

Tetraaza- λ^3 -diphospha-stanna-bicyclo[3.1.1]heptane: reaktive Vorstufen neuer Heterobicyclen

Gerald Linti, Heinrich Nöth*, Ellen Schneider und Wolfgang Storch*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 2. September 1992

Key Words: Tetraaza-diphospha-stanna-bicycloheptanes / Tetraaza-tetraphospha-bicyclooctanes / 1,3,2,4-Diazadiphosphetidines / 1,3,2,4-Diazadistannetidines / SnN bond cleavage

Tetraaza- λ^3 -diphospha-stanna-bicyclo[3.1.1]heptanes: Reactive Precursors of New Heterobicycles

2,4,6,7-Tetraaza- $1\lambda^3,5\lambda^3$ -diphospha-3-stannabicyclo[3.1.1]heptane (**4**) is obtained by stannazane cleavage of the diazadistannetidine (Me_2SnNtBu)₂ (**2**) with the diazadiphosphetidine (CIPNtBu)₂ (**1**). A chloro derivative of **4**, compound **8**, is formed by substitution of one methyl group attached to the tin atom in **4** against chlorine in a 1:1 reaction with PhBCl_2 , while additional PhBCl_2 leads to an exchange of the MeClSn against the PhB group to give **9**. Oxidation of both phosphorus atoms of compound **4** with sulfur leads to **7**. An unexpected introduction of a diphenyldiphosphane unit with formation of **11**

proceeds by stannazane cleavage of **4** with PhPCl_2 . The structures of the bicyclic products **4**, **7**, **8**, and **11** are ascertained by detailed NMR studies, particularly by means of ^{15}N -NMR spectra, and by X-ray structure determinations. All heterobicycles contain a planar diazadiphosphetidine unit. The ring system **8** features an additional Sn-N bond due to transannular interaction of the tin atom with one of the nitrogen atoms of the four-membered P_2N_2 ring fragment. The PP bond distance in **11** with 2.175 Å is one of the shortest found in heterocycles containing P_2 units.

Stannazane übertreffen Silazane an Reaktivität, eine Folge der höheren Polarität und größeren Länge der Sn-N-Bindung. Typische, auf diesen Eigenschaften aufbauende Synthesebeispiele sind $\text{RN}(\text{BCl}_2)_2$ ^[1,2], $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ ^[1,3] oder bestimmte Phosphazane^[4,5]. Wir haben nun gefunden, daß sich ausgehend vom Diazadistannetidin **2**^[6] auf einfache Weise Heterobicyclen aufbauen lassen.

Präparative Ergebnisse

So führt die Reaktion von **2** mit dem *cis*-konfigurierten Diazadiphosphetidin **1**^[7] gemäß Gl. (1) nicht zum Diazaphosphastannetidin **3**, sondern zu dem Tetraaza- λ^3 -diphospha-stannabicycloheptan **4**, das sich quantitativ in siedendem Dichlormethan bildet. Dabei wird die NMR-spektroskopisch nachweisbare Zwischenstufe **5** durchlaufen. Ein ähnliches, die Diazadiphosphetidin-Einheit enthaltendes polycyclisches Phosphazan-Ringsystem erhielten Scherer et al. aus funktionell substituiertem Diazadiphosphetidin durch Silazanspaltung gemäß Gl. (2)^[8].

4 addiert nach Gl. (3a) als Triaminophosphan-Derivat erwartungsgemäß Schwefel: bei 50°C entsteht das Monosulfid **6**, das NMR-spektroskopisch charakterisiert, aber nicht isoliert wurde, bei 90°C das Disulfid **7**, das in hoher Ausbeute anfällt.

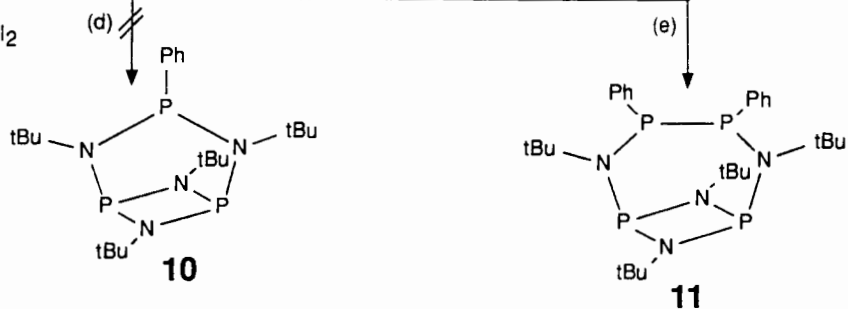
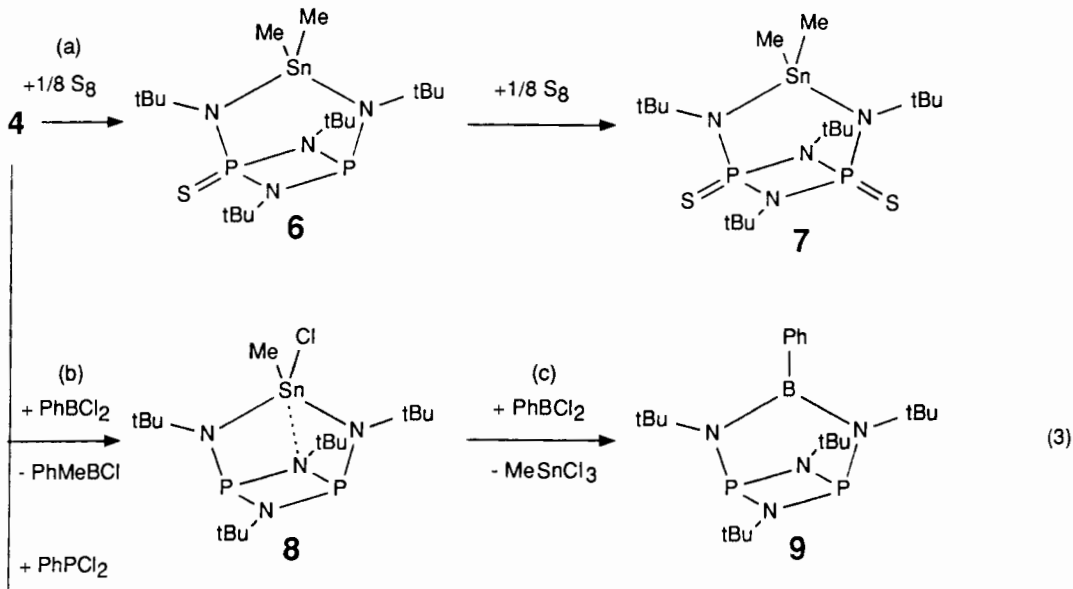
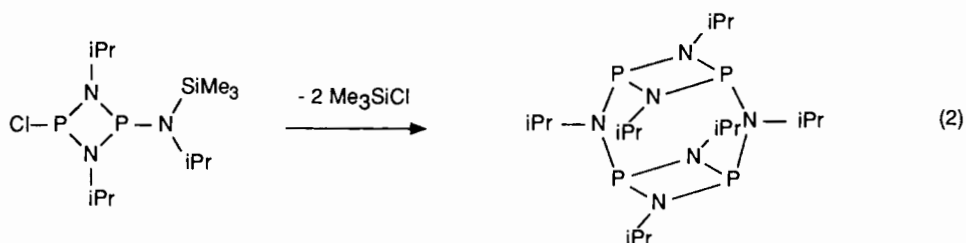
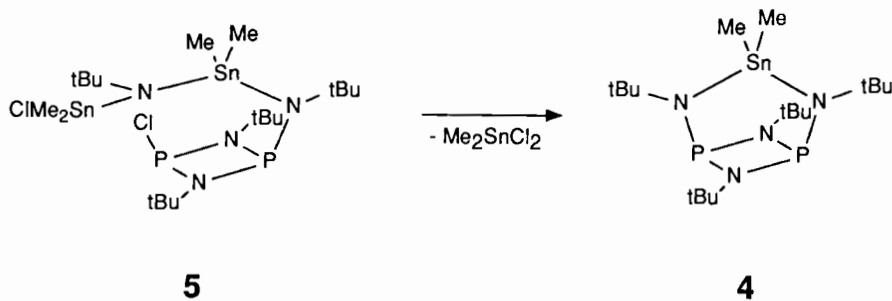
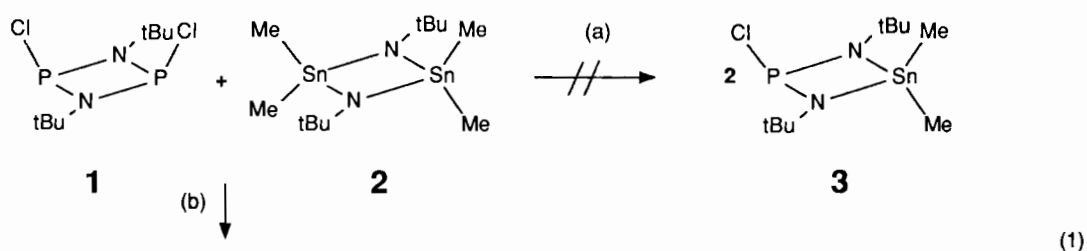
Die beiden P-Atome in **4** sind sterisch durch je drei *tert*-Butylgruppen abgeschirmt und daher mit dem instabilen $\text{P}(\text{NHCMe}_3)_3$ bzw. stabilen $[\text{Me}_3\text{CN}=\text{P}-\text{NHCMe}_3]_2$ vergleichbar^[9]. Somit sollte die Anlagerung von Lewis-Säuren an die P- ebenso wie an die N-Atome in **4** behindert sein. In der Tat greift Dichlorphenylboran eine der beiden

Methylgruppen am Zinn-Atom an, denn die Umsetzung im Molverhältnis 1:1 führt unter Me/Cl-Austausch nach Gl. (3b) zum Bicyclus **8**. Erst ein PhBCl_2 -Überschuß bewirkt auch die Spaltung von Sn-N-Bindungen nach Gl. (3c), wobei der borhaltige Bicyclus **9** entsteht. Dieser konnte allerdings nicht frei von Nebenprodukten isoliert werden.

Erstaunlicherweise erfolgt die Einwirkung von Dichlorphenylphosphan auf **4** nicht im Molverhältnis 1:1 nach Gl. (3d) unter Bildung des Bicyclus **10**, sondern im Molverhältnis 2:1, wobei der Heterobicyclus **11** mit Diphosphan-Struktureinheit gemäß Gl. (3e) gebildet wird. Das bei dieser Reaktion zu erwartende Oxidationsprodukt, möglicherweise PhPCl_4 , entzog sich dem Nachweis. Die Bildung von **11** erinnert einerseits an P-P-Verknüpfungen, die bei der Reaktion von Ph_2PX -Verbindungen mit R_2PCl bzw. R_2PCl_2 entstehen^[10,11], andererseits an die Disproportionierung von MePF_2 zu MePF_4 und $(\text{MeP})_n$ ^[12].

Kernresonanzspektren

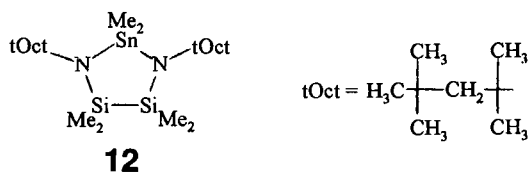
Die Konstitution der Verbindungen **4**, **6**, **7**, **8**, **9** und **11** folgt aus den NMR-Spektren. Die vollständigen Daten finden sich im experimentellen Teil. Sie bestätigen Dreifachkoordination an Stickstoff- und Phosphor-Atomen in **4** und **11** sowie dreifach koordiniertes Bor in **9**. Signale im Bereich vierfach koordinierter P-Atome findet man in den NMR-Spektren von **6** sowie **7** und für tetrakoordinierten Stickstoff sowie pentakoordiniertes Zinn in den NMR-Spektren von **8**. Aufgrund der vorliegenden Kernspin-Kopplungen mit den P- und Sn-Kernen, insbesondere in den ^{15}N -NMR-Spektren, sind die Ringglieder und die zugehörigen Substi-



tuenten eindeutig zuzuordnen. Die Daten belegen auch den Erhalt des P_2N_2 -Ringgerüsts.

Da es sich bei den NMR-Spektren der hier diskutierten Verbindungen, insbesondere aber bei denen des Bicyclus 11, bezüglich der Kopplungen ${}^nJ({}^{31}P^nX)$ um Spektren höherer Ordnung mit AA'BB'X-Spinsystemen handelt, kann eine vollständige Interpretation u. a. erst nach Vorzeichenbestimmung erfolgen^[13].

Die Zuordnung der 1H -NMR-Signale der *tert*-Butylprotonen in 4, 6 und 8 wird erleichtert durch die Longe-range-Kopplung mit den Phosphor-Kernen. Diese bewirkt bei den Protonen der *tert*-Butylgruppen am N-Atom des P_2N_2 -Vierrings eine Triplett-Aufspaltung, während die Signale der *tert*-Butylprotonen der NSnN-Brücke in erster Näherung als Dublett-Struktur erscheinen. Durch die Oxidation der Phosphor-Atome in 7 sind Fernkopplungen allerdings nicht mehr zu erkennen. Analoge Signalmuster tauchen für die o. g. Ringsysteme in den entsprechenden ${}^{13}C$ - und ${}^{15}N$ -NMR-Spektren auf.



Auffällig ist der im Vergleich mit dem fünfgliedrigen Ringsystem ($-Me_2Si-NtOct-$)₂SnMe₂ (12) [$\delta^{15}N = -312.2$, ${}^1J({}^{119}Sn^{15}N) = +26.3$ Hz, $\delta^{119}Sn = +27.7$]^[14] drastische Abschirmungsverlust der Stickstoff-Kerne in der NSnN-Brücke und im P_2N_2 -Ringfragment der Verbindungen 4, 8 und 11 (Für 4: $\Delta^{15}N = 75$ bzw. 46 ppm, 8: $\Delta^{15}N = 60$ und 74 bzw. 99 ppm, 11: $\Delta^{15}N = 50$ bzw. 28 ppm). Die Signal-lagen weisen auf eine trigonal-planare Umgebung der Stickstoff-Atome und eine Beanspruchung des freien Elektronen-

pairs an den N-Atomen durch (pp)- bzw. (dp)- π -Wechselwirkungen hin. Im Gegensatz dazu führt eine Lokalisierung des Elektronenpaares des Stickstoffs in trigonal-planarer Umgebung zu einer chemischen Verschiebung von $\delta^{15}N = -357.7$ in *o,o'*-*i*Pr₂C₆H₃N(SnMe₃)₂^[15].

Auffällig sind außerdem die kleineren Werte der Kernspin-Kopplungen des ${}^{31}P$ -Kerns mit den 1H -, ${}^{13}C$ - und ${}^{15}N$ -Kernen des P_2N_2 -Ringfragments [z. B. in 4: ${}^4J({}^{31}P^1H) = 0.7$, ${}^2J({}^{31}P^{13}C) = 11.8$, ${}^3J({}^{31}P^{13}C) = 7.1$, ${}^1J({}^{31}P^{15}N) = 37.8$ Hz] im Vergleich mit denen der Kerne der *t*BuN-Gruppen in der NSnN-Brücke [z. B. in 4: ${}^4J({}^{31}P^1H) = 1.0$, ${}^2J({}^{31}P^{13}C) = 15.5$, ${}^3J({}^{31}P^{13}C) = 10.1$, ${}^1J({}^{31}P^{15}N) = 72.6$ Hz]. Da der Fermi-Kontakt-Term für die Kopplungstransmission auch in PN-Verbindungen eine dominierende Rolle spielt^[16], sollte der s-Anteil in den PN-Bindungen des P_2N_2 -Vierrings wegen der vergleichsweise kleinen Ringinnenwinkel an P- und N-Atomen geringer sein als in denjenigen der PNSnNP-Brücke. Unter der Voraussetzung, daß kein Vorzeichenwechsel stattfindet und das Vorzeichen wie in den meisten bisher gemessenen P(III)N-Verbindungen positiv ist, kommt diese Vorstellung besonders deutlich in der Größe des Betrags ${}^1J({}^{31}P^{15}N)$ zum Ausdruck, der im P_2N_2 -Ring nur halb so groß ist wie in der PNSn-Brücke. Dieser Befund deckt sich mit Untersuchungen an *P*-Anilino-substituierten 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphospholanen. Die Kopplung ${}^1J({}^{31}P^{15}N)$ zum sp^2 -hybridisierten exocyclischen N-Atom beträgt in diesen Verbindungen +84.2 Hz und zu den endocyclischen N-Atomen mit PNC-Bindungswinkeln von 109° nur +51.8 Hz^[17]. Dieser Trend wird auch durch die im Vergleich mit den im P_2N_2 -Vierring kürzeren PN-Bindungen der PNSn-Brücke bestätigt (s. w. u.).

Die strukturellen Unterschiede zwischen den Molekülen 4 und 8, in letzterem wurde eine Methylgruppe am Zinn durch ein Chlor-Atom substituiert, kommen besonders deutlich in den ${}^{15}N$ -NMR-Spektren zum Ausdruck (siehe Abb. 1).

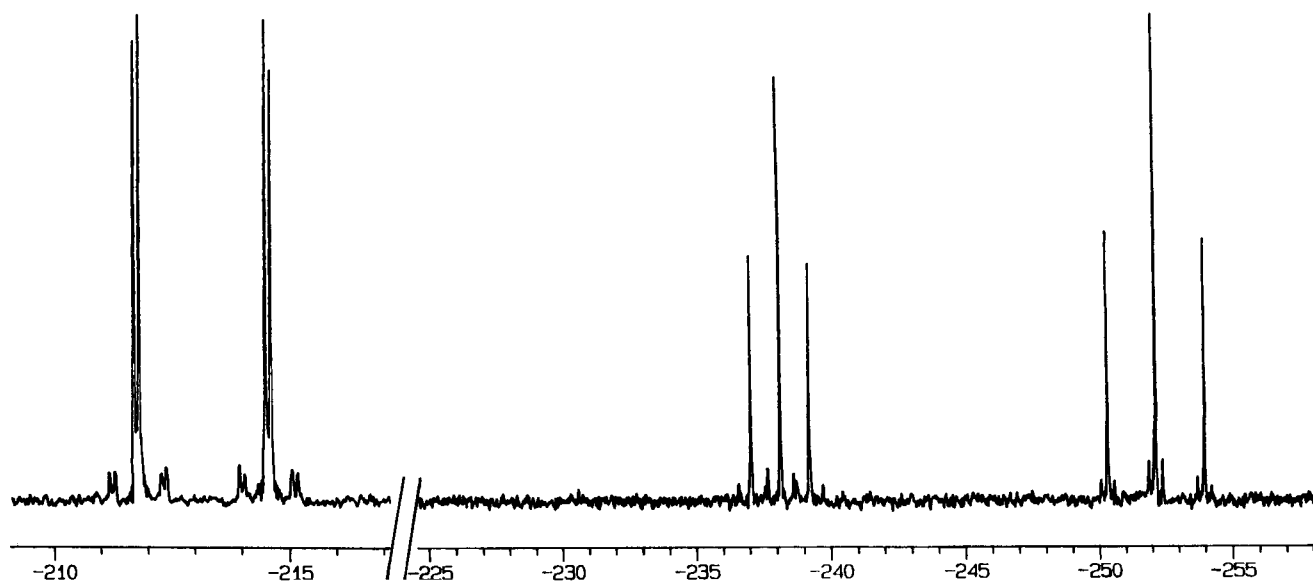


Abb. 1. ${}^{15}N$ -NMR-Spektrum von 8 (270 MHz, 298 K), aufgenommen mit refokussierter INEPT-Pulsfolge, ${}^3J({}^{15}N^1H) \approx 1.5$ Hz, δ -Werte, Standard CH_3NO_2

Während im ^{15}N -NMR-Spektrum von **4** zwei Signale (bei $\delta = -265.9$ als Triplett und bei -238.6 in grober Abschätzung als Dublett mit zusätzlichen Zinn-Satelliten) auftreten, findet man in dem von **8** zwei Triplets bei $\delta = -252.2$ und -238.2 sowie ein deutlich zu tieferem Feld verschobenes Dublett bei -213.5 . Alle drei Signale zeigen zusätzlich partielle Aufspaltung durch die Kopplung mit den magnetisch aktiven Zinn-Kernen. Allerdings liegt die Kopplung mit dem N-Kern des Signals bei $\delta = -238.2$ mit $^nJ(^{119/117}\text{Sn}^{15}\text{N}) = 26.8$ Hz in der Größenordnung der direkten SnN-Kopplung, wie ein Vergleich mit der Aufspaltung des Signals bei $\delta = -213.5$ verdeutlicht [$^1J(^{119/117}\text{Sn}^{15}\text{N}) = 30.4$ Hz]. Dieser Befund führt zu der Annahme, daß eine zusätzliche Bindung des Sn-Atoms an eines der beiden N-Atome des P_2N_2 -Rings unter Pentakoordination am Sn- und Tetrakoordination am N-Atom von **8** erfolgt. Diese Wechselwirkung sollte mit einer Umhybridisierung des betreffenden N-Atoms von sp^2 nach sp^3 verbunden sein. Dadurch sollten die PN-Bindungen zum tetrakoordinierten Stickstoff geschwächt, zum „unbelasteten“ trikoordinierten dagegen gestärkt werden. Dem entspricht eine Abnahme des Betrags der direkten Kopplung zum tetrakoordinierten N-Atom [$\Delta^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N}) = -8$ Hz] und eine Zunahme des Kopplungsbetrages zwischen Phosphor- und dem anderen Stickstoff-Kern im Vierring [$\Delta^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N}) = +12$ Hz]. In **4** beträgt $^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N}) = 37.8$ Hz. Diese Unterschiede könnten jedoch auch durch eine Änderung des Vorzeichens der PN-Kopplungskonstanten hervorgerufen werden. Auch die ^{13}C -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren bestätigen die strukturellen Unterschiede zwischen **4** und **8**. Insbesondere zeigt das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **8** mit $\delta = -143.1$ Pentakoordination am Zinn-Atom an. Überraschend ist die erhebliche Tieffeld-Verschiebung des zugehörigen ^{15}N -NMR-Signals, $\delta^{15}\text{N} = -238$, da für tetrakoordinierte Stickstoff-Kerne in Vergleichsverbindungen δ -Werte im Bereich $-360^{[14]}$ bis $-310^{[15]}$ und mit wenigen Ausnahmen < -300 zu finden sind. Dies ist ein Hinweis dafür, daß in Lösung die Hybridisierung und damit auch die Elektronendichte am N-Kern durch die intramolekulare Addukt-Bildung nicht der eines tetrakoordinierten Stickstoffs, sondern eher der eines trigonal-planaren N-Atoms entspricht, dessen Elektronenpaar nur geringe Neigung zur Addukt-Bildung zeigt. Dementsprechend schwach sollte daher diese SnN-Bindung sein. Erheblich ändern sich auch die Beträge der geminalen $^2J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$ -Kopplung, vergleicht man diejenige in **4** (26.3 Hz) mit der in **8** (65.6 Hz). Vorausgesetzt, es findet auch hierbei kein Vorzeichenwechsel statt, ist die Vergrößerung des Kopplungsbetrags auf eine verstärkte Kopplungstransmission vom Phosphor- zum Zinn-Kern zurückzuführen. Sie kann in **8** über drei Wege, in **4** nur über zwei Wege erfolgen. Zum anderen kann sich aber auch der s-Charakter in den SnN-Bindungen entsprechend der Bentschen Regel^[18] im trigonal-planaren Teil des trigonal-bipyramidal konfigurierten Sn-Atoms erhöht haben.

Die aus den NMR-Spektren abgeleitete Konstitution für **8** in Lösung wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Dagegen liegt die im festen Zustand gefundene Nicht-Äquivalenz der beiden Sn-ständigen Methylgruppen in **4**

(s. w. u.) in Lösung nicht vor: die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegen nämlich auch bei -60°C chemische und magnetische Äquivalenz.

Die entsprechend der Reaktionsführung unerwartete Struktur von **11** erkennt man bereits aus ihren ^{13}C - und ^{15}N -Spektren. Es handelt sich dabei um „Harris“-Systeme^[19], die auf mehr als zwei magnetisch und chemisch verschiedene P-Kerne und auch auf direkte PP-Verknüpfung hinweisen. Die Substitution der Stannylgruppe gegen eine Diphosphan-Einheit führt zu einer Hochfeldverschiebung der ^{15}N -NMR-Signale in **11**, Folge der vor allem in NPPN-Brückenfragment geänderten Bindungswinkel und -längen und damit auch schwächeren NP-(pd) π -Wechselwirkungen. Hier, wie in **4** und **8**, ist die bessere Abschirmung der N-Kerne im Vierring-Fragment mit einem kleineren Betrag für $^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ (36.5 Hz) und die Entschirmung im NPPN-Brückenteil mit einem größeren Kopplungsbetrag, nämlich 96.9 Hz, verbunden.

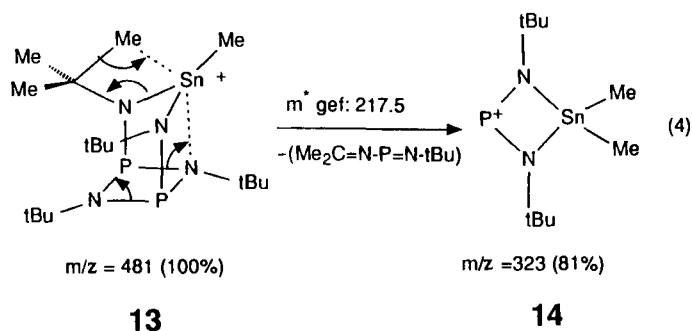
Die Oxidation des Phosphors in **4** durch Schwefel zu **7** wird durch das um 80 ppm Hochfeld-verschobene ^{31}P - sowie das um 25 ppm Tieffeld-verschobene ^{119}Sn -NMR-Signal und durch fehlende Aufspaltung der ^1H -NMR-Signale infolge von Fernkopplungen belegt. Kaum verändert hat sich dagegen die Lage der ^{15}N -NMR-Signale im P_2N_2 -Ring. Die ^{15}N -Kerne in der SnN_2 -Brücke sind nur um ca. 13 ppm besser abgeschirmt. Besonders deutlich kommt die veränderte Bindungssituation in der Abnahme des Betrags der Kopplung $^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ im Vierringfragment um 36.4 Hz und im Brückenfragment um 51.2 Hz zum Ausdruck. Dagegen nimmt der Betrag der geminalen Kopplung $^2J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$ um 13 Hz zu. In Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{NP}(\text{X})\text{R}'_2$ mit elektronegativen Gruppen $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$ wird eine Erhöhung der s-Elektronendichte in den PN-Bindungen im Vergleich mit denen in entsprechenden P(III)-Verbindungen (Bentsche Regel) angenommen. Zunehmender s-Charakter hat im allgemeinen eine größere Kopplung zur Folge. Dieser zusätzliche Beitrag zu $^1K(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ besitzt ein positives, die Kopplung $^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ in $\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{NR}'_2$ -Verbindungen jedoch ein negatives Vorzeichen. Daher ist bei zunehmendem s-Charakter der Bindung dennoch ein kleinerer Betrag für $^1J(^{31}\text{P}^{15}\text{N})$ zu erwarten^[20]. Diese Interpretation muß jedoch durch Bestimmung der relativen Vorzeichen der Kopplungen gesichert werden.

Massenspektren

Fragment-Ionen mit $> 1\%$ Häufigkeit finden sich im experimentellen Teil. Die gemessenen Isotopenmuster stimmen im Rahmen der erlaubten Fehlergrenzen gut mit den berechneten überein. Die Fragmentierungswege bestätigen die aus den NMR-Spektren postulierten Strukturen und Bindungsverhältnisse in den Heterobicyclen **4**, **7**, **8** und **11**.

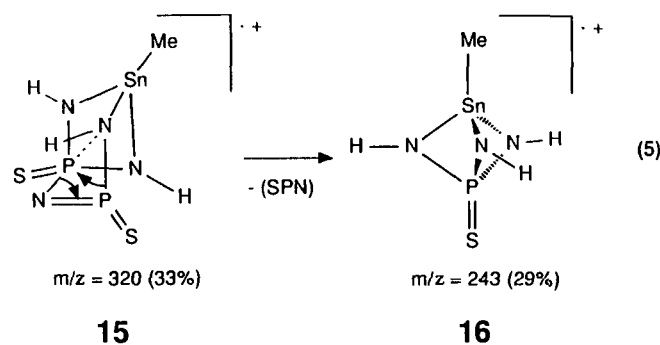
Der elektronenstoßinduzierte Zerfall der Moleküle **4** und **8** verläuft nahezu identisch. Das Fragment-Ion mit der Masse 481, das aus 4^+ durch Verlust einer Methylgruppe und aus 8^+ durch Abspaltung eines Chlor-Atoms entsteht, bildet in beiden Molekülen den Basispeak. Der Unterschied besteht in dem bei der Ionisierung von **4** mit 79% und bei

8 nur mehr mit 13% der Basispeak-Intensität auftretenden Molekül-Ion, Folge der labileren SnCl-Bindung in **8**.



In beiden Fällen könnte sich das Ion mit der Masse 481, entsprechend der aus den NMR-Daten postulierten transannularen Wechselwirkungen in **8**, über eine intramolekulare Adduktbildung zwischen der positiv geladenen Stannygruppe und dem Ring-Stickstoff (vergl. **13**) stabilisieren. Der weitere, durch einen metastabilen Peak belegte Zerfall von **13** erfolgt wahrscheinlich unter Methyl-Wanderung zum Zinn-Atom, anschließende Eliminierung eines Iminophosphans aus dem gespannten Tricyclus und Bildung eines cyclischen Phosphenium-Kations **14** gemäß Gl. (4). Kation **14** ist offensichtlich sehr stabil und zeigt unter den gewählten Bedingungen kaum Neigung zu weiteren Zerfallsreaktionen. Das auf anderem Wege synthetisierte Sn-chlorierte **14**, ein Diaza-phosphoniastannatacyclobutan^[5], zeigt beim elektronenstoßinduzierten Zerfall im Massenspektrometer gleiches Verhalten.

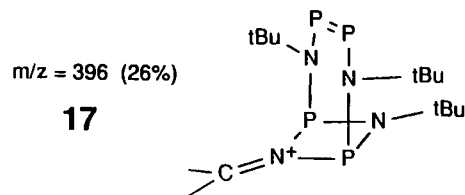
Während die Abspaltung von *tert*-Butylgruppen am Stickstoff von **4** und **8** nur untergeordnete Bedeutung hat (Intensitäten von $[M - 57(56)]^+ < 1\%$), zersetzt sich das Molekül-Ion des schwefelhaltigen Bicyclus **7** nach Abspaltung einer Methylgruppe vom Zinn-Atom (100%-Peak) unter dreimaliger Eliminierung von Isobuten und dem *tert*-Butyl-Radikal zum Fragment-Ion der Masse 320 (Intensität 33%). Dieses könnte in Analogie zu **13** die Struktur **15** besitzen.



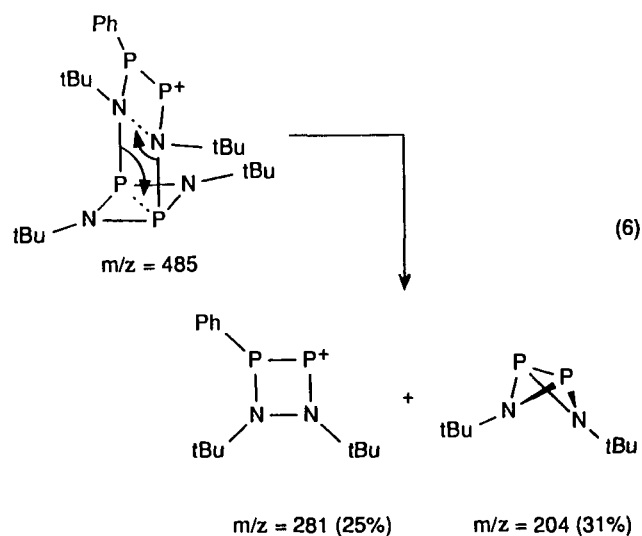
Erst im nachfolgenden Schritt wird unter Abspaltung des Fragments „SPN“ als Neutralteilchen der Bicyclus gesprengt und ein cyclisches Triaminophosphansulfid **16** als stabiles Fragment-Ion gemäß Gl. (5) gebildet. Alle Zerfallsschritte und ihre Reihenfolge sind durch metastabile Peaks belegt. Die Fragmentierung von **7** könnte im Vergleich mit

der von **4** und **8** ein Hinweis auf eine durch die Oxidation des Phosphors bedingte Stabilitätszunahme des gesamten Käfiggerüsts sein. Daher erfolgt zur Entlastung des Molekülgerüsts überwiegend NC-Bindungspaltung an den sperrigen *t*Bu-Substituenten.

Auch beim massenspektrometrischen Zerfall des Heterobicyclus **11** überwiegt die Abspaltung von *t*Bu-Gruppen oder Isobuten. Dennoch treten mit ca. 30proz. Intensität des Basispeaks $[M - 57]$ Fragment-Ionen auf, die unter Abspaltung von Phenylgruppen und einer Methylgruppe aus einer *t*Bu-Gruppe Ionen mit einer PP-Doppelbindung, **17** repräsentieren.



Wahrscheinlich führt der Verlust der Phenylreste und die Bildung neuer Doppelbindungen auch zu einer Entlastung des gespannten Vierring-Gerüsts. Die Labilität des Bicyclus wird außerdem demonstriert durch den Zerfallsweg, bei dem das Fragment der Masse m/z 485 mit ca. 30% der Intensität des Basispeaks in zwei Diazadiphosphetidin-Derivate gemäß Gl. (6) zerfällt.



Beide Molekülbruchstücke übernehmen mit nahezu gleicher Intensität die positive Ladung, was auf vergleichbare Stabilität dieser Kationen in der Gasphase schließen lässt. Das Fragment-Ion der Masse m/z 204 sollte jedoch bevorzugt aus dem Zerfall des Molekül-Ions hervorgehen.

Molekülstrukturen

Die durch Röntgenbeugung ermittelten Molekülstrukturen der Verbindungen **4**, **7**, **8** und **11** im Kristall liefern weitere Details zu den aus der NMR-Spektren in Lösung erschlossenen Konstitutionen der untersuchten Bicyclen.

Tab. 1 enthält die zum Vergleich erforderlichen Strukturparameter dieser Verbindungen, Abb. 2–5 zeigen die Moleküle in ORTEP-Darstellung. Wichtige Geometrieunterschiede zwischen **4** und **8** läßt die Abb. 6 mit Blick nahezu parallel zur Ebene der Diazadiphosphetidin-Teilstruktur erkennen.

Tab. 1. Ausgewählte Parameter der Molekülstruktur der Verbindungen **4**, **7**, **8** und **11** Bindungsabstände in Å, Bindungswinkel in Grad, Standardabweichungen in Klammern

Abstände	4	7	8	11
P1-N2	1.756(8)	1.671(5)	1.76(1)	1.722(2)
P1-N1	1.728(9)	1.695(6)	1.70(1)	1.752(2)
P2-N2	1.754(8)	1.695(6)	1.76(1)	1.742(2)
P2-N1	1.726(9)	1.674(5)	1.72(1)	1.719(2)
P1-N3	1.675(9)	1.640(7)	1.70(1)	1.752(2)
P2-N4	1.681(9)	1.667(6)	1.70(1)	1.726(2)
N3-Sn(P3)	2.086(9)	2.138(6)	2.068(9)	1.730(2)
N4-Sn(P4)	2.063(9)	2.111(6)	2.06(1)	1.731(2)
P3-P4	-	-	-	2.175(1)
N2...Sn	2.762(9)	-	2.45(1)	-
P1...P2	2.654(4)	2.548(3)	2.670(5)	2.586(1)
Bindungswinkel				
P1-N1-P2	100.4(5)	98.3(3)	102.5(6)	96.3(1)
P1-N2-P2	98.2(4)	98.4(3)	98.8(5)	96.6(1)
N1-P1-N2	80.6(4)	81.4(3)	79.5(5)	83.2(1)
N1-P2-N2	80.7(4)	81.3(3)	79.1(5)	83.6(1)
P1-N3-Sn(P3)	109.2(4)	112.0(3)	105.0(5)	125.1(1)
P2-N4-Sn(P4)	109.8(5)	108.2(3)	105.3(6)	124.0(1)
N3-Sn-N4	111.1(3)	108.3(3)	113.0(4)	-
P1-N2-C5	123.9(6)	129.6(5)	119.8(8)	121.3(2)
P2-N2-C5	124.2(6)	130.9(4)	122.1(7)	121.4(2)
C17-Sn-C18(Cl)	106.1(6)	120.4(3)	100.0(5)	-

Die P(1,2)–N1-Bindungen in **4** und **8** unterscheiden sich kaum, jedoch sind die P(1,2)–N2-Bindungsabstände in **8** länger als jene in **4**. Grund dafür ist die stärkere transannulare Wechselwirkung des N2-Atoms in **8** mit dem Zinn-Atom. Diese geht auf den im Vergleich mit der Me₂Sn-Gruppe stärker Lewis-aciden Charakter der Me(Cl)Sn-Gruppe zurück. Dementsprechend ist die Sn–N2-Bindung in **8** mit 2.45(1) Å kürzer als in **4** mit 2.76(1) Å. Die Länge der Sn–N2-Bindung in **8** bestätigt allerdings die aus den ¹⁵N-NMR-Spektren in Lösung postulierte schwache Sn–

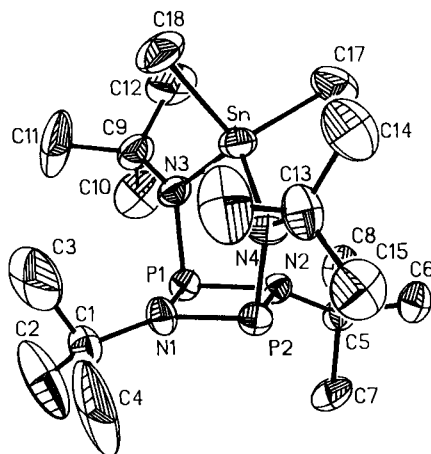


Abb. 2. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **4** im Kristall. H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die thermische Ellipsoide entsprechen einer 30proz. Wahrscheinlichkeit

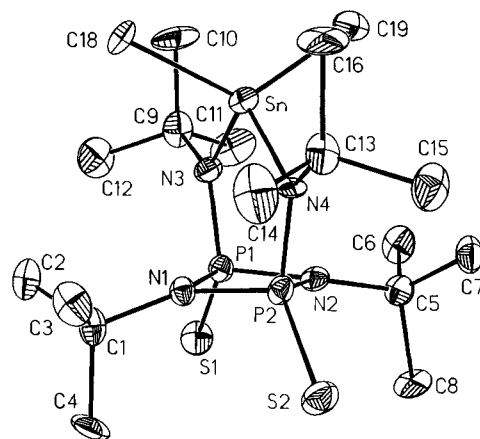


Abb. 3. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **7** ohne H-Atome im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen einer 25proz. Wahrscheinlichkeit

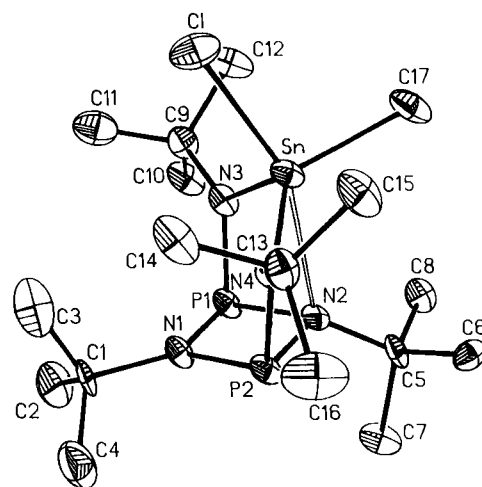


Abb. 4. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **8** ohne H-Atome im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen einer 30proz. Wahrscheinlichkeit

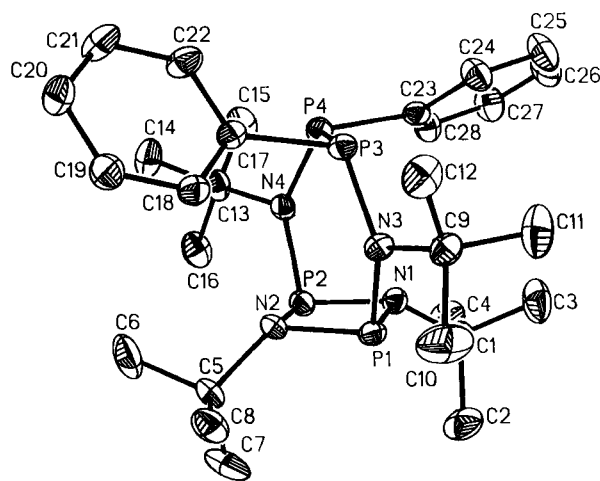


Abb. 5. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **11** ohne H-Atome im Kristall. Thermische Ellipsoide entsprechen einer 30proz. Wahrscheinlichkeit

N2-Wechselwirkung, denn der normale Sn–N-Einfachbindungsabstand liegt im Bereich von 2.04–2.08 Å^[15]. **8** enthält ein Sn-Atom mit verzerrt trigonal-bipyramidaler Konfiguration, wobei N3, N4 und C17 die äquatorialen Positionen (Summe der Bindungswinkel 350°), C1 und N2 die apicalen Positionen [Winkel C1–Sn–N2 155.1(3)° statt 180°] einnehmen. In **4** variieren die Bindungswinkel am Sn-Atom zwischen 106.1(5) (C17–Sn–C18) und 114.0(5)° (N3–Sn–C18). Sie weichen damit deutlich weniger von der Tetraedersymmetrie ab als in **8**. Dies gilt insbesondere für den Bindungswinkel C17–Sn–C18 [Vergleich C1–Sn–C17 in **8**: 100.0(5)°] entsprechend der geringeren Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Sn- und dem N2-Atom in **4**. Abb. 6 zeigt besonders deutlich die mit der zunehmenden transannularen Wechselwirkung zwischen Sn und N2 in **8** einhergehende stärkere Abwinkelung der an N2 gebundenen *tert*-Butylgruppe aus der Ebene des Diazadiphosphetidins-Fragments. NMR-Spektroskopisch sind diese strukturellen Merkmale in Lösung durch die Größe der Kernspin-Kopplung von ^{117,119}Sn mit ¹⁵N- sowie ¹³C-Kernen der an N2 gebundenen *tert*-Butylgruppe im Fall der Verbindung **8** erkennbar. Allerdings wird die aus der Struktur von **4** folgende magnetische Nichtäquivalenz der beiden zinnständigen Methylgruppen sowie die der *tert*-Butylgruppen an N1 und N2 von den NMR-Spektren in Lösung, wie bereits diskutiert, nicht bestätigt. Offenbar schwächt sich in Lösung die Sn–N2-Wechselwirkung in **4**, die aus der Struktur im festen Zustand erkennbar ist, weiter ab; möglicherweise erfolgt ein Fluktuieren der Me₂Sn-Gruppe über eine Deformationsschwingung, die eine Wechselwirkung des Zinn-Atoms zwischen N1 und N2 ermöglicht.

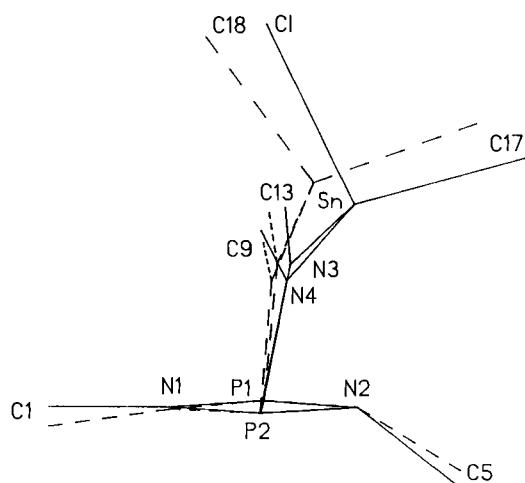


Abb. 6. Projektion des Bicyclen-Gerüsts von **4** und **8** nahezu parallel zur Ebene des Diazadiphosphetidins-Rings. Gestrichelte Linien entsprechen **8**

Die P1–N3- bzw. die P2–N4-Bindungen in **4** sind mit 1.675–1.681 Å signifikant kürzer als jene im Diazadiphosphetidins-Gerüst (1.728–1.756 Å). Dies dokumentiert sich auch in den unterschiedlichen Beträgen für die ¹J(³¹P¹⁵N)-Kopplungskonstante (s. w. o.). Die Einführung der Diphos-

phan-Einheit in **11** bewirkt im Vergleich zu **4** und **8** eine Aufweitung der P1–N3- bzw. P2–N4-Bindung. Die Atome N3 und N4 sind wie in **4** und **8** planar koordiniert. Wie in Abb. 5 erkennbar, trifft dies für die N-Atome der Diazadiphosphetidins-Einheit nicht zu, denn die Bindungswinkelsumme an den N-Atomen beträgt nur 339°. Ersichtlicherweise kommt es in **11** zu einer erheblichen sterischen Wechselwirkung der Phenylgruppen mit den *tert*-Butylgruppen an N1 und N2, die zu einer Abdrängung letzterer aus der nahezu planaren P₂N₂-Vierring-Ebene führt (der Interplanarwinkel P1N1P2/P1N2P2 beträgt 4.6°). Dieser Befund korrespondiert mit den in den NMR-Spektren der Lösung gefundenen kleinen Kopplungskonstanten ¹J(³¹P¹⁵N) im P₂N₂-Ringfragment (36.5 Hz) und der weitaus größeren in der NPPN-Brücke (96.8 Hz). Der Diederwinkel N3P3P4N4 von 356.4° und der Interplanarwinkel von 83.0° zwischen den transständigen Phenylgruppen spricht für fast maximale Abstoßung der freien Elektronenpaare an der Diphosphan-Einheit. Mit 2.175(1) Å liegt in **11** eine vergleichsweise kurze Phosphor-Phosphor-Bindung vor (P–P-Einfachbindung ca. 2.24 Å^[21]). Wahrscheinlich wird dieser kurze Abstand durch die Stauchung des NPPN-Brückenfragments als Folge des streng planaren P₂N₂-Vierringgerüsts erzwungen, ersichtlich auch aus den vergleichsweise großen P(1,2)–N(3,4)–P(3,4)-Bindungswinkel von 125.1 bzw. 124.0°.

Die Oxidation der Phosphoratom in **4** zu **7** hat eine signifikante Verkürzung der P(1,2)–N(1,2)- sowie der P(1,2)–N(3,4)-Bindungen im Vergleich mit **4** und **8** von 3–7 pm zur Folge, während die Innenwinkel im Diazadiphosphetidins-Gerüst nahezu gleich geblieben sind. Diese Abstände und Winkel liegen jedoch im Erwartungsbereich, vergleicht man sie mit denen im *trans*-2,4-Dithioxo-1,3,2,4-diazadiphosphetidins [PhHNP(S)NPh]₂^[22] mit P(1,2)–N(1,2)- bzw. P(1,2)–N(3,4)-Abständen von 1.695 bzw. 1.646 Å und mit P(1)N(1,2)P(2)- bzw. N(1)P(1,2)N(2)-Winkeln von 97.7 bzw. 82.3°. Allerdings ist der PS-Abstand in **7** mit 1.981(3), 1.978(3) Å deutlich länger als im bekannten Ringsystem [1.912(2), 1.905(3) Å]. Auch die Sn–N(3,4)-Abstände in **7** sind im Vergleich mit **4** und **8** deutlich länger [2.111(6), 2.138(6) Å gegenüber 2.063(9), 2.086(9) Å in **4** bzw. 2.068(9), 2.059(15) Å in **8**]. Dieser Befund könnte in Zusammenhang stehen mit der durch die Oxidation der P-Atome hervorgerufenen Symmetrieänderung in **7**. Durch die exakte C_{2v}-Symmetrie des Moleküls steht die SnN₂-Brücke senkrecht über dem P₂N₂-Ringfragment, was außerdem eine nahezu planare Umgebung um die N(1)- und N(2)-Stickstoff-Atome zur Folge hat. Ungewöhnlich ist die Aufweitung des C(17)–Sn–C(18)-Winkels auf 120.4(3)° im Vergleich mit dem in **4** [106.1(6)°]. Dies könnte damit zusammenhängen, daß aufgrund des Raumanspruchs der S-Atome die *t*Bu-Gruppen an den N(3,4)-Atomen mehr zur Me₂Sn-Gruppe abgewinkelt werden und damit die Tetraedersymmetrie am Sn-Atom verzerren.

Die hier vorgestellten Beispiele belegen nicht nur das Synthesepotential des Bicyclus **4**, sondern zeigen zugleich, daß dabei Verbindungen zugänglich gemacht werden können, die ein Studium intramolekularer Wechselwirkungen modellhaft ermöglichen^[23].

Tetraaza- λ^3 -diphospha-stanna-bicyclo[3.1.1]heptane

(100), m*: gef. 447.5, ber. 448.4; 323 (85), m*: gef. 216.1, ber. 216.9; 267 (3).

$C_{17}H_{39}ClN_4P_2Sn$ (515.6) Ber. C 39.60 H 7.62 N 10.87 Cl 6.88
Gef. C 39.86 H 7.73 N 10.55 Cl 6.64
Molmasse 517 (MS, ^{120}Sn , ^{33}Cl)

2,4,6,7-Tetra-tert-butyl-3-phenyl-2,4,6,7-tetraaza-1,5-diphospha-3-borabicyclo[3.1.1]heptan (9): Zu 6.60 g **8** (12.7 mmol) in 20 ml Dichlormethan gibt man bei $-10^\circ C$ 2.00 g $PhBCl_2$ (12.7 mmol), gelöst in 20 ml Dichlormethan. Nach dem Auftauen wird 3 h unter Rückfluß gehalten, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand 72 h in 40 ml siedendem Toluol erhitzt. Nach Entfernen des Toluols und Absublimieren von 0.67 g Me_2SnCl_2 (48%) bei $25^\circ C/10^{-6}$ Torr erhält man bei $85^\circ C/10^{-6}$ Torr 3.3 g verunreinigtes **9**. – NMR ($CDCl_3$): δ^1H : 1.25 (s, 18H, P_2NCMe_3), 1.27 [s, 18H, P(B)- $NCMe_3$], 7.44 (m, 5H, PhB). – $\delta^{13}C$: 35.4. – $\delta^{31}P$: 178.6; weitere Signale mit ca. 10proz. Intensität der Produktsignale: δ^1H : 1.03 (s), 1.41 (m); $\delta^{13}C$: 3.5, 39.5; $\delta^{31}P$: 108.2, 131.5.

2,5,7,8-Tetra-tert-butyl-3,4-diphenyl-2,5,7,8-tetraaza-1,3,4,6-tetra-phosphabicyclo[4.1.1]octan (11): Bei $-50^\circ C$ tropft man zu 11.0 g **4** (22.2 mmol), gelöst in 80 ml Dichlormethan, unter Rühren eine Lösung von 4.0 g $PhPCl_2$ (22 mmol) in 50 ml CH_2Cl_2 . Nach Auftauen über Nacht zeigt die Lösung 13 ^{31}P -NMR-Signale. Anschließendes 2tägiges Erhitzen unter Rückfluß führt zu einer Lösung, aus der im Laufe 1 Woche bei Raumtemp. 4.1 g **11** (29%) kristallisiert, Schmp. $218^\circ C$. Das Filtrat liefert nach Entfernen des Lösungsmittels durch Sublimation des Rückstands bei $70^\circ C/10^{-2}$ Torr 3.8 g Me_2SnCl_2 (78%). – NMR ($CDCl_3$): δ^1H : 1.08 [s, 18H, P_2NCMe_3 , $^nJ(^{31}P^1H) \approx 0.5$], 1.48 [t, 18H, P–P(P)NCMe₃, $^4J(^{31}P^1H) = 1.0^{[13]}$], 7.10, 7.13, 7.16, 7.19, 7.21, 7.24 (,,t“, 3H^[13]), 7.84, 7.87 (,,t“, 2H^[13]). – $\delta^{13}C$: 30.34 [t, P_2NCMe_3 , $^3J(^{31}P^{13}C) = 8.4$], 33.4 [m, P(P–P)NCMe₃, $^nJ(^{31}P^{13}C) = 17.0^{[13]}$], 54.63 [t, NP₂NCMe₃, $^2J(^{31}P^{13}C) = 19.8$], 59.00 (,,d“, t“, P(P–P)NCMe₃, $^nJ(^{31}P^{13}C) \approx 20.5$ ($^nJ = ^2J + ^3J + ^4J$), 126.35 (,,t“, p-C, $^nJ(^{31}P^{13}C) = 2.1$], 130.58 [,,t“, o-C, $^2J(^{31}P^{13}C) = 16.5$], 142.81 [,,t“, i-C, $^1J(^{31}P^{13}C) = 5.3$]^[13]. – $\delta^{15}N$: –262.6 [m, P(P–P)N–R, $^1J(^{31}P^{15}N) = 96.9$, $^nJ(^{31}P^{15}N) = 40.4$ ($^nJ = ^1J + ^2J$)^[13]], –283.7 [t, P₂N₂-Ring, $^1J(^{31}P^{15}N) = 36.5$ (3J und 4J vernachlässigt)]. – $\delta^{31}P$: 29.3 [s, P–Ph, $^nJ(^{31}P^{31}P) < 0.5$], 135.6 [s, P₂N₂, $^nJ(^{31}P^{31}P) < 0.5$]. – MS, m/z (%): 562 (14), 505 (100), m*: gef. 455.0, ber. 453.8; 485 (12); 449

Tab. 2. Ortskoordinaten ($\cdot 10^4$) der Nichtwasserstoffatome von **4** und äquivalente isotrope Temperaturparameter U_{eq} ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$)

	x	y	z	U(eq)
Sn	7704	1538(1)	7938(1)	67(1)
P(1)	9020(3)	3285(2)	7552(2)	53(1)
P(2)	8719(3)	2220(2)	6306(2)	54(1)
N(3)	8185(9)	2792(6)	8298(5)	63(3)
N(2)	9766(7)	2355(5)	7146(4)	49(2)
N(4)	7801(10)	1413(6)	6697(5)	67(3)
N(1)	8029(9)	3148(6)	6707(5)	61(3)
C(1)	7020(12)	3730(7)	6350(8)	69(4)
C(2)	7362(26)	4644(12)	6544(16)	209(14)
C(3)	5745(18)	3565(17)	6737(15)	211(15)
C(4)	7053(31)	3678(17)	5534(10)	348(27)
C(5)	11204(10)	2202(8)	7134(7)	65(4)
C(6)	11441(12)	1277(8)	6803(8)	80(5)
C(7)	11895(13)	2854(9)	6598(8)	96(6)
C(8)	11713(13)	2258(10)	7997(8)	98(6)
C(9)	7954(15)	3173(9)	9108(7)	82(5)
C(10)	9059(19)	3848(11)	9324(8)	120(7)
C(11)	6662(20)	3671(17)	9107(11)	179(12)
C(12)	8007(22)	2496(12)	9741(7)	126(8)
C(13)	7222(15)	686(8)	6178(9)	89(5)
C(14)	7161(23)	–106(10)	6670(12)	137(9)
C(15)	7983(20)	563(10)	5395(9)	116(7)
C(16)	5803(17)	925(12)	5920(14)	151(11)
C(17)	8794(18)	572(9)	8537(8)	102(6)
C(18)	5624(13)	1339(10)	8277(10)	109(7)

(35), m*: gef. 400.5, ber. 401.0; 393 (16), m*: gef. 344, ber. 344.5; 326 (26); 281 (25); 204 (31).

$C_{28}H_{46}N_4P_4$ (562.6) Ber. C 59.78 H 8.24 N 9.96
Gef. C 59.68 H 8.08 N 9.92
Molmasse 562 (MS)

Röntgenstrukturanalysen: Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, Strukturlösung und

Tab. 3. Ortskoordinaten ($\cdot 10^4$) der Nichtwasserstoffatome von **7** und äquivalente isotrope Temperaturparameter U_{eq} ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$)

	x	y	z	U(eq)
Sn	2574(1)	1141(1)	6509(1)	43(1)
P(1)	2754(1)	742(2)	8430(1)	37(1)
P(2)	2096(1)	–1143(2)	7461(1)	35(1)
S(1)	3028(1)	1065(2)	9656(1)	58(1)
S(2)	1674(1)	–2814(2)	7645(2)	55(1)
N(1)	3063(3)	–679(5)	8102(3)	35(2)
N(2)	1776(3)	186(5)	7883(4)	36(2)
N(3)	2954(3)	1812(6)	7786(4)	45(3)
N(4)	2041(3)	–727(5)	6477(3)	38(2)
C(1)	3870(4)	–1417(7)	8446(5)	48(3)
C(2)	3853(5)	–2186(8)	9245(5)	72(4)
C(3)	4601(5)	–469(9)	8684(5)	67(4)
C(4)	3951(5)	–2326(8)	7741(5)	65(4)
C(5)	928(4)	582(7)	7911(5)	45(3)
C(6)	715(5)	–151(9)	8635(5)	72(4)
C(7)	903(5)	2021(7)	8059(5)	65(4)
C(8)	276(4)	241(8)	7047(5)	60(4)
C(9)	3358(5)	3137(8)	8030(6)	57(4)
C(10)	2788(6)	3986(8)	8416(6)	91(5)
C(11)	4233(6)	3033(9)	8663(6)	90(5)
C(12)	3426(7)	3805(9)	7229(6)	93(5)
C(13)	1766(5)	–1505(8)	5667(5)	44(3)
C(14)	2299(6)	–2680(10)	5704(6)	92(5)
C(15)	1820(6)	–688(10)	4913(5)	86(5)
C(16)	828(5)	–1869(9)	5449(5)	75(4)
C(17)	1585(5)	2358(8)	5801(5)	72(4)
C(18)	3716(4)	898(7)	6171(5)	49(3)

Tab. 4. Ortskoordinaten ($\cdot 10^4$) der Nichtwasserstoffatome von **8** und äquivalente isotrope Temperaturparameter U_{eq} ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$)

	x	y	z	U(eq)
Sn	7090(1)	1025(1)	8009(1)	36(1)
P(1)	6040(4)	–762(2)	7561(2)	34(1)
P(2)	6454(4)	309(2)	6307(2)	34(1)
Cl	9329(5)	1337(3)	8618(2)	66(2)
N(1)	7027(12)	–653(6)	6753(6)	34(4)
C(9)	7308(16)	–662(10)	9196(7)	45(5)
N(2)	5406(11)	222(6)	7130(5)	32(3)
N(4)	7393(13)	1123(6)	6771(6)	37(4)
C(12)	7227(19)	29(9)	9873(7)	57(6)
N(3)	6838(12)	–249(6)	8390(6)	34(3)
C(17)	5969(18)	2032(9)	8570(8)	56(6)
C(10)	6387(20)	–1421(9)	9361(8)	60(6)
C(11)	8733(21)	–1001(11)	9164(10)	67(7)
C(13)	8082(15)	1832(9)	6348(8)	42(5)
C(5)	3872(16)	370(8)	7012(8)	40(5)
C(6)	3642(15)	1288(8)	6655(8)	41(5)
C(14)	9648(18)	1623(10)	6364(9)	57(6)
C(1)	8123(15)	–1236(8)	6477(8)	40(5)
C(7)	3270(17)	–290(9)	6372(8)	52(5)
C(15)	7857(19)	2684(9)	6773(9)	61(6)
C(8)	3223(16)	302(9)	7832(8)	47(5)
C(16)	7503(23)	1877(11)	5426(9)	81(8)
C(3)	9476(20)	–919(10)	6824(13)	78(8)
C(2)	7855(20)	–2146(10)	6799(11)	74(8)
C(4)	8080(25)	–1251(13)	5560(10)	92(9)

-verfeinerung: SHELXTL PLUS-Software, Version 4.01. Direkte Methoden. Microvax II-Rechner. Datensammlung im Bereich $2\Theta = 2-50^\circ$, 2 Kontrollreflexe nach je 48 Messungen; Reflex: Untergrund = 1:0.5. Verfeinerung der Nichtwasserstoff-Parameter anisotrop, H-Atome isotrop (fixiertes U_i) mit einem Reitermodell (Ausnahme 11: 10H-Atomlagen frei verfeinert). Tab. 2–5 enthalten die Atomkoordinaten.

Tab. 5. Ortskoordinaten ($\cdot 10^4$) der Nichtwasserstoffatome von 11 und äquivalente isotrope Temperaturparameter U_{eq} ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$)

	x	y	z	U_{eq}
P(1)	2492(1)	3154(1)	697(1)	34(1)
P(2)	3479(1)	2066(1)	1818(1)	35(1)
P(3)	1167(1)	1039(1)	736(1)	33(1)
P(4)	2163(1)	-130(1)	1444(1)	34(1)
N(1)	3294(1)	1954(2)	906(1)	34(1)
N(2)	2621(1)	3165(2)	1607(1)	35(1)
N(3)	1496(1)	2418(2)	384(1)	33(1)
N(4)	3044(1)	637(2)	2013(1)	34(1)
C(1)	4037(2)	1916(3)	552(2)	41(1)
C(2)	4399(2)	3258(3)	495(2)	69(2)
C(3)	3691(2)	1361(4)	-195(2)	76(2)
C(4)	4777(2)	1098(4)	985(2)	67(2)
C(5)	2657(2)	4404(3)	2015(2)	43(1)
C(6)	2471(3)	4099(3)	2724(2)	78(2)
C(7)	3551(2)	5034(3)	2127(2)	76(2)
C(8)	1966(2)	5330(3)	1594(2)	57(1)
C(9)	957(2)	2758(3)	-372(2)	41(1)
C(10)	1020(3)	4197(3)	-489(2)	82(2)
C(11)	1285(2)	2034(4)	-928(2)	74(2)
C(12)	-13(2)	2454(3)	-465(2)	56(1)
C(13)	3242(2)	188(3)	2788(1)	43(1)
C(14)	2460(2)	459(3)	3094(2)	62(1)
C(15)	3423(3)	-1255(3)	2822(2)	62(1)
C(16)	4055(2)	855(3)	3246(2)	59(1)
C(17)	546(2)	1573(3)	1363(1)	34(1)
C(18)	245(2)	2822(3)	1377(2)	40(1)
C(19)	-321(2)	3150(3)	1780(2)	48(1)
C(20)	-620(2)	2253(3)	2180(2)	51(1)
C(21)	-335(2)	1013(3)	2172(2)	57(1)
C(22)	229(2)	668(3)	1766(2)	49(1)
C(23)	2615(2)	-1055(3)	816(2)	37(1)
C(24)	2097(2)	-1416(3)	148(2)	52(1)
C(25)	2403(3)	-2285(4)	-279(2)	68(2)
C(26)	3228(3)	-2804(4)	-38(2)	68(2)
C(27)	3745(2)	-2471(3)	619(2)	59(1)
C(28)	3444(2)	-1600(3)	1037(2)	48(1)

4: $C_{18}H_{42}N_4P_2Sn$, $M_r = 495.2$, Prismen aus Hexan, Größe $0.25 \times 0.33 \times 0.35$ mm, orthorhombisch, $a = 10.042(3)$, $b = 15.462(6)$, $c = 16.524(6)$ Å, $V = 2566(2)$ Å³, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $d_{ber.} = 1.282$ g/cm³, $\mu = 11.3$ cm⁻¹. Messung in $hk +/ -l$, Meßgeschwindigkeit $1.8-29.3^\circ/\text{min}$, Scanbreite 0.9° , 4267 Reflexe gemessen, davon 3895 symmetrieunabhängig ($R_{int.} = 0.0276$), 2972 beobachtete Reflexe $F > 4\sigma(F)$, keine Absorptionskorrektur, $R = 0.0862$, $R_w = 0.0133$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0012 F^2$, 22644 Variable, GOF 2.87, größter/kleinsten Diff.-Peak $2.71/-1.75$ e/Å³.

7: $C_{18}H_{42}N_4P_2S_2Sn$, $M_r = 559.3$, Plättchen aus CH_2Cl_2 , Größe $0.3 \times 0.3 \times 0.45$ mm, monoklin, $a = 16.194(3)$, $b = 10.347(2)$, $c = 16.626(3)$ Å, $\beta = 107.69(3)^\circ$, $V = 2654(1)$ Å³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $d_{ber.} = 1.400$ g/cm³, $\mu = 12.52$ cm⁻¹. Messung in $-18 < h < 19$, $-12 < k < 0$, $-12 < l < 0$, Meßgeschwindigkeit $2.00-29.3^\circ/\text{min}$, Scanbreite 1.2° , semiempirische Absorptionskorrektur (Ψ -scans), max./min. Transmission $0.3148/0.2609$. 4002 gemessene Reflexe, von 3818 symmetrieunabhängige und 2743 beobachtet [$F > 4\sigma(F)$], $R = 0.0491$, $R_w = 0.0482$, $w^{-1} = \sigma^2(F) +$

$0.0001 F^2$, 244 Variable, GOF 1.89, größter/kleinsten Diff. Peak $1.27/-1.35$ e/Å³.

8: $C_{17}H_{39}ClN_4P_2Sn$, $M_r = 515.6$, dünne Plättchen aus $CHCl_3$, Größe $0.1 \times 0.6 \times 0.6$ mm, monoklin, $a = 9.918(5)$, $b = 15.315(9)$, $c = 16.232(7)$ Å, $\beta = 94.24(4)^\circ$, $V = 2459(2)$ Å³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $d_{ber.} = 1.393$ g/cm³, $\mu = 12.88$ cm⁻¹. Messung in $hk +/ -l$, Meßgeschwindigkeit $2.3-29.3^\circ/\text{min}$, Scanbreite 1.2° , empirische Absorptionskorrektur, max./min. Transmission $1.0000/0.4356$, 4142 gemessene Reflexe, davon 3744 symmetrieunabhängige ($R_{int.} = 0.0301$), 2883 beobachtete Reflexe $F > 5\sigma(F)$, 226 verfeinerte Parameter, $R = 0.0862$, $R_w = 0.133$, $w^{-1} = \sigma(F) + 0.012(F)^2$, größter/kleinsten Diff.-Peak $1.66/-1.66$ e/Å³.

11: $C_{28}H_{46}N_4P_4$, $M_r = 562.2$, Prismen aus $CHCl_3$, Größe $0.25 \times 0.25 \times 0.4$ mm, monoklin, $a = 15.675(5)$, $b = 10.453(4)$, $c = 19.385(6)$ Å, $\beta = 104.96(2)^\circ$, $V = 3086(2)$ Å³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $\mu = 2.62$ cm⁻¹, $d_{ber.} = 1.211$ g/cm³, Scanbreite 1.4° , Meßgeschwindigkeit $1.9-29.3^\circ/\text{min}$, Messung in $hk +/ -l$, 5312 gemessene Reflexe, davon 4802 symmetrieunabhängig, ($R_{int.} = 0.014$), 3995 beobachtete Reflexe [$F > 3\sigma(F)$], 355 verfeinerte Parameter, $R = 0.0428$, $R_w = 0.0504$, $w^{-1} = \sigma(F) + 0.0004(F)^2$; größter/kleinsten Diff.-Peak $0.28/-0.24$ e/Å³. – Weitere Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Dokumentation mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe von Hinterlegungsnummer CSD-56672, Autoren und Zeitschriftenzitat angefordert werden.

- [1] Th. Gasparis, H. Nöth, W. Storch, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 357–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 326–327.
 [2] H. Nöth, P. Otto, W. Storch, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2517–2530.
 [3] R. Lang, H. Nöth, P. Otto, W. Storch, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 86–96.
 [4] K. Jones, M. F. Lappert, *Proc. Chem. Soc. London* **1962**, 358–359; **1964**, 22–23; M. F. Lappert, T. A. George, *Chem. Commun.* **1964**, 464–467; W. Krüger, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 871–873; Y. Bai, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, *47*, 603–608.
 [5] M. Bürklin, E. Hanecker, H. Nöth, W. Storch, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 980–982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 999–1001.
 [6] T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Storch, G. Winter, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 900–916.
 [7] O. J. Scherer, P. Klusmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 743–744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 752–750.
 [8] O. J. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Y. Hung Tsay, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 563–564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 571–572.
 [9] R. R. Holmes, J. A. Forstner, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 380–384.
 [10] L. Heuer, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1989**, *45*, 215–218; R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 690–698; H. W. Roesky, K. Ambrosius, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1365–1371; W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *330*, 141–180.
 [11] L. Meinel, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *349*, 225–240.
 [12] V. N. Kulakova, Yu. M. Zinov'ev, L. Z. Soborovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1959**, *29*, 3957–3964.
 [13] Ein Teil der NMR-Spektren, einschließlich der ¹⁵N-NMR-Spektren, sind nicht erster Ordnung, sondern repräsentieren AA'BB'X-Spin-Systeme. Es kann daher oft nur die Summe der Kopplungskonstanten angegeben werden. Die vollständige Analyse der Spektren erfordert neben Modellrechnungen auch Vorzeichenbestimmungen der Kopplungskonstanten.
 [14] B. Wrackmeyer, S. Kersch, C. Stader, K. Horchler, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1986**, *42*, 1113–1118.
 [15] S. Diemer, H. Nöth, K. Polborn, W. Storch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 389–400.
 [16] A. Pople, D. P. Santry, *Mol. Phys.* **1964**, *8*, 1–16, G. Marvel in *Progress in NMR Spectroscopy* (Hrsg.: J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe), Pergamon Press, London, New York, **1966**.

- ^[17] W. McFarlane, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2351–2353.
- ^[18] H. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–3111.
- ^[19] G. Hägele, W. Kückelhaus, H. Quast, *Chem.-Ztg.* **1985**, *109*, 405–411.
- ^[20] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 533–534.
- ^[21] R. Appel, D. Gudat, E. Niecke, M. Nieger, C. Porz, H. Westermann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 865–883.
- ^[22] C. C. Chang, R. C. Haltiwanger, M. L. Thompson, H. J. Chen, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1899–1904.
- ^[23] M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1287–1288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *26*, 1237–1238.
- ^[24] M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth & Co. Ltd., London, Boston usw., **1987**, und dort angegebene Literatur.
- ^[25] O. J. Scherer, P. Klusmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 743–744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 752–753.
- ^[26] P. M. Treichel, J. Benedict, R. G. Haines, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 35–38.
- ^[27] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR-Spektroskopie on Boron Compounds, Basic Principles and Progress 14*, Springer Verlag, Heidelberg, **1978**.

[344/92]