

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XXV¹⁾ η^2 -Koordinierte σ^3 -Phosphazene

Otto J. Scherer *^a, Heribert Jungmann^a, Carl Krüger^b
und Gotthelf Wolmershäuser^{a,b}

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^a,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern, und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^{*b},
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

Eingegangen am 22. September 1983

Die Umsetzung der Doppelylide $RR'N-P(X)=NR$ (**1**), $R = tBu$, $R' = Si(CH_3)_3$; $X = S, Se$, mit $(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)$ (**2**) ergibt die Platin-Komplexe $L_2Pt\overline{XP}(NR)NRR'$ (**3**) mit side-on-Koordination der $P=X$ -Gruppe. Temperaturabhängige ¹H-NMR-Untersuchungen weisen darauf hin, daß **3a** bei tiefen Temperaturen bevorzugt als Isomeres mit pentakoordiniertem Siliciumatom vorliegt. Dieser Befund wird durch die Kristallstrukturanalyse von **3a**, die eine schwache N→Si-Donor-Acceptor-Bindung (2.63 Å) erkennen läßt, gestützt. **3a** wird von Methanol an der Si–N-Bindung unter Bildung von $L_2Pt\overline{SP}(NR)NHR$ (**4a**), $R = tBu$, gespalten.

Element-Organic Amine/Imine Compounds, XXV¹⁾ η^2 -Coordinated σ^3 -Phosphazenes

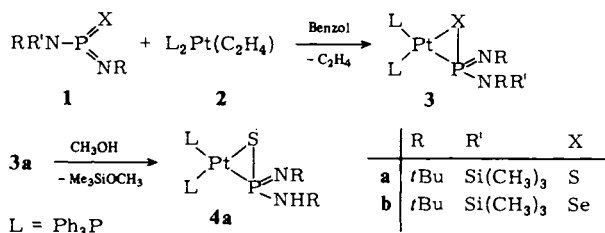
The interaction of the double ylides $RR'N-P(X)=NR$ (**1**), $R = tBu$, $R' = Si(CH_3)_3$; $X = S, Se$, with $(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)$ (**2**) affords the platinum complexes $L_2Pt\overline{XP}(NR)NRR'$ (**3**) with side-on-coordination of the $P=X$ group. Temperature-dependent ¹H NMR studies of **3a** give evidence that a low temperature the isomer with pentacoordinated silicon atom is favoured. This result is supported by the X-ray structure analysis of **3a** which shows a weak N→Si donor-acceptor bond (2.63 Å). The Si–N bond of **3a** is cleaved by methanol with formation of $L_2Pt\overline{SP}(NR)NHR$ (**4a**), $R = tBu$.

σ^3 -Phosphazene des Typs $-N-P(X)=N-$, $X = z. B. NR, S, Se$, sind vielseitige Komplexliganden. So erhält man aus $R_2N-P(NR)_2$ (**I**), $R = Si(CH_3)_3$, und z. B. $TiCl_4$ ^{2a}), $(C_3H_5)_2Pd$ ^{2b}) Übergangsmetall-Chelatkomplexe mit dem beim Platin^{2c}) auf anderem Wege dargestellten $L_nM(NR)PR'R''NR$ -Vierringgerüst. **I** und $[Re(CO)_3Br(THF)]_2$ ergeben einen tricyclischen (cuban-ähnlichen) Rhenium-carbonyl-Komplex, der als Baustein das monomere Metaphosphatlon-Derivat $P(NSiMe_3)_3^-$ enthält³⁾. Das Aminoiminophosphansulfid $RR'N-P(S)=NR$ (**1a**), $R = tBu$, $R' = Si(CH_3)_3$, bildet mit $Mn(CO)_5Br$ eine Spiroverbindung⁴⁾, mit $Re(CO)_5Br$ erfolgt dagegen Isomerisierung von **1a** zum Diazaphosphasiletidin-sulfid $R_2SiN(CR_3)P(S)RNCR_3$ (**1a'**), $R = CH_3$, das an das Rhenium komplexiert wird⁵⁾.

*) Röntgenstrukturanalyse.

η^2 -Koordination von σ^3 -Phosphazenen

Bei den Doppelyliden $-\overset{\text{X}}{\text{N}}-\text{P}=\overset{\text{X}}{\text{N}}-$, X = S, Se, sollte prinzipiell eine side-on-Koordination an einer der beiden Ylidfunktionen möglich sein. Ausgehend von $\text{RR}'\text{N}-\text{P}(\text{X})=\text{NR}$ (**1**) und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**2**) erhält man die Platin-Komplexe **3** und **4**, bei denen erstmals die P=X-Gruppe (X = S, Se) des Doppelylids side-on koordiniert ist⁶⁾.



Formal vergleichbar mit diesem Strukturtyp sind die Komplexliganden $\text{R}_2\text{M}-\text{X}^-$, M = P, X = S^{7a-d} , Se^{7c} ; M = As, X = S^{7e} , die ebenfalls einen Metalla-Dreiring bilden können; die side-on-Koordination eines R-P=S-Moleküls wurde soeben⁷⁾ verifiziert.

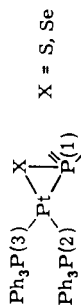
NMR-Spektren

Aus der Analyse der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren (Tab. 1) läßt sich für **3** und **4** eindeutig die η^2 -Koordination des P=X-Teils von **1** ableiten.

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen jeweils ein AMX-Signalmuster (ohne ^{195}Pt -Kern). Die für ein solches Spinsystem zu erwartenden drei Dubletts von Dubletts werden nur bei **4a** vollständig aufgelöst (Tab. 1). Für **3a, b** vereinfacht sich das Spektrum zu einem Dublett von Dubletts bei 51.0 bzw. 60.6 ppm, das dem Phosphazenen-Phosphor (P1) zugeordnet werden muß. Die Ph_3P -Liganden L ergeben zwei Dubletts im Bereich um 20 ppm mit einer *cis*- J_{PP} -Kopplungskonstante von 6 Hz bei **4a** und <2 Hz bei **3a, b**. Die größere der beiden $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten (297–372 Hz) des Doppeldubletts von P1 (Tab. 1) resultiert aus der *trans*-Kopplung P1-Pt-P3, während die kleinere (ca. 20 Hz) jeweils der *cis*-Kopplung mit P2 zuzuschreiben ist⁸⁾. P2, das dem Schwefel bzw. Selen gegenüberliegt, erscheint bei allen drei Komplexen bei etwas tieferem Feld als P3 und weist eine ca. doppelt so große $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplung (ca. 4500 Hz, Tab. 1) als der zu P1 *trans*-ständige Phosphor P3 (ca. 2100 Hz) auf. Aus dem Vergleich der $^1J_{\text{PtP}}$ -Werte von P2 bei **3a, b** (Tab. 1) ergibt sich der Hinweis, daß Selen einen geringfügig stärkeren *trans*-Einfluß ausübt als Schwefel. ^{195}Pt -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten bestätigen und ergänzen die Aussagen der ^{31}P -Spektren.

Dynamische Aspekte

Das Phosphoratom P1 des Doppelylid-Liganden wird durch die Komplexbildung bei **3** und **4** zu einem Chiralitätszentrum. Wegen des raschen Austausches (Tab. 1) der Me_3Si -Gruppe (**3a, b**) bzw. des H-Atoms (**4a**) (siehe Abb. 1) werden die *R*- und *S*-Form

Tab. 1. NMR-Spektroskopische Daten^{a)} der Komplexe **3** und **4**; δ in ppm, J in Hz

| Nr. | ¹ H-NMR | | ¹³ C(¹ H)-NMR ^{b)} | | ³¹ P(¹ H)-NMR | | | ¹⁹⁵ P(¹ H)-NMR ^{c)} | |
|-----------|--|-----------------------------|--|-----------------------------|--|---|---|---|---|
| | δ CH ₃ C | δ CH ₃ Si | δ CH ₃ C | δ CH ₃ Si | δ P1 | δ P2 | δ P3 | δ P3 | Ξ (MHz) |
| 3a | 1.22 (d) ⁴ J _{PH} = 1.0 | 0.39 (s) | 34.8 (d) ³ J _{PC} = 11.0 | 10.4 (s) | 51.0 (dd) ¹ J _{PIP} = 2257 ² J _{P1P3} = 297 ² J _{P1P2} = 20 | 24.3 (d) ¹ J _{PIP} = 4750 ² J _{P2P1} = 20 ² J _{P2P3} ^{d)} | 20.4 (d) ¹ J _{PIP} = 2013 ² J _{P3P1} = 297 ² J _{P3P2} (d) | 20.4 (d) ¹ J _{PIP} = 2013 ² J _{P3P1} = 297 ² J _{P3P2} (d) | -50 (ddd) 21.398939 ¹ J _{PIP1} = 2258 ¹ J _{PIP2} = 4745 ¹ J _{PIP3} = 2016 |
| 3b | 1.22 (s) | 0.40 (s) | 34.7 (d) ³ J _{PC} = 10.4 | 10.2 (s) | 60.6 (dd) ¹ J _{PIP} = 2406 ² J _{P1P3} = 324 ² J _{P1P2} = 22 | 20.2 (d) ¹ J _{PIP} = 4615 ² J _{P2P1} = 22 ² J _{P2P3} (d) | 18.5 (d) ¹ J _{PIP} = 2083 ² J _{P3P1} = 324 ² J _{P3P2} (d) | 18.5 (d) ¹ J _{PIP} = 2083 ² J _{P3P1} = 324 ² J _{P3P2} (d) | -188 (ddd) 21.395971 ¹ J _{PIP1} = 2406 ¹ J _{PIP2} = 4616 ¹ J _{PIP3} = 2078 |
| 4a | 1.16 (s) | | 33.0 (d) ³ J _{PC} = 9.0 | 52.2 (s) | 70.3 (dd) ¹ J _{PIP} = 2685 ² J _{P1P3} = 372 ² J _{P1P2} = 20 | 23.7 (dd) ¹ J _{PIP} = 4412 ² J _{P2P1} = 20 ² J _{P2P3} = 6 | 21.4 (dd) ¹ J _{PIP} = 2358 ² J _{P3P1} = 372 ² J _{P3P2} = 6 | 21.4 (dd) ¹ J _{PIP} = 2358 ² J _{P3P1} = 372 ² J _{P3P2} = 6 | -92 (ddd) ^{e)} 21.398025 ¹ J _{PIP1} = 2689 ¹ J _{PIP2} = 4404 ¹ J _{PIP3} = 2368 |

a) Gemessen in CD₂Cl₂; ¹H und ¹³C: TMS als interner Standard; ³¹P: 85proz. H₃PO₄ ext. - b) [D₆]Toluol bei **3a**, [D₆]Benzol bei **3b**. - c) Ξ = 21.4 MHz. - d) Nicht aufgelöst. - e) Durch H/D-Austausch zeigt das Signal eine ³J_{PD}-Kopplungskonstante von 26 ± 4 Hz; ³J_{PH} = 37 ± 4 Hz.

des Racemats ständig ineinander umgewandelt. Da die freien Liganden **1a**, **b** bei Raumtemperatur keine derartige Dynamik⁹⁾ aufweisen, die Koaleszenztemperatur (¹H-NMR) von **3a**, **b** aber bei -94 bzw. -88 °C liegt, muß auf eine signifikante Verringerung des Abstandes beider N-Atome (d. h. Abnahme des N–P–N-Winkels) durch die Koordination geschlossen werden.

Beim Abkühlen von **3a** spaltet überraschenderweise nicht das ¹H-NMR-Dublett ($^4J_{HP}$ = jeweils 1.0 Hz) der beiden *t*Bu-Gruppen in zwei Signalgruppen (bis -110 °C nur Verbreiterung) auf, wie es beim „Langsamwerden“ des Austausches zu erwarten wäre (vgl. dazu Lit.¹⁾), sondern das Me₃Si-Singulett ergibt drei Linien mit ungleichen Abständen und Intensitäten (das Tieftemperatur-Grenzspektrum konnte aus Löslichkeitsgründen nicht erhalten werden), wobei das Signal bei hohem Feld den größeren Abstandsunterschied aufweist. Zur Interpretation dieser Beobachtung bieten sich folgende Erklärungen an:

a) Parallel zum Austausch der Me₃Si-Gruppe verlangsamt sich auch die Rotation um die N–Si-Bindung, was zu drei intensitätsgleichen CH₃-Signalen führen sollte.

b) Das Einfrieren der Pseudorotation eines durch Bindungen zu beiden N-Atomen fünffach-koodinierten Siliciums würde zu einer axialen CH₃-Gruppe führen, während die beiden äquatorialen durch den unsymmetrischen Rest des Moleküls verschiedene Umgebung aufweisen.

c) Der Wechsel der CH₃(Si)-Positionen in den beiden enantiomeren trigonalen Bipyramiden **A** und **A'** (Abb. 1) findet nicht durch eine Berry-Pseudorotation (oder Turnstile-Mechanismus) statt, sondern unter Beteiligung von **B** und **B'**, in denen die Silylgruppe nur an ein Stickstoffatom gebunden ist.

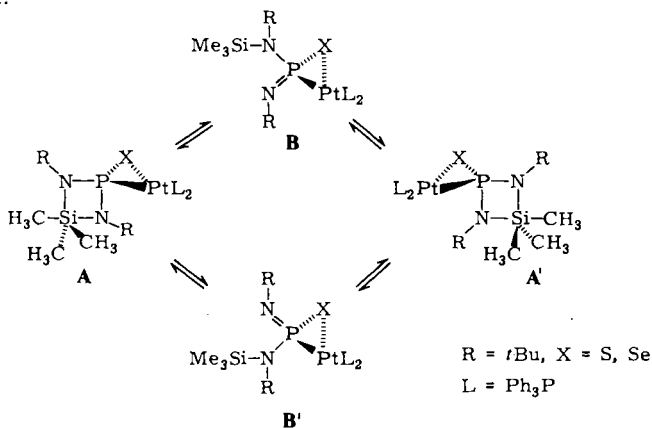


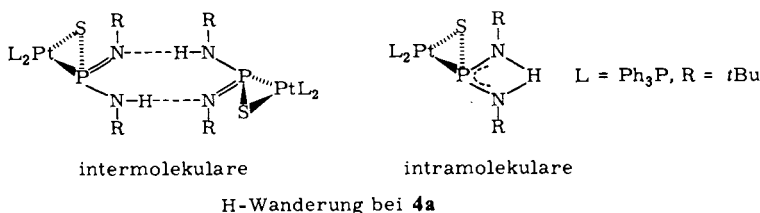
Abb. 1. Platzwechsel der Me₃Si-Gruppe bei **3a**, **b**

Eine Computersimulation der dynamischen Prozesse a) und b) wird den experimentellen Spektren, insbesondere den Intensitätsverteilungen nicht gerecht [da das Tieftemperatur-Grenzspektrum nicht zugänglich ist, wurden bei der Simulation nicht nur die Geschwindigkeitskonstanten, sondern auch die Linienbreite (vom Wert des -110 °C-Spektrums bis 0.3 Hz) sowie die chemischen Verschiebungen (von denen des -110 °C-Spektrums bis zum doppelten Linienabstand) variiert]. Austauschmechanismus c), der sich aus zwei verschiedenen Prozessen zusammensetzt (Austausch **A/B** bzw. **B/A'** usw. und schnelle Rotation um die Si–N-Bindung in **B** bzw. **B'**) läßt sich mit dem verfügbaren Programm „DNMR-3“¹⁰⁾ nicht nachvollziehen. Auf die Angabe der ΔG^\ddagger_c -Werte wird daher verzichtet.

Eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren erhält man jedoch, wenn man die Simulation auf folgende, vereinfachte Annahmen reduziert: Die CH_3 -Reste wechseln zwischen allen drei Positionen der trigonalen Bipyramide und der Position **B(B')** mit derselben Geschwindigkeitskonstante; das $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Signal von **B(B')** besitzt die gleiche chemische Verschiebung wie das mittlere Singulett der Form **A(A')**; die Population von **B(B')** (Abb. 1) unterhalb des Koaleszenzpunktes beträgt 10%. Demnach wäre das Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum von **3a** als Überlagerung der beiden Molekültypen **A(A')** und **B(B')** anzusehen (Abb. 1), wobei die Moleküle mit pentakoordiniertem Silicium gegenüber denen mit Silicium an einem der beiden N-Atome energetisch bevorzugt sind. Gestützt wird diese Annahme durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3a** bei -110°C (in CD_2Cl_2). Es ergibt neben vier Singulets im $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Bereich ($\delta = 2.0, 6.6, 9.5, 14.5$ ppm) und zwei „Singulets“ (eine Kopplung ist aufgrund der großen Halbwertsbreite nicht auffindbar) im CH_3 -Bereich der $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppen ($\delta = 34.3, 33.6$ ppm) noch einen kleineren Peak (ebenfalls verbreitertes „Singulett“) bei 32.1 ppm, der dem Mittelwert der Formen **B(B')** zugeordnet werden könnte.

Verdünnungsexperimente bestätigen bei **3a, b** einen intramolekularen Verlauf des dynamischen Vorgangs. Analoge Untersuchungen bei **4a** – einem Komplex mit dem in freier Form unbekanntem Doppelylid $\text{RHN} - \text{P}(\text{S}) = \text{NR}$, $\text{R} = t\text{Bu}$ – führen zu einem anderen Ergebnis.

Die Erniedrigung der Konzentration von $7 \cdot 10^{-2}$ auf $3.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l bewirkt zunächst ein leichtes Ansteigen der Koaleszenztemperatur von 8 auf 15°C , übereinstimmend mit einem intermolekularen H-Austausch, etwa durch Assoziation zu Dimeren oder Oligomeren.



Eine weitere Verdünnung auf ca. $1.7 \cdot 10^{-2}$ mol/l erniedrigt dann den T_c -Wert drastisch auf -75°C . Bei einer Konzentration von ca. $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l ist $T_c < -90^\circ\text{C}$. Dieses Verhalten läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß ab einer bestimmten Konzentration dem intermolekularen ein intramolekularer H-Austausch „zugeschaltet“ wird und letzterer dann mit zunehmender Verdünnung an Bedeutung gewinnt. Die intermolekulare H-Wanderung bei höheren Konzentrationen macht sich auch NMR-spektroskopisch bemerkbar, wenn man **4a** in CD_2Cl_2 mißt. Das $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ist aufgrund eines H/D-Austausches und der daraus resultierenden $^3J_{\text{PtD}}$ -Kopplung (26 ± 4 Hz) in ein 24-Linienmuster (dddd, alles Linien gleicher Intensität) aufgespalten. Eine Messung in CH_2Cl_2 ohne ^1H -Entkopplung ergibt jetzt das zu erwartende Signalmuster (dddd, $^3J_{\text{PtH}} = 37 \pm 4$ Hz; vgl. dazu Tab. 1).

Kristall- und Molekülstruktur des Komplexes 3a*)

Die Verbindung **3a**, $C_{47}H_{57}N_2P_3PtSi \cdot 1\frac{1}{2} C_6H_6$, Molmasse 1115.3, kristallisiert triklin (Raumgruppe $P\bar{1}$, $Mo-K_{\alpha}$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $Z = 2$). $a = 10.990(1)$, $b = 13.719(2)$, $c = 22.383(1) \text{ \AA}$; $\alpha = 72.53(1)$, $\beta = 78.05(1)$, $\gamma = 69.73(1)^\circ$. $R = 0.0434$, $R_w = 0.0571$ (8793 beobachtete Reflexe, $I > 2.0 \sigma(I)$); $d_r = 1.235 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die pro Komplex-Molekül enthaltenen 1.5 Lösungsmittelmoleküle (Benzol) sind fehlgeordnet.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel (\AA bzw. $^\circ$) von **3a**

| | | | | | |
|--------|-----------|----------|----------|------------|----------|
| Pt-S | 2.378(2) | P1-S-Pt | 61.3(1) | C1-N1-P1 | 124.4(4) |
| Pt-P1 | 2.285(2) | P1-Pt-S | 52.8(1) | C1-N1-Si | 124.2(4) |
| Pt-P2 | 2.252(2) | P2-Pt-S | 160.4(1) | C5-N2-P1 | 129.3(5) |
| Pt-P3 | 2.386(2) | P2-Pt-P1 | 108.4(1) | C5-N2-Si | 143.0(5) |
| P1-S | 2.073(3) | P2-Pt-P3 | 103.5(1) | Si-N2-P1 | 80.7(2) |
| P1-N1 | 1.682(6) | P3-Pt-S | 95.7(1) | C10-Si-C9 | 116.1(5) |
| P1-N2 | 1.566(6) | P3-Pt-P1 | 147.9(1) | C11-Si-C9 | 100.7(5) |
| N1-C1 | 1.522(9) | N1-P1-S | 114.2(2) | C11-Si-C10 | 97.7(5) |
| N2-C5 | 1.471(9) | N2-P1-S | 123.9(3) | C11-Si-N1 | 112.3(4) |
| Si-N1 | 1.802(6) | N2-P1-Pt | 124.8(2) | C11-Si-N2 | 176.6(4) |
| Si-N2 | 2.629(6) | S-P1-Pt | 65.9(1) | N1-Si-N2 | 65.1(2) |
| Si-C9 | 1.857(11) | N1-P1-Pt | 126.9(2) | N1-Si-C9 | 113.6(4) |
| Si-C10 | 1.881(10) | N1-P1-N2 | 99.7(3) | N1-Si-C10 | 114.3(4) |
| Si-C11 | 1.891(10) | P1-N1-Si | 108.9(3) | N2-Si-C9 | 82.6(3) |
| | | | | N2-Si-C10 | 81.6(3) |

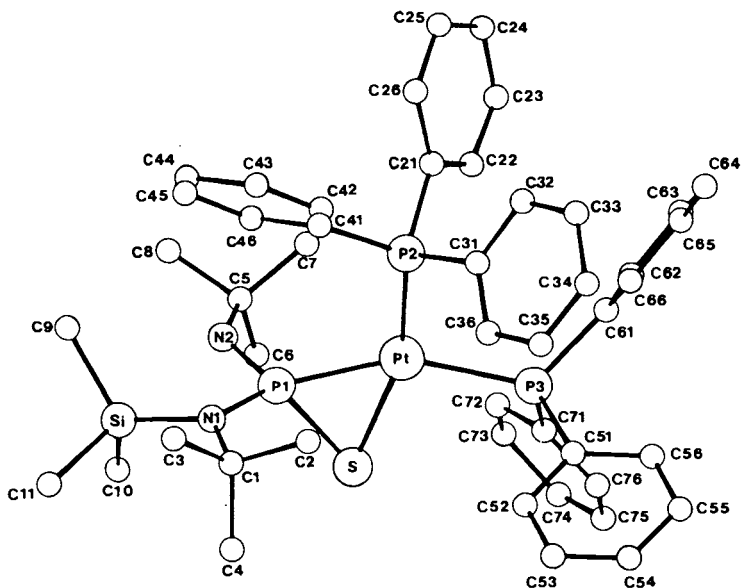
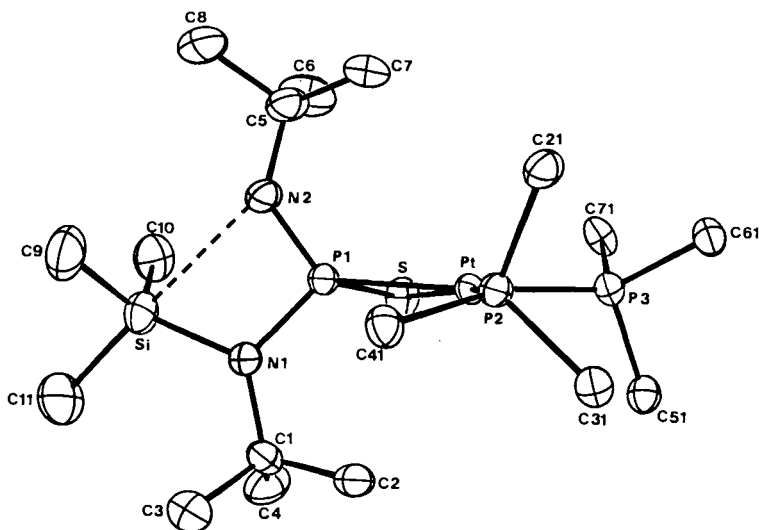
Winkel zwischen Ebenen in Grad

| | | | |
|---------------------|--|-----------------|------|
| Ebene 1: Pt, S, P1 | | Ebene 1-Ebene 2 | 8.1 |
| Ebene 2: Pt, P2, P3 | | Ebene 1-Ebene 3 | 83.6 |
| Ebene 3: P1, N1, N2 | | Ebene 2-Ebene 3 | 88.7 |

Tab. 2 enthält die wesentlichen Atomabstände und Bindungswinkel, Tab. 3 die Atomparameter. Abb. 2 zeigt das Molekül aus der Draufsicht auf die Pt,P1,S-Ebene, Abb. 3 die Draufsicht auf die N1,P1,N2-Ebene.

Mit der Koordinationsebene der beiden Phosphane (P2,P3,Pt) bildet der Metall-Dreiring einen Winkel von 8.1° . Das Ausmaß dieser tetraedrischen Verzerrung liegt somit im typischen Bereich vergleichbarer π -Komplexe¹¹⁾. Die beiden Phosphan-Pt-Abstände zeigen signifikante Unterschiede, wobei das zum Schwefel *trans*-angeordnete P2 den kürzeren Abstand (2.252 gegenüber 2.386 \AA bei P3) aufweist. Da einem kleineren P-Pt-Abstand eine größere $^1J_{PPt}$ -Kopplungskonstante entspricht¹²⁾, wird die Richtigkeit der in Tab. 1 getroffenen Zuordnung der Kopplungskonstanten bestätigt. Der P1-S-Abstand von 2.073 \AA liegt einerseits im Bereich der P-S-Einfachbindungslänge (2.097 \AA)¹³⁾ für P^V mit tetraedrischer Umgebung, andererseits ist der mittlere P-S-Ab-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50490, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 2. Draufsicht auf die Pt,P1,S-Ebene von **3a**Abb. 3. Draufsicht auf die N1,P1,N2-Ebene von **3a**

stand beim Dimeren von $R_2N-P(S)=NR'$, $R = Me_3Si$, $R' = tBu$, mit $(PS)_2$ -Vierring (2.142 \AA)¹⁴⁾ länger. Während die N1,P1,N2-Ebene senkrecht zur Pt,P2,P3-Ebene steht (88.7°), weicht ihre Lage bezüglich des Dreirings Pt,P1,S (83.6°) etwas stärker von der

Tab. 3. Atomparameter von **3a**. Anisotrope Temperaturfaktoren der Form:
 $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}k lb^*c^*)]$

| ATOM | X | Y | Z | U(1,1) | U(2,2) | U(3,3) | U(1,2) | U(1,3) | U(2,3) |
|------|------------|------------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| P1 | 0.0809(1) | 0.4360(1) | 0.2444(1) | 0.034 | 0.032 | 0.035 | -0.007 | -0.005 | -0.013 |
| S | 0.1469(1) | 0.3558(1) | 0.1577(1) | 0.066 | 0.051 | 0.039 | -0.016 | -0.001 | -0.020 |
| P1 | 0.1052(1) | 0.2628(1) | 0.2465(1) | 0.038 | 0.036 | 0.045 | -0.009 | -0.005 | -0.017 |
| P2 | 0.0374(1) | 0.4527(1) | 0.3443(1) | 0.034 | 0.035 | 0.038 | -0.009 | -0.005 | -0.013 |
| P3 | 0.0661(1) | 0.6141(1) | 0.1828(1) | 0.046 | 0.036 | 0.040 | -0.007 | -0.007 | -0.011 |
| S1 | 0.1921(2) | 0.0357(1) | 0.2718(1) | 0.072 | 0.039 | 0.075 | -0.020 | -0.011 | -0.019 |
| N1 | 0.2299(4) | 0.1535(4) | 0.2715(2) | 0.040 | 0.036 | 0.070 | -0.010 | -0.009 | -0.016 |
| N2 | -0.0083(5) | 0.2112(4) | 0.2644(2) | 0.044 | 0.048 | 0.070 | -0.017 | -0.007 | -0.025 |
| C1 | 0.3664(6) | 0.1557(5) | 0.2738(3) | 0.043 | 0.043 | 0.052 | -0.003 | -0.013 | -0.012 |
| C2 | 0.3649(6) | 0.2592(5) | 0.2833(3) | 0.041 | 0.057 | 0.086 | -0.008 | -0.019 | -0.027 |
| C3 | 0.4184(8) | 0.0707(6) | 0.3332(4) | 0.064 | 0.060 | 0.105 | -0.012 | -0.031 | -0.012 |
| C4 | 0.4529(7) | 0.1389(7) | 0.2123(5) | 0.048 | 0.085 | 0.125 | -0.023 | 0.013 | -0.056 |
| C5 | -0.1437(6) | 0.2585(6) | 0.2489(3) | 0.045 | 0.069 | 0.079 | -0.021 | -0.010 | -0.030 |
| C6 | -0.1529(9) | 0.2803(9) | 0.1790(4) | 0.073 | 0.136 | 0.072 | -0.015 | -0.029 | -0.037 |
| C7 | -0.2113(6) | 0.3608(6) | 0.2711(4) | 0.034 | 0.072 | 0.100 | -0.009 | -0.008 | -0.021 |
| C8 | -0.2137(8) | 0.1755(7) | 0.2882(5) | 0.051 | 0.086 | 0.151 | -0.031 | -0.014 | -0.034 |
| C9 | 0.092(1) | -0.0136(6) | 0.3448(4) | 0.108 | 0.054 | 0.099 | -0.041 | -0.020 | -0.008 |
| C10 | 0.1411(9) | 0.0406(6) | 0.1955(4) | 0.059 | 0.061 | 0.087 | -0.020 | -0.008 | -0.040 |
| C11 | 0.342(1) | -0.0855(7) | 0.2736(6) | 0.104 | 0.049 | 0.171 | -0.005 | -0.031 | -0.048 |
| C21 | -0.1323(5) | 0.5179(5) | 0.3709(3) | 0.041 | 0.048 | 0.053 | -0.018 | -0.003 | -0.023 |
| C22 | -0.2175(6) | 0.5851(5) | 0.3282(3) | 0.044 | 0.050 | 0.053 | -0.006 | -0.004 | -0.014 |
| C23 | -0.3430(7) | 0.6415(7) | 0.3471(4) | 0.048 | 0.084 | 0.072 | -0.007 | -0.011 | -0.014 |
| C24 | -0.3866(7) | 0.6324(7) | 0.4101(4) | 0.045 | 0.089 | 0.094 | -0.010 | 0.013 | -0.049 |
| C25 | -0.3021(7) | 0.5598(7) | 0.4554(3) | 0.049 | 0.096 | 0.067 | -0.020 | 0.008 | -0.050 |
| C26 | -0.1787(6) | 0.5058(6) | 0.4354(3) | 0.051 | 0.075 | 0.054 | -0.022 | 0.007 | -0.033 |
| C31 | 0.1293(5) | 0.5319(4) | 0.3578(2) | 0.047 | 0.039 | 0.034 | -0.011 | -0.009 | -0.009 |
| C32 | 0.0763(6) | 0.6031(5) | 0.3973(3) | 0.057 | 0.048 | 0.052 | -0.016 | -0.008 | -0.021 |
| C33 | 0.1502(7) | 0.6622(5) | 0.4042(3) | 0.070 | 0.050 | 0.061 | -0.023 | -0.008 | -0.027 |
| C34 | 0.2729(7) | 0.6353(6) | 0.3729(4) | 0.073 | 0.057 | 0.082 | -0.031 | -0.021 | -0.016 |
| C35 | 0.3270(6) | 0.5809(6) | 0.3351(3) | 0.050 | 0.062 | 0.065 | -0.023 | -0.008 | -0.014 |
| C36 | 0.2527(6) | 0.5230(5) | 0.3276(3) | 0.043 | 0.044 | 0.057 | -0.012 | -0.008 | -0.017 |
| C41 | 0.0800(5) | 0.3291(4) | 0.4086(3) | 0.043 | 0.036 | 0.045 | -0.009 | 0.000 | -0.013 |
| C42 | 0.1516(6) | 0.3204(5) | 0.4556(3) | 0.050 | 0.054 | 0.049 | -0.009 | -0.015 | -0.011 |
| C43 | 0.1756(7) | 0.2304(6) | 0.5052(3) | 0.068 | 0.072 | 0.050 | -0.013 | -0.018 | -0.006 |
| C44 | 0.1296(7) | 0.1447(5) | 0.5077(3) | 0.071 | 0.050 | 0.054 | -0.008 | -0.004 | 0.001 |
| C45 | 0.0593(8) | 0.1540(5) | 0.4613(3) | 0.082 | 0.046 | 0.070 | -0.025 | -0.002 | -0.010 |
| C46 | 0.0346(7) | 0.2455(5) | 0.4113(3) | 0.060 | 0.050 | 0.046 | -0.019 | -0.005 | -0.009 |
| C51 | 0.2246(6) | 0.6384(5) | 0.1635(3) | 0.056 | 0.047 | 0.048 | -0.019 | 0.000 | -0.011 |
| C52 | 0.3354(7) | 0.5528(6) | 0.1601(3) | 0.055 | 0.057 | 0.070 | -0.014 | 0.003 | -0.019 |
| C53 | 0.4580(8) | 0.5681(8) | 0.1472(4) | 0.059 | 0.108 | 0.095 | -0.029 | 0.016 | -0.040 |
| C54 | 0.4703(8) | 0.6680(9) | 0.1356(5) | 0.063 | 0.116 | 0.153 | -0.053 | 0.025 | -0.063 |
| C55 | 0.361(1) | 0.7560(8) | 0.1365(6) | 0.094 | 0.094 | 0.155 | -0.056 | 0.034 | -0.063 |
| C56 | 0.2390(8) | 0.7411(6) | 0.1514(5) | 0.064 | 0.063 | 0.126 | -0.029 | 0.020 | -0.034 |
| C61 | -0.0438(6) | 0.7320(5) | 0.2099(3) | 0.052 | 0.038 | 0.054 | -0.009 | -0.004 | -0.013 |
| C62 | -0.0145(7) | 0.7616(5) | 0.2572(3) | 0.058 | 0.043 | 0.065 | -0.008 | -0.014 | -0.017 |
| C63 | -0.1026(8) | 0.8446(6) | 0.2819(4) | 0.074 | 0.058 | 0.086 | -0.003 | -0.013 | -0.039 |
| C64 | -0.2211(9) | 0.8976(7) | 0.2587(4) | 0.082 | 0.065 | 0.101 | -0.005 | 0.003 | -0.044 |
| C65 | -0.2513(8) | 0.8694(7) | 0.2126(5) | 0.059 | 0.072 | 0.119 | 0.016 | -0.029 | -0.052 |
| C66 | -0.1655(7) | 0.7856(6) | 0.1884(3) | 0.065 | 0.059 | 0.071 | 0.003 | -0.026 | -0.028 |
| C71 | 0.0095(7) | 0.6361(5) | 0.1068(3) | 0.067 | 0.045 | 0.050 | 0.004 | -0.014 | -0.015 |
| C72 | -0.0850(8) | 0.5902(6) | 0.1051(4) | 0.081 | 0.050 | 0.085 | -0.004 | -0.041 | -0.019 |
| C73 | -0.133(1) | 0.6054(7) | 0.0517(5) | 0.111 | 0.076 | 0.121 | 0.004 | -0.073 | -0.037 |
| C74 | -0.082(1) | 0.6680(9) | -0.0057(5) | 0.186 | 0.102 | 0.091 | 0.030 | -0.085 | -0.047 |
| C75 | 0.008(1) | 0.712(1) | -0.0041(4) | 0.175 | 0.135 | 0.037 | -0.015 | -0.025 | -0.011 |
| C76 | 0.054(1) | 0.6975(7) | 0.0533(4) | 0.106 | 0.084 | 0.054 | -0.013 | -0.009 | -0.018 |

Orthogonalität ab. Der Knickwinkel zwischen P1,S und der Ebene N1,P1,N2 weg vom Platin beträgt 40.8° , was gut mit derartigen Werten bei Pt^0 -Olefinkomplexen des T-Typs übereinstimmt^{11a)}. Der P – N-Amin- und P – N-Imin-Abstand liegt im Normbereich. Bemerkenswert ist der kleinere N1 – P1 – N2-Winkel von 99.7° , der sich deutlich von vergleichbaren anderen Systemen (vgl. dazu Lit.¹⁵⁾) unterscheidet.

Eine Mittelstellung zwischen tetraedrischer und trigonal-bipyramidaler Geometrie nimmt die Koordinationssphäre um das Siliciumatom ein. Der Torsionswinkel C11 – Si – N1 – C1 beträgt 1.1° , d.h. C11 steht zu C1 nahezu ekliptisch. Nur unwesentlich unterscheidet sich der Winkel C11 – Si – N1 (112.3°) von dem entsprechenden für C10 (114.3°) und C9 (113.6°). Der wesentliche Grund für die deutliche Verzerrung des Si-Tetraeders in Richtung trigonaler Bipyramide, für die bei unterschiedlichen Substituenten ohnehin keine ideale Geometrie zu erwarten ist, scheint darin zu liegen, daß die Molekülstruktur der Momentaufnahme eines Stadiums des intramolekularen, nucleophilen Angriffs von N2 auf Si entspricht¹⁶⁾. Außer der normalen Einfachbindung zu N1 (1.802 \AA) besteht eine Donor-Acceptor-Bindung von N2 zum Si (Abb. 3), die mit 2.629 \AA rund 1 \AA kürzer ist als die Summe der van der Waals-Radien. Durch den Winkel C11 – Si – N2 von 176.6° hat sich bereits eine fast lineare Achse der Bipyramide herausgebildet; die Winkel von C11 mit den „äquatorialen“ CH_3 -Gruppen C9 und C10 sind mit 100.7 bzw. 97.7° deutlich kleiner als der Tetraederwinkel. Auch der Winkel C9 – Si – C10 liegt mit 116.1° näher am 120° -Winkel der idealen trigonalen Bipyramide als am Tetraederwinkel (109.5°). Die Abstände der Methyl-C-Atome des Siliciums weisen nur geringfügige Unterschiede auf.

Bei Silyl-nitronaten wird z. B. aufgrund einer O – Si-Wechselwirkung ($\approx 2.8 \text{ \AA}$) und eines Winkels von 153.7° der „axialen“ Reste ebenfalls eine Hinorientierung auf eine trigonale Bipyramide diskutiert¹⁷⁾. Als Beispiel eines Übergangsmetall-Komplexes mit ähnlicher Fragestellung sei $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2(\text{H})\text{MnSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit Si – H-Wechselwirkung angeführt¹⁸⁾.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung, der Firma *Degussa*, Hanau, für eine Chemikalienspende.

Experimenteller Teil

Sämtliche Untersuchungen (in einem Schlenk-Rohr) wurden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre unter Verwendung absol. Lösungsmittel durchgeführt. – NMR-Spektren: WP-200, Firma Bruker, Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. Die Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. – Molmassen: Kryoskopisch in Dioxan.

{(tert-Butylimino)[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]phosphansulfid-S,P}bis(triphenylphosphan)platin (3a): Zur eisgekühlten Lösung von 360 mg (1.29 mmol) $(\text{R}_3\text{C})(\text{R}_3\text{Si})\text{N} - \text{P}(\text{S}) = \text{NCR}_3$ (**1a**), $\text{R} = \text{CH}_3$ ¹⁹⁾, in 3 ml Benzol tropft man in 5 min unter Rühren eine Lösung von 960 mg (1.28 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**2**) in 7 ml Benzol. Nach ca. 15 min Rühren bei Raumtemp. engt man die Lösung i. Vak. ein und läßt **3a** im Eisschrank auskristallisieren. Die Kristalle werden zweimal mit ca. 0.5 ml Benzol gewaschen und i. Ölpumpenvak. 30 min bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 1.04 g (0.9 mmol , 70%) **3a** · $2 \text{ C}_6\text{H}_6$. Erneutes Umkristallisieren aus Benzol und 16 h Trocknen i. Vak. ergibt 650 mg (0.56 mmol , 47%) **3a** · C_6H_6 . Wäscht man diese Kristalle zwei-

mal mit *n*-Pentan, so erhält man nach mehrstündigem Trocknen benzolfreies **3a**. Schmp. 147–149°C (Zers.).

$C_{47}H_{57}N_2P_3PtSSi$ (998.2) Ber. C 56.56 H 5.76 N 2.81
Gef. C 56.87 H 5.73 N 2.80 Molmasse 1036

{(tert-Butylimino){tert-butyl(trimethylsilyl)amino}phosphanselenid-Se,P}bis(triphenylphosphan)platin (**3b**): 733 mg (0.98 mmol) **2** werden in einem Zentrifugenröhrchen ohne Lösungsmittel vorgelegt. Unter Rühren tropft man dazu bei 5°C eine Lösung von 320 mg (0.98 mmol) **1b**²⁰ in 6 ml Benzol. Nach Zugabe der ersten Tropfen färbt sich die Lösung tiefrot. Nach beendeter Zugabe entfernt man das Eis-Wasserbad und rührt solange weiter, bis die Lösung Raumtemp. erreicht hat. Durch Zugabe von 6 ml *n*-Pentan fällt man das Nebenprodukt [(Ph₃P)₂PtSe]_n aus. Nach dem Abzentrifugieren wird das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. entfernt und der braune Rückstand dreimal mit jeweils 2 ml *n*-Pentan sowie 2 ml Acetonitril gewaschen und getrocknet. Ausb. 308 mg (0.29 mmol, 30%). **3b** ist sehr hydrolyseempfindlich und zersetzt sich rasch in Ether.

$C_{47}H_{57}N_2P_3PtSeSi$ (1045.1) Ber. C 54.02 H 5.50 N 2.68 Gef. C 54.00 H 5.35 N 2.40

{(tert-Butylamino)(tert-butylimino)phosphansulfid-S,P}bis(triphenylphosphan)platin (**4a**): Zu 625 mg (0.626 mmol) **3a**, gelöst in 7 ml frisch destilliertem CH₂Cl₂, gibt man unter Rühren bei –50°C (Aceton-Trockeneisbad) 20.05 mg (0.626 mmol) wasserfreies Methanol. Man rührt weiter, bis Raumtemp. erreicht ist, entfernt das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak., wäscht den Rückstand dreimal mit jeweils 20 ml *n*-Pentan und trocknet i. Vak. Ausb. 501 mg (0.54 mmol, 87%) hellgelbes Pulver. Schmp. 129–130°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): νNH 3370 cm⁻¹.

$C_{44}H_{49}N_2P_3PtS$ (926.0) Ber. C 57.07 H 5.33 N 3.03
Gef. C 56.60 H 5.41 N 2.90 Molmasse 956

- 1) XXIV. Mitteil.: O. J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz und M. L. Ziegler, Chem. Ber. **116**, 2676 (1983).
- 2) 2a) E. Niecke, R. Kröher und S. Pohl, Angew. Chem. **89**, 902 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 864 (1977). – 2b) W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger und R. Goddard, Angew. Chem. **93**, 91 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 116 (1981). – 2c) O. J. Scherer und A. Nahrstedt, Angew. Chem. **91**, 238 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 234 (1979).
- 3) O. J. Scherer, J. Kerth und M. L. Ziegler, Angew. Chem. **95**, 510 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 503 (1983).
- 4) O. J. Scherer, J. Kerth, B. K. Balbach und M. L. Ziegler, Angew. Chem. **94**, 149 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 136 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 169.
- 5) O. J. Scherer und J. Kerth, J. Organomet. Chem. **243**, C 33 (1983). [Re(CO)₃Br(R(S)-P(NCR₃)SiR₂NCR₃)]₂ liegt nach neuesten Untersuchungen (G. M. Sheldrick, Göttingen, Privatmitteilung) als [(OC)₃Re(←S=P(R)NCR₃SiR₂NCR₃)]⁺ [(OC)₃ReBr₃Re(CO)₃]⁻, R = CH₃, vor.
- 6) Vorläufige Mitteil.: O. J. Scherer und H. Jungmann, Angew. Chem. **91**, 1020 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 953 (1979).
- 7) 7a) D. H. M. W. Thewissen, J. Organomet. Chem. **192**, 115 (1980). – 7b) H. P. M. M. Ambrosius, J. H. Noordik und G. J. A. Arians, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 832. – 7c) W. Malisch, R. Maisch, I. J. Colquhoun und W. Mc. Farlane, J. Organomet. Chem. **220**, C1 (1981). – 7d) E. Lindner, F. Bouachir und S. Hoehne, Chem. Ber. **116**, 46 (1983). – 7e) W. Malisch, M. Luksza und W. S. Sheldrick, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1580 (1981); vgl. zu dieser Problematik: B. Messbauer, H. Meyer, B. Walther, M. J. Heeg, A. F. M. Maqasud-Rahman und J. P. Oliver, Inorg. Chem. **22**, 272 (1983). – 7f) H. Alper, F. W. B. Einstein, J.-F. Petrigiani und A. C. Willis, Organometallics **2**, 1422 (1983).
- 8) Vgl.: B. E. Mann, Adv. Organomet. Chem. **12**, 135 (1974).
- 9) Vgl. zur Problematik der 1,3-Silylgruppen-Wanderung bei Amin/Imin-Systemen: z. B. 9a) O. J. Scherer, Angew. Chem. **81**, 871 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 861 (1969). – 9b) L. A. Fedorov, D. N. Kravtsov und A. S. Peregodov, Russ. Chem. Rev. **50**, 682 (1981). –

- ^{9c)} V. D. Romanenko, A. V. Ruban, S. V. Iksanova und L. N. Markovskii, J. Gen. Chem. USSR **52**, 510 (1982). – ^{9d)} R. H. Neilson und J. S. Engenito jr., Organometallics **1**, 1270 (1982).
- ¹⁰⁾ G. Binsch und D. A. Kleier, AEC Document Nr. COO-38-652. – The Computation of Complex Exchange-Broadened NMR-Spectra-Computer Program DNMR 3, Dep. of Chem. Radiation Laboratory, Notre Dame Univ. (Indiana) 1969.
- ¹¹⁾ ^{11a)} F. R. Hartley, Angew. Chem. **84**, 657 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 596 (1972). – ^{11b)} R. Meij, D. J. Stufkens, K. Vrieze, E. Roosendaal und H. Schenk, J. Organomet. Chem. **155**, 323 (1978).
- ¹²⁾ R. Mason und D. W. Meek, Angew. Chem. **90**, 195 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 183 (1978).
- ¹³⁾ A. Vos, R. Olthof, F. van Bolhuis und R. Botterweg, Acta Crystallogr. **19**, 864 (1965).
- ¹⁴⁾ S. Pohl, Chem. Ber. **109**, 3122 (1976).
- ¹⁵⁾ O. J. Scherer, R. Konrad, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **115**, 414 (1982); und dort zitierte Literatur.
- ¹⁶⁾ Vgl. zu dieser Gesamtproblematik: z.B. K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem. **488**, 7 (1982); E. Bye, W. B. Schweizer und J. D. Dunitz, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5893 (1982); H. B. Bürgi und J. Dunitz, Acc. Chem. Res. **16**, 153 (1983).
- ¹⁷⁾ E. W. Colvin, A. K. Beck, B. Bastani, D. Seebach, Y. Kai und J. D. Dunitz, Helv. Chim. Acta **63**, 697 (1980).
- ¹⁸⁾ U. Schubert, K. Ackermann und B. Wörle, J. Am. Chem. Soc. **104**, 7378 (1982).
- ¹⁹⁾ O. J. Scherer und N. Kuhn, Angew. Chem. **86**, 899 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 811 (1974).
- ²⁰⁾ O. J. Scherer und N. Kuhn, J. Organomet. Chem. **78**, C17 (1974).

[316/83]