

Bildung und Eigenschaften von Acylphosphanen. VIII [1]

Synthese, Molekül- und Kristallstruktur des 4-Chlorphenylimino(trimethylsiloxy)methyl-phenyltrimethylsilylphosphans

VON G. BECKER und O. MUNDT

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

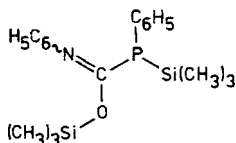
Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht. In Übereinstimmung mit den Arbeiten anderer Autoren reagiert Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Phenylisocyanat unter Bildung eines 1:1-Adduktes. Das publizierte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten wir allerdings nicht bestätigen. Zur Klärung wurde das aus 4-Chlorphenylisocyanat synthetisierte Derivat röntgenstrukturanalytisch untersucht. Es kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 11,39(1)$; $b = 17,04(1)$; $c = 12,42(1)$ Å; $\beta = 110,3(1)^\circ$; $Z = 4$. Nach einer Röntgenstrukturanalyse bei $-135 \pm 5^\circ\text{C}$ (5024 symmetrieunabhängige Reflexe, $R = 3,2\%$) liegt im Festkörper das *Z*-Isomere des 4-Chlorphenylimino(trimethylsiloxy)methyl-phenyltrimethylsilylphosphans als Racemat vor. Charakteristische Bindungsabstände sind: $\text{C}=\text{N}$ 1,275(2); $\text{C}-\text{O}$ 1,355(2); $\text{Si}-\text{O}$ 1,703(2); $\text{P}-\text{Si}$ 2,278(1) Å; der Bindungswinkel am Stickstoffatom beträgt $121,5(1)^\circ$ und am Sauerstoffatom $123,3(1)^\circ$. Konformation und Packung der Moleküle werden ausführlich untersucht.

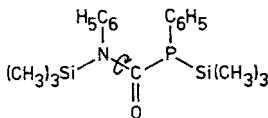
Syntheses and Properties of Acylphosphanes. VIII. Synthesis, Molecular and Crystal Structure of 4-Chlorophenylimino(trimethylsiloxy)methyl-phenyltrimethylsilylphosphane

Abstract. In agreement with results given in the literature phenylbis(trimethylsilyl)phosphane and phenyl isocyanate form an addition compound. However, we were unable to confirm the reported $^1\text{H-NMR}$ data. To settle the matter the 4-chlorophenyl derivative was synthesized from 4-chlorophenyl isocyanate. It crystallizes in the space group $P2_1/c$ with $a = 11.39(1)$; $b = 17.04(1)$; $c = 12.42(1)$ Å; $\beta = 110.3(1)^\circ$; $Z = 4$. An x-ray structure determination at $-135 \pm 5^\circ\text{C}$ (5024 symmetry independent reflections, $R = 3.2\%$) shows the racemate of 4-chlorophenylimino(trimethylsiloxy)methyl-phenyltrimethylsilylphosphane to be present in the solid state. Important bond distances are: $\text{C}=\text{N}$ 1.275(2); $\text{C}-\text{O}$ 1.355(2); $\text{Si}-\text{O}$ 1.703(2); $\text{P}-\text{Si}$ 2.278(1) Å; the bond angles at the nitrogen and oxygen atom are $121.5(1)^\circ$ and $123.3(1)^\circ$ respectively. Conformation and packing of molecules are studied in detail.

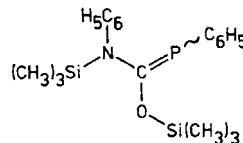
Nach den Untersuchungen von ITOH, FUKUI und ISHII [2] führt die Addition von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan an Phenylisocyanat zur Bildung eines Tautomerengemisches aus Phenylimino(trimethylsiloxy)methyl-phenyltrimethylsilylphosphan **1 a** und Phenyl-(*N*-phenyl-*N*-trimethylsilyl)carbamoyl-trimethylsilylphosphan **1 b**. Die Autoren führen die bei höheren Temperaturen auftretenden Änderungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf eine schnelle und reversible Umwandlung



E/Z-1a



E/Z-1b

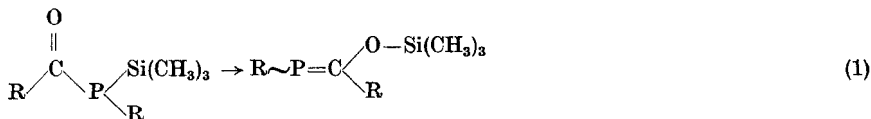


E/Z-1c

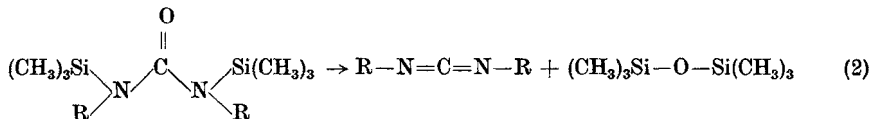
2 a, 2 b, 2 c: 4-Chlorophenylgruppe am Stickstoffatom

von **1 a** in **1 b** unter 1,3-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoffatom zurück; das Auftreten zusätzlicher Signale bei tiefen Temperaturen wird mit einer gehinderten Rotation um die C—N-Bindung in **1 b** erklärt. Eine Beteiligung des Phenyl-(N-phenyl-N-trimethylsilylamino)trimethylsilyloxy-methylidenphosphans **1 c** schlossen sie mit dem Argument aus, daß Alkylidenphosphane selten und außerordentlich instabil seien.

Wie wir in vorausgehenden Arbeiten [1, 3, 4] zeigen konnten, lagern sich Acyltrimethylsilylphosphane unter 1,3-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe vom Phosphor- zum Sauerstoffatom in die thermisch sehr beständigen 1-(Trimethylsilyloxy)alkylidenphosphane um (1). Da sich die thermochemischen Bin-



dungsenergien der Si—N- und Si—O-Bindung mit 80 und 88 kcal/mol [5] kaum unterscheiden, muß auch eine 1,3-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe in **1 a** und **1 b** vom Phosphor- zum Stickstoff- oder Sauerstoffatom unter Bildung von **1 c** in Betracht gezogen werden. In Trimethylsilylphosphanen beobachtet man für die Kopplungskonstante ${}^3J_{\text{PH}}$ zwischen Phosphoratom und Trimethylsilylgruppe Werte um 4 bis 5 Hz [6]; deshalb schien auch ein von den Autoren [2] mit 2,4 Hz angegebener Wert auf ungewöhnliche Bindungsverhältnisse hinzuweisen. N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoffe bilden beim Erhitzen unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan Carbodiimide [7] (2); es stellte sich die Frage, ob aus **1** auf diesem



Weg auch die entsprechenden Iminomethylidenphosphane zugänglich sind.

Auf Grund dieser Überlegungen haben wir **1** erneut dargestellt und wegen der starken Wärmetönung die Addition im Lösungsmittel Cyclopentan bei 0°C durchgeführt. Im Unterschied zu [2] fiel nun ein kristallines Addukt an; sein ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stimmt mit dem publizierten nicht überein. Insbesondere wurde ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 2,4 Hz nicht beobachtet. Da sich nach unseren Untersuchungen das thermisch instabile Addukt **1** beim mehrstündigen Erwärmen auf 185°C unter Bildung der NMR- und massenspek-

troskopisch identifizierten Verbindungen Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan und *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)harnstoff sowie weiterer, bisher nicht charakterisierter Produkte zersetzt, haben ИТОН, ФУКУИ und ИШИИ ohne Lösungsmittel wohl nur ein verunreinigtes, flüssiges Produkt synthetisiert. Für die publizierten $^1\text{H-NMR}$ -Daten haben wir keine Erklärung.

Eigene NMR-spektroskopische Untersuchungen an Heterokernen zur Identifizierung der in Lösung vorliegenden Isomeren sind noch nicht abgeschlossen; nach den uns vorliegenden Ergebnissen [8] kann aber die Existenz von **1c** nicht völlig ausgeschlossen werden. Um zumindest die Struktur im festen Zustand abzusichern, führten wir eine Röntgenstrukturanalyse durch. Wegen seines höheren Schmelzpunktes wurde das aus Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan und 4-Chlorphenylisocyanat zugängliche Addukt **2** gewählt, dessen NMR-Spektren mit denen von **1** nahezu identisch sind.

Kristalldaten und Meßtechnik

2 kristallisiert aus Cyclopentan- oder Benzollösung sowie beim raschen Sublimieren in sechseckigen bis parallelogrammförmigen Tafeln. Es gibt keinen Hinweis auf eine Polymorphie. Die Tafelfläche liegt parallel (100), die längsten Kanten fallen mit [010] zusammen. Einkristalle geeigneter Größe wurden herausgeschnitten und von anhaftenden Bruchstücken befreit. Weißenberg- und Buerger-Präzessionsaufnahmen bei $+20^\circ\text{C}$ und -135°C zeigten die Symmetrie $2/m$, die systematischen Auslöschungen ($h0l$ nur für $l = 2n$ und $0k0$ nur für $k = 2n$ vorhanden) wiesen auf die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ hin. Die bei $+20^\circ\text{C}$ aus Filmaufnahmen und bei der Meßtemperatur von $-135 \pm 5^\circ\text{C}$ ermittelten Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 Kristalldaten des 4-Chlorphenylimino(trimethylsiloxy)methyl-phenyltrimethylsilylphosphans **2a**. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 4$; Schmp.: 72°C . Die Tieftemperaturdaten wurden nach einer Eichung der Filme mit Siliciumpulver korrigiert

	$+20^\circ\text{C}$	$-135 \pm 5^\circ\text{C}$
a (Å)	11,55(2)	11,39(1)
b (Å)	17,40(2)	17,04(1)
c (Å)	12,56(2)	12,42(1)
β ($^\circ$)	110,1(5)	110,3(1)
V (Å ³)	2370	2261

Zur Messung der Reflexintensitäten wurde das lochstreifengesteuerte Zweikreisdiffraktometer der Firma Stoe, Darmstadt, ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) in Verbindung mit der Kühleinrichtung der Firma Nonius, Delft, benutzt. Einen Kristall mit den ungefähren Abmessungen ($0,3 \cdot 0,5 \cdot 0,45$ mm) haben wir nach der Weißenberg-Äquiinclinationsaufnahmetechnik auf dem Diffraktometer so justiert, daß [010] mit der Achse des ω -Kreises zusammenfiel. Das Gerät wurde im „ ω -Scan“ ($5^\circ < 2\theta < 50^\circ$) gesteuert [9]. Auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen des kleinen Absorptionskoeffizienten [10] von $3,48 \text{ cm}^{-1}$ und der quaderförmigen Kristallgestalt verzichtet werden. Nach Mittelung aller mehrfach gemessenen, $L-P$ korrigierten Reflexe (vier Oktanten mit $k \geq 0$) verblieben 5024 symmetrieunabhängige F_0 -Werte. 313 Reflexe, die sich nicht signifikant vom

Untergrund abhoben ($F_0 < 8$), wurden als nicht beobachtet eingestuft und für die Verfeinerungszyklen auf einen mittleren F_0 -Wert von 2,6 gesetzt. Hiervon blieben 145 Reflexe mit $F_c < F_0$ bei den Berechnungen unberücksichtigt.

Strukturbestimmung

Direkte Methoden mit dem Programmsystem MULTAN [11a] brachten die Lösung des Phasenproblems. Ein Startsatz von 350 Reflexen ($E > 1,4$) mit einer Phasenwahl, die den höchsten „combined figure of merits“ zeigte, lieferte die Positionen von sämtlichen Hetero- und 15 Kohlenstoffatomen. Durch Fouriersynthesen und anschließende Verfeinerungszyklen der Koordinaten und isotropen Temperaturfaktoren konnten alle Schweratome lokalisiert werden. Nach Einführung der anisotropen Temperaturfaktoren fiel der R-Wert von 11,1% auf 6,8%. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenzfouriersynthese konnten die Ortskoordinaten aller Wasserstoffatome entnommen werden. Diese wurden zusammen mit den entsprechenden isotropen Temperaturfaktoren verfeinert [11b].

Bei den genannten Berechnungen minimalisierten wir nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate $\Sigma[(|F_o| - |F_c|)/\sigma]^2$; die verwendete Gewichtsfunktion ist in (3) wiedergegeben. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus betrug der Gütefaktor $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$ 3,2% für die beob-

$$\sin \vartheta \leq C \quad W = \frac{1}{\left(\frac{F_0 - B}{A}\right)^2 + \frac{C}{\sin \vartheta}}; \quad \sin \vartheta > C \quad W = \frac{1}{\left(\frac{F_0 - B}{A}\right)^2 + 1} \quad (3)$$

$$A = 22,5; B = 26,0; C = 0,32; \sigma = \frac{1}{W}$$

achteten Reflexe allein, 3,3% für den gesamten Datensatz. Eine abschließende Differenzfouriersynthese zeigte eine maximale Restelektronendichte von $0,26 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Tabelle 2 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Kennzeichnung der Atome wird im Text erläutert

	x	y	z	B (\AA^2)	x	y	z	B (\AA^2)	
C1	0,5346(1)	0,5784(1)	0,3307(1)	1,56(6)	H21	0,206(2)	0,674(1)	0,373(2)	3,0(4)
P	0,45923(3)	0,65226(2)	0,39458(3)	1,51(2)	H31	0,013(2)	0,702(2)	0,219(2)	5,0(6)
O	0,0588(1)	0,5919(1)	0,3580(1)	1,83(4)	H41	0,013(2)	0,716(2)	0,031(2)	5,3(6)
N	0,4866(1)	0,5182(1)	0,2707(1)	1,78(5)	H51	0,199(2)	0,703(2)	-0,008(2)	4,7(6)
C11	0,3136(1)	0,6716(1)	0,2738(1)	1,84(6)	H61	0,382(2)	0,672(1)	0,145(2)	2,8(4)
C21	0,2025(1)	0,6806(1)	0,2957(1)	2,63(7)	H711	0,388(2)	0,838(2)	0,361(2)	4,8(6)
C31	0,0913(2)	0,6977(1)	0,2061(2)	3,75(9)	H712	0,475(2)	0,840(2)	0,491(2)	4,6(5)
C41	0,0897(2)	0,7051(1)	0,0953(2)	3,61(9)	H713	0,509(2)	0,893(1)	0,402(2)	4,0(5)
C51	0,1988(2)	0,6958(1)	0,0722(1)	3,10(8)	H811	0,784(2)	0,717(2)	0,486(2)	4,6(5)
C61	0,3098(1)	0,6792(1)	0,1609(1)	2,33(6)	H812	0,769(2)	0,808(1)	0,512(2)	3,6(5)
Si1	0,57218(4)	0,76102(2)	0,38650(3)	1,65(2)	H813	0,724(2)	0,744(1)	0,577(2)	4,3(5)
C71	0,4759(1)	0,8426(1)	0,4122(1)	2,44(7)	H911	0,660(2)	0,815(1)	0,257(2)	4,0(5)
C81	0,7283(1)	0,7564(1)	0,5037(1)	2,35(6)	H912	0,624(2)	0,727(1)	0,221(2)	3,3(4)
C91	0,5958(2)	0,7744(1)	0,2465(1)	2,51(7)	H913	0,520(2)	0,790(1)	0,187(2)	3,9(5)
C12	0,3636(1)	0,4935(1)	0,2554(1)	1,62(6)	H22	0,390(2)	0,476(1)	0,426(2)	2,3(3)
C22	0,3304(1)	0,4721(1)	0,3495(1)	1,82(6)	H32	0,191(2)	0,426(1)	0,396(2)	2,3(3)
C32	0,2129(1)	0,4417(1)	0,3337(1)	2,12(6)	H52	0,100(2)	0,446(1)	0,053(2)	2,9(4)
C42	0,1284(1)	0,4325(1)	0,2235(1)	2,29(6)	H62	0,306(2)	0,497(1)	0,077(2)	2,6(4)
C52	0,1586(1)	0,4531(1)	0,1286(1)	2,30(6)	H721	0,972(2)	0,556(1)	0,364(2)	3,7(5)
C62	0,2772(1)	0,4830(1)	0,1451(1)	2,04(6)	H722	0,938(2)	0,584(1)	0,471(2)	4,0(5)
C1	-0,01796(4)	0,39168(3)	0,20527(5)	3,82(2)	H723	0,903(2)	0,633(1)	0,358(2)	4,2(5)
Si2	0,75580(3)	0,53125(2)	0,31877(3)	1,67(2)	H821	0,822(2)	0,400(1)	0,370(2)	3,7(5)
C72	0,9091(1)	0,5812(1)	0,3850(1)	2,68(7)	H822	0,778(2)	0,435(2)	0,462(2)	5,1(6)
C82	0,7565(1)	0,4323(1)	0,3807(1)	2,32(6)	H823	0,679(2)	0,407(1)	0,349(2)	3,6(4)
C92	0,7111(2)	0,5328(1)	0,1605(1)	2,44(7)	H921	0,774(3)	0,504(2)	0,139(2)	6,2(6)
					H922	0,708(2)	0,586(2)	0,131(2)	5,2(6)
					H923	0,630(2)	0,512(1)	0,119(2)	4,3(5)

In Tab. 2 und 3 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Den berechneten F_o -Werten liegen diese Daten sowie die in [10] angegebenen Atomformfaktorcurven für die neutralen Atome zugrunde. Für Wasserstoff wurden die Werte von STEWART, DAVIDSON und SIMPSON [12] eingesetzt.

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 10^3 -fachen Werte ausgeführt

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	2,04(6)	2,06(6)	1,97(6)	0,11(5)	0,67(5)	0,26(5)
P	2,20(1)	1,87(2)	1,85(1)	-0,04(1)	0,85(1)	0,01(1)
O	1,83(4)	2,28(5)	2,91(5)	-0,09(4)	0,75(4)	-0,26(4)
N	2,06(5)	2,17(6)	2,44(5)	0,10(4)	0,72(4)	-0,12(4)
C11	2,15(6)	1,75(6)	2,90(7)	0,08(5)	0,81(5)	0,01(5)
C21	2,78(7)	3,21(8)	4,55(9)	0,33(6)	1,72(6)	0,08(6)
C31	2,41(7)	4,98(11)	7,29(13)	0,74(7)	1,65(8)	0,41(9)
C41	2,74(8)	4,24(10)	5,94(12)	0,25(7)	-0,26(8)	1,23(8)
C51	3,65(8)	3,74(9)	3,48(8)	-0,22(7)	-0,08(7)	0,93(7)
C61	2,57(7)	3,11(8)	2,85(7)	-0,01(6)	0,65(6)	0,35(6)
Si1	2,54(2)	1,90(2)	2,07(2)	-0,23(1)	0,98(1)	-0,14(1)
C71	3,46(8)	2,29(7)	3,56(8)	0,10(6)	1,36(6)	-0,28(6)
C81	2,80(7)	2,94(7)	3,12(7)	-0,41(6)	1,00(6)	-0,49(6)
C91	4,04(9)	2,78(7)	2,94(7)	-0,62(6)	2,00(6)	0,01(6)
C12	2,19(6)	1,64(6)	2,36(6)	0,20(5)	0,67(5)	-0,18(5)
C22	2,78(6)	2,00(6)	2,15(6)	0,02(5)	0,60(5)	-0,05(5)
C32	3,41(7)	2,39(7)	3,03(7)	-0,31(6)	1,67(6)	-0,25(5)
C42	2,12(6)	2,72(7)	4,18(8)	-0,27(5)	1,19(6)	-0,88(6)
C52	2,48(7)	3,14(8)	2,69(7)	0,04(6)	0,14(5)	-0,56(6)
C62	2,86(7)	2,63(7)	2,16(6)	0,00(5)	0,73(5)	-0,15(5)
Cl	2,87(2)	6,11(3)	6,88(3)	-1,81(2)	2,24(2)	-2,25(2)
Si2	1,97(2)	2,35(2)	2,11(2)	0,14(1)	0,75(1)	0,16(1)
C72	2,27(7)	4,24(9)	3,91(8)	-0,28(6)	1,15(6)	-0,34(7)
C82	3,06(7)	2,70(7)	2,91(7)	0,40(6)	0,93(6)	0,47(6)
C92	3,74(8)	3,63(8)	2,42(7)	0,03(6)	1,20(6)	0,45(6)

Molekülstruktur

Abb. 1 zeigt ein Molekül in stereoskopischer Darstellung. Die Kohlenstoff- und Siliciumatome der unterschiedlich gebundenen Aryl- und Trimethylsilylgruppen wurden in jeweils analoger Weise gekennzeichnet, so daß der letzten Ziffer entnommen werden kann, ob der betreffende Rest dem Phosphor- ($n = 1$) oder dem Stickstoff- bzw. Sauerstoffatom ($n = 2$) zugeordnet ist. Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 4 zusammengestellt. Sind die in Tab. 2 aufgeführten Wasserstoffatome an Arylgruppen gebunden, erhalten sie die gleichen Ziffern wie die zugehörigen Kohlenstoffatome. Bei den Trimethylsilylresten tritt eine zusätzliche Laufzahl hinzu. Abb. 2 gibt wichtige, gerundete Strukturdaten wieder.

Während die NMR-spektroskopischen Untersuchungen [8] auf das Vorliegen mehrerer Isomere in Lösung hinweisen, findet man im Kristall nur noch **2a** mit einer an das Sauerstoffatom gebundenen Trimethylsilylgruppe. Die anfänglich noch diskutierte Bildung des Alkylidenphosphans **2c** mit $(CH_3)_3Si$ -Resten an Stickstoff- und Sauerstoffatom kann für den Kristall nun endgültig ausgeschlossen werden. Die Substituenten an der C—N-Doppelbindung ordnen sich in

Z-Konfiguration an. Mit drei unterschiedlichen Gruppen ist das trigonal-pyramidal koordinierte Phosphoratom chiral. Im Kristall liegt ein Racemat vor; beide Enantiomere werden durch die Symmetrieoperationen der Raumgruppe verknüpft.

Die Winkelsumme am zentralen Kohlenstoffatom C1 beträgt $360,0^\circ$; die an C1, N und O gebundenen Atome liegen mit diesen in einer Ebene. Die größten Abweichungen beobachtet man bei Si2 und C12 (Tab. 5). Der Einfluß sterischer und elektronischer Effekte auf die Bindungsabstände und -winkel des sechsatomigen, planaren Bindungssystems sowie der 4-Chlorphenylgruppe lassen sich

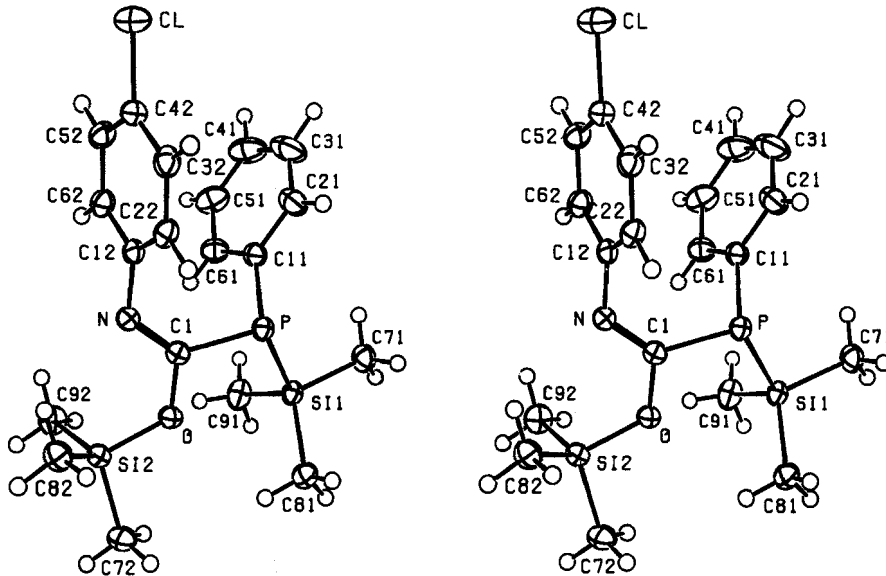


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines 4-Chlorphenylimino(trimethylsiloxy)methyl-phenyltrimethylsilylphosphan-Moleküls **2a** mit S-Konfiguration am Phosphoratom. Die Zeichnung wurde mit dem Zeichenprogramm ORTEP [13] erstellt. Die Schwingungsellipsoide der Schweratome sind auf 50% verkleinert

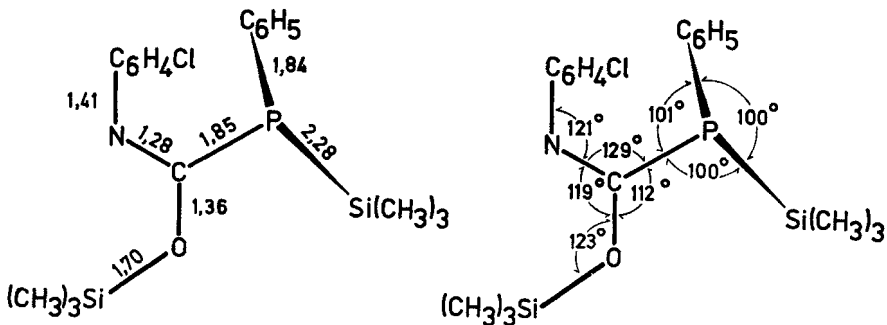
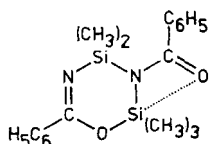


Abb. 2 Gerundete Bindungsabstände (Å) und -winkel im 4-Chlorphenylimino(trimethylsiloxy)methyl-phenyltrimethylsilylphosphan-Molekül **2a**. C—Cl: 1,75 Å; Mittelwerte C—C: 1,39 Å, Si—C: 1,86 Å

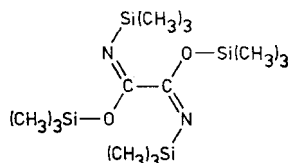
Tabelle 4 Intramolekulare Bindungsabstände (Å) und -winkel (°). Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatengenauigkeit (Tab. 2) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die C—H-Bindungsabstände liegen zwischen 0,9 und 1,0 Å. Mit den Positionen von Wasserstoffatomen berechnete Bindungswinkel werden nur dann aufgeführt, wenn die Werte um mehr als 2° von 109° bei den Trimethylsilylresten oder von 120° bei den Phenylgruppen abweichen

C1—P	1,850(2)	P—Si1	2,278(1)
C1—O	1,355(2)	P—C11	1,840(3)
C1—N	1,275(2)	O—Si2	1,703(2)
N—C12	1,411(2)	C42—Cl	1,746(2)
C11—C21	1,392(3)	C12—C22	1,396(2)
C21—C31	1,396(3)	C22—C32	1,384(2)
C31—C41	1,375(4)	C32—C42	1,382(3)
C41—C51	1,378(3)	C42—C52	1,383(3)
C51—C61	1,388(3)	C52—C62	1,391(2)
C61—C11	1,394(3)	C62—C12	1,393(2)
Si1—C71	1,865(2)	Si2—C72	1,858(2)
Si1—C81	1,868(3)	Si2—C82	1,852(2)
Si1—C91	1,863(2)	Si2—C92	1,852(2)
P—C1—O	112,1(1)	P—C11—C21	118,9(1)
O—C1—N	118,8(1)	P—C11—C61	122,8(1)
N—C1—P	129,1(1)	N—C12—C22	120,7(1)
C1—P—Si1	100,5(1)	N—C12—C62	120,0(1)
C1—P—C11	101,1(1)	Cl—C42—C32	118,6(2)
Si1—P—C11	100,5(1)	Cl—C42—C52	119,9(1)
C1—O—Si2	123,3(1)	C1—N—C12	121,5(1)
C61—C11—C21	118,3(1)	C62—C12—C22	119,1(1)
C11—C21—C31	120,1(2)	C12—C22—C32	120,5(1)
C21—C31—C41	120,7(2)	C22—C32—C42	119,4(2)
C31—C41—C51	119,9(2)	C32—C42—C52	121,4(2)
C41—C51—C61	119,8(2)	C42—C52—C62	118,9(1)
C51—C61—C11	121,3(2)	C52—C62—C12	120,7(2)
P—Si1—C71	102,9(1)	O—Si2—C72	101,4(1)
P—Si1—C81	109,3(1)	O—Si2—C82	110,1(1)
P—Si1—C91	114,1(1)	O—Si2—C92	109,2(1)
C71—Si1—C81	110,8(1)	C72—Si2—C82	111,4(1)
C81—Si1—C91	109,0(1)	C82—Si2—C92	114,4(1)
C91—Si1—C71	110,6(1)	C92—Si2—C72	109,5(1)
C31—C21—H21	123(1)	C51—C41—H41	118(2)
Si1—C81—H813	114(1)	Si2—C72—H722	114(1)
		Si2—C82—H823	112(1)
Si1—C91—H912	112(1)	Si2—C92—H922	112(2)
Si1—C91—H913	112(2)	Si2—C92—H923	115(2)
H812—C81—H813	106(2)	H723—C72—H721	107(2)
H912—C91—H913	107(2)	H821—C82—H822	104(2)
		H922—C92—H923	104(2)

nicht in allen Einzelheiten erfassen; wir können aber auf charakteristische Merkmale hinweisen. Da die Strukturdaten des Molekülfragments $R-N=C-O-SiR'_3$



3



4

bereits früher am 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-3-benzoyl-6-phenyl-2, 4-disila-1, 3, 5-oxadiazin **3** von BOER und VAN REMORTERE [14] sowie am N,N'-Bis(trimethylsilyl)-oximidsäure-bis(trimethylsilyl)ester **4** von THEWALT und RINNE [15] röntgenstrukturanalytisch bestimmt wurden, beziehen wir diese Verbindungen in die Diskussion ein.

Tabelle 5 Entfernung (Å) der Atome von den Ausgleichsebenen der Iminomethylgruppierung (A), des Phenylrests (B) und der 4-Chlorphenylgruppe (C).

Die Ausgleichsebenen werden durch die in der Tabelle links stehenden Atome festgelegt. Die Winkel zwischen den Ebenen sind A-B 64,2°; A-C 63,0°; B-C 31,3°

A	C1	-0,014	C12	0,213	C82	1,644
	N	0,006	C42	0,713	C92	-1,467
	P	0,004	Cl	1,067	C11	-1,240
	O	0,004	Si2	0,087	Si1	-1,224
			C72	0,120		
B	C11	-0,003	P	-0,052		
	C21	0,004	H21	0,026		
	C31	-0,002	H31	0,034		
	C41	-0,001	H41	0,009		
	C51	0,001	H51	-0,034		
	C61	0,001	H61	0,026		
C	C12	-0,005	N	0,109		
	C22	0,001	H22	0,047		
	C32	0,001	H32	0,032		
	C42	0,000	Cl	0,046		
	C52	-0,004	H52	0,004		
	C62	0,006	H62	0,025		

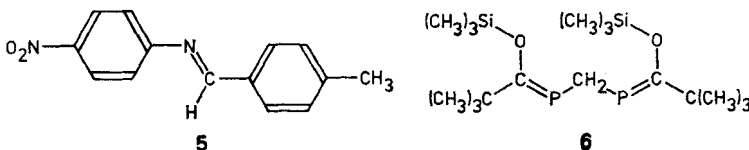
Tabelle 6 Bindungsabstände und -winkel des Molekülfragments R-N=C-O-SiR₃' aus **2a** im Vergleich mit den Daten ähnlicher Verbindungen. Methoden: RB = Röntgenbeugung; MW = Mikrowellenspektroskopie; EB = Elektronenbeugung

Verbindung	d(C=N)	d(C-O)	d(Si-O)	∠ am N	∠ am O	Methode	Lit.
2a	1,275(2)	1,355(2)	1,703(2)	121,5(1)	123,3(1)	RB, R=3,2%	
3	1,256(5)	1,366(4)	1,670(3)	130,2(3)	131,4(2)	RB, R=6,1%	[14]
4	1,282(9)	1,376(8)	1,694(4)	145,5(5)	117,1(4)	RB, R=7,3%	[15]
H ₂ C=NH	1,273(8)	—	—	110,4(15)	—	MW	[16]
5	1,269(5)	—	—	120,6(5)	—	RB, R=7,3%	[17, 18]
6	—	1,356(5)	1,661(3)	—	140,8(2)	RB, R=3,9%	[1]
		1,350(4)	1,669(4)		134,7(3)		
HCOOSiH ₃	—	a)	1,678(3)	—	115,7(8)	EB	[22]
F ₃ C-COOSiH ₃	—	a)	1,698(6)	—	121,0(8)	EB	[22]
H ₅ C ₆ -O-SiH ₃	—	a)	1,648(7)	—	121(1)	EB	[22, 24]

a) nicht angegeben

Nach Tab. 6 liegt die mittlere N=C-Bindungslänge bei 1,27 Å. Dieser Wert wird durch die benachbarte C-O-Bindung nicht beeinflusst, denn man findet kaum Unterschiede zu den aus Mikrowellenspektren oder Röntgenstrukturanalysen ermittelten Bindungslängen im Methylenimin [16] und in Benzyliden-

anilinen [17—21]. Die von GLIDEWELL in einem Übersichtsartikel [22] zusammengestellten Si—O-Abstände (vgl. auch [23]) zeigen in Übereinstimmung mit den Werten von **3**, **4** und **6** eine Verlängerung, die bisher publizierten C—O-Abstände jedoch eine Verkürzung der Einfachbindung, wenn die Siloxygruppe an ein π -Bindungssystem gebunden ist. Mit 1,703(2) für d(Si—O) und 1,355(2) Å für d(C—O)



ordnet sich **2a** im oberen bzw. unteren Teil der in Tab. 6 angegebenen Bereiche ein. Die planare Anordnung der Atome Si2, O, C1 und N kann hier eine Wechselwirkung zwischen Orbitalen geeigneter Symmetrie zusätzlich begünstigen.

Sieht man vom Trifluorsilylphosphan ab, liegen die durch Elektronenbeugung und Röntgenstrukturanalysen ermittelten Si—P-Bindungsängen der Silylphosphane zwischen 2,25 und 2,30 Å, die Winkel am Phosphoratom bei 100° (Tab. 7).

Tabelle 7 Si—P Bindungsabstände (Å) und X—P—Si Winkel (°) in Silylphosphanen; Methoden: MW = Mikrowellenspektroskopie; EB = Elektronenbeugung; RB = Röntgenbeugung

Verbindung	d(P—Si)	\angle (X—P—Si)	Methode	Lit.
F ₃ Si—PH ₂	2,207(3)	90,2(34)	EB	[35]
H ₃ Si—PH ₂	2,250(4)	92,8(10)	MW	[36]
	2,249(3)	91(3)	EB	[37]
H ₃ Si—P(H)CH ₃	2,248(3)	101,2(7)	EB	[37]
H ₃ Si—P(CH ₃) ₂	2,245(3)	99,0(5)	EB	[37]
(H ₃ Si) ₃ P	2,248(3)	96,45(50)	EB	[38]
[Si(CH ₃) ₂] ₃ P ₄	2,283(1)	105,79(4)	RB, R=3,5%	[39, 40]
	2,247(1)	100,03(4)		
		92,43(3)		
[Si(CH ₃) ₂] ₆ P ₄	2,249(1)	104,42(3)	RB, R=3,0%	[41, 42]
[Si(CH ₃) ₂] ₃ P ₇	2,287(4)	107,6	RB, R=3,4%	[43, 40]
	2,297(5)	102,2		
	2,281(3)			
[Si(CH ₃) ₂] ₃ P ₄ — [C(CH ₃) ₃] ₂	2,260(1)	93,13(5)	RB, R=4,9%	[44, 45]
	2,258(1)	bis		
	2,291(1)	105,44(5)		
2a	2,278(1)	100,5(1)	RB, R=3,2%	

Die von uns bestimmten Daten ordnen sich hier gut ein. Der Abstand P—C11 zwischen Phosphoratom und Phenylgruppe gleicht mit 1,840(3) Å den am Triphenylphosphan [25] und am 1,2-Bis(2',2'-dimethylpropionyl)-1,2-diphenyldiphosphan [26] bestimmten Werten. In Trifluormethyl- [27—32] und Acylphosphanen ([26], vgl. auch [33]) ist der P—C-Abstand unter dem Einfluß der elektro-negativen Heteroatome am α -Kohlenstoff um etwa 0,05 bis 0,07 Å signifikant ver-

längert. Zur Beschreibung dieses Phänomens benutzten MARSDEN und BARTELL [28] den Begriff der altruistischen Wechselwirkung. Einen ähnlichen Effekt sollte man auch bei **2a** mit elektronegativen Sauerstoff- und Stickstoffatom am α -Kohlenstoff erwarten; wir beobachten aber den Standardwert von 1,850(2) Å.

Bereits BÜRGI und DUNITZ [17, 18] haben auf die wechselseitige Beeinflussung der Bindungslängen bei paraständigen, elektronegativen Substituenten hingewiesen. In Übereinstimmung damit ist die C42—Cl Bindung mit 1,746(2) Å um etwa 0,05 Å länger als im Chlorbenzol [34] und gleicht den C—Cl-Abständen des p-Dichlorbenzols und des p-Chloranilins ([46], vgl. auch [20]). Der C12—N-Einfachbindungsabstand in **2a** ist mit 1,411(2) Å wie im (4-Methylbenzyliden)-4-nitroanilin **5** [17, 18] verkürzt. Die C—C- und Si—C-Abstände der Phenyl- oder Trimethylsilylgruppen unterscheiden sich nicht von Literaturwerten [34]. Der Bindungswinkel am Sauerstoffatom nimmt in einfachen Siloxyverbindungen Werte um 120° an [22, 47]. Weil in **2a** der Substituent am Stickstoffatom zur Trimethylsilyloxygruppe trans steht, tritt im Gegensatz zu **6** keine sterische Hinderung auf; der Winkel C1—O—Si2 beträgt 123,3(1)°.

Die an Phosphor- und Stickstoffatom gebundenen Arylgruppen B und C ordnen sich möglichst parallel an. Der kürzeste intramolekulare Kontakt zwischen den Atomen C12 und C11 ist mit 3,11 Å nur wenig kürzer als der van der Waals-Abstand (Tab. 8); die beiden Flächennormalen schneiden sich unter einem Winkel von 31,3°. Der an Phosphor gebundene Phenylrest B hat keinen Einfluß auf den Winkel C1—N—C12, denn mit 121,5(1)° liegt er in dem für Benzylidenaniline [17—21] und verwandte Verbindungen [48—51, 16] angegebenen Bereich. Im N,N'-Bis(trimethylsilyl)oximidsäure-bis(trimethylsilyl)ester **4** (Tab. 6) ist er wegen sterischer Wechselwirkungen auf 145,5(5)° aufgeweitet [15]. Die Bindung C12—N schließt einen Winkel von 4,6° mit der Ausgleichsebene A der Iminomethylgruppierung ein, so daß das Kohlenstoffatom C12 bereits um 0,21 Å aus dieser Ebene herausgerückt ist (Tab. 5).

An beiden Siliciumatomen weisen die Valenzwinkel die gleiche Besonderheit auf: jeweils vier der sechs Werte weichen kaum von 109,5° ab, von den übrigen ist der eine mit 102,9(1)° bzw. 101,4(1)° wesentlich kleiner und der andere mit 114,1(1)° bzw. 114,4(1)° wesentlich größer (Tab. 4). Die in Tab. 8a zusammengestellten Abstände zeigen, daß die Atome Si2 und Si1 mit Stickstoff oder Sauerstoff in Kontakt treten. Dabei ragt N in die Lücke zwischen O und den Methylgruppen von C82 und C92, während O hauptsächlich auf C81 einwirkt. Das hat eine Verkleinerung des Winkels P—Si1—C71 und durch Annäherung von C91 an C61 und H61 eine Aufweitung des Winkels P—Si1—C91 zur Folge. In ähnlicher Weise spreizt das Stickstoffatom den Winkel C82—Si2—C92 und führt mittelbar zur Verkleinerung des Winkels O—Si2—C72. Da wir auf Grund der abgebildeten Molekülkonformation auch im N,N'-Bis(trimethylsilyl)oximidsäure-bis(trimethylsilyl)ester **4** [15] ähnliche Kontakte vermuteten, haben wir mit den publizierten Ortskoordinaten wichtige intramolekulare Abstände und Winkel berechnet. Die in Tab. 8 mit aufgeführten Werte bestätigen unsere Vermutung.

Tabelle 8 Wichtige intramolekulare Kontaktabstände (Å) in 2a. Die Tabelle enthält nur Werte, die kleiner als (Summe der van der Waals-Radien + 0,2 Å) sind. Zum Vergleich wurden wichtige intramolekulare Kontaktabstände und Bindungswinkel im N,N'-Bis(trimethylsilyl)oximidsäure-bis(trimethylsilyl)ester 4 [15] berechnet und unter b) aufgeführt

a) intramolekulare Kontaktabstände

Cl—C32	2,70	Cl—C12	2,34	Cl—C91	3,64
Cl—C52	2,72	Cl—H32	2,78	Cl—C82	3,45
P—O	2,67	Cl—H52	2,83	Cl—C92	3,47
P—N	2,83	P—H21	2,82	N—C11	3,28
P—C21	2,79	P—H61	2,93	N—C61	3,40
P—C61	2,85	N—H22	2,63	C12—C11	3,11
P—C71	3,25	N—H62	2,62	C12—C61	3,36
P—C81	3,39	O—Si1	3,11	C22—C11	3,51
P—C91	3,48	O—C81	3,28	C62—C11	3,55
Si1—C1	3,18	O—C91	3,38	C62—C61	3,36
Si1—C11	3,18	N—Si2	2,92	H62—C61	3,27
Si2—C1	2,70	N—C82	3,25	C11—C71	3,56
O—N	2,26	N—C92	3,30	C11—C91	3,78
O—C72	2,76	Cl—C61	3,19	C61—Si1	3,59
O—C82	2,92	Cl—H61	2,84	C61—C91	3,46
O—C92	2,90	Cl—C22	3,02	H61—C91	2,91
N—C22	2,44	Cl—H22	2,92	H61—Si1	3,39
N—C62	2,43	Cl—C62	3,44		
Cl—C11	2,85				

b) Vergleichswerte aus Verbindung 4

Kontaktabstände

Si(N)—O 3,04; Si(O)—N 2,95

Valenzwinkel (°)

Si(O): O—Si—C 110,2; 103,7; 110,6; C—Si—C 110,0; 112,9; 109,2; Si(N): N—Si—C 111,3; 111,5; 103,9; C—Si—C 112,7; 108,3; 108,7;

c) van der Waals-Radien (Å) aus [52]

Cl 1,9; P 1,85; Si 2,1; O 1,5; N 1,55; C 1,7; CH₃ 2,0; H 1,45

Die intramolekularen Kontaktabstände zwischen Si1 und O sowie zwischen Si2 und N sind mit 3,11 Å bzw. 2,92 Å deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien [52] mit 3,6 Å bzw. 3,65 Å. Es werden jedoch nicht die um mindestens 0,5 Å [14], meist aber 1,0 Å kürzeren Werte für eine koordinative Bindung zwischen Silicium und Sauerstoff [53, 54] oder Stickstoff [55] erreicht, wie man sie unter anderem in Siliciumchelaten oder Silatranen sowie im pentameren N,N-

Dimethylsilylamin findet. Ebenso fehlt auch die für fünffach koordinierte Siliciumatome charakteristische [14] Änderung der Bindungswinkel in Richtung auf die Werte der trigonalen Bipyramide, wobei drei der sechs Tetraederwinkel aufgeweitet, die übrigen verengt werden. Damit ist eine koordinative Bindung zwischen den Siliciumatomen und Sauerstoff oder Stickstoff für 2 a auszuschließen; der enge Si—N-Kontakt sollte aber die schnelle und reversible sigmatrope 1,3-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe Si2 zwischen Sauerstoff und Stickstoff begünstigen.

Die Torsionswinkel φ (Tab. 9) charakterisieren die Konformation des Moleküls. Zur Vorzeichenfestlegung geht man vom Kohlenstoffatom C1 aus und blickt entlang der jeweiligen Bindung nach außen. Positives Vorzeichen bedeutet, daß die vordere Bindung durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der hinteren zur Deckung gebracht wird [56]. Der Phenylrest und die ebenfalls an P gebundene Trimethylsilylgruppe befinden sich auf derselben Seite der Ausgleichsebene A. Die Bindungen C1—N und O—Si2 stehen ekliptisch; dagegen nehmen die entsprechenden Methylkohlenstoffatome von Si1 bzw. Si2 gegenüber C11 bzw. C1 gestaffelte Positionen ein. Die gleiche Anordnung beobachtet man bei den Wasserstoffatomen; die größte Abweichung (14°) findet man an der Methylgruppe von C91. Der Raumbedarf der Phosphanogruppe ist dafür verantwortlich, daß die 4-Chlorphenylgruppe nicht in der Ebene der C—N-Doppelbindung liegt. Die Flächennormalen schließen einen Winkel von $63,0^\circ$ ein; der Torsionswinkel φ C1—N—C12—C22 ist mit $-60,6^\circ$ von ähnlicher Größenordnung wie in Benzylidenanilinen [17—21].

Tabelle 9 Beschreibung der Molekülformation durch Torsionswinkel. Die Vorzeichenfestlegung wird im Text erläutert

φ P—C1—O—Si2	176,3°	φ N—C1—O—Si2	-1,4°
φ P—C1—N—C12	-8,0°	φ C1—P—Si1—C71	165,4°
φ O—C1—P—C11	137,4°	φ C1—P—C11—C21	139,6°
φ O—C1—P—Si1	34,4°	φ C1—O—Si2—C72	-178,6°
φ O—C1—N—C12	169,3°	φ C1—N—C12—C22	-60,6°
φ N—C1—P—C11	-45,2°	φ C11—P—Si1—C81	179,7°
φ N—C1—P—Si1	-148,2°		

Kristallstruktur

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält ein chirales Molekül; die Symmetrieoperationen der Raumgruppe erzeugen hieraus insgesamt zwei Enantiomerenpaare (Abb. 3). KITAigorodskij hat vor einigen Jahren Packungsprinzipien für organische Molekülkristalle aufgestellt [57]. Wir verzichten hier auf die Wiedergabe von Einzelheiten, zeigen aber in Abb. 4 die von ihm abgeleiteten 2_1t -Schichten. Sie laufen parallel (001) und enthalten jeweils nur ein Enantiomeres; Stapelung erfolgt über die c-Gleitung.

Da die intermolekularen Kontaktabstände nur wenig kürzer als die Summe der van der Waals-Radien sind, geben wir diese Werte nicht an.

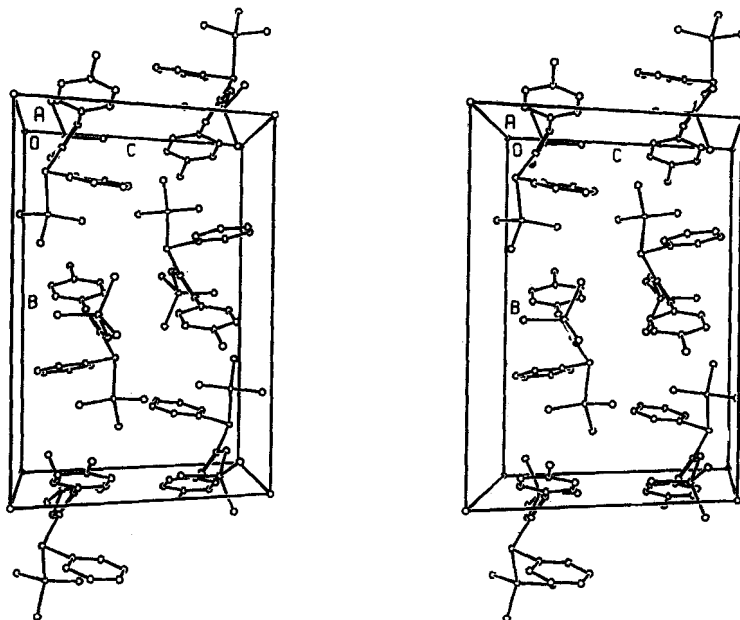


Abb. 3 Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Zur besseren Anschauung wurde ein zur Nachbarzelle gehörendes fünftes Molekül mit eingezeichnet

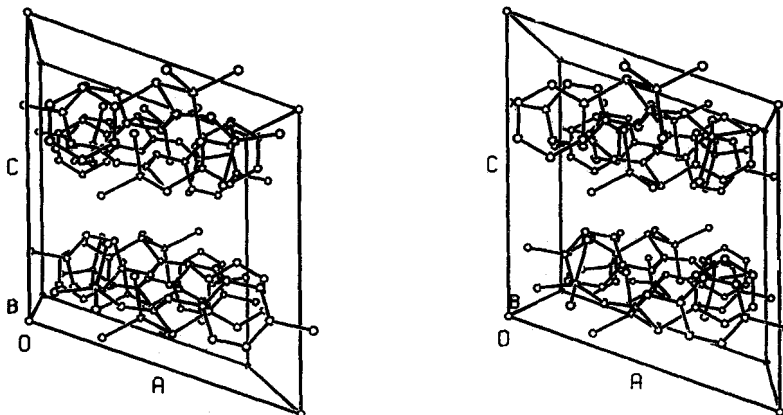


Abb. 4 Packung in alternierenden Schichten enantiomerer Moleküle

Präparativer Teil

Darstellung. Zu einer Lösung von 9,14 g (35,9 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan in 50 ml Cyclopentan wird bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 4,28 g (35,9 mmol) frisch destilliertem Phenylisocyanat bzw. 5,51 g (35,9 mmol) 4-Chlorphenylisocyanat in 50 ml desselben Lösungsmittels getropft. Man rührt noch 3 Stunden bei 0°C, destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab und kristallisiert den festen Rückstand aus Cyclopentan (+20°/–78°C) um.

Ausbeute: quantitativ.

Charakterisierung von 1

Schmp.: 57°C (im abgeschmolzenen Röhrchen); farblose, oxidationsempfindliche Kristalle.

Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): $C_{19}H_{28}NOPSi_2$; ber. 373,6; gem. 371.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum: Beschleunigungsspannung 8 kV; Ionisierungsenergie 70 eV; Direkteinlaß (50°C).

$C_{19}H_{28}NOPSi_2$ M ⁺	gem. 373,1449	ber. 373,1447	31%
$C_{18}H_{26}NOPSi_2$	gem. 358,1219	ber. 358,1212	19%
$C_{18}H_{23}NOPSi_2$	gem. 296,1065	ber. 296,1056	5%
$C_{16}H_{19}NPSi$	gem. 284,1028	ber. 284,1024	2%
$C_{10}H_{14}NOSi$	gem. 192,0847	ber. 192,0845	27%
$C_7H_{18}NOSi_2$	gem. 188,0925	ber. 188,0927	100%
$C_5H_{15}OSi_2$	gem. 147,0662	ber. 147,0661	42%
$C_8H_{11}Si$	gem. 135,0630	ber. 135,0630	25%

Beim Versuch einer Vakuumdestillation über eine 15 cm Vigreuxkolonne zersetzt sich 1. Der flüssige Anteil des Destillats enthält neben wenig 1 Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan ($\delta^{31}P = 138,2$ ppm). Der kristalline Anteil besteht aus N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)harnstoff. Die Verbindung wurde über ihr Massenspektrum identifiziert:

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum: Beschleunigungsspannung 8 kV; Ionisierungsenergie 70 eV; Direkteinlaß (50°C).

$C_{19}H_{28}N_2OSi_2$ M ⁺	gem. 356,1732	ber. 356,1740	39%
$C_{19}H_{27}N_2OSi_2$	gem. 355,1662	ber. 355,1662	10%
$C_{18}H_{25}N_2OSi_2$	gem. 341,1498	ber. 341,1506	63%
$C_{16}H_{19}N_2OSi$	gem. 283,1249	ber. 283,1267	5%
$C_{12}H_{21}N_2OSi_2$	gem. 265,1180	ber. 265,1192	21%
$C_7H_{18}NOSi_2$	gem. 188,0929	ber. 188,0927	100%
$C_5H_{15}OSi_2$	gem. 147,0661	ber. 147,0661	66%

Charakterisierung von 2

Schmp.: 72°C (im abgeschmolzenen Röhrchen); farblose, oxydationsempfindliche Kristalle.

Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): $C_{19}H_{27}ClNOPSi_2$; ber. 408,0; gem. 398.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum: Beschleunigungsspannung 8 kV; Ionisierungsenergie 70 eV; Direkteinlaß (60°C).

$C_{19}H_{27}^{37}ClNOPSi_2$ M ⁺	gem. 409,1019	ber. 409,1028	6%
$C_{19}H_{27}^{35}ClNOPSi_2$ M ⁺	gem. 407,1052	ber. 407,1057	12%
$C_{18}H_{24}^{37}ClNOPSi_2$	gem. 394,0792	ber. 394,0793	8%
$C_{18}H_{24}^{35}ClNOP^{28}Si^{29}Si$	gem. 393,0810	ber. 393,0818	6%
$C_{18}H_{24}^{35}ClNOPSi_2$	gem. 392,0829	ber. 392,0823	12%
$C_{13}H_{22}^{35}ClNOPSi_2$	gem. 330,0673	ber. 330,0666	2%
$C_{12}H_{23}PSi_2$	gem. 254,1078	ber. 254,1076	7%
$C_9H_{15}^{35}ClPSi_2$	gem. 245,0136	ber. 245,0139	5%
$C_{10}H_{13}^{35}ClNOSi$	gem. 226,0452	ber. 226,0455	9%
$C_9H_{14}OPSi$	gem. 197,0548	ber. 197,0552	8%
$C_7H_{18}NOSi_2$	gem. 188,0919	ber. 188,0927	100%

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Fartz für die Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Personal- (O. M.) und Sachmitteln sowie dem Fonds der Chemie. Die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, unterstützten uns mit Chemikalienspenden. Die Berechnungen wurden an den Anlagen UNTVAC 1108 und 1106 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe durchgeführt.

Literatur

- [1] VII. Mitteilung: G. BECKER u. O. MUNDT, *Z. anorg. allg. Chem.* **443**, 53 (1978).
- [2] K. ITOH, M. FUKUI u. Y. ISHII, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2002.
- [3] G. BECKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **423**, 242 (1976).
- [4] G. BECKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **480**, 66 (1977).
- [5] F. A. COTTON u. G. WILKINSON, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., S. 112, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [6] G. BECKER, O. MUNDT, M. RÖSSLER u. E. SCHNEIDER, *Z. anorg. allg. Chem.* **443**, 42 (1978).
- [7] J. F. KLEBE, J. B. BUSH jun. u. J. E. LYONS, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4400 (1964); K. ITOH, N. KATO, S. SAKAI u. Y. ISHII, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2005. Vgl. auch: D. HÄNSSGEN u. D. HAJDUGA, *Chem. Ber.* **110**, 3961 (1977).
- [8] G. BECKER u. O. MUNDT, unveröffentlicht.
- [9] G. BECKER u. H. P. BECK, *Z. anorg. allg. Chem.* **480**, 77 (1977).
- [10] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. 4, The Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [11] a) G. GERMAIN, P. MAIN u. M. M. WOLFFSON, *Acta Crystallogr. A* **27**, 368 (1971); b) 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.
- [12] R. F. STEWART, E. R. DAVIDSON u. W. T. SIMPSON, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
- [13] C. K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- [14] F. P. BOER u. F. P. VAN REMOORTERE, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 801 (1970).
- [15] U. THEWALT u. D. RINNE, *Z. anorg. allg. Chem.* **420**, 51 (1976).
- [16] R. PEARSON jun. u. F. J. LOVAS, *J. Chem. Phys.* **66**, 4149 (1977).
- [17] H. B. BÜRGI u. J. D. DUNITZ, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1747 (1970).
- [18] H. B. BÜRGI u. J. D. DUNITZ, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1255 (1971).
- [19] J. BERNSTEIN, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1972**, 946.
- [20] J. BERNSTEIN u. G. M. J. SCHMIDT, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1972**, 951; J. BERNSTEIN u. I. IZAK, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1976**, 429.
- [21] J. M. PIRET, P. PIRET, G. GERMAIN u. M. VAN MEERSCHKE, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **81**, 533 (1972).
- [22] C. GLIDEWELL, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **7**, 69 (1973).
- [23] A. I. GUSEV, V. E. SHKLOVER, E. A. CHERNYSHEV, T. L. KRASNOVA u. YU. T. STRUCHKOV, *Zh. Strukt. Khim.* **12**, 282 (1971).
- [24] C. GLIDEWELL, D. W. H. RANKIN, A. G. ROBIETTE, G. M. SHELDRIK, B. BEAGLEY u. J. M. FREEMAN, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2621 (1969).
- [25] J. J. DALY, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799.
- [26] G. BECKER, O. MUNDT u. M. RÖSSLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [27] I. Y. M. WANG, C. O. BRITT, A. H. COWLEY u. J. E. BOGGS, *J. Chem. Phys.* **48**, 812 (1968).
- [28] C. J. MARSDEN u. L. S. BARTELL, *Inorg. Chem.* **15**, 2713 (1976).
- [29] H. J. M. BOWEN, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 463 (1954).
- [30] H. L. HODGES, L. S. SU u. L. S. BARTELL, *Inorg. Chem.* **14**, 599 (1975).
- [31] G. J. PALENIK u. J. DONOHUE, *Acta Crystallogr.* **15**, 564 (1962).
- [32] C. J. SPENCER u. W. N. LIPSCOMB, *Acta Crystallogr.* **14**, 250 (1961).
- [33] L. S. KHAIKIN, L. G. ANDRUTSKAYA, O. E. GRIKINA, L. V. VILKOV, YU. I. EL'NATANOV u. R. G. KOSTYANOVSKII, *J. Mol. Struct.* **37**, 237 (1977).
- [34] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. III, The Kynoch Press, Birmingham 1968.
- [35] R. DEMUTH u. H. OBERHAMMER, *Z. Naturforsch. A* **28**, 1862 (1973).
- [36] R. VARMA, K. R. RAMAPRASAD u. J. F. NELSON, *J. Chem. Phys.* **63**, 915 (1975).
- [37] C. GLIDEWELL, P. M. PINDER, A. G. ROBIETTE u. G. M. SHELDRIK, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1402.
- [38] B. BEAGLEY, A. G. ROBIETTE u. G. M. SHELDRIK, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3002.

- [39] G. FRITZ u. R. UHLMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **440**, 168 (1978).
- [40] W. HÖNLE u. H. G. v. SCHNERING, *Z. anorg. allg. Chem.* **440**, 171 (1978).
- [41] G. FRITZ, R. UHLMANN u. W. HÖLDERICH, *Z. anorg. allg. Chem.* **442**, 86 (1978).
- [42] W. HÖNLE u. H. G. v. SCHNERING, *Z. anorg. allg. Chem.* **442**, 91 (1978).
- [43] G. FRITZ u. W. HÖLDERICH, *Naturwissenschaften* **62**, 573 (1975).
- [44] G. FRITZ u. R. UHLMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **442**, 95 (1978).
- [45] W. HÖNLE u. H. G. v. SCHNERING, *Z. anorg. allg. Chem.* **442**, 107 (1978).
- [46] The Chemical Society, London (Hrsg.), *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956–1959*, London 1965.
- [47] L. VILKOV u. L. S. KHALKIN, *Topics in Current Chemistry* **53**, 25 (1975).
- [48] I. N. LEVINE, *J. Chem. Phys.* **38**, 2326 (1963).
- [49] W. C. HAMILTON, *Acta Crystallogr.* **14**, 95 (1961).
- [50] D. V. NAIK u. G. J. PALENIK, *Acta Crystallogr.* **B 30**, 2396 (1974).
- [51] G. J. PALENIK, D. F. RENDLE u. W. S. CARTER, *Acta Crystallogr.* **B 30**, 2390 (1974).
- [52] J. E. HUEEY, *Inorganic Chemistry*, Harper and Row, Publishers, New York 1972.
- [53] F. P. BOER, J. J. FLYNN u. J. W. TURLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6973 (1968).
- [54] K. D. ONAN, A. T. MCPHAIL, C. H. YODER u. R. W. HILLYARD jun., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 209.
- [55] F. P. BOER u. J. W. TURLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4134 (1969); J. W. TURLEY u. F. P. BOER, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4129 (1969); F. P. BOER, J. W. TURLEY u. J. J. FLYNN, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5102 (1968); J. W. TURLEY u. F. P. BOER, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4026 (1968); L. PÁRKÁNYI, K. SIMON u. J. NAGY, *Acta Crystallogr.* **B 30**, 2328 (1974); J. J. DALY u. F. SANZ, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2051; V. A. BAIN, R. C. G. KILLEAN u. M. WEBSTER, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 156 (1969); A. D. ADLEY, P. H. BIRD, A. R. FRASER u. M. ONYSZCHUK, *Inorg. Chem.* **11**, 1402 (1972); G. SAWITZKI, H. G. v. SCHNERING, D. KUMMER u. T. SESHADRI, *Chem. Ber.* **111**, 3705 (1978); R. RUDMAN, W. C. HAMILTON, S. NOVICK u. T. D. GOLDFARB, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5157 (1967).
- [56] H. J. GEISE, C. ALTONA u. C. ROMERS, *Tetrahedron* **23**, 439 (1967).
- [57] A. I. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1979.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER und Dr. OTTO MUNDT, Fachbereich Chemie d. Univ., Lahnberge, D-3550 Marburg