

Zum Reaktionsverhalten  
von Dialkyl(trichlorsilyl)phosphanen — verglichen mit  
Trimethylsilylphosphanen — gegenüber Dichlordimethylstannan:  
Austauschreaktionen und Strukturen cyclischer  
Chlorstannylphosphan-Dichlordimethylstannan-Addukte <sup>☆</sup>

Reiner Martens <sup>a</sup>, Wolf-Walther du Mont <sup>a,\*</sup>, Jörg Jeske <sup>a</sup>, Peter G. Jones <sup>a</sup>, Wolfgang Saak <sup>b</sup>,  
Siegfried Pohl <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Deutschland

<sup>b</sup> Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky Str. 9–11, D-26129 Oldenburg, Deutschland

Eingegangen den 26. April 1995

Abstract

Di-isopropyl(trichlorsilyl)phosphane (**2a**) is less reactive towards  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ,  ${}^t\text{Bu}_2\text{PSnMe}_2\text{Cl}$  (**5b**) and  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  than di-isopropyl(trimethylsilyl)phosphane (**3a**). Compound **3a** reacts with each of the organotin chlorides to provide  ${}^i\text{Pr}_2\text{PSnMe}_3$  (**1a**),  $({}^i\text{Pr}_2\text{P})_2\text{SnMe}_2$  (**6a**) or mixtures of  $({}^t\text{Bu}_2\text{P})_n({}^i\text{Pr}_2\text{P})_{2-n}\text{SnMe}_2$  ( $n = 0, 1, 2$ ; **6a, c, b**), but **2a** reacts with  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ , providing only  ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\mu\text{-SnMe}_2\text{Cl})_2\text{Cl}$  (**4a**), which has the composition of a 1:1 adduct of  ${}^i\text{Pr}_2\text{PSnMe}_2\text{Cl}$  (**5a**) with  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ . Compound **4a** is not further attacked by excess of **2a**. Similarly, di-*t*-butyl(trichlorsilyl)phosphane (**2b**) reacts only with two equivalents of  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  providing  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\mu\text{-SnMe}_2\text{Cl})_2\text{Cl}$  (**4b**). X-Ray structure determinations of the unusual compounds  $\text{R}_2\text{P}[(\mu\text{-SnMe}_2\text{Cl})_2\text{Cl}]$  (**4**) (**4a**:  $\text{R} = {}^i\text{Pr}$ ; **4b**:  $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ ) reveal that the cyclic 'adducts' **4** are the first compounds described containing two tin atoms of coordination number five bridged by a four-coordinated (slightly distorted) tetrahedral phosphorus atom. The cyclic structures of **4** involving stannylphosphanes **5a,b** as donors and acceptors towards  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  are consistent with previous predictions from  ${}^{119\text{m}}\text{Sn}$  Mössbauer, NMR and IR/Raman data of **4b**. The solid-state structures of **4a** and **4b** allow an insight into the role of pentacoordinated tin in the course of silyl/stannyl-phosphane exchange reactions and the long-known rapid self-exchange reactions of trimethylstannylphosphanes with trimethylstannyl halides.

Keywords: Organotin halides; Organotin phosphanes; Silylphosphane; Silyl/stannyl exchange; Nuclear magnetic resonance; Phosphorus

1. Einführung

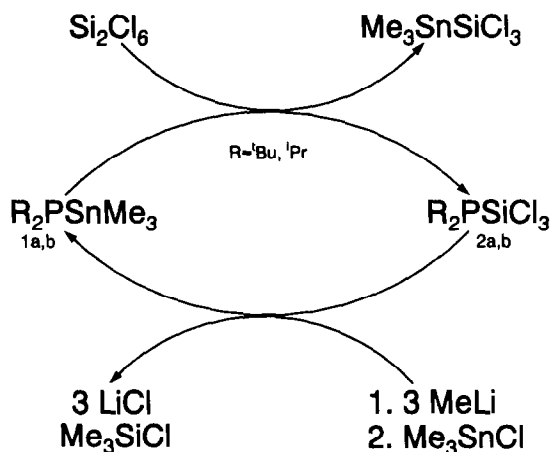
Mit Hilfe von Organometallphosphanen  $\text{R}_2\text{PMMe}_3$  (**1**) ( $\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}; \text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) als reaktive Zwischenverbindungen lassen sich aus Hexachlordisilan, Chlortrimethylstannan bzw. Trichlor(methyl)german und drei bzw. zwei Äquivalenten Methyllithium in mehreren Reaktionsschritten neue thermisch labile Trichlorsilyl-

Metall-Verbindungen  $\text{Me}_3\text{MSiCl}_3$  unter sehr milden Bedingungen erzeugen und in reiner Form isolieren [1]. Entscheidend für die Praktikabilität (synthetischer Aufwand, Entsorgungsproblematik) dieses neuen Synthesewegs für Metallsilyle ist die Möglichkeit, die für die spezifische Reaktionsweise von Hexachlordisilan notwendigen Phosphankomponenten im Kreis zu führen, so daß die Phosphane nur die Rolle von Katalysatoren spielen.

Die direkte Rückgewinnung der Organometallphosphane **1** aus Trichlorsilylphosphanen  $\text{R}_2\text{PSiCl}_3$  (**2**) durch Silyl/Germyl und Silyl/Stannyl-Austauschreaktionen mit Chlortrimethylgerman und -stannan ist bemerkens-

<sup>☆</sup> Wir widmen diese Arbeit Herrn Prof. Dr. Herbert Schumann zu seinem 60. Geburtstag.

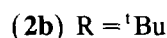
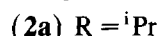
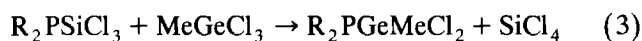
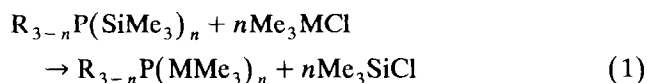
\* Corresponding author.



Scheme 1.

weiterweise *nicht* möglich: Während Trimethylsilylphosphane wegen ihrer glatten Austauschreaktionen mit Organometallhalogeniden als vorzügliche Edukte für Organogermyl-, -stannyl- und -plumbylphosphane geschätzt werden [Gl. (1)] [2–5], sind die P—Si-Bindungen von Trichlorsilylphosphanen offenbar so stark, daß sie von Chlortrimethylgerman und Chlortrimethylstannan nicht mehr angegriffen werden. Alternativen zum *direkten* Recycling von **1** aus **2** sind die Si-Methylierung von **2** zur Trimethylsilylverbindung **3** [Gl. (2)] oder die Umsetzung von **2** mit Trichlor(methyl)german,

das im Gegensatz zu Chlortrimethylgerman und Dichlordimethylgerman die P—Si-Bindung von **2** zu spalten vermag [Gl. (3)]. Diese Silyl/Germyl-Austauschreaktion profitiert offenbar von der Verstärkung von P—Ge-Bindungen bei Präsenz mehrerer elektronenziehender Chloratome an Germanium [6].



Im Folgenden berichten wir über Versuche zu Silyl/Stannyl-Austausch-Reaktionen von Trichlorsilylphosphanen **2a**, **2b** mit Dichlordimethylstannan, im Vergleich mit den Reaktionsweisen der entsprechenden Trimethylsilylphosphane **3a**, **3b** [5].

## 2. Ergebnisse und Diskussionen

Dialkyl(trimethylstannyl)phosphane (**1**) lassen sich nicht durch einfachen Silyl/Stannyl-Austausch von Di-

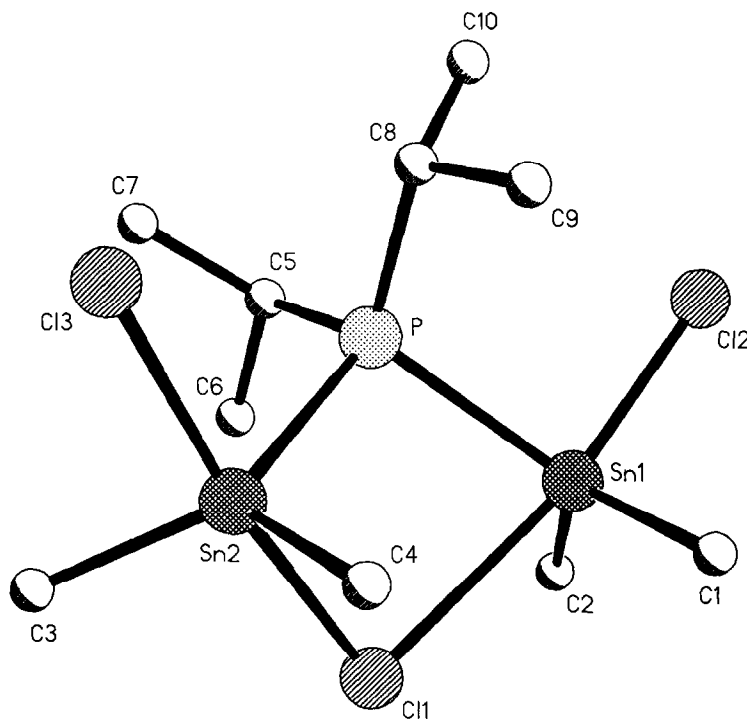


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a**. Ausgewählte geometrische Parameter (pm, °): Sn1—P, 256.3; Sn2—P, 255.1; Sn1—Cl1, 285.5; Sn1—Cl2, 244.0; Sn2—Cl1, 268.6; Sn2—Cl3, 248.6; Cl2—Sn1—P, 96.25; Cl2—Sn1—Cl1, 169.82; P—Sn1—Cl1, 75.02; Cl3—Sn2—P, 92.5; Cl3—Sn2—Cl1, 170.84; P—Sn2—Cl1, 78.28.

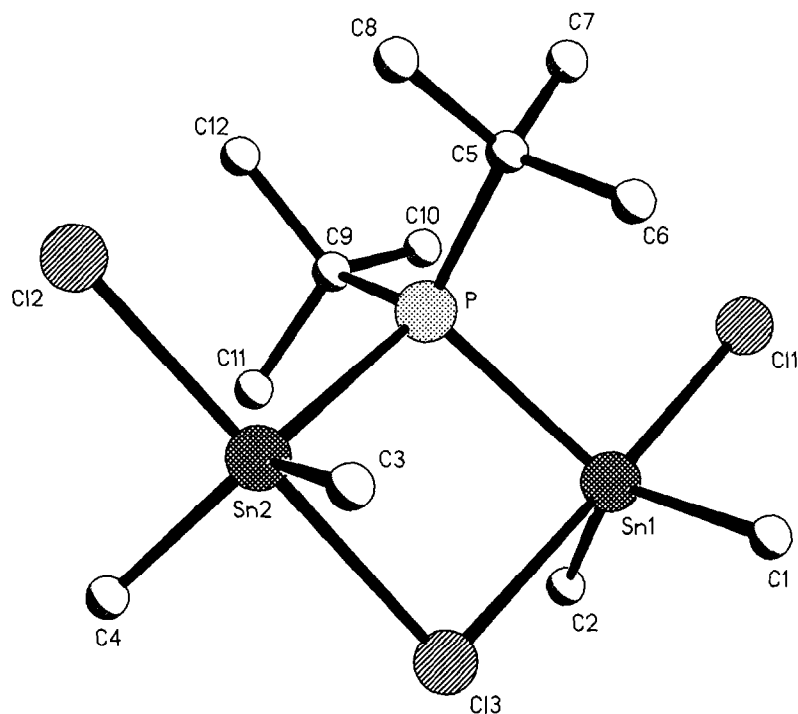


Abb. 2. Molekülstruktur von **4b**. Ausgewählte geometrische Parameter (pm, °): Sn1—P, 258.59; Sn2—P, 260.93; Sn1—Cl1, 248.17; Sn1—Cl2, 268.01; Sn2—Cl3, 276.33; Sn2—Cl2, 245.36; Cl1—Sn1—P, 97.56; Cl1—Sn1—Cl3, 178.03; P—Sn1—Cl3, 80.51; Cl2—Sn2—P, 95.74; Cl2—Sn2—Cl3, 169.45; P—Sn2—Cl3, 78.56.

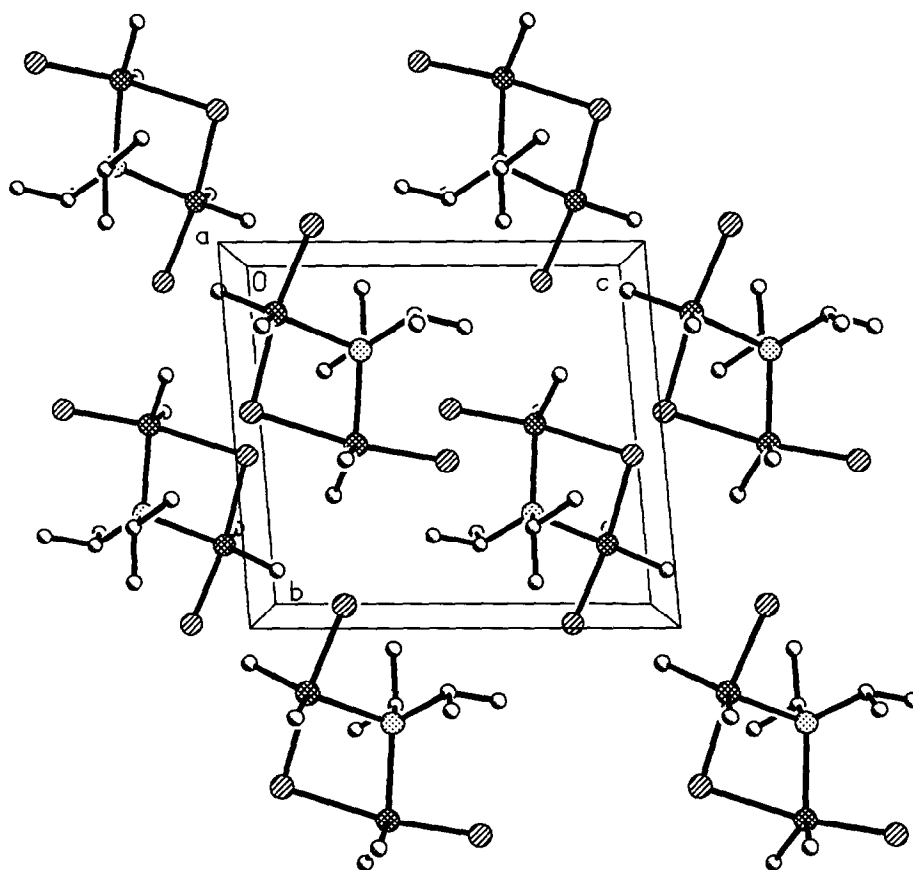
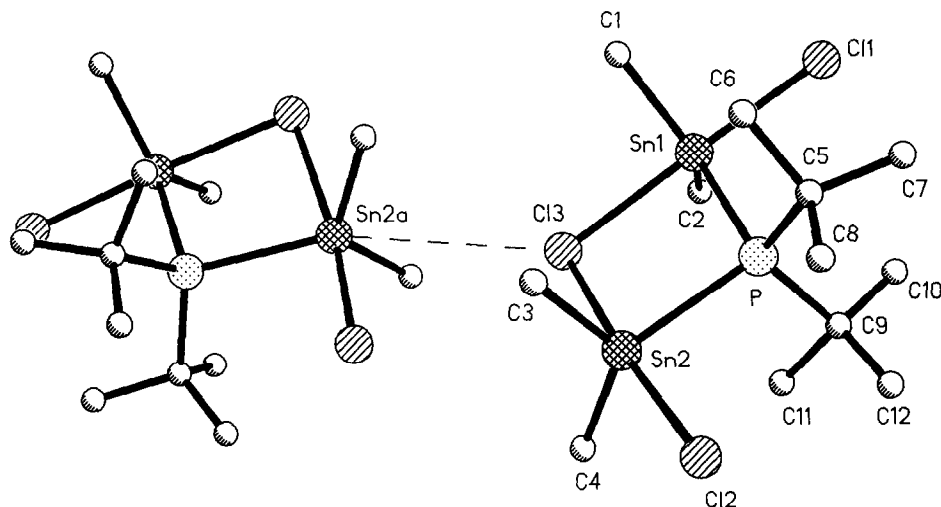
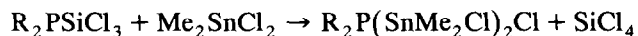


Abb. 3. Zellplot von **4a**.

Abb. 4. Wechselwirkungen zwischen Molekülen von **4b** (Sn2a ··· Cl3, 387.27 pm).

alkyl(trichlorsilyl)phosphanen  $R_2PSiCl_3$  (**2**) (**2a**:  $R = {}^iPr$ ; **2b**:  $R = {}^tBu$ ) mit Chlortrimethylstannan gewinnen [1], die P—Si-Bindungen von **2a,b** werden aber von Dichlordimethylstannan unter Abspaltung von Siliciumtetrachlorid angegriffen. Unabhängig von der eingesetzten Menge an Trichlorsilylphosphan **2a,b** bilden sich stets die Produkte der 1:2 Umsetzungen der Trichlorsilylphosphane mit Dichlordimethylstannan. Offenbar werden die als erste Produkte der Silyl/Stannylo-Austauschreaktionen [3,5] zu erwartenden Dialkyl(chlordimethylstannyl)phosphane (**5**) (**5a**:  $R =$

${}^iPr$ ; **5b**:  $R = {}^tBu$ ) von Dichlordimethylstannan als beständige Addukte **4a,b** abgefangen [Gl. (4)].



(4)

Verbindungen **4a,b** wurden durch Kristallisation aus Toluol in reiner Form isoliert. Die P—Si-Bindungen

Tabelle 1

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **4a**

Strukturkennzeichen	rmpsn
Summenformel	$C_{10}H_{26}Cl_3PSn_2$
Molmasse	521.01
Temperatur	296(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 919.2(3)$ pm $\alpha = 85.32(3)^\circ$ $b = 983.7(3)$ pm $\beta = 89.77(3)^\circ$ $c = 1081.2(3)$ pm $\gamma = 86.42(3)^\circ$
Zellvolumen, Z	$0.9725(5)$ nm <sup>3</sup> , 2
Berechnete Dichte	$1.779$ mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$3.043$ mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	504
Kristallgröße	$1.06 \times 0.49 \times 0.38$ mm
Gemessener $\theta$ -Bereich	$1.89$ bis $24.99^\circ$
Indexgrenzen	$0 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -12 \leq l \leq 12$
Anzahl der gemessenen Reflexe	3661
Unabhängige Reflexe	3427 ( $R_{int} = 0.0145$ )
Absorptionskorrektur	Psi-Scans
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $F^2$
Daten/Restriants/Parameter	3416/0/153
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.076
Endgültige $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0404, wR_2 = 0.1139$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0443, wR_2 = 0.1296$
Größtes Maximum und Minimum	$1165$ und $-1482$ e nm <sup>-3</sup>

Tabelle 2

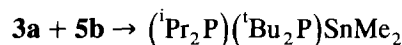
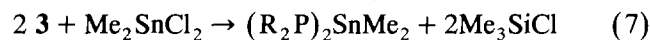
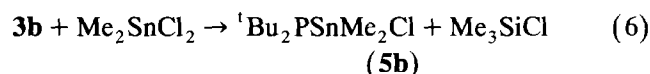
Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **4a**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Sn(1)	2401.0(4)	4718.0(4)	7271.1(3)	48.9(2)
Sn(2)	1622.1(4)	8207.2(4)	8893.8(3)	49.2(2)
Cl(1)	2375(2)	5610.1(15)	9718.7(13)	60.5(4)
Cl(2)	2727(2)	4270(2)	5098(2)	77.4(5)
Cl(3)	1131(3)	10522(2)	7820(2)	88.0(6)
P	2809.9(14)	7277.3(13)	6973.8(12)	44.0(3)
C(1)	159(7)	4341(7)	7463(6)	62.6(15)
C(2)	4092(9)	3318(8)	7974(8)	86(2)
C(3)	2951(9)	8875(8)	10301(7)	78(2)
C(4)	-596(7)	7801(8)	9089(7)	75(2)
C(5)	4767(7)	7575(7)	6915(6)	67(2)
C(6)	5608(8)	6793(10)	7994(9)	94(3)
C(7)	5036(10)	9079(10)	6853(11)	110(3)
C(8)	1972(8)	8188(6)	5560(5)	59.8(15)
C(9)	355(8)	7886(8)	5511(6)	77(2)
C(10)	2741(10)	7899(9)	4371(6)	87(2)

<sup>a</sup>  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

der Trichlorsilylphosphane (**2**) sind offenbar zu beständig, um die P—Sn-Bindungen der Addukte **5** noch unter Abspaltung von Siliciumtetrachlorid angreifen zu können. Von Di-*t*-butyl(trimethylsilyl)phosphan (**3b**) ist bekannt, daß es mit Dichlordimethylstannan je nach Mengenverhältnissen der Edukte und Reaktionsbedingungen Di-*t*-butyl(chlordimethylstannyl)phosphan (**5b**), Dimethylstannandiybis(di-*t*-butylphosphan) (**6b**) oder

das 1 : 1 Addukt **4b** von **5b** mit Dichlordimethylstannan bildet [Gl. (5)–(7)] [3–5].



Während zur Darstellung des sterisch anspruchsvollen Bisphosphans **6b** aus **4b** bzw. **5b** Erhitzen bei vermindertem Druck mit **3b** und längere Reaktionszeiten erforderlich sind [3,4], reagiert das sterisch weniger anspruchsvolle Trimethylsilylphosphan (**3a**) mit Dichlordimethylstannan bereits bei Raumtemperatur glatt zu Dimethylstannandiybis(di-*i*-propylphosphan) (**6a**), das sich durch Destillation als farblose Flüssigkeit isolieren läßt [Gl. (7)]. Die Umsetzung läßt sich — im Gegensatz zur entsprechenden Darstellung von **5b** [3] — nicht spezifisch auf **5a** lenken. Setzt man das sperrigere Chlorstannylphosphan (**5b**) [3,4] mit dem weniger sperrigen Trimethylsilylphosphan (**3a**) um, so erhält man destillativ ein Gemisch der Bisphosphane (<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub> (**6a**), <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P)SnMe<sub>2</sub> (**6c**) und (<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub> (**6b**) [Gl. (8)]. Die in Substanz nicht rein isolierbare 'unsymmetrische' Verbindung **6c** kann mit Hilfe ihres charakteristischen <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums auch neben **6a** und **6b** [3,4] zuverlässig charakterisiert werden. Verbindung **6c** gibt ein <sup>31</sup>P-NMR-Hauptsignal vom AX-Typ [<sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>31</sup>P) = ± 6.2 Hz] und typische Satel-

Tabelle 3

Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **4a**

Sn(1)—C(2)	211.3(7)	Sn(1)—C(1)	212.3(6)
Sn(1)—Cl(2)	244.0(2)	Sn(1)—P	256.3(2)
Sn(1)—Cl(1)	285.5(2)	Sn(2)—C(4)	210.8(7)
Sn(2)—C(3)	212.5(6)	Sn(2)—Cl(3)	248.6(2)
Sn(2)—P	255.1(2)	Sn(2)—Cl(1)	268.6(2)
P—C(5)	184.1(6)	P—C(8)	185.3(6)
C(5)—C(7)	151.2(11)	C(5)—C(6)	152.9(11)
C(8)—C(10)	150.3(10)	C(8)—C(9)	153.6(10)
C(2)—Sn(1)—C(1)	123.0(3)	C(2)—Sn(1)—Cl(2)	96.2(2)
C(1)—Sn(1)—Cl(2)	99.0(2)	C(2)—Sn(1)—P	120.2(3)
C(1)—Sn(1)—P	112.2(2)	Cl(2)—Sn(1)—P	96.25(6)
C(2)—Sn(1)—Cl(1)	84.0(2)	C(1)—Sn(1)—Cl(1)	89.3(2)
Cl(2)—Sn(1)—Cl(1)	169.82(6)	P—Sn(1)—Cl(1)	75.02(5)
C(4)—Sn(2)—C(3)	125.4(3)	C(4)—Sn(2)—Cl(3)	94.7(2)
C(3)—Sn(2)—Cl(3)	94.9(2)	C(4)—Sn(2)—P	113.4(2)
C(3)—Sn(2)—P	119.6(2)	Cl(3)—Sn(2)—P	92.59(7)
C(4)—Sn(2)—Cl(1)	89.7(2)	C(3)—Sn(2)—Cl(1)	89.0(2)
Cl(3)—Sn(2)—Cl(1)	170.84(6)	P—Sn(2)—Cl(1)	78.28(5)
Sn(2)—Cl(1)—Sn(1)	92.52(5)	C(5)—P—C(8)	106.9(2)
C(5)—P—Sn(2)	111.0(2)	C(8)—P—Sn(2)	109.5(2)
C(5)—P—Sn(1)	111.1(2)	C(8)—P—Sn(1)	115.2(2)
Sn(2)—P—Sn(1)	103.11(5)	C(7)—C(5)—C(6)	110.8(7)
C(7)—C(5)—P	112.0(6)	C(6)—C(5)—P	112.1(5)
C(10)—C(8)—C(9)	111.5(6)	C(10)—C(8)—P	114.6(5)
C(9)—C(8)—P	109.1(4)		

Tabelle 4

Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **4a**<sup>a</sup>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn(1)	50.1(2)	42.3(2)	54.2(2)	-7.7(2)	-3.0(2)	3.8(2)
Sn(2)	55.2(3)	46.2(2)	46.3(2)	-9.6(2)	-5.6(2)	5.0(2)
Cl(1)	77.2(9)	55.5(8)	45.8(7)	5.9(6)	1.2(6)	5.9(7)
Cl(2)	79.7(11)	93.0(12)	62.6(9)	-31.3(9)	8.4(8)	2.0(9)
Cl(3)	133(2)	44.4(8)	84.6(12)	-3.6(8)	-26.0(11)	9.8(9)
P	48.2(7)	45.0(7)	39.0(6)	-1.5(5)	0.3(5)	-7.2(5)
C(1)	57(3)	62(4)	70(4)	-9(3)	-2(3)	-10(3)
C(2)	89(5)	70(4)	96(6)	-16(4)	-22(4)	31(4)
C(3)	82(5)	82(5)	71(4)	-25(4)	-29(4)	7(4)
C(4)	51(3)	91(5)	83(5)	-15(4)	7(3)	13(3)
C(5)	55(3)	88(5)	60(3)	-8(3)	12(3)	-18(3)
C(6)	56(4)	111(6)	115(7)	6(5)	-16(4)	-19(4)
C(7)	88(6)	104(7)	138(8)	19(6)	-5(6)	-49(5)
C(8)	88(4)	47(3)	43(3)	4(2)	-6(3)	-9(3)
C(9)	88(5)	82(5)	58(4)	8(3)	-22(3)	-3(4)
C(10)	122(7)	98(6)	43(3)	9(3)	8(4)	-32(5)

<sup>a</sup> Der anisotrope Auslenkungsfaktor exponent hat die Form:  $-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

liten [ $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}-iPr) = \pm 840 \text{ Hz}$ ;  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}-tBu) = \pm 962 \text{ Hz}$ ].

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des zinnreicheren 'Addukts' **4a** tritt ein sehr breites Signal auf, Zinn-Phosphor-Kopplungen lassen sich nicht auflösen. Entsprechend breit ist auch das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal von **4a**, dessen Hochfeld-Lage bei  $-100 \text{ ppm}$  auf Zinn der Koordinationszahl 5 hindeutet. Auch die großen Beträge von  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$  und  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  sind mit erhöhter Koordinationszahl an Zinn im Einklang, große Beträge von

$^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  und starke Tieffeldverschiebung der Protonen der Methin-H-Atome der *P*-Isopropylgruppen deuten auf vierbindigen Phosphor. Für **4b** war früher auf Grundlage von  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ -Mößbauer-Messungen sowie IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eine symmetrische  $\mu$ -Chloro- $\mu$ -di-*t*-butylphosphanyl-Verbrückung zweier Chlorodimethylstannyleinheiten mit fünfbindigen Zinnatomen vorgeschlagen worden [5]. Die NMR-Daten von **4a** in Lösung sind mit einer entsprechenden Struktur im Einklang, deuten aber zugleich auf Platzwechsellvor-

Tabelle 5

H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **4a**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
H(1A)	-390(9)	4879(34)	6824(25)	75
H(1B)	-179(14)	4584(42)	8261(17)	75
H(1C)	34(9)	3389(11)	7390(41)	75
H(2A)	4218(41)	3409(40)	8844(13)	103
H(2B)	4983(16)	3505(36)	7544(35)	103
H(2C)	3845(29)	2404(9)	7854(47)	103
H(3A)	3660(35)	9458(41)	9927(8)	93
H(3B)	3441(43)	8097(8)	10748(31)	93
H(3C)	2353(11)	9373(44)	10861(27)	93
H(4A)	-720(11)	6868(16)	8935(46)	90
H(4B)	-1166(9)	8397(35)	8504(32)	90
H(4C)	-912(16)	7953(50)	9916(15)	90
H(5)	5153(7)	7224(7)	6149(6)	80
H(6A)	6630(11)	6744(53)	7805(24)	113
H(6B)	5277(47)	5886(22)	8123(37)	113
H(6C)	5445(51)	7259(34)	8734(14)	113
H(7A)	4637(68)	9525(16)	6095(32)	132
H(7B)	6066(11)	9189(10)	6877(67)	132
H(7C)	4577(66)	9480(18)	7547(36)	132
H(8)	2011(8)	9169(6)	5648(5)	72
H(9A)	-124(14)	8159(48)	6249(23)	92
H(9B)	273(8)	6925(11)	5455(48)	92
H(9C)	-93(16)	8385(41)	4797(27)	92
H(10A)	3761(14)	8033(56)	4452(19)	105
H(10B)	2337(42)	8509(39)	3704(11)	105
H(10C)	2617(52)	6972(19)	4197(27)	105

Tabelle 6  
Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **4b**

Strukturzeichen	rcin
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> PSn <sub>2</sub>
Molmasse	549.06
Temperatur	143(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Zelldimensionen	a = 1462.3(4) pm    α = 90° b = 928.9(2) pm    β = 91.75(3)° c = 1505.9(4) pm    γ = 90°
Zellvolumen	2.0446(9) nm <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	1.784 mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.900 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1072
Kristallgröße	0.70 × 0.70 × 0.50 mm
Gemessener θ-Bereich	3.01 bis 27.52°
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 19, -12 ≤ k ≤ 1, -19 ≤ l ≤ 0
Anzahl der gemessenen Reflexe	4877
Unabhängige Reflexe	4680 (R <sub>int</sub> = 0.0234)
Absorptionskorrektur	Psi-Scans
Max. und min. Transmission	0.595 und 0.426
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F <sup>2</sup>
Daten/Restriktions/Parameter	4666/0/174
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.198
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0277, wR <sub>2</sub> = 0.0687
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0301, wR <sub>2</sub> = 0.0740
Extinktionskoeffizient	0.0033(2)
Größtes Maximum und Minimum	701 und -827 e nm <sup>-3</sup>

gänge mittlerer Schnelligkeit (an den <sup>31</sup>P- und <sup>119</sup>Sn-NMR-Zeitskalen) hin.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen an **4a** und **4b** belegen in der Tat, daß es sich um ungewöhnliche

Verbindungen handelt, in denen durch μ-Chloro-μ-di-t-butylphosphanyl-Verbrückung zwei Zinnatome der Koordinationszahl 5 an eine Phosphoratom der Koordinationszahl 4 gebunden sind (Abb. 1, 2). Die ver-

Tabelle 7  
Atomkoordinaten (×10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>) für **4b**

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> <sup>a</sup>
Sn(1)	2322.5(1)	2621.1(2)	1393.1(1)	18.4(1)
Sn(2)	3911.6(1)	6086.7(2)	2030.8(1)	17.9(1)
Cl(1)	676.8(6)	2221.0(11)	1022.4(6)	34.0(2)
Cl(2)	3685.3(6)	8700.3(9)	1938.4(7)	32.3(2)
Cl(3)	4086.9(6)	3148.6(9)	1804.3(7)	34.2(2)
P	2288.5(5)	5404.4(8)	1396.8(5)	14.6(2)
C(1)	2277(3)	1641(4)	2661(2)	29.9(7)
C(2)	2782(3)	1617(4)	218(2)	31.1(8)
C(3)	3984(2)	5779(4)	3426(2)	28.1(7)
C(4)	5071(2)	6125(4)	1222(3)	31.1(8)
C(5)	1350(2)	6057(4)	2128(2)	20.1(6)
C(6)	1346(2)	5066(4)	2940(2)	27.1(7)
C(7)	405(2)	5973(4)	1658(2)	29.3(8)
C(8)	1519(3)	7609(4)	2440(2)	28.7(7)
C(9)	2166(2)	6059(3)	218(2)	17.8(6)
C(10)	1422(2)	5215(4)	-295(2)	24.5(7)
C(11)	3085(2)	5776(4)	-212(2)	25.6(7)
C(12)	1960(3)	7670(4)	173(2)	29.5(7)

<sup>a</sup> U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

Tabelle 8  
Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **4b**

Sn(1)—C(1)	211.9(3)	Sn(1)—C(2)	212.7(3)
Sn(1)—Cl(1)	248.17(11)	Sn(1)—P	258.59(10)
Sn(1)—Cl(3)	268.01(11)	Sn(1)—Cl(2) <sup>a</sup>	422.02(12)
Sn(2)—C(4)	211.8(3)	Sn(2)—C(3)	211.9(3)
Sn(2)—Cl(2)	245.36(10)	Sn(2)—P	260.93(11)
Sn(2)—Cl(3)	276.33(11)	Sn(2)—Cl(3) <sup>b</sup>	387.27(13)
Cl(2)—Sn(1) <sup>c</sup>	422.02(12)	Cl(3)—Sn(2) <sup>d</sup>	387.27(13)
P—C(9)	188.0(3)	P—C(5)	188.6(3)
C(5)—C(6)	153.0(5)	C(5)—C(8)	153.4(4)
C(5)—C(7)	153.5(4)	C(9)—C(12)	152.8(4)
C(9)—C(10)	153.1(4)	C(9)—C(11)	153.3(4)
C(1)—Sn(1)—C(2)	125.5(2)	C(1)—Sn(1)—Cl(1)	94.67(11)
C(2)—Sn(1)—Cl(1)	94.36(12)	C(1)—Sn(1)—P	115.25(11)
C(2)—Sn(1)—P	116.55(10)	Cl(1)—Sn(1)—P	97.56(3)
C(1)—Sn(1)—Cl(3)	85.81(11)	C(2)—Sn(1)—Cl(3)	86.91(12)
Cl(1)—Sn(1)—Cl(3)	178.03(3)	P—Sn(1)—Cl(3)	80.51(3)
C(1)—Sn(1)—Cl(2) <sup>a</sup>	58.76(10)	C(2)—Sn(1)—Cl(2) <sup>a</sup>	67.91(11)
Cl(1)—Sn(1)—Cl(2) <sup>a</sup>	111.31(3)	P—Sn(1)—Cl(2) <sup>a</sup>	150.62(2)
Cl(3)—Sn(1)—Cl(2) <sup>a</sup>	70.57(3)	C(4)—Sn(2)—C(3)	123.77(14)
C(4)—Sn(2)—Cl(2)	93.43(11)	C(3)—Sn(2)—Cl(2)	101.08(11)
C(4)—Sn(2)—P	121.92(11)	C(3)—Sn(2)—P	110.31(10)
Cl(2)—Sn(2)—P	95.74(3)	C(4)—Sn(2)—Cl(3)	82.33(11)
C(3)—Sn(2)—Cl(3)	89.27(11)	Cl(2)—Sn(2)—Cl(3)	169.45(3)
P—Sn(2)—Cl(3)	78.56(3)	C(4)—Sn(2)—Cl(3) <sup>b</sup>	69.22(11)
C(3)—Sn(2)—Cl(3) <sup>b</sup>	66.65(10)	Cl(2)—Sn(2)—Cl(3) <sup>b</sup>	68.60(3)
P—Sn(2)—Cl(3) <sup>b</sup>	162.23(2)	Cl(3)—Sn(2)—Cl(3) <sup>b</sup>	118.21(2)
Sn(2)—Cl(2)—Sn(1) <sup>c</sup>	157.98(3)	Sn(1)—Cl(3)—Sn(2)	96.71(3)
Sn(1)—Cl(3)—Sn(2) <sup>d</sup>	136.31(3)	Sn(2)—Cl(3)—Sn(2) <sup>d</sup>	120.28(3)
C(9)—P—C(5)	113.43(14)	C(9)—P—Sn(1)	108.82(10)
C(5)—P—Sn(1)	109.68(11)	C(9)—P—Sn(2)	109.07(10)
C(5)—P—Sn(2)	112.22(10)	Sn(1)—P—Sn(2)	103.08(3)
C(6)—C(5)—C(8)	109.0(3)	C(6)—C(5)—C(7)	108.2(3)
C(8)—C(5)—C(7)	108.8(3)	C(6)—C(5)—P	107.1(2)
C(8)—C(5)—P	111.5(2)	C(7)—C(5)—P	112.0(2)
C(12)—C(9)—C(10)	110.1(3)	C(12)—C(9)—C(11)	108.8(3)
C(10)—C(9)—C(11)	108.6(3)	C(12)—C(9)—P	111.8(2)
C(10)—C(9)—P	110.9(2)	C(11)—C(9)—P	106.5(2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

<sup>a</sup>  $x, y - 1, z;$  <sup>b</sup>  $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2;$  <sup>c</sup>  $x, y + 1, z;$  <sup>d</sup>  $-x + 1, y - 1/2, -z + 1/2.$

brückende Phosphinogruppe nimmt an beiden trigonal-bipyramidal koordinierten Zinnatomen eine äquatoriale Position ein, das verbrückende Chloratom befindet sich in der axialen Position beider Zinnatome. Die P—Sn-Bindungen in **4a,b** (P—Sn: 255.1–260.3 pm) sind etwas länger als P—Sn-Bindungen bei gewöhnlichen cyclischen Stannylphosphanen (P—Sn: 251–255 pm [7,8]). Erwartungsgemäß sind die Sn—Cl-Bindungen in den Brücken länger als die terminalen Sn—Cl-Bindungen [9]. Sowohl in **4a** als auch in **4b** sind beide Zinnatome nicht symmetrieäquivalent, Phosphanyl- und Chlorbrücken sind nicht ganz symmetrisch. Diese Verzerrung wie auch Abweichungen der Koordinationsgeometrien an Zinn von der idealen trigonalen Bipyramide stehen offenbar zum Teil in Zusammenhang mit schwachen *inter*molekularen Sn...Cl-Wechselwirkungen. Diese intermolekularen Kontakte sind erstaunlicherweise bei **4b**, der Verbindung mit der sper-

rigeren Phosphanylgruppe, wesentlich ausgeprägter als bei **4a** (Abb. 3, 4).

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas ausgeführt, Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit. Zur Aufnahme der NMR-Spektren dienten folgende Geräte: <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM-300; <sup>31</sup>P-NMR: Bruker AC-200.

Verbindung **4a**: 2.86 g (13.02 mmol) Dichlordimethylstannan wurden in etwa 15 ml Toluol suspendiert und langsam mit 3.38 g (13.43 mmol) Diisopropyl(trichlorsilyl)phosphan (**2a**) versetzt. Nach 8 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt und bei –52°C zur Kristallisation gebracht. Verbindung **4a** (4.45 g, 65.5%.



Tabelle 9  
Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **4b**<sup>a</sup>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn(1)	20(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
Sn(2)	14(1)	21(1)	19(1)	-3(1)	-1(1)	0(1)
Cl(1)	24(1)	40(1)	39(1)	3(1)	-2(1)	-12(1)
Cl(2)	27(1)	20(1)	49(1)	-1(1)	-5(1)	0(1)
Cl(3)	21(1)	23(1)	58(1)	-5(1)	-9(1)	5(1)
P	13(1)	17(1)	14(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
C(1)	37(2)	29(2)	23(2)	7(1)	4(1)	4(2)
C(2)	42(2)	24(2)	28(2)	-7(1)	8(2)	0(2)
C(3)	24(2)	38(2)	22(2)	0(1)	-3(1)	0(1)
C(4)	20(2)	41(2)	33(2)	-5(2)	6(1)	-3(1)
C(5)	14(1)	27(2)	19(1)	-7(1)	1(1)	2(1)
C(6)	24(2)	37(2)	21(2)	-3(1)	5(1)	1(1)
C(7)	14(1)	45(2)	29(2)	-9(2)	0(1)	2(1)
C(8)	27(2)	30(2)	29(2)	-12(1)	2(1)	5(1)
C(9)	17(1)	20(2)	16(1)	1(1)	-3(1)	-1(1)
C(10)	23(2)	34(2)	16(1)	1(1)	-6(1)	-5(1)
C(11)	23(2)	36(2)	18(2)	4(1)	1(1)	-1(1)
C(12)	38(2)	23(2)	27(2)	5(1)	-6(1)	4(1)

<sup>a</sup> Der anisotrope Auslenkungsfaktor exponent hat die Form:  
 $-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

8.54 mmol) ließen sich in Form farbloser Kristalle (Fp.: 60–62°C) gewinnen. Elementaranalyse:  $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{PSn}_2$  (521.03); Ber.: C, 23.05; H, 5.03% Gef.: C, 22.82; H, 4.86%.

Verbindung **4b**: 0.95 g (3.40 mmol) Di-*t*-butyl(tri-

chlorsilyl)phosphan (**2b**) wurden in etwa 10 ml Toluol gelöst und langsam mit 1.47 g (6.70 mmol) Dichlor-dimethylstannan versetzt. Nach 10 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt, anschließend erneut in Toluol auf-

Tabelle 10  
H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **4b**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
H(1A)	1639(3)	1469(26)	2811(8)	36
H(1B)	2565(16)	2278(13)	3107(4)	36
H(1C)	2606(16)	723(14)	2653(5)	36
H(2A)	3185(15)	2277(12)	-93(10)	37
H(2B)	2254(3)	1374(27)	-169(8)	37
H(2C)	3119(16)	736(16)	376(3)	37
H(3A)	3627(15)	4927(16)	3580(3)	34
H(3B)	3734(16)	6627(12)	3721(2)	34
H(3C)	4623(3)	5642(28)	3621(3)	34
H(4A)	5143(11)	7090(9)	971(14)	37
H(4B)	4989(8)	5425(21)	739(11)	37
H(4C)	5619(4)	5876(29)	1581(5)	37
H(6A)	1968(4)	4990(22)	3198(10)	32
H(6B)	1129(17)	4109(9)	2759(4)	32
H(6C)	939(14)	5465(15)	3383(7)	32
H(7A)	385(6)	6635(21)	1151(10)	35
H(7B)	-67(3)	6242(27)	2075(5)	35
H(7C)	295(8)	4988(8)	1448(15)	35
H(8A)	1579(18)	8236(6)	1922(2)	34
H(8B)	2083(10)	7649(6)	2808(14)	34
H(8C)	1003(9)	7933(10)	2789(15)	34
H(10A)	834(4)	5346(21)	-9(10)	29
H(10B)	1581(8)	4190(5)	-296(14)	29
H(10C)	1373(12)	5568(18)	-908(5)	29
H(11A)	3017(5)	5906(26)	-856(3)	31
H(11B)	3283(8)	4789(9)	-82(14)	31
H(11C)	3544(5)	6454(18)	28(12)	31
H(12A)	1351(8)	7853(5)	403(16)	35
H(12B)	1978(18)	7995(7)	-446(3)	35
H(12C)	2419(10)	8197(4)	532(14)	35

genommen. Die Kristallisation bei  $-22^{\circ}\text{C}$  in Toluol ergab 1.22 g (2.22 mmol, 66.3%) **4b** [5].

Verbindung **6a**: 2.15 g (11.30 mmol) Di-isopropyl(trimethylsilyl)phosphan (**3a**) [1] wurden in 10 ml Toluol gelöst und bei  $0^{\circ}\text{C}$  1.20 g (5.46 mmol) Dichlordimethylstannan zugetropft. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde 4 h gerührt und anschließend Toluol und entstandenes Chlortrimethylsilan unter Druckverminderung entfernt. Durch Destillation des Reaktionsrückstands bei  $K_{p0.05}$   $100^{\circ}\text{C}$  konnten 1.64 g (4.28 mmol, 78.4%) **6a** als farblose Flüssigkeit erhalten werden. Elementaranalyse:  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Sn}$  (379.03): Ber.: C, 44.36; H, 7.98%. Gef.: C, 43.62; H, 8.74%.

Verbindungen **6a, b, c**: Zu 2.62 g (13.76 mmol) Di-isopropyl(trimethylsilyl)phosphan (**3a**) in 10 ml Toluol wurden langsam bei Raumtemperatur 4.55 g (13.8 mmol Di-*t*-butyl[chlor(dimethyl)stannyl]phosphan (**5b**) [3] getropft. Es wurde 3 h bei  $60^{\circ}\text{C}$  gerührt, wobei sich die Lösung gelb verfärbte. Nach quantitativer Umsetzung wurden Toluol und Chlortrimethylsilan im Vakuum entfernt. Die Destillation des Rückstands bei  $K_{p0.1}$   $118$ – $120^{\circ}\text{C}$  ergab 3.32 g einer farblosen Flüssigkeit. Es handelt sich um ein Produktgemisch aus **6a, 6b** und **6c**. Das Produktverhältnis wurde aus den Signalintensitäten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum [**6a** (26%), **6b** (13%) und **6c** (61%)] abgeschätzt.

### 3.1. Spektroskopische Daten

Verbindung **4a**:  $^1\text{H}$ -NMR  $\delta$ : 1.08 [s,  $^2J(^1\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 69$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 72.3$  Hz, 12H, Sn— $\text{CH}_3$ ]; 1.19 [dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.1$  Hz,  $^3J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 17.6$  Hz, 12H, CH— $\text{CH}_3$ ]; 2.79 (sept, 2H, CH— $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR  $\delta$ : 10.8 [s,  $^1J(\text{C}, ^{117}\text{Sn}) = 262$  Hz,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 274$  Hz, Sn— $\text{CH}_3$ ]; 19.9 (s, CH— $\text{CH}_3$ ); 25 [d,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 5.5$  Hz, CH— $\text{CH}_3$ ] ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR  $\delta$ : 31.2 (s, breit) ppm.  $^{119}\text{Sn}$ -NMR  $\delta$ :  $-100$  (s, breit) ppm. MS [EI,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $m/z$  (%): 302 (20,  $\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{SnCl}_2$ ); 287 (30,  $\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{SnCl}_2, -\text{Me}$ ); 185 (46,  $\text{Me}_2\text{SnCl}^+$ ); 117 (100,  $^1\text{Pr}_2\text{P}^+$ ).

Verbindung **6a**:  $^1\text{H}$ -NMR  $\delta$ : 0.45 [ $^1t'$ , Linienabstand 1.3 Hz,  $^2J(\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 42$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 44.5$  Hz, 6H, Sn— $\text{CH}_3$ ]; 1.19 [dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7$  Hz,  $^3J(\text{H}, \text{P}) = 13.9$  Hz, 6H, CH— $\text{CH}_3$ ]; 1.19 [dd,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.9$  Hz,  $^3J(\text{H}, \text{P}) = 11.9$  Hz, 6H, CH— $\text{CH}_3$ ]; 2.2 (sept, 2H CH— $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR  $\delta$ :  $-17.7$  [s,  $^1J(\text{P}, ^{117}\text{Sn}) = 815$  Hz,  $^1J(\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 853$  Hz] ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR  $\delta$ :  $-6.7$  ppm [ $^1t'$ , Linienabstand 2.5 Hz, Sn-Satelliten als pseudo-Triplett,  $^1J(\text{P}, \text{Sn}) = 202$  Hz, Sn— $\text{CH}_3$ ]; 21–24 [m, CH( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ] ppm. MS [EI,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $m/z$  (%): 267 (16,  $\text{M}^+ - ^1\text{Pr}_2\text{P}$ ); 117 (100,  $^1\text{Pr}_2\text{P}$ ).

Verbindung **6b**:  $^1\text{H}$ -NMR  $\delta$ : 1.36 [d,  $^3J(\text{H}, \text{P}) = 11.25$  Hz, 36H, C— $\text{CH}_3$ ]; 0.65 [ $^1t'$ , Linienabstand 0.95 Hz,  $^2J(\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 40.5$  Hz,  $^2J(\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 42$  Hz, 6H, Sn— $\text{CH}_3$ ] ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR  $\delta$ : 29.4 [s,  $^1J(\text{P}, ^{117}\text{Sn}) = 922$  Hz,  $^1J(\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 964$  Hz] ppm [3,4].

Verbindung **6c**:  $^1\text{H}$ -NMR  $\delta$ : 0.56 [ $^1t'$ , Linienabstand

1.07 Hz,  $^2J(\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 41.5$  Hz,  $^2J(\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 43$  Hz, 6H, Sn— $\text{CH}_3$ ]; 1.2 (m, 12H, CH— $\text{CH}_3$ ); 2.2 (m, 2H, CH— $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P}$ -NMR  $\delta$ :  $-16.5$  [d,  $^2J(\text{P}, \text{P}) = 6.2$  Hz,  $^1J(\text{P}, ^{117}\text{Sn}) = 803$  Hz,  $^1J(\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 840$  Hz,  $^1\text{Pr}_2\text{P}$ ]; 27.3 [d,  $^2J(\text{P}, \text{P}) = 6.2$  Hz,  $^1J(\text{P}, ^{117}\text{Sn}) = 920$  Hz,  $^1J(\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 962$  Hz,  $^1\text{Bu}_2\text{P}$ ] ppm.

### 3.2. Kristalldaten

Röntgenstrukturanalyse von **4a**:  $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{PSn}_2$ ,  $M = 521.01$ ; triklin,  $P\bar{1}$ ;  $a = 919.2(2)$ ,  $b = 983.7(2)$ ,  $c = 1081.2(2)$  pm;  $\alpha = 85.32(3)^{\circ}$ ,  $\beta = 89.77(3)^{\circ}$ ,  $\gamma = 86.42(3)^{\circ}$ ;  $V = 0.9725(3)$  nm $^3$ ;  $Z = 2$ ;  $\mu = 3.059$  mm $^{-1}$ ;  $T = 23^{\circ}\text{C}$ . Ein farbloses Prisma ( $1.06 \times 0.49 \times 0.38$  mm) wurde in einem Markröhrchen montiert. Die Intensitäten von 3661 Reflexen ( $2\theta_{\text{max}} 50^{\circ}$ ) wurden auf einem STOE AED2 Diffraktometer mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung gemessen und einer Absorptionskorrektur mittels  $\psi$ -Scans unterzogen. Davon waren 3427 unabhängig ( $R_{\text{int}} 0.0145$ ) und 3416 wurden für alle Berechnungen benutzt (Programm SHELXL-93). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop an  $F^2$  verfeinert. Der endgültige  $wR(F^2)$  betrug 0.1296, was dem konventionellen  $R(F) = 0.0404$  entspricht.

Röntgenstrukturanalyse von **4b**:  $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{PSn}_2$ ,  $M = 549.06$ ; monoklin,  $P2_1/c$ ;  $a = 1462.3(4)$ ,  $b = 928.9(2)$ ,  $c = 1505.9(4)$  pm;  $\beta = 91.75(3)^{\circ}$ ;  $V = 2.0446(9)$  nm $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\mu = 2.900$  mm $^{-1}$ ;  $T = -100^{\circ}\text{C}$ . Ein farbloses Prisma ( $0.70 \times 0.70 \times 0.50$  mm) wurde in Inertöl auf einem Glasfaden montiert. Die Intensitäten von 4877 Reflexen ( $2\theta_{\text{max}} 55^{\circ}$ ) wurden auf einem STOE STADI-4 Diffraktometer mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung gemessen und einer Absorptionskorrektur mittels  $\psi$ -Scans unterzogen. Davon waren 4680 unabhängig ( $R_{\text{int}} 0.0234$ ) und 4666 wurden für alle Berechnungen benutzt (Programm SHELXL-93). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop an  $F^2$  verfeinert. Der endgültige  $wR(F^2)$  betrug 0.0740, was dem konventionellen  $R(F) = 0.0277$  entspricht.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **4a** und **4b** respekt. sind in Tabellen 1 und 6 zusammengefasst. Atomkoordination und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **4a** und **4b** sind in Tabellen 2 und 7, respekt. zusammengefasst. Bindungslängen und -winkel für **4a** und **4b** sind in Tabellen 3 und 8, respekt. zusammengefasst. Anisotrope Auslenkungsparameter für **4a** und **4b** sind in Tabellen 4 und 9, respekt. und H-Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **4a** und **4b** sind in Tabellen 5 und 10, respekt. zusammengefasst.

Weitere Informationen zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, erhalten werden unter Angabe von CSD-401695 (**4a**) bzw. CSD-401696 (**4b**), den Autorennamen und des Zeitschriftenzitats.

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung.

**Literatur**

- [1] R. Martens und W.-W. du Mont, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1115.  
[2] H. Schumann und L. Rösch, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 854.

- [3] H. Schumann, W.-W. du Mont und H.-J. Kroth, *109* (1976) 237.  
[4] H. Schumann, W.-W. du Mont und B. Wöbke, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1017.  
[5] H. Schumann, W.-W. du Mont, B. Wöbke, P.J. Corvan und J.J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 187.  
[6] M. Karnop, W.-W. du Mont, J. Jeske und P.G. Jones, unveröff. Ergebnisse.  
[7] B. Mathiasch und M. Dräger, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 814.  
[8] D. Hännssgen, H. Aldenhoven und M. Nieger, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 47.  
[9] B.Y.K. Ho und J.J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.*, 49 (1973) 1.