

Indol-1-yl- und Pyrrol-1-yl-substituierte Verbindungen des Siliciums und Phosphors

A. Frenzel, M. Gluth¹, R. Herbst-Irmer¹, U. Klingebiel^{*}

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, 37077 Göttingen, Deutschland

Eingegangen den 4. Oktober 1995

Abstract

Trichlorosilanes react with lithium indolide under formation of the mono- and bis(indol-1-yl)silanes $C_8H_6N-SiCl_2R$ ($R = CMe_3$ (1), Ph (2)) and $(C_8H_6N)_2SiCl-Ph$ (3). In the reaction of lithium pyrrolide (4) and 2 the mono- and bis(pyrrol-1-yl)silanes $C_8H_6N-SiCl(Ph)-C_4H_4N$ (5) and $C_8H_6N-Si(Ph)(C_4H_4N)_2$ (6) are obtained. The bis(imidazol-1-yl)dimethylsilane 7 is formed in the reaction of the sodium derivative of imidazole and dichlorodimethylsilane. The successive substitution of the fluoro atoms of PF_3 by indole leads to the mono-, bis- and tris(indol-1-yl)phosphanes 8–10. The addition of indole and the bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphate leads to the mono(indol-1-yl)-phosphane 11. The crystal structure of 10 is reported.

Zusammenfassung

Trichlorsilane reagieren mit Lithiumindolid unter Bildung der Mono- und Bis(indol-1-yl)silane $C_8H_6N-SiCl_2-R$ ($R = CMe_3$ (1), Ph (2)) und $(C_8H_6N)_2SiCl-Ph$ (3). Bei der Reaktion von Lithiumpyrrolid (4) und 2 werden die Mono- und Bis(pyrrol-1-yl)silane $C_8H_6N-SiCl(Ph)-C_4H_4N$ (5) und $C_8H_6N-Si(Ph)(C_4H_4N)_2$ (6) erhalten. Das Bis(imidazol-1-yl)dimethylsilan 7 wird bei der Reaktion des Natriumderivates des Imidazols und Dichlordimethylsilan gebildet. Die sukzessive Substitution der Fluoratome des PF_3 durch Indol führt zu den Mono-, Bis- und Tris(indol-1-yl)phosphanen 8–10. Die Addition von Indol an Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan ergibt das Mono(indol-1-yl)-phosphan 11. Die Kristallstruktur von 10 wird vorgestellt.

Keywords: Indolylsilanes; Indolylphosphanes; Pyrrolylsilanes; Imidazolylsilanes; Iminophosphanes

1. Einleitung

Auf dem Gebiet der Indol-1-yl- und Pyrrol-1-yl-silane wurden seit 1993 mehrere Substanzen dieser Klasse isoliert. Dabei wurden unter anderem auch die Mono-, Bis-, Tris- und Tetrakis(indol-1-yl)- bzw. -(pyrrol-1-yl)silane charakterisiert [1–5]. Auch die Kopplung verschiedener Heteroaromaten an ein zentrales Siliciumatom wurde vorgestellt [4]. Eine solche Verknüpfung steht in ferner Verwandtschaft zu entsprechenden Kohlenstoffverbindungen wie z.B. dem Clotrimazol (Abb. 1), welches als Anti-Pilz-Medikament pharmazeutische Bedeutung besitzt.

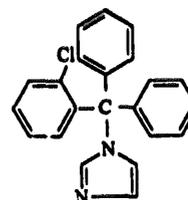


Abb. 1. Clotrimazol.

Von diesen Ergebnissen ausgehend soll an dieser Stelle das erste asymmetrische, durch Heteroaromaten substituierte Siliciumatom mit seinen Vorstufen vorgestellt werden. Ferner wird gezeigt, daß auch anorganische Säurehalogenide, hier das Trifluorphosphan, zur N-Substitution des Indols geeignet sind.

^{*} Corresponding author.

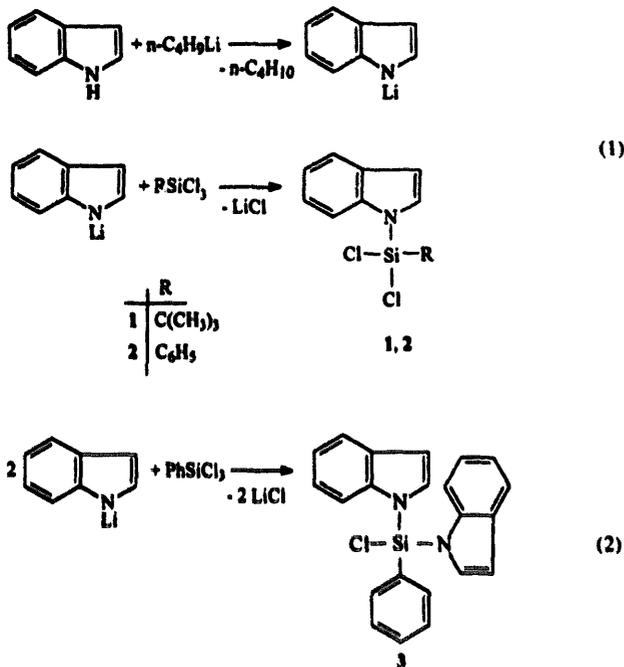
¹ Crystal structure.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Indol-1-yl- und Pyrrol-1-yl-silane

2.1.1. Neue Indol-1-yl-silane

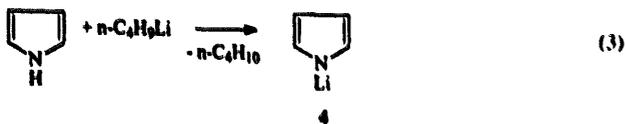
Die chlorfunktionellen Indol-1-yl-silane 1–3 konnten durch die Umsetzung des Lithiumindolids mit tert.-Butyltrichlorsilan (1) bzw. Trichlorphenylsilan (2, 3) erhalten werden (Gleichungen 1 und 2).



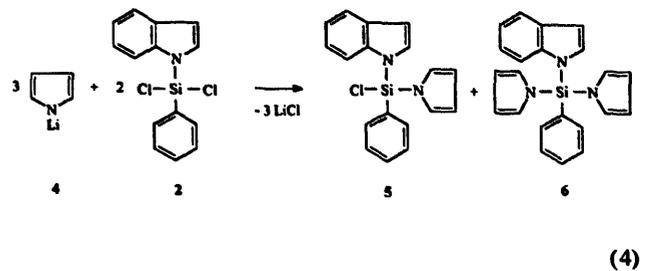
Der große tert.-Butylsubstituent verhindert eine weitere Umsetzung von 1 mit lithiierten Silylaminen. Auf die Umsetzungen von 2 und 3 mit Lithiumpyrrolid wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

2.1.2. Aufbau eines asymmetrisch substituierten, zentralen Siliciumatoms

Pyrrol reagiert mit n-Butyllithium unter Bildung des Lithiumpyrrolids 4 (Gleichung 3).

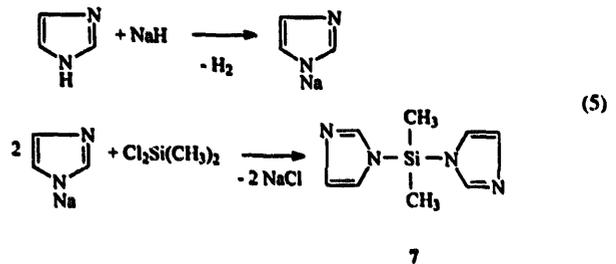


Im Gegensatz zur analogen Fluorkomponente [3,4] führt die Umsetzung von 2 mit 4 zu dem ersten asymmetrischen Indol-1-yl-silan 5. Als Nebenprodukt entsteht 6, das sich auch gezielt durch die Umsetzung mit zwei Äquivalenten 4 aus 2 synthetisieren läßt (Gleichung 4).



Analoge Umsetzungen des Lithium- oder Natriumderivates des Imidazols mit 5 blieben erfolglos. Die angestrebte Synthese eines asymmetrischen, ausschließlich (hetero-)aromatisch substituierten Siliciums führte zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Wird Imidazol mit Natriumhydrid in sein Natriumderivat überführt und mit Dichlordimethylsilan zur Reaktion gebracht, entsteht jedoch in geringer Ausbeute das Bis(imidazol-1-yl)silan 7 (Gleichung 5).

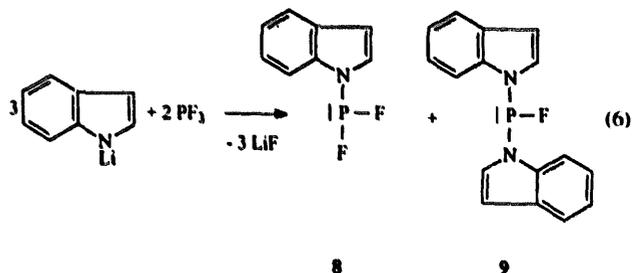


2.2. Indol-1-yl-phosphane

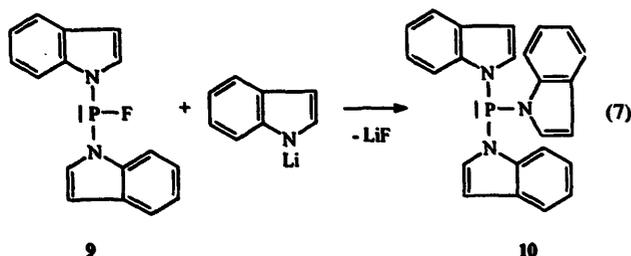
2.2.1. N-phosphorylierte Indole durch Substitution

Bei der Reaktion von Lithiumindolid mit anorganischen Säurehalogeniden erwies sich das Trifluorphosphan als geeigneter Reaktionspartner. Im Gegensatz dazu konnten das Dichlor(indol-1-yl)boran sowie das Trichlor(indol-1-yl)german nur massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Lithiumindolid reagiert bei der Umsetzung mit Trifluorphosphan zu den Mono- und Bis(indol-1-yl)phosphanen 8 und 9 (Gleichung 6).



Die Synthese des Tris(indol-1-yl)phosphans **10** gelang erst bei der erneuten Umsetzung von **9** mit lithiiertem Indol (Gleichung 7).



Ein zu **10** analoges Tris(pyrrol-1-yl)phosphan wurde über die Umsetzung von Lithiumpyrrolid mit Phosphor-trichlorid von Kuhn und Jendral [6] gewonnen, jedoch nicht röntgenographisch untersucht. Folgereaktionen haben gezeigt, daß die Phosphor–Stickstoff-Bindung relativ schwach ist. Aufgrund des aromatischen Charakters des Pyrrols wird die π -Rückbindung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs zum Phosphor erschwert. Das Vorliegen einer Phosphor–Stickstoff-Einfachbindung soll durch kristallographische Untersuchung auch für das Tris(indol-1-yl)phosphan **10** bestätigt werden.

2.2.2. Kristallstruktur des Tris(indol-1-yl)-phosphans **10**

Durch Umkristallisation aus Hexan/THF konnten röntgentaugliche Kristalle von **10** erhalten werden. Abb. 2 zeigt **10** im Festkörper.

Das Tris(indol-1-yl)phosphan **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und lagert bei der Kristallisation ein halbes fehlgeordnetes Molekül Tetrahydrofuran in der asymmetrischen Einheit ein. Das

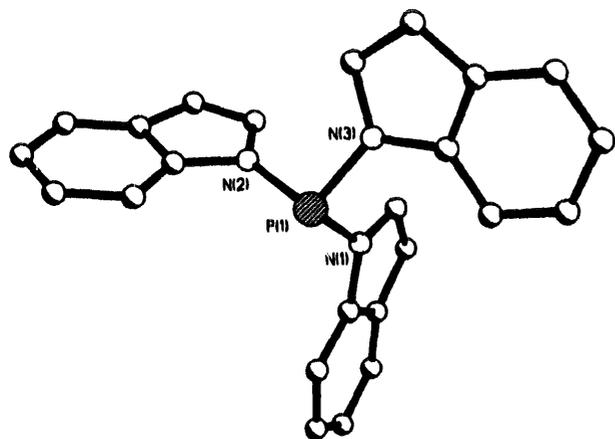
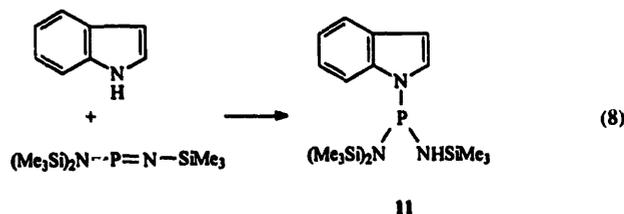


Abb. 2. Kristallstruktur von **10**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)–N(1), 170,2(2); P(1)–N(2) 169,8(2); P(1)–N(3), 172,8(2); N(1)–P(1)–N(2), 103,4(1); N(2)–P(1)–N(3), 98,8(1); N(1)–P(1)–N(3), 97,6(1).

Phosphoratom liegt in pyramidalen Form, also sp^3 -hybridisiert, vor. Die P(1)–N(3)-Bindung ist mit 172,8 pm geringfügig länger als die beiden anderen Phosphor–Stickstoff-Bindungen von 169,8 pm und 170,2 pm. Alle drei Bindungslängen liegen im Bereich von reinen Phosphor–Stickstoff-Einfachbindungen. Bei den drei ebenfalls unterschiedlichen Winkeln am Phosphor ist besonders die Aufweitung des N(1)–P(1)–N(2)-Winkels auf 103,4° bemerkenswert. Erwartungsgemäß bilden die Stickstoffatome N(1) und N(2), die die kürzeren Abstände zum Phosphoratom zeigen, den größten Winkel.

2.2.3. N-phosphorylierte Indole durch Addition

Neben der unter 2.2.1. beschriebenen Synthese von Mono(indol-1-yl)phosphanen liefert die Addition von Indol an ein Iminophosphan [7] mit **11** einen weiteren Vertreter dieser Substanzklasse (Gleichung 8).



Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich sowohl Halogensilane als auch -phosphane zur N-Substitution des Indols und Pyrrols eignen. So sollte in Zukunft auch eine Kopplung von verschiedenen Heteroaromaten an ein zentrales Phosphoratom möglich sein.

3. Experimenteller Teil

MS: Varian CH5-Spektrometer; NMR: 30%ige Lösung in $CDCl_3$ bzw. C_6D_6 (**4**, **8**–**10**), Bruker AM 250- bzw. 400-Kernresonanzspektrometer bzw. Bruker MSL 400-Kernresonanzspektrometer (^{19}F -NMR), TMS (intern), $LiCl$, CH_3NO_2 , C_6F_6 (alle extern).

3.1. Mono- und Bis(silyl)indole 1–3

0,1 mol Indol, gelöst in 100 ml n-Hexan und 30 ml THF, werden mit der äquimolaren Menge an n-Butyllithium versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lithiumindolid-Suspension wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0,1 mol tert.-Butyltrichlorsilan (**1**), 0,1 mol (**2**) bzw. 0,05 mol (**3**) Trichlorphenylsilan in 100 ml n-Hexan getropft und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wird vom Lithiumchlorid abgetrennt und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

3.1.1. *tert*-Butyldichlor(indol-1-yl)silan (1)

$C_{12}H_{15}Cl_2NSi$ (272,27): Ausb. 21,24 g (78%), Sdp. $87^\circ C$ (0,05 mbar); MS (70 eV): (EI) m/z (%) = 271 (88) M^+ , 215 (100) $[M-C_4H_8]^+$; 1H -NMR: 1,31 (s, $C(CH_3)_3$, 9 H), 6,88 (dd, $^3J_{HH} = 3,42$ Hz, $^4J_{HH} = 0,95$ Hz, H-3, 1 H), 7,37–7,49 (m, H-5, H-6, 2 H), 7,62 (d, $^3J_{HH} = 3,42$ Hz, H-2, 1 H), 7,82–8,08 (m, H-4, H-7, 2 H); ^{13}C -NMR: 25,10 (s, $C(CH_3)_3$), 25,37 (s, $C(CH_3)_3$), 107,36 (s, C-3), 114,42 (s, C-7), 120,99/121,44/122,67 (s, C-4/C-5/C-6), 130,21 (s, C-2), 131,81 (s, C-9/C-8), 139,91 (s, C-8/C-9); ^{29}Si -NMR: 5,98.

3.1.2. Dichlor(indol-1-yl)phenylsilan (2)

$C_{14}H_{11}Cl_2NSi$ (292,22): Ausb. 25,42 g (87%), Sdp. $128^\circ C$ (0,01 mbar); MS (70 eV): (EI) m/z (%) = 291 (100) M^+ ; 1H -NMR: 6,83 (d, $^3J_{HH} = 3,35$ Hz, H-3, 1 H), 7,31–7,40 (m, H-2, H-5, H-6, 3 H), 7,59–7,95 (m, H-4, H-7, Ph, 7 H); ^{13}C -NMR: 107,62 (s, C-3), 113,86 (s, C-7), 121,15/121,74/122,85 (s, C-4/C-5/C-6), 128,76 (s, C-3', C-5'/C-2', C-6'), 129,44 (s, C-2), 129,72 (s, C-1'), 132,06 (s, C-9/C-8), 132,84 (s, C-4'), 134,23 (s, C-2', C-6'/C-3', C-5'), 139,36 (s, C-8/C-9); ^{29}Si -NMR: –12,55.

3.1.3. Chlorbis(indol-1-yl)phenylsilan (3)

$C_{22}H_{17}ClN_2Si$ (372,91): Ausb. 16,56 g (89%), Smp. $118^\circ C$; MS (70 eV): (EI) m/z (%) = 372 (100) M^+ , 1H -NMR: 6,81 (dd, $^3J_{HH} = 3,38$ Hz, $^4J_{HH} = 0,87$ Hz, H-3, 2 H), 7,15 (d, $^3J_{HH} = 3,38$ Hz, H-2, 2 H), 7,19–7,81 (m, H-4–H-7, Ph, 13 H); ^{13}C -NMR: 107,94 (s, C-3), 113,87 (s, C-7), 121,06/121,72/123,01 (s, C-4/C-5/C-6), 128,10 (s, C-1'/C-4'), 128,87 (s, C-2), 129,87 (s, C-2', C-6'/C-3', C-5'), 131,98 (s, C-4'/C-1'), 132,84 (s, C-9/C-8), 134,96 (s, C-3', C-5'/C-2', C-6'), 139,76 (s, C-8/C-9); ^{29}Si -NMR: –23,74.

3.2. *N*-Lithiumpyrrolid in THF (4)

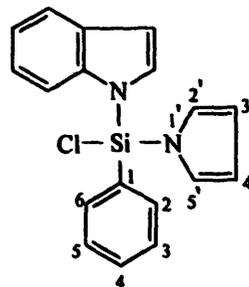
0,1 mol Pyrrol, in 30 ml *n*-Hexan und 10 ml THF gelöst, werden mit der äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium versetzt. Es wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen im Vakuum wird 4 rein erhalten.

C_4H_4LiN (72,98): Ausb. 7,30 g (100%); 1H -NMR: 6,50 (s, CH–C, 2 H), 7,01 (s, CH–N, 2 H); 7Li -NMR: 0,29; ^{13}C -NMR: 107,51 (s, CH–C), 126,07 (s, CH–N).

3.3. Indol-1-yl-phenylsilane 5, 6

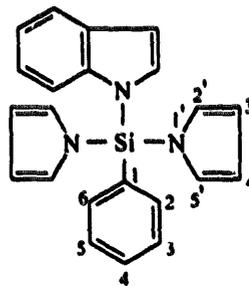
Eine Lösung von 0,1 mol 2 in 100 ml *n*-Hexan wird mit 0,1 mol (5) bzw. 0,2 mol (6) an 4 in Hexan/THF bei $0^\circ C$ (5) bzw. bei Raumtemperatur (6) versetzt und —nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur (5)—noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abtrennen vom Lithiumchlorid wird durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet.

3.3.1. Chlor(indol-1-yl)phenyl(pyrrol-1-yl)silan (5)



$C_{18}H_{15}ClN_2Si$ (322,86): Ausb. 14,53 g (45%), Sdp. $141^\circ C$ (0,01 mbar); MS (70 eV): (EI) m/z (%) = 322 (100) M^+ , 287 (18) $[M-Cl]^+$; 1H -NMR: 6,42 (t², $^3J_{HH} = 2,00$ Hz, H-3', H-4', 2 H), 6,63 (d, $^3J_{HH} = 3,50$ Hz, H-3, 1 H), 6,85 (d, $^3J_{HH} = 3,50$ Hz, H-2, 1 H), 6,88 (t², $^3J_{HH} = 2,00$ Hz, H-2', H-5', 2 H), 7,05–7,64 (m, H-4–H-7, Ph, 9 H); ^{13}C -NMR: 107,74 (s, C-3), 113,45 (s, C-3', C-4'), 113,75 (s, C-7), 120,99/121,63/122,91 (s, C-4/C-5/C-6), 124,23 (s, C-2', C-5'), 128,00 (s, C-1 (Ph)), 128,77 (s, C-3 (Ph), C-5 (Ph)/C-2 (Ph), C-6 (Ph)), 129,83 (s, C-2/C-4 (Ph)), 131,91 (s, C-9/C-8), 132,79 (s, C-4 (Ph)/C-2), 134,86 (s, C-2 (Ph), C-6 (Ph)/C-3 (Ph), C-5 (Ph)), 139,88 (s, C-8/C-9); ^{29}Si -NMR: –31,73.

3.3.2. (Indol-1-yl)phenylbis(pyrrol-1-yl)silan (6)



$C_{22}H_{19}N_3Si$ (353,49): Ausb. 19,80 g (56%), Smp. $92^\circ C$; MS (70 eV): (EI) m/z (%) = 353 (100) M^+ ; 1H -NMR: 6,43 (t², $^3J_{HH} = 2,00$ Hz, H-3', H-4', 4 H), 6,66–6,75 (m, H-2, H-3, H-5, H-6, 4 H), 6,84 (t², $^3J_{HH} = 2,00$ Hz, H-2', H-5', 4 H), 7,01–7,18 (m, H-4, H-7, 2 H), 7,45–7,66 (m, Ph, 5 H); ^{13}C -NMR: 107,76 (s, C-3), 113,21 (s, C-3', C-4'), 113,69 (s, C-7), 120,92/121,46/122,89 (s, C-4/C-5/C-6), 124,53 (s, C-2', C-5'), 126,72 (s, C-1 (Ph)), 128,83 (s, C-3 (Ph), C-5 (Ph)/C-2 (Ph), C-6 (Ph)), 130,02 (s, C-2/C-4 (Ph)), 131,83 (s, C-9/C-8), 132,69 (s, C-4 (Ph)/C-2).

² Pseudotriplett.

135,54 (s, C-2 (Ph), C-6 (Ph)/C-3 (Ph), C-5 (Ph)), 140,37 (s, C-8/C-9); $^{29}\text{Si-NMR}$: -33,66.

3.4. Bis(imidazol-1-yl)dimethylsilan (7)

0,05 mol Imidazol werden in 50 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge an Natriumhydrid versetzt. Nach zweistündigem Rühren wird zur Reaktionsvervollständigung noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird eine Lösung von 0,025 mol Dichlordimethylsilan in 20 ml n-Hexan zur Reaktionslösung zugefügt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abtrennen vom Natriumchlorid wird das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Si}$ (192,30): Ausb. 1,01 g (21%), Sdp. 130°C (0,01 mbar); MS (70 eV): (EI) m/z (%) = 192 (100) M^+ ; $^1\text{H-NMR}$: 0,66 (s, CH_3 , 6 H), 6,80 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1,07$ Hz, N-HC, 4 H), 7,34 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1,03$ Hz, N-CH-N, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$: -2,56 (s, CH_3), 124,69 (s, N-CH), 138,93 (s, N-CH-N); $^{29}\text{Si-NMR}$: 3,67.

3.5. Indol-1-yl-phosphane 8, 9

0,1 mol Indol werden in 50 ml n-Hexan und 50 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge an n-Butyllithium versetzt. Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß wird auf -78°C abgekühlt und 0,1 mol (8) bzw. 0,05 mol (9) Trifluorphosphan in die Reaktionslösung eingeleitet, anschließend auf Raumtemperatur gebracht und noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abtrennen vom Lithiumfluorid wird das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt.

3.5.1. Difluor(indol-1-yl)phosphan (8)

$\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_2\text{NP}$ (185,14): Ausb. 6,29 g (34%), Sdp. 45°C (0,01 mbar); MS (70 eV): (EI) m/z (%) = 185 (100) M^+ ; $^1\text{H-NMR}$: 6,23–7,68 (m, H-2–H-7, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$: 109,10 (td, $^3J_{\text{CP}} = 6,93$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 1,39$ Hz, C-3), 113,38 (td, $^3J_{\text{CP}} = 8,29$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 2,08$ Hz, C-7), 123,26 (q, $^3, ^4/5J_{\text{CP/F}} = 0,52$ Hz, C-4), 124,09 (d, $^4J_{\text{CP}} = 0,64$ Hz, C-6), 124,26 (s, C-5), 124,57 (td, $^2J_{\text{CP}} = 12,55$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 4,03$ Hz, C-2), 131,58 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1,62$ Hz, C-9), 137,05 (td, $^2J_{\text{CP}} = 7,20$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 1,33$ Hz, C-8); $^{19}\text{F-NMR}$: -67,54 (d, $^1J_{\text{PF}} = 1248,1$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: 137,14 (t, $^1J_{\text{PF}} = 1248,1$ Hz).

3.5.2. Fluorbis(indol-1-yl)phosphan (9)

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{FN}_2\text{P}$ (282,27): Ausb. 7,90 g (56%), Sdp. 127°C (0,02 mbar); MS (70 eV): (EI) m/z (%) = 282 (70) M^+ , 166 (100) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}]^+$; $^1\text{H-NMR}$: 6,31–7,53

(m, H-2–H-7, 12 H); $^{13}\text{C-NMR}$: 108,91 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 3,58$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 1,44$ Hz, C-3), 112,41 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 11,58$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 1,73$ Hz, C-7), 121,67 (d, $^5J_{\text{CP}} = 0,25$ Hz, C-5), 122,73 (t, $^4J_{\text{CP}} = 0,57$ Hz, C-4), 123,88 (d, $^4J_{\text{CP}} = 0,82$ Hz, C-6), 126,13 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 8,50$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 2,30$ Hz, C-2), 131,67 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 2,63$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 0,60$ Hz, C-9), 138,68 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14,15$ Hz, C-8); $^{19}\text{F-NMR}$: -104,88 (d, $^1J_{\text{PF}} = 1126,4$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: 124,92 (d, $^1J_{\text{PF}} = 1126,4$ Hz).

3.6. Tris(indol-1-yl)phosphan (10)

0,05 mol Indol in 30 ml n-Hexan und 10 ml THF werden mit der äquimolaren Menge an n-Butyllithium versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird mit einer Lösung von 0,05 mol 9 in 50 ml THF versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abtrennen vom Lithiumfluorid wird das Rohprodukt durch Umkristallisation aus n-Hexan/THF rein erhalten.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{P}$ (379,41): Ausb. 11,76 g (62%), Smp. 63°C ; MS (70 eV): (EI) m/z (%) = 379 (34) M^+ , 263 (100) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}]^+$; $^1\text{H-NMR}$: 6,58 (td, $^3J_{\text{HH}} = 3,45$ Hz, $^4J_{\text{HH/P}} = 0,84$ Hz, H-3, 3 H), 6,87 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 3,47$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 2,74$ Hz, H-2, 3 H), 7,08–7,60 (m, H-4–H-7, 12 H); $^{13}\text{C-NMR}$: 108,45 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1,51$ Hz, C-3), 111,60 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14,59$ Hz, C-2), 121,28 (d, $^5J_{\text{CP}} = 0,56$ Hz, C-5), 121,96 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1,04$ Hz, C-6), 123,36 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1,11$ Hz, C-4), 126,98 (d, $^3J_{\text{CP}} = 0,90$ Hz, C-7), 131,03 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3,44$ Hz, C-9), 138,97 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19,30$ Hz, C-8); $^{31}\text{P-NMR}$: 67,68.

3.7. Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylamino-(indol-1-yl)phosphan (11)

0,01 mol Indol in 20 ml n-Hexan werden mit 0,01 mol Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan [7] versetzt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung kristallisiert 11 aus.

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{PSi}_3$ (395,74): Ausb. 2,45 g (62%), Smp. 142°C ; MS (70 eV): (EI) m/z (%) = 395 (6) M^+ , 279 (100) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}]^+$; $^1\text{H-NMR}$: 0,23 (d, $^4J_{\text{HP}} = 1,51$ Hz, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, 18 H), 0,28 (d, $^4J_{\text{HP}} = 1,02$ Hz, $\text{NH}(\text{SiMe}_3)$, 9 H), 2,75 (d, $^2J_{\text{HP}} = 28,01$ Hz, NH , 1H), 6,63–7,79 (m, H-2–H-7, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$: 1,67 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6,95$ Hz, $\text{NH}(\text{SiMe}_3)$), 4,58 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8,71$ Hz, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 113,34 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7,52$ Hz, C-7), 120,34 (d, $^4J_{\text{CP}} = 11,60$ Hz, C-5), 121,33 (d, $^4J_{\text{CP}} = 15,85$ Hz, C-6), 121,53 (d, $^2J_{\text{CP}} = 32,72$ Hz, C-2), 127,60 (d, $^5J_{\text{CP}} = 3,24$ Hz, C-5), 128,20 (d, $^3J_{\text{CP}} = 24,12$ Hz, C-3), 132,37 (d, $^3J_{\text{CP}} = 0,97$ Hz, C-9), 138,72 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2,11$ Hz, C-8); $^{29}\text{Si-NMR}$: 6,61 (d, $^2J_{\text{SiP}} = 30,56$ Hz, $\text{NH}(\text{SiMe}_3)$), 6,72 (d, $^2J_{\text{SiP}} = 12,79$ Hz, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); $^{31}\text{P-NMR}$: 98,20.

³ Pseudoquartett.

3.8. Kristallstruktur von 10 [8]

Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer, graphit-monochromatisierte Mo K α Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm). Meßtemperatur 153 K, schockgekühlter Kristall im Öltropfen [9], Meßbereich $2\Theta = 8\text{--}45^\circ$, Strukturlösung mit direkten Methoden [10], Verfeinerung nach F^2 [11], alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Das fehlgeordnete THF-Molekül wurde mit Abstandsrestraints sowie Restraints für die Auslenkungsparameter verfeinert. $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2}$; $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. 10: C₂₆H₂₂N₃O_{0,5}P (415,44); Kristallgröße: 0,3 × 0,3 × 0,4, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, Gitterkonstanten $a = 1607,0(5)$, $b = 1222,8(2)$, $c = 1065,1(2)$ pm, $\beta = 94,93(3)^\circ$, $V = 2,0852(8)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1,323$ Mg m⁻³, $F(000) = 872$, $\mu = 0,153$ mm⁻¹, 3463 gesammelte Reflexe im Bereich von $8^\circ \leq 2\Theta \leq 45^\circ$, davon 2727 unabhängige zur Verfeinerung von 343 Parametern mit Hilfe von 178 Restraints benutzt; wR_2 (alle Daten) = 0,111, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,041$; Restelektronendichte max. 189, min. -260 e nm⁻³.

Literatur und Bemerkungen

- [1] A. Weissenberger und E.C. Taylor, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds—Indoles*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [2] D.A. Shirley und P.A. Roussel, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 375–378.
- [3] U. Klingebiel, W. Lüttke und M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.*, 455 (1993) 51–55.
- [4] A. Frenzel, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, M. Noltemeyer und M. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, i. Druck.
- [5] H. Schmidbaur und H. Schuh, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 1679–1683.
- [6] N. Kuhn und K. Jendral, *Z. Naturforsch. B*, 46 (1991) 280–284.
- [7] E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 586–587.
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche-technische Information mbH, D-76334 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404194, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] T. Kottke und D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.*, 26 (1993) 615–619.
- [10] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, A46 (1990) 467–473.
- [11] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen, 1993.