

## CYCLISCHE DIAZASTANNYLENE

### XXII \*. ZUR UMSETZUNG EINES BIS(AMINO)STANNYLENS MIT ORGANYLPHOSPHANEN, -METHYLEN-PHOSPHORANEN, -PHOSPHAN- IMINEN, -OXIDEN UND -SULFIDEN \*\*

M. VEITH \* und V. HUCH

*Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. Juni 1985)

#### Summary

1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilastannetidin (I) was allowed to react with the phosphanes  $\text{PEt}_3$  and  $\text{PPh}_3$  as well as with  $\text{Me}_3\text{PCH}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{PNH}$ ,  $\text{Me}_3\text{PO}$  and  $\text{Et}_3\text{PS}$ . While the phosphor ylides and the phosphane oxide interact with I to yield crystalline acid–base adducts, no stable adducts can be isolated with the phosphanes and the phosphane sulfide. The adduct of  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$  and I crystallizes with one benzene molecule per formula unit in the monoclinic space group  $P2_1/c$  ( $a$  1188.2(8),  $b$  1438.4(2),  $c$  2169.4(5) pm,  $\beta$  106.5(4) $^\circ$ ). I and  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$  are linked together by a Sn–C bond of 240.3(10) pm. The electron transfer from the ylide-carbon to the tin atom can be evaluated from the P–C bond length of 174.3(11) pm. The phosphaneimine reacts with I by displacement of the tin atom in I by hydrogen atoms yielding *N, N'*-di-*t*-butyl-*Si, Si*-dimethylsilazane and  $\text{Sn}(\text{NPPh}_3)_4$ , and oxidation at the tin atom. 3 molecules of benzene are crystallizing together with one formula unit of  $\text{Sn}(\text{NPPh}_3)_4$  (monoclinic;  $C2/c$ ;  $a$  2470.0(4),  $b$  1643.6(6),  $c$  2382.7(4) pm,  $\beta$  128.1(3) $^\circ$ ). The tin atom is the centre of a tetrahedron of nitrogen atoms, the mean Sn–N-bond length (197.5 pm) being the shortest so far reported.

#### Zusammenfassung

1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilastannetidin (I) wurde mit den Phosphanen  $\text{PEt}_3$  und  $\text{PPh}_3$  sowie mit  $\text{Me}_3\text{PCH}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{PNH}$ ,  $\text{Me}_3\text{PO}$  und  $\text{Et}_3\text{PS}$  umgesetzt. Während die Phosphorylide und das Phosphanoxid zu kristallinen Säure-Base-Addukten abreagieren, können im Falle der Phosphane und des Phosphansulfids keine stabilen Komplexe isoliert werden. Das Addukt von  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$  mit I kristallisiert zusammen mit einem Molekül Benzen pro Formeleinheit aus (monoklin;  $P2_1/c$ ;  $a$  1188.2(8),  $b$  1438.4(2),  $c$  2169.4(5) pm,  $\beta$  106.5(4) $^\circ$ ). I und  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$  sind über eine Sn–C-Bindung von 240.3(10) pm miteinander verbunden. Die

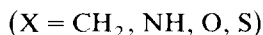
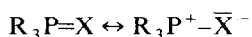
\* XXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Herrn Professor Fritz Seel zum 70. Geburtstag am 21. September 1985 gewidmet.

Elektronenverschiebung vom Ylidkohlenstoffatom zum Zinnatom kann aus der P–C Bindungslänge von 174.3(11) pm abgelesen werden. Das Phosphanimin reagiert mit I unter Substitution des Zinnatoms durch Wasserstoffatome und Bildung von *N,N'*-Di-*t*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilazan und von  $\text{Sn}(\text{NPPh}_3)_4$ , einer Verbindung, die nur durch Oxidation des Zinnatoms entstanden sein kann. Je Formeleinheit kristallisieren drei Benzenmoleküle mit  $\text{Sn}(\text{NPPh}_3)_4$  aus (monoklin,  $C2/c$ ,  $a$  2470.0(4),  $b$  1643.6(6),  $c$  2382.7(4) pm,  $\beta$  128.1(3)°). Das Zinnatom ist tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben mit einem mittleren Bindungsabstand Sn–N von 197.5 pm. Ein kürzerer Wert ist für eine Stickstoff–Zinnbindung bislang noch nicht gefunden worden.

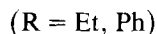
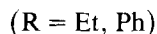
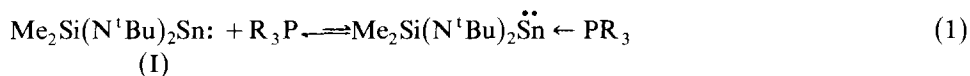
## Einleitung

Das cyclische Bis(amino)stannylen  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn}$  (I) [2] verfügt in Gestalt des zweiwertigen Zinnatoms über ein elektrophiles Zentrum, das Nucleophilen zugänglich sein sollte. Wie andere monomere Stannylene [3,4] bildet es jedoch mit Basen wie Ethern und Aminen nur schwache Lewis-Säure–Base-Addukte, die bei Raumtemperatur instabil sind bzw. sich in einem Gleichgewicht mit den Komponenten befinden [5,6]. In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir die Elektrophilie von I gegenüber Phosphanen, Methylenphosphoranen, Phosphaniminen, -oxiden und -sulfiden. Gerade die Verbindungen des fünfwertigen Phosphors erschienen uns auf Grund des hohen Elektronenüberschusses am Zentrum X, wie aus der ionischen Grenzstruktur hervorgeht, als Nucleophile besonders geeignet:



## Zur Reaktion von I mit Triorganylphosphanen

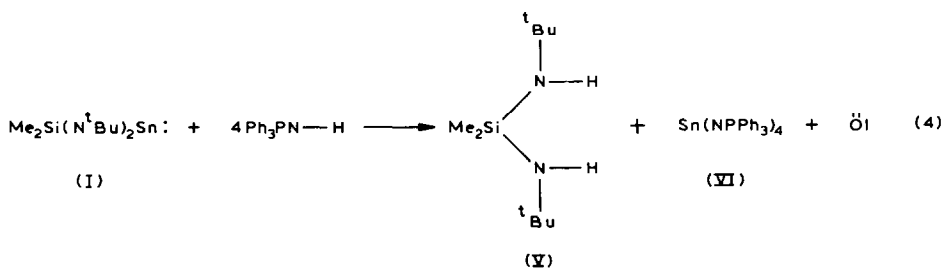
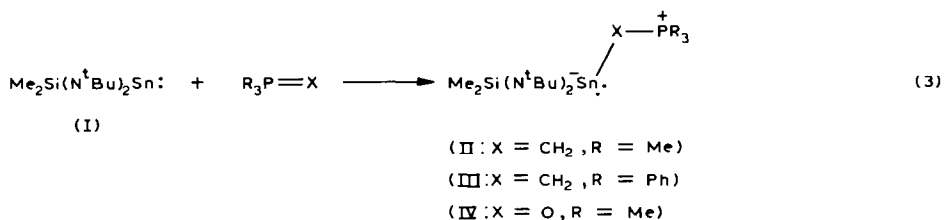
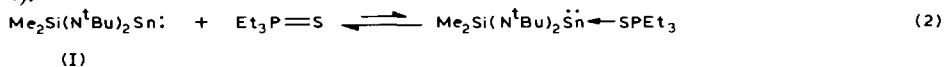
Das cyclische Stannylene I bildet mit Triethyl- bzw. Triphenylphosphan in Benzen oder Toluol rot gefärbte Lösungen. Durch vorsichtige Kristallisation bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man die Edukte unverändert zurück, wobei die Färbung der Lösung wieder verschwindet. Addukte aus I und den untersuchten Phosphanen sind unter diesen Bedingungen demnach nicht zu isolieren, auch wenn das Auftreten der Lösungsfärbung anzeigt, dass offenbar Wechselwirkungen zwischen den Molekülen auftreten. Das in der Gleichung 1 aufgestellte Gleichgewicht scheint ganz auf der linken Seite zu liegen.



## Zur Reaktion von Triorganylmethylphosphoranen, -phosphan-iminen, -oxiden und -sulfiden mit I

Die Reaktionen von I mit Verbindungen des fünfwertigen Phosphors des Typs  $\text{R}_3\text{PX}$  ( $\text{X} = \text{CH}_2, \text{NH}, \text{O}$  und  $\text{S}$ ) lassen sich in drei Kategorien einteilen. Im Falle

X = S findet man wie bei den Triorganylphosphanen ein Gleichgewicht, das ganz auf der Seite der Edukte liegt (Gl. 2). Steht an Stelle von X eine Methylengruppe oder das Sauerstoffatom, so kann man in allen Fällen die stabilen Addukte II, III und IV isolieren (Gl. 3). Bei der Umsetzung von I mit dem Triphenylphosphanimin schliesslich, wird das Zinnatom in I durch Wasserstoffatome ersetzt und die Phosphanimino-Reste befinden sich als Liganden an einem vierbindigen Zinnatom (Gl. 4).



Elementaranalysen von II, III, IV und VI bestätigen die Zusammensetzung. In der Gasphase sind die Addukte II, III und IV offenbar nicht stabil: in den Massenspektren der Verbindungen können nur die Eduktmoleküle nachgewiesen werden. Die <sup>31</sup>P-Spektren von II–IV enthalten jeweils ein Singulett, dessen chemische Verschiebung im Bereich vierfach koordinierter Phosphoratome zu liegen kommt (siehe Experimenteller Teil).

Besonders bemerkenswert sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen II, III und IV. Bei II und III sind die Methylwasserstoffatome durch Kopplung mit den <sup>31</sup>P-Atomen zu Dubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstanten liegen bei 10–12 Hz, einem Bereich, der typisch für *sp*<sup>3</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatome ist [7], und unterscheiden sich deutlich von den unkoordinierten Yliden (<sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P–<sup>1</sup>H) 6–7 Hz). Weder bei II noch bei III findet man Satellitensignale für die Methylwasserstoffatome, die als Resultat einer Kopplung mit den Zinnisotopen <sup>117</sup>Sn bzw. <sup>119</sup>Sn zu erwarten wären. Die Methylsilylgruppen und die t-Butylgruppen bei II, III und IV erscheinen jeweils als Singulets, was vom strukturellen Standpunkt aus überraschend ist. Nimmt man an, dass die Adduktbindung Sn–CH<sub>2</sub>- bzw. Sn–O- senkrecht zur Vierringsebene verläuft, ein Sachverhalt, der bei allen bisher charakterisierten Addukten von cyclischen Diazastannylenen erfüllt ist [4,5], und der auch bei III im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird (siehe weiter hinten), so sollten die Methylgruppen an den Siliciumatomen wegen ihrer unterschiedlichen

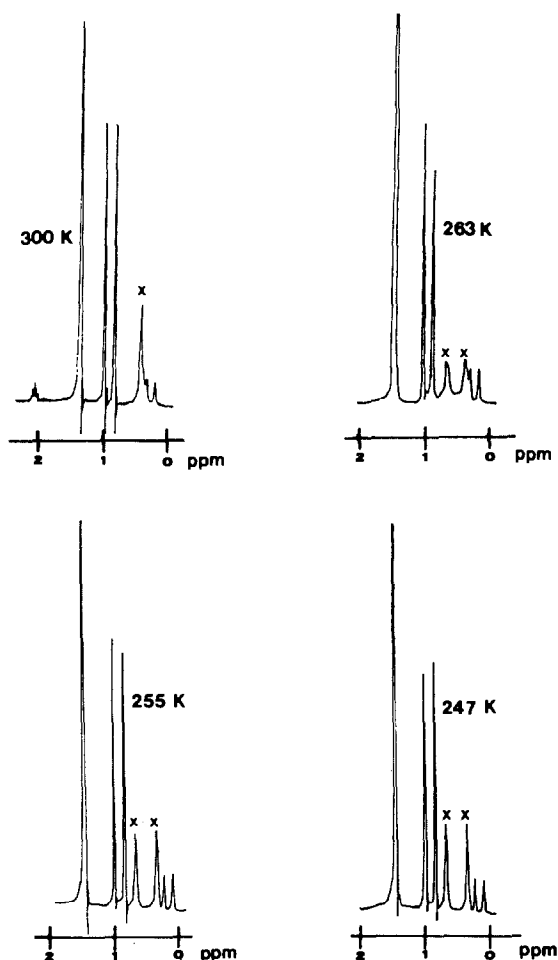


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn} \cdot \text{CH}_2\text{PMe}_3$  (II) in Toluol. Die Signale der Dimethylsilylgruppe sind mit  $\times$  gekennzeichnet. Zur genauen Auswertung der Spektren vergl. exp. Teil!

chemischen Umgebung, als zwei Resonanzen erscheinen. Wie beschrieben, findet man bei allen drei Verbindungen (II–IV) bei Raumtemperatur jedoch nur entartete Singulett.

Kühlt man jedoch eine Lösung von II in Toluol ab, so tritt eine deutliche Änderung des Spektrums ein (Fig. 1). Unterhalb 273 K spaltet das Signal der Dimethylsilylgruppe auf, so wie man es für das Adduktmolekül II von vornherein erwarten würde. Dieser spektroskopische Befund kann Ausdruck temperaturabhängiger, intramolekularer "Bewegungen" um das Zinnatom in II sein, die bei tiefer Temperatur langsamer als die Messfrequenz sind, und daher zu zwei Dimethylsilylsignalen führen. Er könnte aber auch durch intermolekularen Ligandenaustausch erklärt werden, dessen Geschwindigkeit in der Größenordnung der NMR-Zeitskala liegt und der temperaturabhängig sein könnte. Die starke Beeinflussung der chemischen Verschiebungen der Signale von II durch Konzentrations- und Molverhältnis-Änderungen lässt diese zweite Interpretation als durchaus möglich erscheinen.

Während demnach I mit den Phosphor(V)-Verbindungen  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  und  $\text{Me}_3\text{P}=\text{O}$  zu stabilen Addukten reagiert, wobei, wie in Gleichung 3 angedeutet, die Gleichgewichte auf der rechten Seite liegen, geht die Umsetzung von I mit dem Imin  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{H}$  (Gl. 4) offenbar über die Adduktstufe hinaus. Dieses Verhalten von I ist jedoch keineswegs überraschend, da bereits primäre und sekundäre Amine mit I unter Bildung des *N,N'*-Di-*t*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilazans (V) reagieren [5,8]. Erwarten würde man bei der Umsetzung von Gl. 4 demnach das Auftreten einer Verbindung des zweiwertigen Zinns, nämlich  $\text{Sn}(\text{NPPh}_3)_2$ . Dies ist jedoch nicht der Fall: es entsteht die Zinn(IV)-Verbindung  $\text{Sn}(\text{NPPh}_3)_4$  (VI) neben unlöslichen, polymeren Produkten. Letztere konnten nicht charakterisiert werden, so dass wir auch nichts über die Genese von VI aussagen können (VI entsteht unabhängig vom vorgegebenen Molverhältnis I/ $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}$ ).

Zur genaueren Charakterisierung der Produkte III und VI wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, deren Resultate in den nächsten beiden Kapiteln diskutiert werden.

### Die Kristall- und Molekülstruktur von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn}^--\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (III · $\text{C}_6\text{H}_6$ )

#### Experimentelles

III kristallisiert aus benzenischer Lösung zusammen mit einem Molekül Benzen pro Formeleinheit aus. In Tabelle 1 sind sämtliche experimentellen Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung zusammengestellt. Filmaufnahmen wurden zur Elementarzellen- und Raumgruppenbestimmung benutzt, während die Zahlenwerte am Diffraktometer verfeinert wurden. Die Messzeit der Intensitäten betrug 40 sec, die des Untergrunds 20 sec. Während die Schweratome aus Harkersymmetrien folgten, lieferten Differenzfouriersynthesen die Lagen der leichteren Atome. Die Wasserstoffatompositionen konnten nicht direkt bestimmt werden; letztere Atome wurden an die Kohlenstoffatome mit einem festen Abstand von 108 pm in geometrisch sinnvoller Ausrichtung angebunden. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 2, 3 und 4 zusammengefasst. Den Strukturamplituden liegen die Atomformfaktoren des SHELX-Systems [9] zugrunde; ein tabellarischer Vergleich  $F_0/F_c$  ist hinterlegt [10].

TABELLE 1

#### KRISTALLDATEN VON III · $\text{C}_6\text{H}_6$ ( $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn} \cdot \text{H}_2\text{CPh}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ )

---

Molmasse 595.41, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$
$a$ 1188.2(3) pm, $b$ 1438.4(2) pm, $c$ 2169.4(5) pm
$\beta$ 106.5(4)°, $V$ $3555.8 \times 10^6$ pm <sup>3</sup> , $Z = 4$ und 4 Mol. Benzen
$D_x$ 1.25 g/cm <sup>3</sup> , $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 7.4 cm <sup>-1</sup>
Vierkreisdiffraktometer (Stoe, Darmstadt), Mo- $K\alpha$ -Strahlung
Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -scan, LP-Korrektur
Kristall: $0.25 \times 0.20 \times 0.35$ mm <sup>3</sup>
$R$ -Wert 0.068, 4894 Reflexe davon 1172 als "nicht beobachtet" eingestuft
Parameter: 188 (C-Atome in Phenylgruppen aneinandergelockt)
Strukturbestimmung mittels Pattersonmethoden und Differenzfouriersynthesen
Gewichtsschema: Verfeinerung von $\sum( F_0  -  F_c )^2/w$
mit $w = 1.2946/(\sigma_F^2 + 0.005805F_0^2)$

---

TABELLE 2

DIE ORTSKOORDINATEN UND PARAMETER DES DEBYE-WALLER-FAKTORS FÜR DIE ATOME DER ASYMMETRISCHEN EINHEIT VON III·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

(Die angegebenen *B*-Werte des Temperaturfaktors  $\exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$  wurden soweit nötig nach Hamilton [23] aus den  $U_j$ -Werten berechnet. Die Standardabweichungen der letzten Stelle sind in Klammern gesetzt.)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (×10 <sup>4</sup> pm <sup>2</sup> )
Sn	0.17581(5)	0.01950(4)	0.28493(2)	3.11(5)
Si	0.2077(2)	0.0756(2)	0.4154(1)	4.0(2)
P(1)	0.4450(2)	0.0053(1)	0.2369(1)	2.8(1)
N(1)	0.1930(7)	0.1358(5)	0.3457(3)	4.1(5)
N(2)	0.1956(7)	-0.0313(5)	0.3795(3)	4.0(6)
C(1)	0.3842(8)	0.0106(6)	0.3012(4)	3.8(9)
C(01)	0.1703(9)	0.2331(6)	0.3275(4)	4.7(9)
C(05)	0.1917(10)	-0.1264(7)	0.4027(5)	4(1)
C(02)	0.0344(13)	0.2507(11)	0.3084(8)	8(1)
C(03)	0.2290(13)	0.3002(8)	0.3824(7)	8(1)
C(04)	0.2085(19)	0.2546(10)	0.2685(8)	8(1)
C(06)	0.0742(19)	-0.1614(14)	0.3867(14)	16(1)
C(07)	0.226(3)	-0.1935(11)	0.3586(13)	15(1)
C(08)	0.261(3)	-0.1398(12)	0.4636(12)	18(1)
C(09)	0.3551(10)	0.0926(10)	0.4782(6)	6(1)
C(10)	0.0964(11)	0.1025(10)	0.4595(5)	6(1)
C(11)	0.4054(6)	-0.1024(4)	0.1944(3)	3.2(2)
C(12)	0.3180(6)	-0.1571(4)	0.2072(3)	5.2(3)
C(13)	0.2839(6)	-0.2400(4)	0.1734(3)	6.0(4)
C(14)	0.3372(6)	-0.2676(4)	0.1267(3)	5.4(3)
C(15)	0.4245(6)	-0.2125(4)	0.1139(3)	7.3(4)
C(16)	0.4586(6)	-0.1299(4)	0.1477(3)	6.2(4)
C(21)	0.3903(5)	0.0985(3)	0.1826(2)	3.1(2)
C(22)	0.2815(5)	0.0896(3)	0.1368(2)	4.4(3)
C(23)	0.2318(5)	0.1657(3)	0.0990(2)	5.6(4)
C(24)	0.2907(5)	0.2507(3)	0.1070(2)	5.6(3)
C(25)	0.3994(5)	0.2596(3)	0.1529(2)	6.0(4)
C(26)	0.4492(5)	0.1835(3)	0.1907(2)	4.5(3)
C(31)	0.6039(4)	0.0132(4)	0.2581(2)	3.2(3)
C(32)	0.6637(4)	0.0353(4)	0.2132(2)	4.5(3)
C(33)	0.7860(4)	0.0394(4)	0.2320(2)	5.6(3)
C(34)	0.8485(4)	0.0213(4)	0.2957(2)	5.6(3)
C(35)	0.7887(4)	-0.0008(4)	0.3406(2)	5.1(3)
C(36)	0.6664(4)	-0.0048(4)	0.3218(2)	4.2(2)
C(B1)	0.384(2)	0.026(1)	0.0000(9)	9.5(5)
C(B2)	0.478(2)	0.086(1)	0.0227(9)	9.3(5)
C(B3)	0.595(2)	0.057(1)	0.0299(9)	9.1(4)
C(B4)	0.057(2)	0.542(1)	0.460(1)	12.3(4)
C(B5)	-0.018(2)	0.463(1)	0.443(1)	10.1(4)
C(B6)	-0.068(2)	0.423(1)	0.490(1)	11.0(4)
H(1)	0.4211(8)	0.0714(6)	0.3287(4)	8(2)
H(2)	0.4134(8)	-0.0510(6)	0.3296(4)	8(2)

### Diskussion der Molekülstruktur von III

Innerhalb der Elementarzelle befinden sich auf allgemeinen Lagen 4 Moleküle III, 2 Moleküle Benzen mit Schwerpunkt auf den Inversionszentren  $\frac{1}{2}, 0, 0$  und  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

TABELLE 3

DIE  $U_{ij}$ -WERTE DES TEMPERATURFAKTORS  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}kbl^*c^{*} + 2U_{13}hla^*c^{*} + 2U_{12}hka^*b^{*})]$  VON III · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

(In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn	0.0329(5)	0.0434(4)	0.0436(4)	0.0013(2)	0.0115(2)	0.0026(2)
Si	0.044(2)	0.066(2)	0.046(1)	-0.006(1)	0.015(1)	-0.001(1)
P(1)	0.031(1)	0.025(1)	0.051(1)	0.0006(7)	0.0119(9)	-0.0011(7)
N(1)	0.063(5)	0.046(4)	0.060(5)	-0.003(3)	0.029(4)	0.005(4)
N(2)	0.055(5)	0.053(5)	0.047(4)	0.006(3)	0.016(3)	-0.004(4)
C(1)	0.039(6)	0.053(5)	0.058(6)	-0.003(4)	0.020(4)	-0.004(4)
C(01)	0.071(7)	0.042(5)	0.074(6)	-0.002(4)	0.030(5)	0.006(5)
C(05)	0.055(7)	0.064(7)	0.059(7)	0.021(5)	0.024(5)	0.010(5)
C(02)	0.07(1)	0.08(1)	0.17(1)	0.014(9)	0.016(9)	0.031(8)
C(03)	0.12(1)	0.057(8)	0.12(1)	-0.032(7)	0.015(9)	-0.001(7)
C(04)	0.21(2)	0.074(9)	0.13(1)	0.045(8)	0.11(1)	0.05(1)
C(06)	0.14(2)	0.11(1)	0.47(3)	0.12(2)	0.04(2)	-0.04(1)
C(07)	0.42(5)	0.051(9)	0.23(3)	0.05(1)	0.20(3)	0.04(1)
C(08)	0.59(6)	0.06(1)	0.20(2)	0.05(1)	-0.07(3)	-0.06(2)
C(09)	0.055(7)	0.11(1)	0.079(7)	-0.030(7)	-0.011(5)	-0.003(7)
C(10)	0.064(8)	0.12(1)	0.069(7)	-0.025(7)	0.033(6)	-0.011(7)

sowie 2 Moleküle Benzen mit Schwerpunkt auf den Inversionszentren 0,0,0 und  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . Die Ebene (100) und (200) ist demnach annähernd hexagonal dichtest mit Benzenmolekülen gepackt, zwischen denen auf Van-der-Waals-Abstand die Moleküle III eingelagert sind. Bei der Kristallstruktur von III · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> handelt es sich um eine Molekülpackung [11].

In Figur 2 ist als Ergebnis der Strukturbestimmung das Molekül III dargestellt, während Abstände und Winkel in Tabelle 4 aufgeführt sind. Die propellerartige Ausrichtung der Phenylgruppen am Phosphoratom zerstören die Punktsymmetrie  $C_s(m)$ , die dem Molekül unter Vernachlässigung dieser Gruppen annähernd zukommt. Die Pseudospiegelebene verläuft in etwa durch die Dimethylsilylgruppe sowie Sn, C(1) und P. Wie eindeutig aus der Abbildung zu entnehmen, ist das cyclische Bis(amino)stannylen I über das Zinnatom an die CH<sub>2</sub>-Gruppe des Phosphorylids gebunden. Die Koordination CH<sub>2</sub>-Sn erfolgt orthogonal zur Vieringsebene des Diazasilastannylens, so wie man es für dreifach koordinierte Zinn(II)atome erwarten würde [4]. Der Winkel Sn-C(1)-P ist mit 121.9(4)° für einen Tetraederwinkel zu gross und dürfte auf eine sterische Behinderung der Phenylgruppen am Phosphoratom durch die t-Butylgruppen an den Stickstoffatomen zurückzuführen sein. Hieraus erklärt sich auch ein leichtes Abknicken der C(1)-P-Bindung aus der weiter vorne angesprochenen "Spiegelebene", die durch die Atome Si, Sn und C(1) verläuft. Besonders kurze intramolekulare Kontakte bestehen zwischen der t-Butylgruppe C(5)-C(8) und der Phenylgruppe C(11)-C(16).

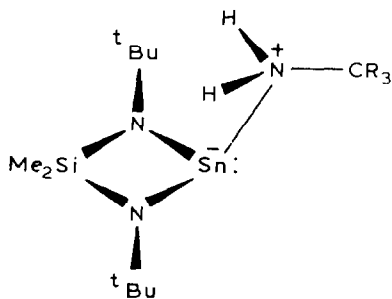
Die Verbindung III lässt sich chemisch und strukturell sehr gut mit dem Addukt aus I und t-Butylamin (VII) [5] vergleichen. Ein Grund hierfür dürfte auch im Isosterie-Prinzip [12] liegen, da beide Verbindungen im weiteren Sinne (bei echter Isosterie sollte P in III durch den homologen Stickstoff ersetzt sein) isoelektronisch sind:

TABELLE 4

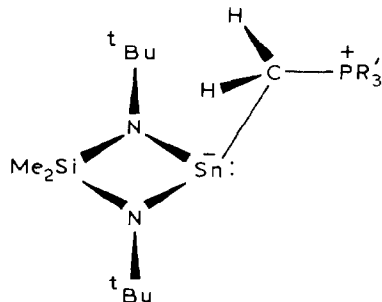
## EINIGE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) IM MOLEKÜL III

(Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte)

Sn–N(1)	210.4(7)	N(1)–C(01)	146(1)
Sn–N(2)	212.8(7)	N(2)–C(05)	146(1)
Sn–C(1)	240 (1)	C(01)–C(02)	157(2)
Si–N(1)	170.7(8)	C(01)–C(03)	154(2)
Si–N(2)	171.0(7)	C(01)–C(04)	151(2)
Si–C(09)	191 (1)	C(05)–C(06)	143(2)
Si–C(10)	188 (1)	C(05)–C(07)	150(3)
P–C(1)	174 (1)	C(05)–C(08)	136(3)
P–C(11)	179.6(6)	C–C(Phenyl)	festgelegt auf 139
P–C(21)	178.1(5)		
P–C(31)	181.6(5)	C–H(alle)	festgelegt auf 108
N(1)–Sn–N(2)	72.8(3)	C(11)–P–C(1)	109.9(4)
N(1)–Sn–C(1)	92.1(3)	C(21)–P–C(1)	109.9(4)
N(2)–Sn–C(1)	90.7(3)	C(31)–P–C(1)	115.6(3)
Si...Sn...C(1)	91.6(4)	C(11)–P–C(21)	108.4(3)
N(1)–Si–N(2)	94.6(4)	C(11)–P–C(31)	106.6(3)
N(1)–Si–C(09)	114.2(5)	C(21)–P–C(31)	106.2(3)
N(1)–Si–C(10)	115.8(5)	Sn–C(1)–P	121.9(4)
N(2)–Si–C(09)	112.5(5)	Sn–C(1)–H(1)	106.2(8)
N(2)–Si–C(10)	115.8(5)	P–C(1)–H(1)	106.4(9)
C(09)–Si–C(10)	104.3(5)	Sn–C(1)–H(2)	106.2(9)
Si–N(1)–Sn	96.8(3)	P–C(1)–H(2)	106.4(9)
C(01)–N(1)–Sn	128.0(6)	H(1)–C(1)–H(2)	110.(1)
C(01)–N(1)–Si	133.7(6)	N(1)–C(01)–C(02)	108.9(9)
Si–N(2)–Sn	95.8(3)	N(1)–C(01)–C(03)	112.5(8)
C(05)–N(2)–Sn	130.3(6)	N(1)–C(01)–C(04)	110.5(9)
C(05)–N(2)–Si	133.7(7)	C(02)–C(01)–C(03)	108(1)
		C(02)–C(01)–C(04)	106(1)
		C(03)–C(01)–C(04)	111(1)
		C(06)–C(05)–C(07)	93(2)
		C(06)–C(05)–C(08)	118(2)
		C(07)–C(05)–C(08)	109(2)
		N(2)–C(05)–C(06)	112(1)
		N(2)–C(05)–C(07)	110(1)
		N(2)–C(05)–C(08)	114(1)



(VII, R = Me)



(III, R' = Ph)



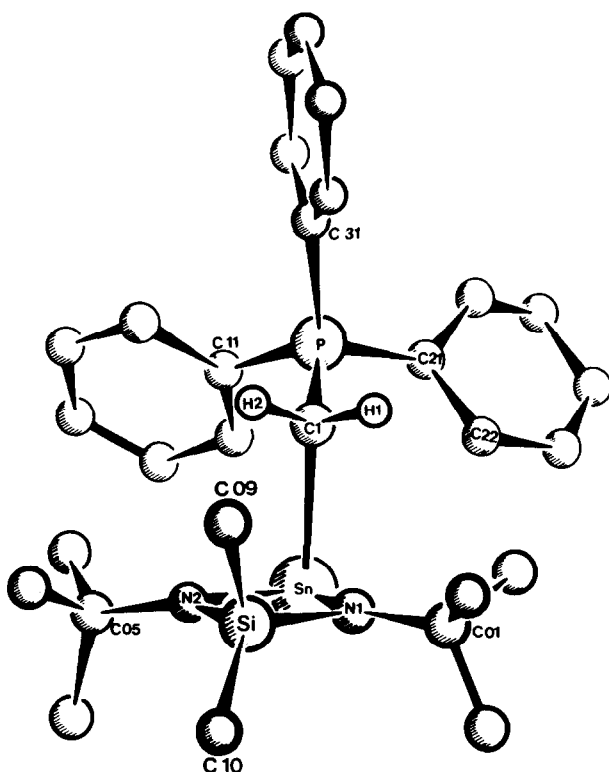


Fig. 2. Zeichnerische Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn} \cdot \text{CH}_2\text{PPh}_3$  (III).

In Tabelle 5 sind entsprechende Abstände und Winkel innerhalb von III mit denen in VII verglichen; zudem sind die wichtigsten Bindungslängen der unkoordinierten Verbindungen t-Butylamin [13], Triphenylmethylenphosphoran [14] und

TABELLE 5

VERGLEICH EINIGER ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL ( $^\circ$ ) (TEILWEISE GEMITTELT UND AUFGERUNDET) IN DEN MOLEKÜLEN III, VII [5], I [15], t-BUTYLAMIN [13] UND  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  [14]

	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn} \cdot \text{CH}_2\text{PPh}_3$ (III)	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn} \cdot \text{NH}_2^t\text{Bu}$ (VII)	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn}$ (I)	$^t\text{BuNH}_2$	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$
Sn-N(1,2)	211	211	209	-	-
Si-N(1,2)	171	173	171	-	-
Sn-NH <sub>2</sub>	-	242	-	-	-
Sn-CH <sub>2</sub>	240	-	-	-	-
H <sub>2</sub> C-P	174	-	-	-	166
H <sub>2</sub> N-C	-	147	-	-	145
N(1)-Sn-N(2)	73	74	73	-	-
N(1)-Si-N(2)	95	95	94	-	-
Sn-N(1,2)-Si	96	95	94	-	-
Sn-CH <sub>2</sub> -P	122	-	-	-	-
Sn-NH <sub>2</sub> -C	-	122	-	-	-

dem Bis(amino)stannylen I [15] aufgeführt. Diese Zusammenstellung ergibt folgendes Bild:

(1) Die Abstände  $\text{H}_2\text{C-Sn}$  bzw.  $\text{H}_2\text{N-Sn}$  (Tab. 4) sind deutlich länger als die Standardabstände  $\text{Sn-C}$  bzw.  $\text{Sn-N}$  für Einfachbindungen bei Zinn(II)atomen in dreifacher Koordination (228 bzw. 222 pm [4]). Die Verlängerung ist im Falle von VII jedoch ausgeprägter als bei III. Vom strukturellen Standpunkt müsste die Bindung  $\text{Sn-C(1)}$  in III demnach stärker sein als  $\text{Sn-NH}_2$  in VII. Dies wird chemisch eindeutig bestätigt, zerfällt doch das Addukt VII wesentlich leichter in seine Komponenten als III [5].

(2) Das Elektronendonorumvermögen der Methylengruppe in III (und damit die Elektronenabgabe an das Zinnatom als Akzeptor) spiegelt sich auch in der Aufweitung der  $\text{C(1)-P}$ -Bindung gegenüber derjenigen im freien Triphenylmethylenphosphoran wieder (Tab. 5). Die oft diskutierte  $d_\pi \leftarrow p_\pi$ -Rückbindung [14] innerhalb des Ylids ist in III also weitgehend aufgehoben. (Vgl. unterschiedliche Verhältnisse bei VII!).

(3) Die Abstände und Winkel innerhalb des in beiden Verbindungen III und VII als Struktureinheit vorliegenden cyclischen Bis(amino)stannylens sind weitgehend identisch und vom "freien" I nur wenig verschieden [15]. Die Adduktbildung verläuft also in beiden Fällen ohne einschneidende Verlängerungen der Bindungen in I (Tab. 5).

(4) Die Wasserstoffatome an C(1), deren Atomlagen auf Grund geometrischer Überlegungen ermittelt wurden, besitzen  $\text{N(1)...H(1)}$ - bzw.  $\text{N(2)...H(2)}$ -Abstände von 290 bzw. 300 pm, sind also in ihrer Lage mit denjenigen innerhalb von VII vergleichbar [5]. Es liegt die Vermutung nahe, dass diesen ähnlichen strukturellen Verhältnissen auch ähnliche chemische Reaktivität zugrunde liegt [16].

### Die Kristall- und Molekülstruktur von $\text{Sn(NPPh}_3)_4$ (VI)

#### Experimentelles

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Kristalluntersuchung zusammengestellt. Filmmethoden wurden zur Bestimmung der Raumgruppe und zur Gitterkonstantenermittlung herangezogen. Die Verfeinerung letzterer erfolgte am Diffraktometer an Hand von 20 Reflexen, deren  $2\theta \geq 20^\circ$  war. Auf Grund der *E*-Statistik folgte eindeutig die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/c$ , deren

TABELLE 6

#### KRISTALLDATEN VON $\text{VI} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$

---

Molmasse 1222.69, monoklin, Raumgruppe $C2/c$
$a$ 2470.0(4) pm, $b$ 1643.6(6) pm, $c$ 2382.8(4) pm
$\beta$ 128.1(3)°, $V$ 7610.8 × 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> , $Z = 4$ und 12 Benzenmoleküle
$D_x$ 2.34 g/cm <sup>3</sup> , $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 4.0 cm <sup>-1</sup>
Vierkreisdiffraktometer (Stoe, Darmstadt), Mo- $K_\alpha$ -Strahlung
Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -scan, LP-Korrektur
<i>R</i> -Wert 0.068, 3011 Reflexe davon 173 als "nicht beobachtet" eingestuft
Parameter: 139
Strukturbestimmung mittels Pattersonmethoden und Differenzfouriersynthesen
Gewichtsschema: Verfeinerung von $\sum( F_0  -  F_c )^2/w$
mit $w = 3.2394/(\sigma_F^2 + 0.001455F_0^2)$

---

TABELLE 7

DIE ORTSKOORDINATEN UND PARAMETER DES DEBYE-WALLER-FAKTORS FÜR DIE ATOME DER ASYMMETRISCHEN EINHEIT VON VI-3C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

(Einige der angegebenen  $B$ -Werte des Temperaturfaktors  $\exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$  wurden nach Hamilton [23] aus den  $U_{ij}$ -Werten von Tabelle 8 berechnet. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(\times 10^4 \text{ pm}^2)$
Sn	0.0	0.02113(4)	0.25	3.67(7)
P(1)	-0.0594(1)	0.1360(1)	0.3123(1)	2.7(2)
P(2)	-0.1112(1)	-0.1048(1)	0.1182(1)	3.0(2)
N(1)	-0.0647(4)	0.0909(4)	0.2515(4)	2.9(5)
N(2)	-0.0507(4)	-0.0459(5)	0.1633(4)	3.7(6)
C(1)	0.0228(3)	0.1835(3)	0.3834(3)	4.2(2)
C(11)	0.0395(3)	0.2026(3)	0.4496(3)	6.0(3)
C(12)	0.0983(3)	0.2483(3)	0.4989(3)	8.6(4)
C(13)	0.1403(3)	0.2752(3)	0.4820(3)	7.2(3)
C(14)	0.1235(3)	0.2564(3)	0.4159(3)	7.6(3)
C(15)	0.0648(3)	0.2107(3)	0.3666(3)	5.8(3)
C(2)	-0.1191(3)	0.2220(3)	0.2755(3)	4.3(2)
C(21)	-0.1720(3)	0.2232(3)	0.2021(3)	6.0(2)
C(22)	-0.2186(3)	0.2878(3)	0.1713(3)	7.7(3)
C(23)	-0.2122(3)	0.3512(3)	0.2140(3)	8.1(3)
C(24)	-0.1593(3)	0.3500(3)	0.2874(3)	8.1(3)
C(25)	-0.1128(3)	0.2854(3)	0.3181(3)	6.1(3)
C(3)	-0.0810(3)	0.0760(3)	0.3610(3)	4.1(2)
C(31)	-0.0515(3)	-0.0014(3)	0.3831(3)	5.6(3)
C(32)	-0.0675(3)	-0.0526(3)	0.4186(3)	8.0(3)
C(33)	-0.1131(3)	-0.0267(3)	0.4300(3)	7.1(3)
C(34)	-0.1426(3)	0.0505(3)	0.4079(3)	9.0(4)
C(35)	-0.1266(3)	0.1018(3)	0.3733(3)	7.0(3)
C(4)	-0.1385(3)	-0.1618(4)	0.1627(3)	4.4(2)
C(41)	-0.1531(3)	-0.2449(4)	0.1524(3)	7.1(3)
C(42)	-0.1768(3)	-0.2837(4)	0.1856(3)	8.2(4)
C(43)	-0.1860(3)	-0.2394(4)	0.2290(3)	8.2(4)
C(44)	-0.1715(3)	-0.1563(4)	0.2393(3)	7.7(3)
C(45)	-0.1477(3)	-0.1175(4)	0.2062(3)	6.4(3)
C(5)	-0.0927(3)	-0.1831(3)	0.0771(3)	4.2(2)
C(51)	-0.1428(3)	-0.2176(3)	0.0105(3)	6.1(3)
C(52)	-0.1241(3)	-0.2753(3)	-0.0177(3)	7.9(3)
C(53)	-0.0554(3)	-0.2986(3)	0.0207(3)	8.2(4)
C(54)	-0.0054(3)	-0.2641(3)	0.0873(3)	8.5(4)
C(55)	-0.0240(3)	-0.2063(3)	0.1155(3)	6.7(3)
C(6)	-0.1907(3)	-0.0550(3)	0.0449(3)	4.5(2)
C(61)	-0.2542(3)	-0.0944(3)	0.0030(3)	5.5(3)
C(62)	-0.3121(3)	-0.0540(3)	-0.0546(3)	8.0(3)
C(63)	-0.3064(3)	0.0258(3)	-0.0703(3)	9.1(4)
C(64)	-0.2429(3)	0.0653(3)	-0.0284(3)	8.7(4)
C(65)	-0.1850(3)	0.0249(3)	0.0292(3)	6.9(3)
C(X1)	0.2653(4)	0.0438(6)	0.3286(6)	12.8(5)
C(X2)	0.3003(4)	0.0630(6)	0.3016(6)	11.5(5)
C(X3)	0.3720(4)	0.0654(6)	0.3471(6)	14.7(6)
C(X4)	0.4088(4)	0.0487(6)	0.4196(6)	12.2(5)
C(X5)	0.3748(4)	0.0295(6)	0.4465(6)	14.9(7)
C(X6)	0.3020(4)	0.0271(6)	0.4010(6)	13.0(6)
C(Y1)	0.486(2)	-0.013(2)	0.294(2)	24(1)
C(Y2)	0.495(1)	0.068(1)	0.278(1)	17.5(8)
C(Y3)	0.492(1)	-0.081(1)	0.270(1)	19.6(9)

TABELLE 8

DIE  $U_{ij}$ -WERTE DES TEMPERATURFAKTORS  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$  FÜR DIE ATOMSORTEN Sn, P UND N VON VI·3C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn	0.0348(7)	0.0275(5)	0.0343(7)	0.0000(0)	0.0241(5)	0.0000(0)
P(1)	0.040(2)	0.033(1)	0.040(2)	0.004(1)	0.029(1)	0.0042(9)
P(2)	0.040(2)	0.033(1)	0.044(2)	-0.007(1)	0.028(1)	-0.006(1)
N(1)	0.042(5)	0.039(4)	0.035(5)	-0.001(2)	0.027(4)	0.003(3)
N(2)	0.053(6)	0.063(5)	0.038(5)	-0.018(4)	0.035(4)	-0.023(4)

Gültigkeit zu Ende der Verfeinerung nochmals überprüft wurde. Während die Lagen der Zinnatome über Harkersymmetrien einfach ermittelt werden konnte, lieferten Differenzfouriersynthesen die Positionen der leichteren Atome P, N und C. Die Phenylgruppen und das Benzenmolekül auf der allgemeinen Lage wurden als starre Gruppe [9] behandelt unter Einbeziehung von Wasserstoffatomen. Auf Grund des geringen Absorptionskoeffizienten von  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$  4.04 cm<sup>-1</sup> erübrigte sich eine Absorptionskorrektur. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tab. 7 und 8 zusammengestellt. Ein Vergleich der  $F_0/F_c$ -Werte ist hinterlegt [10]; den berechneten Werten liegen die Atomformfaktoren des SHELX-Systems [9] zugrunde.

#### Diskussion der Struktur von $(\text{Ph}_3\text{PN})_4\text{Sn} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ (VI·3C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

Das Prinzip der Kristallstruktur von  $(\text{Ph}_3\text{PN})_4\text{Sn} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$  ist in Fig. 3 skizziert. Beschränkt man sich auf die Schwerpunkte der Moleküle, die mit den Atomlagen der Zinnatome identisch sind, so findet man, dass in der  $(\bar{1} 1 0)$  Ebene eine

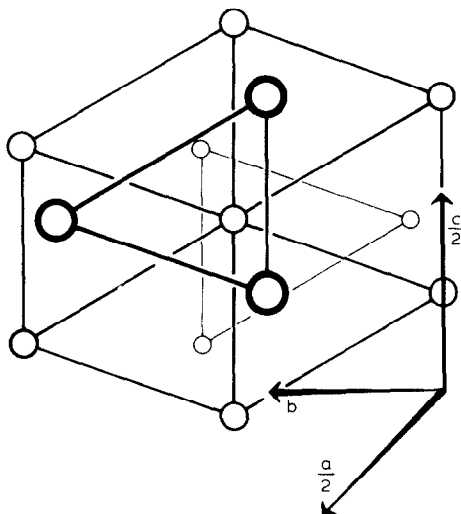


Fig. 3. Massstabgerechte Skizze der Packung der Moleküle  $(\text{Ph}_3\text{PN})_4\text{Sn}$  (VI) im Kristall parallel zu  $(\bar{1} 1 0)$ . Die Kreise geben die Lagen der Zinnatome wieder, die gleichzeitig den Schwerpunkt im Molekül VI bilden. Zinnatome, die sich auf gleicher Höhe befinden, sind als Kreise gleicher Stärke zu erkennen. Zur weiteren Erklärung vergl. Text!

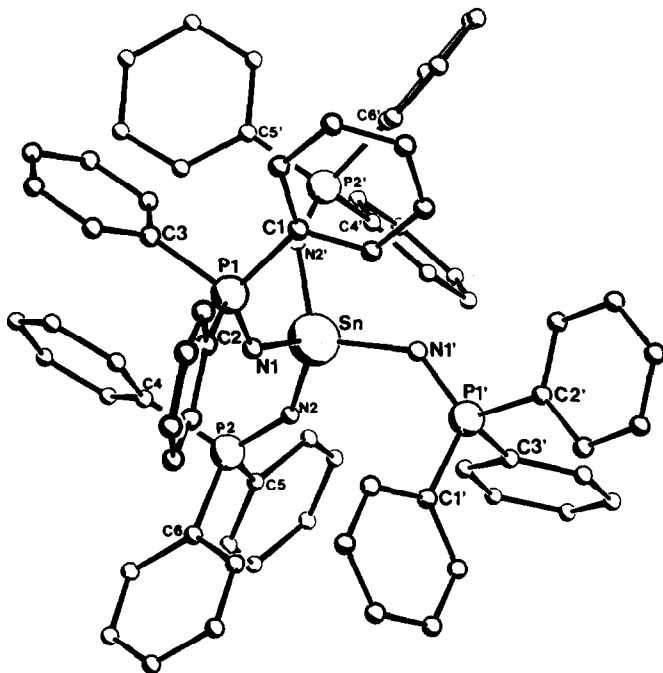


Fig. 4. Zeichnerische Darstellung der Molekülstruktur von  $(\text{Ph}_3\text{PN})_4\text{Sn}$  (VI).

weitgehend hexagonal dichteste Anordnung erfüllt ist. Verfolgt man in den parallelen Ebenen die Ausrichtung weiterer Zinnatome, so ergibt sich eine relativ verzerrte, kubisch dichteste "Kugelpackung" von  $(\text{Ph}_3\text{PN})_4\text{Sn}$ -Molekülen. Die Verzerrung ist vor allem auf die Einlagerung von Benzenmolekülen in dem Kristall zurückzuführen, die in der Höhe  $x \approx 0.5$ ,  $y \approx 0.0$ ,  $z = 0.25$  (und symmetrieäquivalente Lagen) erfolgt. Aus Fig. 3 ist sehr eindrucksvoll zu entnehmen, dass in diesem Bereich offenbar "Platzreserven" vorhanden sind. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die nächsten intermolekularen Abstände ausnahmslos auf Van-der-Waals-Kontakte zurückzuführen sind. Das Molekül  $(\text{Ph}_3\text{PN})_4\text{Sn}$  sitzt auf einer zweizähligen Achse; von den 3 Benzenmolekülen pro Formeleinheit sind zwei über eine zweizählige Drehung verknüpft, während das dritte ebenfalls auf der speziellen Punktlage 2 ( $C_2$ ) zu liegen kommt.

In Fig. 4 ist als Resultat der Strukturbestimmung das Molekül  $\text{Sn}(\text{NPPH}_3)_4$  (VI) herausgezeichnet, Abstände und Winkel sind in Tab. 9 zusammengestellt. Die höhere Punktsymmetrie  $D_{2d}$  ( $\bar{4}2m$ ), die dem freien Molekül bei ungehinderter Drehung der Substituenten sicher zukommt, ist im Kristall erniedrigt zu  $C_2$  (2). Das Zinnatom ist nahezu ideal tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben (Tab. 9) mit Sn–N-Abständen zwischen 197–199 pm. Diese Bindungslängen sind deutlich kürzer als z.B. im Molekül  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ , wo sie 205 pm [17] betragen. Offenbar wirkt sich die unterschiedliche Hybridisierung am Stickstoffatom ( $sp^2$  in VI und  $sp^3$  in  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ ) im Bindungsabstand aus. Die P–N-Abstände in VI sind vergleichbar mit Abständen in Organylphosphinimininen (P–N 156 pm) [18] und cyclischen Phosphazenen [19]. Der gemittelte Sn–N–P-Winkel von  $138^\circ$  ist aussergewöhnlich gross und dürfte seine Ursache im Platzbedarf der Phenylsubstituenten am Phosphoratom haben.

TABELLE 9

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) IM MOLEKÜL VI

Sn–N(1)	198.5(8)	P(1)–C(2)	183.0(5)
Sn–N(2)	196.5(7)	P(1)–C(3)	183.8(6)
P(1)–N(1)	155.9(9)	P(2)–C(4)	182.8(6)
P(2)–N(2)	153.2(7)	P(2)–C(5)	183.8(6)
P(1)–C(1)	183.4(5)	P(2)–C(6)	182.7(5)
N(1)–Sn–N(2)	110.2(3)	C(1)–P(1)–N(1)	118.2(4)
N(1)–Sn–N(1')	109.4(4)	C(2)–P(1)–N(1)	109.9(3)
N(1)–Sn–N(2')	107.6(5)	C(3)–P(1)–N(1)	116.2(4)
N(2)–Sn–N(2')	111.7(5)	C(1)–P(1)–C(2)	102.7(5)
Sn–N(1)–P(1)	133.1(4)	C(1)–P(1)–C(3)	103.5(5)
Sn–N(2)–P(2)	143.7(6)	C(2)–P(1)–C(3)	104.8(5)
		C(4)–P(2)–N(2)	117.8(4)
		C(5)–P(2)–N(2)	111.1(4)
		C(6)–P(2)–N(2)	113.3(4)
		C(4)–P(2)–C(5)	104.6(5)
		C(4)–P(2)–C(6)	102.7(5)
		C(5)–P(2)–C(6)	106.1(5)

Insgesamt 12 Phenylgruppen hüllen das innere Molekülfragment  $\text{Sn}(\text{NP})_4$  ein. Die Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die P–C-Abstände etwas länger sind als die entsprechenden im Molekül III (siehe weiter vorne).

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff als Schutzgas in Stockschen Vakuumapparaturen durchgeführt. NMR-Spektren: Hitachi–Perkin–Elmer Gerät (R-24B, 60 MHz) bzw. Jeol C60 (24.3 MHz); die  $\delta$ -Werte in ppm (in Klammern Integration und Kopplungen) sind gegenüber internem Tetramethylsilan bzw. externer Phosphorsäure gemessen. Massenspektren: Varian-MAT-CH7 (GBF, Stöckheim). C, H, N-Analysen führte die Firma Beller, Göttingen, durch.

*Umsetzung von 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilastannetidin (I) [2] mit Triethyl- und Triphenylphosphan sowie Triethylphosphansulfid*

2 mmol I werden mit 2 mmol Triethylphosphan, Triphenylphosphan oder Triethylphosphansulfid [20] in 10 ml Toluol gerührt. Im Falle der Phosphane färbt sich die Lösung rot; beim Phosphansulfid tritt eine orange Färbung auf. Die Lösung wird durch Abziehen des Lösungsmittels konzentriert, wobei Kristallisation eintritt. Die bei  $-80^\circ\text{C}$  gewonnenen Kristalle können als I charakterisiert werden ( $^1\text{H-NMR}$  [2], Kristalluntersuchung [15]). Die Phosphorverbindungen verbleiben in Lösung ( $^1\text{H-NMR}$ ).

*Addukt aus Trimethylmethylenphosphoran und 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilastannetidin (II)*

0.88 g (9.3 mmol)  $\text{Me}_3\text{PCH}_2$  [21] werden in 30 ml Benzen vorgelegt und langsam 2.4 ml (9.3 mmol) I zugetropft. Aus der gelben Lösung scheidet sich nach Entfernen

des Lösungsmittels ein gelboranges Öl ab. Eine anschließende Sublimation bei  $82^{\circ}\text{C}/10^{-3}$  mbar liefert 2.6 g (68%) II als farblose Kristalle, die bei  $74\text{--}75^{\circ}\text{C}$  schmelzen. Anal. von II. Gef.: C, 39.69; H, 8.60; N, 6.99.  $\text{C}_{14}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{PSiSn}$  (409.15) ber.: C, 41.09; H, 8.62; N, 6.85%.

$^1\text{H-NMR}$  (Benzen,  $28^{\circ}\text{C}$ ): 0.37 (d ( $^2J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$  12 Hz); 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 0.51 (s; 6H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.83 (d ( $^2J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$  14 Hz); 9H,  $\text{PCH}_3$ ), 1.39 ppm (s; 18H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ). Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Toluol- $d_8$ : 300 K: 0.33 (d ( $^2J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$  12 Hz); 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 0.48 (s; 6H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.98 (d ( $^2J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$  13 Hz); 9H,  $\text{PCH}_3$ ), 1.42 (s; 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). 263 K: 0.25 (d ( $^2J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$  12 Hz); 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 0.39 (s; 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.67 (s; 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.96 (d ( $^2J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$  13 Hz); 9H,  $\text{PCH}_3$ ), 1.47 (s; 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). 247 K: 0.19 (d ( $^2J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$  12 Hz); 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 0.38 (s; 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.71 (s; 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.94 (d ( $^2J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$  13 Hz); 9H,  $\text{PCH}_3$ ), 1.47 (s; 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). 223 K: 0.10 (d ( $^2J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$  12 Hz); 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 0.38 (s; 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.73 (s; 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.92 (d ( $^2J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$  13 Hz); 9H,  $\text{PCH}_3$ ), 1.48 (s; 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $^1\text{H}$ -entkoppelt): 18 ppm (s). Massenspektrum: u.a.  $m/e = 320$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}^{120}\text{Sn} = \text{I}$ ) und  $m/e = 90$  ( $\text{C}_4\text{H}_{11}^{31}\text{P}$ ).

*Addukt aus Triphenylmethylenphosphoran und 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilastannetidin (III)*

Zu 2 g (7.4 mmol)  $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$  [21] in 20 ml Benzen tropft man langsam 1.8 ml (7.4 mmol) I, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ( $10^{-4}$  mbar) verbleibt ein gelber, kristalliner Feststoff. Beim Umkristallisieren in Hexan erhält man 3.4 g (77%) an III, das bei  $105\text{--}108^{\circ}\text{C}$  schmilzt. Anal. von III. Gef.: C, 60.27; H, 6.96; N, 4.27.  $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{PSiSn}$  (595.41) ber.: C, 58.52; H, 6.90; N, 4.71%.

$^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $d_8$ ): 0.58 (s; 6H,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.30 (s; 18H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.62 (d ( $^2J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$  10 Hz); 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 7.27 ppm (m; 15H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $^1\text{H}$ -entkoppelt): 24 ppm (s). Massenspektrum: u.a.  $m/e = 320$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}^{120}\text{Sn} = \text{I}$ ) und  $m/e = 275$  ( $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{P}$  ( $M - 1$ )).

*Addukt aus Trimethylphosphanoxid und 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilastannetidin (IV)*

2.6 g (24 mmol) Trimethylphosphanoxid werden in 45 ml Benzen durch Erwärmen aufgelöst. Beim langsamen Zutropfen von 5.9 ml (24 mmol) I färbt sich die Lösung gelb. Bei  $10^{-3}$  mbar wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei  $45^{\circ}\text{C}$  sublimiert. Man erhält 7.3 g (74%) farbloser Kristalle von IV, die bei  $48\text{--}50^{\circ}\text{C}$  schmelzen. Anal. von IV. Gef.: C, 37.40; H, 7.93; N, 6.96; Sn, 29.4.  $\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OPSiSn}$  (411.17) ber.: C, 37.97; H, 8.09; N, 6.81; Sn, 28.9%.

$^1\text{H-NMR}$  (Benzen): 0.42 (s; 6H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.98 (d ( $^2J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H})$  12.6 Hz); 9H,  $\text{PCH}_3$ ), 1.33 ppm (s; 18H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $^1\text{H}$  entkoppelt): 41.4 ppm (s). Massenspektrum: u.a.  $m/e = 320$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}^{120}\text{Sn}$ ),  $m/e = 92$  ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{PO}$ ).

*Umsetzung von Triphenylphosphanimin mit 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilastannetidin: Darstellung von Tetrakis(triphenylphosphanimino)zinn(IV) (VI)*

Zu 5.17 g (18.64 mmol) Triphenylphosphanimin [22] in 30 ml Toluol wird unter Eiskühlung 1.2 ml (4.66 mmol) I getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel und Bis(*t*-butyl-amino)dimethylsilan abkondensiert. Der verbleibende ölige Rückstand wird in Benzen aufgenommen und kristallisiert. Nach

Waschen der farblosen Kristalle mit kaltem Hexan und Trocknen im Vakuum verbleiben 3.2 g (58%) VI, das sich bei 89°C zersetzt. Anal. von VI · 3C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Gef.: C, 72.03; H, 5.26; N, 4.07. C<sub>90</sub>H<sub>78</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Sn (1458.23) ber.: C, 74.13; H, 5.39; N, 3.84%. <sup>1</sup>H-NMR (Benzen-*d*<sub>6</sub>): 6.9–8.4 ppm (breites Multiplett).

## Literatur

- 1 Cyclische Diazastannylene XXI: M. Veith und W. Frank, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 213; *Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 223.
- 2 M. Veith, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 287; *Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 263.
- 3 J.D. Cotton, P.J. Davidson und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2275.
- 4 M. Veith und O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.*, 104 (1982) 1.
- 5 M. Veith, G. Schlemmer und M.L. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 497 (1983) 157.
- 6 M. Veith, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1.
- 7 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3556.
- 8 M. Veith, M.L. Sommer und D. Jäger, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2581.
- 9 G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, Version SHELX-76.
- 10 V. Huch, Dissertation TU Braunschweig, 1984.
- 11 A.I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, 1961.
- 12 H. Schmidbaur, *Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.)*, 13 (1969) 167.
- 13 L. Vilkov und L.S. Khaikin, *Top. Curr. Chem.*, 53 (1975) 25.
- 14 J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc.*, (1969) 350.
- 15 M. Veith, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 7.
- 16 M. Veith und V. Huch, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 17 L.V. Vilkov, N.A. Tarasenko und A.K. Prokof'ev, *J. Struct. Chem.*, 11 (1970) 114.
- 18 G.W. Adamson und J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1452.
- 19 G.J. Bullen, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1450.
- 20 Houben-Weyl, *Methoden der Org. Chemie*, Band XII/1, S. 168. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963.
- 21 R. Käster, D. Simić und M.A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.*, 739 (1970) 211.
- 22 R. Appel und A. Hauss, *Chem. Ber.*, 93 (1961) 405.
- 23 W.C. Hamilton, *Acta Cryst.*, 12 (1959) 609.