer Lösung von 2,11 g (5,72 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)phosphano]methan in 20 ml Cyclopentan tropft man bei +20°C unter Rühren eine Lösung von 1,46 g (12,1 mmol; 5% Überschuß) Pivaloylchlorid in 20 ml Cyclopentan. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen, daß die Reaktion über mehrere Zwischenverbindungen läuft, die Bis(trimethylsilyl)-, Pivaloyltrimethylsilyl- oder (2,2-Dimethyl-1-trimethylsiloxypropyliden)phosphanogruppen enthalten. Eine Zuordnung der NMR-Signale unterblieb. Nach 48stündigem Stehen bei +20°C wurden die flüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert, das Rohprodukt aus Monoglyme (20°C/−50°C) umkristallisiert und anschließend bei einer Badtemperatur von +50°C sublimiert. Ausbeute an 1: 1,84 g (4,69 mmol); 82%.

Schmp.: 39°C (im abgeschmolzenen Röhrchen).

**Charakterisierung.** Elementaranalyse:  $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ , P: ber. 15,8 (gef. 16,2); Si: 14,3 (15,0)%. Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): ber. 392,6; gem. 375.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum: Beschleunigungsspannung 8 kV; Ionisierungsenergie 70 eV; Hochtemperatureinlaß (150°C).

$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_2 \text{ M}^+$	gem. 392,1898	ber. 392,1886	72%
$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{OP}_2\text{Si}$	gem. 235,0826	ber. 235,0837	16%
$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{OPSi}$	gem. 203,1025	ber. 203,1021	100%
$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{OP}_2\text{Si}$	gem. 220,0602	ber. 220,0602	46%
$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{OPSi}$	gem. 189,0867	ber. 189,0865	22%
$(\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}_2\text{Si})$	gem. 309,1200	ber. 309,1205	18%

IR-Spektrum (kapillar zwischen KBr-Platten): 2960 ss, 2925 (Sch), 2895 w, 2860 m, 1657 w (breit), 1477 m, 1459 m, 1440 (Sch), 1405 (Sch), 1389 m, 1355 m, 1266 (Sch), 1253 ss, 1200 ss, 1060 s, 1026 (Sch), 1111 w, 878 ss, 840 s, 780 (Sch), 750 m, 700 w, 622 w, 546 w.

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Int. Standard TMS, positiv zu tieferem Feld; Cyclopentanlösung.  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ :  $\delta = 0,36$  ppm;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ :  $\delta = 1,18$  ppm, Pseudotriplett (Signalabstand 1,0 Hz);  $\text{CH}_2$ :  $\delta = 2,34$  ppm,  $^2\text{J}_{\text{P-C-H}} = 1,3$  Hz.

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Ext. Standard 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , negativ zu tiefem Feld; unterkühlte Schmelze.  $\delta^{31}\text{P} = -124,0$  ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Ext. Standard TMS, positiv zu tieferem Feld; Meßfrequenz 22,6 MHz; unterkühlte Schmelze.

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ :  $\delta = 5,0$  ppm;  $\text{CH}_2$ :  $\delta = 19,0$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 45,7$  Hz;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ :  $\delta = 30,0$  ppm, Pseudotriplett (Signalabstand 8,1 Hz);  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ :  $\delta = 43,0$  ppm, Pseudotriplett (Signalabstand 11,4 Hz);  $\text{C} = \text{P}$ :  $\delta = 215,0$  ppm, 3 symmetrische Signalpaare unterschiedlicher Intensität mit gemeinsamem Mittelpunkt (Abstände zwischen den Signalen eines Paares: 101,0; 65,0; 7,1 Hz).

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. FRITZ für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. SCHEER für die Aufnahme des Massen-, Herrn H. DOMNICK für die Aufnahme der NMR-Spektren. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Bereitstellung von Personal- (O. M.) und Sachmitteln sowie den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, und der Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim, für Chemikalienspenden.

## Literatur

- [1] Vorausgehende Mitteilung: G. BECKER, O. MUNDT, M. RÖSSLER u. E. SCHNEIDER, *Z. anorg. allg. Chem.* **443**, 42 (1978).
- [2] G. BECKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **423**, 242 (1976).
- [3] G. BECKER, O. MUNDT, M. RÖSSLER u. W. UHL, unveröffentlicht.
- [4] G. FRITZ u. W. HÖLDERICH, *Z. anorg. allg. Chem.* **431**, 76 (1977).
- [5] A. J. KITAJGORODSKIJ, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.
- [6] G. BECKER u. H. P. BECK, *Z. anorg. allg. Chem.* **430**, 77 (1977).
- [7] Rechenprogramm MULTAN, G. GERMAIN, P. MAIN u. M. M. WOOLFSON, *Acta Crystallogr. A* **27**, 368 (1971).
- [8] J. M. STEWART, F. A. KUNDELL u. J. C. BALDWIN, *The X-Ray System of Crystallographic Programs*, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland 1970.
- [9] D. T. CROMER u. J. B. MANN, *Acta Crystallogr. A* **24**, 321 (1968).
- [10] R. F. STEWART, E. R. DAVIDSON u. W. T. SIMPSON, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
- [11] C. K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- [12] G. BECKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **430**, 66 (1977).
- [13] F. A. COTTON u. G. WILKINSON, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., S. 112, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [14] H. KESSLER, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); R. D. BAECHLER u. K. MISLOW, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4758 (1970).
- [15] F. P. BOER u. F. P. VAN REMOORTERE, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 801 (1970).
- [16] U. THEWALT u. D. RINNE, *Z. anorg. allg. Chem.* **420**, 51 (1976).
- [17] J. C. J. BART, *Angew. Chem.* **80**, 697 (1968). Zusammenfassung: D. E. C. CORBRIDGE, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, S. 412, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1974.
- [18] S. POHL, *Angew. Chem.* **88**, 723 (1976); s. auch: S. POHL, *Z. Naturforsch.* **B 32**, 1344 (1977); S. POHL, *Z. Naturforsch.* **B 32**, 1342 (1977).
- [19] S. POHL, E. NIECKE u. B. KREBS, *Angew. Chem.* **87**, 284 (1975).
- [20] D. SWANK, C. N. CAUGHLAN, F. RAMIREZ, O. P. MADAN u. C. P. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 6503 (1967).
- [21] F. P. BOER, J. J. FLYNN, E. T. KAISER, O. R. ZABORSKY, D. A. TOMALIA, A. E. YOUNG u. Y. C. TONG, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2970 (1968).
- [22] R. ALLMANN, *Angew. Chem.* **77**, 134 (1965); R. ALLMANN, *Chem. Ber.* **99**, 1332 (1966).
- [23] K. DIMROTH, *Fortschr. Chem. Forsch.* **38**, 1 (1973).
- [24] I. KAWADA u. R. ALLMANN, *Angew. Chem.* **80**, 40 (1968).
- [25] K. DIMROTH u. P. HOFFMANN, *Chem. Ber.* **99**, 1325 (1966).
- [26] J. C. J. BART u. J. J. DALY, *Angew. Chem.* **80**, 843 (1968); J. C. J. BART u. J. J. DALY, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 567.
- [27] W. FISCHER, E. HELLNER, A. CHATZIDAKIS u. K. DIMROTH, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6227.
- [28] H. VAHRENKAMP u. H. NÖTH, *Chem. Ber.* **106**, 2227 (1973).
- [29] J. DEBERITZ u. H. NÖTH, *J. Organomet. Chem.* **49**, 453 (1973).
- [30] H. VAHRENKAMP u. H. NÖTH, *Chem. Ber.* **105**, 1148 (1972).
- [31] J. DEBERITZ u. H. NÖTH, *Chem. Ber.* **103**, 2541 (1970).
- [32] G. BECKER, unveröffentlicht.



- [33] G. BECKER u. H. P. BECK, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 91 (1977).
- [34] A. F. VASIL'EV, L. V. VILKOV, N. P. IGNATOVA, N. N. MEL'NIKOV, V. V. NEGREBETSKII, N. I. SHVETSOV-SHILOVSKII u. L. S. KHAIKIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR **183**, 945 (1968).
- [35] N. P. IGNATOVA, N. N. MEL'NIKOV u. N. J. SHVETSOV-SHILOVSKII, Geterotsykl. Soedin. **4**, 753 (1967).
- [36] O. J. SCHERER u. N. KUHN, Angew. Chem. **86**, 899 (1974).
- [37] S. POHL, J. Organomet. Chem. **142**, 185 (1977); s. auch S. POHL, J. Organomet. Chem. **142**, 195 (1977).
- [38] E. NIECKE u. W. FLICK, Angew. Chem. **86**, 128 (1974); O. J. SCHERER u. N. KUHN, Chem. Ber. **107**, 2123 (1974).
- [39] J. E. HUEEY, Inorganic Chemistry, S. 184, Harper a. Row, Publishers, New York 1972.
- [40] Zusammenfassung: C. GLIDEWELL, Inorg. Chim. Acta Rev. **7**, 69 (1973).
- [41] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, S. 275, The Kynoch Press, Birmingham 1968.
- [42] H. J. GEISE, C. ALTONA u. C. ROMERS, Tetrahedron **23**, 439 (1967).
- [43] É. GERGÖ, I. HARGITAI u. GY. SCHULTZ, J. Organomet. Chem. **112**, 29 (1976).

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1977.

Anshr. d. Verf.: Priv.-Doz. Dr. GERD BECKER und Dipl.-Chem. OTTO MUNDT, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Engesserstr. 30.45, D-7500 Karlsruhe