

Über die Aminostannylierung von Aminoiminophosphanen

Dieter Hänssgen*, Thomas Oster, Martin Nieger

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn, Germany

Eingegangen 27. Februar 1996; in revidierter Form den 29. April 1996

Abstract

Tin element compounds R_3SnE ($R = Me$ or Ph ; $E = NEt_2$, OMe or $OSnMe_3$) react with $R_2N-P=NR$ ($R = SiMe_3$) (**1**) by 1,1-addition at phosphorus yielding the P-stannylated iminophosphoranes $R_3Sn(E)P(NR)NR_2$ (**2–6**). In the 1,1-addition reaction of the cyclodistannazane $(^iBu_2SnNMe)_2$ with **1** the five-membered stanna heterocycle $^iBu_2SnP[(NR)(NMeR)]N(Me)Sn(^iBu_2)NR$ (**7**) is formed by ring expansion. The constitution of the novel compounds was characterized by NMR spectroscopy (1H , ^{31}P , ^{119}Sn), and for the triphenylstannyl compound $Ph_3Sn(Et_2N)P(=NR)NR_2$ (**3**) further by an X-ray structure analysis (space group $P2_1/c$; $Z = 4$).

Zusammenfassung

Zinn-Elementverbindungen R_3SnE ($R = Me$ oder Ph ; $E = NEt_2$, OMe oder $OSnMe_3$) reagieren mit $R_2N-P=NR$ ($R = SiMe_3$) (**1**) unter 1,1-Addition am Phosphor zu P-stannylierten Iminophosphoranen $R_3Sn(E)P(NR)NR_2$ (**2–6**). Die 1,1-Addition des Cyclodistannazan $(^iBu_2SnNMe)_2$ an **1** erfolgt unter Ringexpansion und Bildung des fünfgliedrigen Stannaheterocyclus $^iBu_2SnP[(NR)(NMeR)]N(Me)Sn(^iBu_2)NR$ (**7**). Die Konstitution der neuen Verbindungen wurde durch NMR-Spektroskopie (1H , ^{31}P , ^{119}Sn), die Molekülstruktur des Triphenylstannyl-Derivats $Ph_3SnP(NEt_2)(=NR)NR_2$ (**3**) zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 4$).

Keywords: Iron; Rhenium; X-ray; Heterobimetallics; Diphosphine; Silyl

1. Einleitung

Die Addition von Zinn-Elementverbindungen R_3SnE ($E = z.B. NR'_2, OR'$ oder PR'_2) an ungesättigte Systeme gehört heute zu den etablierten Verfahren in der organischen und elementorganischen Synthesechemie [1,2]. Als präparativ besonders attraktiv erwiesen sich hier die hochreaktiven Aminostannane, deren Reaktionen mit Mehrfachbindungssystemen organischer und elementorganischer Verbindungen zur Knüpfung einer Vielzahl verschiedenartiger Stannylderivate mit Amino-Elementfunktionen herangezogen wurden. Bislang wurden diese *Aminostannylierungen* vorzugsweise an Substraten mit "klassischer" $(2p-2p)\pi$ - [3] oder $(2p-3d)\pi$ -Mehrfachbindung [4] durchgeführt. Uns interessierte nun, wie sich das $(2p-3p)\pi$ -Bindungssystem niederkoordinierter Phosphorverbindungen, z.B. das der Methylen- und Iminophosphane [5,6], gegenüber Zinn-

Stickstoffverbindungen verhält. Zum Studium dieser Reaktionen haben wir das Aminoiminophosphan $(Me_3Si)_2N-P=NSiMe_3$ (**1**) [6] mit einer Reihe von offenkettigen und cyclischen Aminostannanen umgesetzt und die Reaktionsprodukte charakterisiert. Ergänzend hierzu wurden auch einige Reaktionen von **1** mit Alkoxytannanen und Distannoxanen untersucht.

2. Ergebnisse und Diskussion

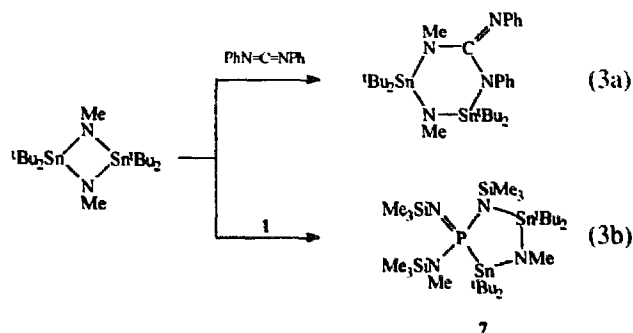
2.1. Reaktion von Aminostannanen, Alkoxytannanen und Distannoxanen mit Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan (1)

Diethylaminotrimethylstannan, Me_3SnNEt_2 , reagiert mit $(Me_3Si)_2N-P=NSiMe_3$ (**1**) unter oxidativer 1,1-Addition am Phosphor zum P-stannylierten Iminophosphoran **2**, das nach Eindampfen der Reaktionslösung als farbloses, viskoses Öl anfällt (Gl.(1a)). Verbindung **2** ist

* Corresponding author.

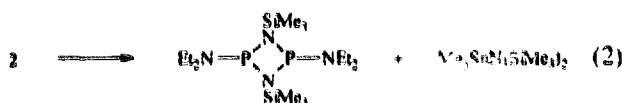
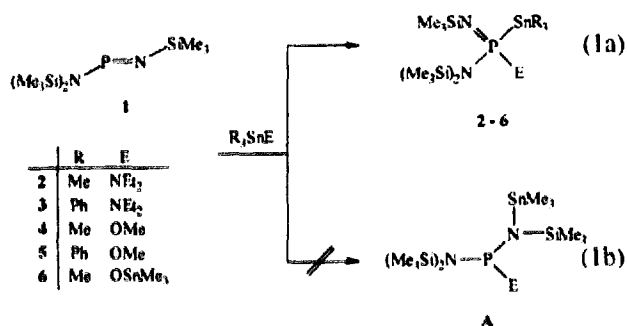
in den gebräuchlichen polaren und apolaren Lösungsmitteln sehr gut löslich und deshalb nicht aus diesen umkristallisierbar. Beim Versuch der Vakuumdestillation erfolgt oberhalb 70°C Thermolyse nach Gl.(2) unter Bildung von $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ und des Diazadiphosphetidins $(\text{Et}_2\text{NPNSiMe}_3)_2$, deren Identität durch vergleichende NMR- und MS-Spektroskopie mit authentischen Substanzproben [7,8] belegt wurde. Auch im EI-Massenspektrum von **2** finden sich lediglich diesen Verbindungen zuzuordnende Bruchstückionen. Die Synthese einer thermisch stabilen und gut kristallisierenden Additionsverbindung **3** gelang nach Gl.(1a) durch Umsetzung von Diethylaminotriphenylstannan, $\text{Ph}_3\text{SnNEt}_2$, mit **1**.

den gebräuchlichen polaren und apolaren Lösungsmitteln.



Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen **2** bis **7** folgen aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und NMR-spektroskopischen Untersuchungen (^1H , ^{31}P , ^{119}Sn). Die Molekülstruktur von **3** im Kristall wurde zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert (s.u.). Beweisend für eine unter Insertion in die Sn–N-Funktion der Aminostannane verlaufende Addition nach Gl.(1a) sind zunächst die ^1H -NMR-Spektren von **2** und **3**, in denen – im Unterschied zu den Edukten $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ und $\text{Ph}_3\text{SnNEt}_2$ – das Quartett der Methylenprotonen der N-Ethylreste nicht mehr von Satellitenpaaren der $^1\text{HCN}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung flankiert ist. Das Vorliegen von Phosphoran-Konstitutionen mit vierfach koordiniertem Phosphor und einem direkt an Phosphor gebundenen Zinnatom bei allen Verbindungen **2–7** folgt aus den ^{31}P -NMR-Spektren, in denen jeweils ein Singulett in einem für Phosphorane charakteristischen Bereich chemischer Verschiebung auftritt ($\delta = 18.38$ bis 25.16 ppm). Die Signale sind zudem jeweils von zwei zur $^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung gehörigen Satellitenpaaren flankiert, die mit Kopplungskonstanten von 1220/1278 bis 1937/2027 Hz ($^1J(^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$ -Kopplungen zugeordnet werden müssen. Als Folge dieser Kopplungen erscheinen die Resonanzsignale der an Phosphor gebundenen Sn-Atome im ^{119}Sn -Spektrum erwartungsgemäß als Dublett.

In den ^{31}P -NMR Spektren der zwei Sn-Atome enthaltenden Verbindungen **6** und **7** finden sich neben den Satelliten der $^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung noch die Signalmuster geminaler Kopplungen, die aus der Kopplung des Phosphors über ein N-Atom mit dem zweiten Sn-Atom resultieren und deren Kopplungskonstanten jeweils $^2J = 31.8$ Hz betragen. Die ^{119}Sn -Spektren von **6** und **7** zeigen erwartungsgemäß zwei Signale (s. Tabelle 1). Im ^1H -NMR-Spektrum von **7** (s. exp. Teil) erscheinen die beiden Signale der N-Methylprotonen als Folge von $^nJ(^1\text{H}^{31}\text{P})$ -Kopplungen ($n = 3$ bzw. 4) als Dubletts. Das Dublett der $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ -Kopplung ist zudem von Satelliten flankiert, die einer $^3J(^1\text{H}^{29}\text{Si})$ -Kopplung ($^3J = 3.7$ Hz) zuzuordnen sind. Die 1:1-Addition



Aus vorangegangenen Versuchen war bekannt, daß cyclische Zinn=Stickstoff-Verbindungen, wie z.B. das Diazadistannetidin $(^1\text{Bu}_2\text{SnNMe})_2$ [9], mit ungesättigten Mehrfachbindungssystemen vom $(2p-2p)\pi$ -Typ unter 1,2-dipolarer Addition reagieren, wobei unter Ringerweiterung und Einschlebung in die Sn–N-Funktionen sechs- oder achtgliedrige Stannaheterocylen, z.B. nach Gl.(3a), entstehen [10]. Auch bei der Reaktion mit dem $(2p-3p)\pi$ -Bindungssystem von **1** tritt Insertion in eine der Sn–N-Bindungen des Diazadistannetidins ein, und unter oxidativer 1,1-Addition am Phosphor und Ringexpansion erfolgt nach Gl.(3b) Bildung von kristallinem Distannolidin **7**.

Zinn-Sauerstoffverbindungen wie Alkoxydistannane R_1SnOMe ($\text{R} = \text{Me}$ oder Ph) oder Hexamethyldistannoxan, $\text{Me}_3\text{SnOSnMe}_3$, setzen sich in Analogie zu den Aminostannanen unter Insertion und 1,1-Addition am Phosphor nach Gl.(1a) zu Stannyliminophosphoranen **4–6** um. Im Unterschied zu den Cyclostannazanen reagieren Cyclostannoxane, wie z.B. das trimere tert-Butylderivat $(^1\text{Bu}_3\text{SnO})_3$ [11], allerdings nicht mit **1**. Die Verbindungen **4** bis **6** bilden teils viskose Öle (**4**) teils farblose Kristalle (**5**, **6**) mit guter Löslichkeit in

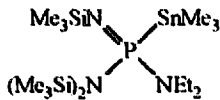
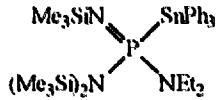
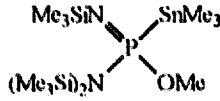
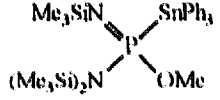
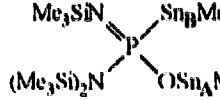
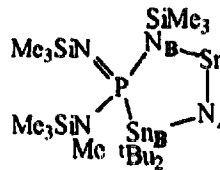
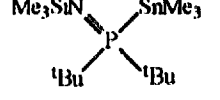
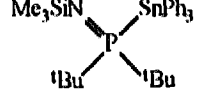
an **1** nach Gl.(3b) geht demnach mit einer Umaminierung einher, bei der es zur Ausbildung einer Konstitution mit ringständigem N-Trimethylsilyl-Substituenten und einer exocyclisch an Phosphor gebundenen N-Methyl-N-trimethylsilylamino-Gruppe kommt. Hinweise auf die gleichzeitige Bildung einer durch 1,2-dipolare Addition der Zinnstickstoff- bzw. Zinnsauerstoffverbindungen an **1** nach Gl.(1b) entstandener N-Stannyltriaminophosphane des Typs A finden sich bei keiner der durchgeführten Reaktionen.

Für die Konstitution relevante EI-Massenspektren sind nur für die Verbindungen **6** und **7** erhältlich. Bei

diesen treten als Peaks der höchsten Massenzahlen die der monomeren Formeleinheit zuzuordnenden Ionen $M^+ - Me$ (**6**) bzw. $M^+ - tBu$ (**7**) auf. Bei den anderen Verbindungen **2** bis **5** registriert man neben Rearrangement Peaks lediglich die Bruchstückionen der Edukte und ihrer Umwandlungsprodukte (s.o.).

Als erster Vertreter der hier beschriebenen P-Stannyl-N-silyliminophosphane wurde das di-tert-butylsubst. Derivat **8** von Scherer und Schieder [12] nach Gl.(4) hergestellt und unter anderem durch 1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das im ^{31}P -NMR-Spektrum von **8** [13] zu findende Singulett zeigt im

Tabelle 1
 ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungen **2–9**^a

Nr.	Verbindung	$\delta(^{31}P)$ [ppm]	$^1J(^{31}P^{117/119}Sn)$ [Hz]	$\delta(^{119}Sn)$ [ppm]
2		23.54 (s)	1494/1565	- 77.4 (d)
3		23.21 (s)	1772/1854	- 207.0 (d)
4		25.16 (s)	1575/1647	- 69.4 (d)
5		22.51 (s)	1937/2027	- 212.5 (d)
6		18.85 (s)	1604/1679 $^2J(^{31}P^{117/119}Sn) = 31.8$	- 73.8 (d) [Sn _B] - 3.0 (d) [Sn _A]
7		18.38 (s)	1220/1278 $^2J(^{31}P^{117/119}Sn) = 31.8$	- 136.9 (d) [Sn _B] - 5.3 (d) [Sn _A] $J(^{119}Sn^{117}Sn) = 220$
8		42.20 (s) ^b	510/533	- 80.8 (d)
9		52.41 (s)	645/675	- 221.0 (d)

^a Chemische Verschiebung δ in C_6D_6 gegen ext. 85% H_3PO_4 (^{31}P) bzw. ext. Me_4Sn (^{119}Sn) als Standard.

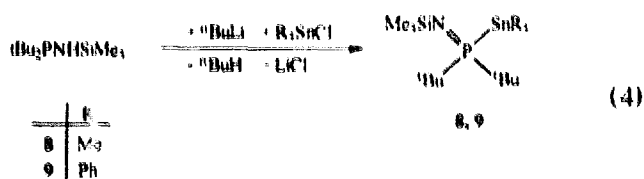
^b [13]: 38.5 ppm (s), Lösungsmittel nicht angegeben.

Tabelle 2
Kristallographische Daten des P-Stannyliminophosphorans 3^a

Summenformel	C ₃₁ H ₅₂ N ₃ PSi ₃ Sn · C ₆ H ₅ CH ₃	F(000)	1664
Molare Masse [g mol ⁻¹]	792.8	Wellenlänge [Å]	1.54178 (Cu Kα)
Kristalldimension [mm ³]	0.55 × 0.47 × 0.13	Temperatur [K]	200(2)
Kristallsystem	monoklin	β-Bereich [Grad]	3 bis 60
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	A ₁ der Abtastung	2 θ/ω-Abtastung
Zellparameter [Å] bzw. [Grad]	a = 10.401(1) b = 15.309(4) β = 100.60(1) c = 26.656(4)	Bereich	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 0, 0 ≤ l ≤ 29
Zellvolumen [Å ³]	4172(1)	Reflexe	
Formeleinheiten Z	4	-gemessen	6421
Dichte ₂₅ [Mg m ⁻³]	1.26	-symm.-unabh. (alle Rechnungen)	6173 (R ₁ = 0.032)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.27	Absorptionskorrektur	empirisch mit DIFABS
		Anzahl der Variablen	427
		R ₁ [für I > 2σ(I)]	0.038
		wR ₂ [alle Daten]	0.105

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405521 angefordert werden.

Vergleich mit den Phosphoranen **2** bis **7** eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta \geq 17$ ppm mit signifikant verkleinerter ³¹P^{117/119}Sn-Kopplung von ¹J = 510/533 Hz [diese Arbeit], ein Effekt, der auf den Ersatz zweier N-Substituenten (**2**, **3**, **7**) bzw. eines N- und eines O-Substituenten am Phosphor (**4**, **5**, **6**) durch die weniger elektronegativen tert-Butyl-Reste zurückgeführt werden kann. Auch bei dem von uns zu Vergleichszwecken nach Gl.(4) hergestellten P-Triphenylstannylderivat **9** besitzen chemische ³¹P-NMR-Verschiebung und ³¹P¹¹⁹Sn-Kopplungskonstante mit **8** vergleichbare Werte (s. Tabelle 1).



2.2. Kristallstrukturanalyse des P-Stannyliminophosphorans **3**

Im Unterschied zu den λ⁵-P-Sn-Bindungen enthaltenden Stannylphosphoranen, deren Struktur wiederholt durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde [14], liegen unseres Wissens noch keine Ergebnisse über entsprechende Untersuchungen an λ⁵-P-Sn-Verbindungen, wie z.B. den vorab beschriebenen P-Stannyliminophosphoranen **2–9**, vor. Zu deren Strukturbestimmung haben wir nun als Modellsubstanz das Triphenylstannylderivat **3** ausgewählt und einen aus Toluol gezüchteten Einkristall auf einem Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD4) vermessen.

3 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten a 10.401(1), b

15.309(4), c 26.656(4) Å; β 100.60(1)° und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten sowie Angaben zur Strukturlösung und -verfeinerung gibt Tabelle 2; Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 und die Atomkoordinaten in Tabelle 4 aufgeführt.

Im Molekül **3** ist Phosphor in verzerrt tetraedrischer Koordination von drei Stickstoffatomen und einem Zinnatom umgeben (Abb. 1). Drei der vier Valenzwinkel am Phosphor weichen mit Werten zwischen 106° und 110° nur wenig vom Tetraederwinkel ab, lediglich der Winkel N(1)–P(1)–N(3) ist mit 117° merklich aufgeweitet. Auffallend an der Molekülperipherie ist auch die Aufweitung des Valenzwinkels am Iminstickstoff [15], der zu P(1)–N(1)–Si(1) 147° bestimmt wurde. Die beiden Phosphor–Stickstoff-Bindungslängen P(1)–N(2) und P(1)–N(3) von 1.67 bzw. 1.68 Å entsprechen P–N-Einfachbindungslängen, wie sie auch in anderen 1,1-Aminoiminoverbindungen des Phosphors mit λ⁵- und/oder λ⁵-P-Atomen vorliegen; gleiches gilt für die Länge der P(1)–N(1)-Doppelbindung der Imin-Funktion, die 1.55 Å beträgt [16].

Tabelle 3
 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [Grad] von **3** mit Standardabweichungen

P(1)–N(1)	1.545(3)	N(1)–P(1)–N(2)	110.2(1)
P(1)–N(2)	1.671(3)	N(1)–P(1)–N(3)	117.4(2)
P(1)–N(3)	1.679(3)	N(2)–P(1)–N(3)	105.8(1)
P(1)–Sn(1)	2.569(1)	N(1)–P(1)–Sn(1)	107.0(1)
N(1)–Si(1)	1.683(3)	N(2)–P(1)–Sn(1)	109.8(1)
N(2)–Si(2)	1.781(3)	N(3)–P(1)–Sn(1)	106.4(1)
N(2)–Si(3)	1.789(3)	P(1)–N(1)–Si(1)	147.3(2)
Sn(1)–C(14)	2.147(3)	P(1)–N(2)–Si(2)	124.5(2)
Sn(1)–C(20)	2.141(4)	P(1)–N(2)–Si(3)	114.8(2)
Sn(1)–C(26)	2.141(4)	Si(2)–N(2)–Si(3)	120.6(2)

Das Zinnatom ist tetraedrisch von drei Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen und dem Atom P(1) umgeben. Hinweise auf höhere Sn-Koordinationen als Folge intra- oder intermolekularer N → Sn-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen finden sich nicht. Die λ^5 -P–Sn-Bindungslänge P(1)–Sn(1) beträgt 2.57 Å. Sie unterscheidet sich damit nur wenig von den λ^3 -P–Sn-Bindungen der Stannylphosphane, für die P–Sn-Bindungslängen zwischen 2.53 und 2.56 Å gefunden wurden [14]. Ob diese Ähnlichkeit in den Bindungslängen von λ^5 -P- und λ^3 -P-gebundenem Zinn hier zufällig ist

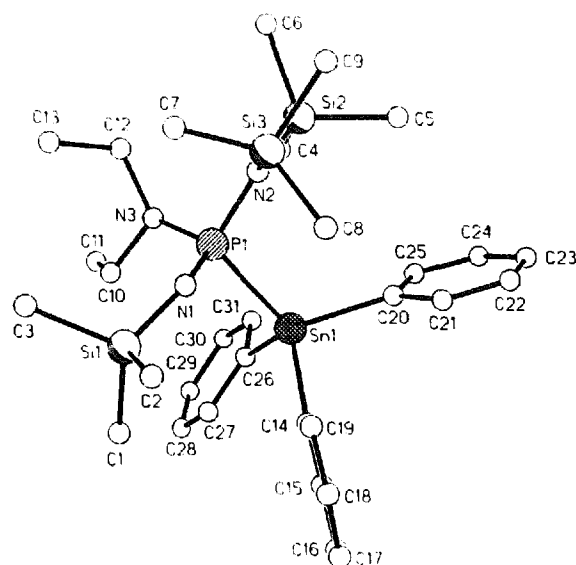


Fig. 1. Molekülbild von **3** mit Atombezeichnungen.

Tabelle 4

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für **3**

Atom	x	y	z	U_{eq}
P(1)	2038(1)	4905(1)	1716(1)	7(1)
N(1)	1455(3)	4090(2)	1416(1)	14(1)
Si(1)	863(1)	3644(1)	843(1)	15(1)
C(1)	1951(4)	3773(3)	365(1)	27(1)
C(2)	638(4)	2446(3)	930(2)	33(1)
N(2)	1800(3)	4852(2)	2319(1)	10(1)
Si(2)	2420(1)	5623(1)	2803(1)	12(1)
C(4)	3273(4)	6546(2)	2546(1)	22(1)
C(5)	3596(4)	5083(2)	3328(2)	23(1)
C(6)	1065(4)	6132(3)	3079(1)	29(1)
Si(3)	942(1)	3900(1)	2466(1)	14(1)
C(7)	-764(4)	3863(3)	2108(2)	32(1)
C(8)	1874(4)	2879(2)	2404(1)	26(1)
C(9)	777(4)	3927(3)	3155(1)	32(1)
N(3)	1466(3)	5885(2)	1497(1)	17(1)
C(10)	1610(4)	6080(2)	971(1)	19(1)
C(11)	1907(5)	7029(3)	884(2)	41(1)
C(12)	354(4)	6310(3)	1664(1)	32(1)
C(13)	-962(4)	6153(4)	1335(2)	54(1)
Sn(1)	4501(1)	4911(1)	1702(1)	9(1)
C(14)	4944(3)	3713(2)	1351(1)	17(1)
C(15)	5995(4)	3665(3)	1102(2)	30(1)
C(16)	6326(4)	2883(3)	895(2)	38(1)
C(17)	5622(4)	2131(3)	939(1)	29(1)
C(18)	4595(4)	2167(2)	1195(1)	23(1)
C(19)	4257(3)	2946(2)	1398(1)	20(1)
C(20)	5772(3)	4832(2)	2430(1)	15(1)
C(21)	5892(4)	4029(3)	2679(2)	30(1)
C(22)	6700(4)	3920(3)	3150(2)	44(1)
C(23)	7425(4)	4616(4)	3380(2)	46(1)
C(24)	7361(4)	5409(3)	3135(2)	39(1)
C(25)	6533(3)	5521(3)	2664(1)	26(1)
C(26)	5076(3)	5951(2)	1254(1)	21(1)
C(27)	5072(4)	5824(3)	740(2)	36(1)
C(28)	5416(5)	6493(4)	437(2)	54(1)
C(29)	5751(5)	7293(4)	639(2)	55(2)
C(30)	5748(4)	7445(3)	1146(2)	50(1)
C(31)	5416(4)	6787(2)	1457(2)	30(1)
C(1T)	7231(6)	5707(4)	4857(2)	57(1)
C(2T)	6470(8)	5622(5)	4646(3)	88(3)
C(3T)	6756(7)	4196(5)	4805(3)	83(2)
C(4T)	7871(7)	4092(5)	5203(3)	78(2)
C(5T)	8610(7)	4735(4)	5395(3)	68(2)
C(6T)	8302(6)	5589(4)	5227(2)	58(2)
C(7T)	9135(8)	6308(5)	5442(2)	90(2)

U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

oder generell auftritt, kann aufgrund fehlenden Vergleichsmaterials noch nicht entschieden werden.

3. Experimenteller Teil

3.1. Analytisches

Mikroelementaranalysen: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn. NMR-Spektren: Varian EM 390, Bruker AMX 300; Lösungsmittel C_6D_6 , chem. Verschiebung δ gegen ext. TMS als Standard. Massenspektren (Elektronenstoß-Ionisation): Kratos MS 30 und VG 12-250; Fragmente bezogen auf das Nuklid ^{120}Sn .

3.2. Ausgangsmaterialien

Die als Edukte eingesetzten Verbindungen wurden in Anlehnung an die Literatur hergestellt: $(Me_3Si)_2N-P=NSiMe_3$ [17], Me_3SnNEt_2 und Ph_3SnNEt_2 [18], $(^iBu)_2SnNMe_2$ [9], Me_3SnOMe und Ph_3SnOMe [19], $Me_3SnOSnMe_3$ [20], $^iBu_2P-NHSiMe_3$ [12].

3.3. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der P-Stannylamino-iminophosphorane **2 bis 6**

0,50 g (1,80 mmol) $(Me_3Si)_2N-P=NSiMe_3$ (**1**) werden in 5 ml n-Hexan gelöst und bei 0°C 1,80 mmol der Zinnkomponente unter Rühren zugefügt. Man läßt auf Zimmertemperatur kommen und dampft die farblose Lösung nach 2 h Rühren im Ölpumpenvakuum zur Trockene ein, wobei die Additionsverbindungen teils als farblose Öle, teils als wachsartige oder kristalline Feststoffe quantitativ anfallen.

3.3.1. Diethylamino-bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-trimethylstannyl-phosphoran (2)

Farbloses Öl, das sich beim Versuch der Vakuumdestillation zersetzt (s. Text).

$^1\text{H-NMR}$: 0.37 (s, SiMe_3), 0.42 (s, SiMe_3), 0.45 (d, SnMe_3), $^2J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn})$ 52.0/54.0, $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ 4.4 Hz; 1.08 (t, NCH_2CH_3), 3.03 (q, CH_2-CH_3). Gef.: C, 36.22; H, 8.76; N, 7.80. $\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{PSi}_3\text{Sn}$ (315.5) ber.: C, 37.35; H, 9.01; N, 8.17%.

3.3.2. Diethylamino-bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-triphenylstannyl-phosphoran (3)

Farblose Kristalle nach Umkristallisieren aus n-Hexan. Schmp. 82°C.

$^1\text{H-NMR}$: 0.40 (s, SiMe_3), 1.09 (t, CH_2-CH_3), 3.30 (q, CH_2-CH_3), 7.15–7.97 (m, SnPh_3). Gef.: C, 53.47; H, 7.60; N, 5.40. $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{PSi}_3\text{Sn}$ (700.7) ber.: 53.14; H, 7.48; N, 6.00%.

3.3.3. Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-methoxy-trimethylstannyl-phosphoran (4)

Farbloser, pastöser Stoff, nicht unzerstört destillierbar.

$^1\text{H-NMR}$: 0.44 (s, SiMe_3), 0.45 (s, SnMe_3), $^2J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn})$ 54.0/58.0 Hz; 3.36 (d, OMe), $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ 13.1 Hz. Gef.: C, 32.95; H, 8.33; N, 5.84. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OPSi}_3\text{Sn}$ (473.4) ber.: C, 32.98; H, 8.30; N, 5.92%.

3.3.4. Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-methoxy-triphenylstannyl-phosphoran (5)

Farbloser, feinkristalliner Feststoff. Schmp. 73–75°C.

$^1\text{H-NMR}$: 0.40 (s, SiMe_3), 0.44 (s, SiMe_3), 3.37 (d, OMe), $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ 14.1 Hz; 7.32–7.92 (m, SnPh_3). Gef.: C, 50.83; H, 6.40; N, 4.01. $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{OPSi}_3\text{Sn}$ (659.6) ber.: C, 50.99; H, 6.88; N, 4.25%.

3.3.5. Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino-trimethylstannoxy-trimethylstannyl-phosphoran (6)

Farbloser, wachsartiger Feststoff nach Umkristallisieren aus Diethylether. Schmp. 41°C.

$^1\text{H-NMR}$: 0.39 (s, SiMe_3), 0.40 (s, SiMe_3), 0.44 (d, PSnMe_3), $^2J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn})$ 49.3/51.6, $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ 5.3 Hz; 0.56 (s, OSnMe_3), $^2J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn})$ 54.7/57.2. MS: *m/e* (% int.) 609 (2.6), M^+-Me . Gef.: C, 28.13; H, 7.27; N, 4.64. $\text{C}_{15}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{OPSi}_3\text{Sn}_2$ (622.2) ber.: C, 28.96; H, 7.29; N, 4.50%.

3.4. 2,2,5,5-Tetra-tert-butyl-1-methyl-3-trimethylsilyl-4[(methyl-trimethylsilyl)amino-trimethylsilylimino]-1,3,4,2,5-diazaphosphadistannolidin (7)

1.02 g (1.94 mmol) Cyclodistannazan ($^1\text{Bu}_2\text{SnMe}_2$), werden in 8 ml n-Hexan gelöst und bei 0°C 0.54 g (1.94 mmol) **1** unter Rühren zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt weitere 10h. An-

schließend wird im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingedampft, wobei **7** als fester Rückstand verbleibt. Nach Umkristallisieren aus Diethylether erhält man **7** in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 1.11 g (71%).

$^1\text{H-NMR}$: (Zuordnung durch $^1\text{H}-^{119}\text{Sn}$ -Korrelation, A–B-Schlüssel entsprechend Tabelle 1): 0.53 (s, SiMe_3), 0.57 (s, SiMe_3), 0.60 (s, SiMe_3), 1.48 (d, nicht aufgelöst, Sn_A^1Bu), $^3J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn}_A)$ 81.8/85.7 Hz; 1.52 (d, Sn_B^1Bu), $^3J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn}_B)$ 66.9/70.0, $^4J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ 2.4 Hz; 1.57 (d, Sn_A^1Bu), $^3J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn}_A)$ 86.2/89.9, $^5J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ 3.3 Hz; 1.69 (d, Sn_B^1Bu), $^3J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn}_B)$ 67.1/70.8, $^4J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ 1.8 Hz; 2.64 (d, NMe), $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ 15.3, $^3J(^1\text{H}^{29}\text{Si})$ 3.7, $^4J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn}_B)$ 6.3 Hz; 3.36 (d, N_AMe), $^3J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn}_B)$ 32.5/34.7, $^3J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn}_A)$ 47.1/50.4, $^4J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ 1.1 Hz. MS: *m/e* (% int.) 747 (12.1) M^+-^1Bu . Gef.: C, 39.75; H, 8.50; N, 6.55. $\text{C}_{27}\text{H}_{69}\text{N}_4\text{PSi}_3\text{Sn}_2$ (802.5) ber.: C, 40.41; H, 8.67; N, 6.98%.

3.5. Di-tert-butyl-trimethylsilylimino-triphenylstannyl-phosphoran (9)

3.60 g (15.4 mmol) $^1\text{Bu}_2\text{PNHSiMe}_3$ werden in 100 ml Diethylether gelöst und bei 0°C tropfenweise 9.6 ml mit einer 1.6 mol Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Man rührt 30 Min bei Raumtemperatur gibt anschließend 5.95 g (15.4 mmol) feingepulvertes Chlor-triphenylstannan in Substanz hinzu. Nach 6h Rühren wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid abdekantiert und die Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft. Es verbleibt ein blaßgelber Feststoff, aus dem nach Umkristallisieren aus Toluol Verbindung **9** in Form farbloser Kristalle erhältlich ist. Ausbeute 4.76 g (53.1%). Schmp. 85–87°C.

$^1\text{H-NMR}$: 0.52 (s, SiMe_3), 1.26 (d, P^1Bu_2), $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ 15.9 Hz; 7.27–8.00 (m, SnPh_3). Gef.: C, 59.25; H, 6.68; N, 1.90. $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{NPSiSn}$ (582.4) ber.: C, 59.81; H, 7.27; N, 2.40%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

- [1] W.P. Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1967, S. 148 ff.
- [2] H. Schumann, J. Held, W.-W. Du Mont, G.H. Rodewald und B. Wöbke, in J.J. Zuckerman (Hrsg.), *Organotin Compounds: New Chemistry and Applications*, Adv. Chem. Ser. 157, American Chemical Society, Washington, DC, 1976, S. 57 ff.
- [3] K. Jones und M.F. Lappert, *Organomet. Chem. Rev.*, 1 (1966) 67.

- [4] H.W. Roesky und H. Wiezer, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 722; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 674. D. Hänssgen und W. Roelle, *J. Organomet. Chem.*, 63 (1973) 269.
- [5] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 423 (1976) 242. Übersicht: R. Appel und F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.*, 33 (1989) 259.
- [6] E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 586; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 585. Übersicht: E. Niecke und G. Gudat, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 251; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 217.
- [7] O.J. Scherer und M. Schmidt, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 642.
- [8] W. Zeiß, C. Feldt, J. Weis und G. Dunkel, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1180.
- [9] D. Hänssgen und I. Pohl, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 676; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 607.
- [10] D. Hänssgen und I. Pohl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2798.
- [11] H. Puff, R. Gattermayer, R. Hundt und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 556; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 547.
- [12] O.J. Scherer und G. Schieder, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 4184.
- [13] I.F. Lutsenko und V.L. Voss, *Pure Appl. Chem.*, 52 (1980) 917.
- [14] B. Mathiasch und M. Dräger, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 814; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 767. A.H. Cowley, S.W. Hall, C.M. Nunn und J.M. Power, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 874; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 838. D. Hänssgen, H. Aldenhoven und M. Nieger, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 47; 375 (1989) C9–C12. D. Hänssgen, H. Aldenhoven und M. Nieger, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1837. G. Fritz, K.D. Hoppe, W. Honle, D. Weber, C. Mujica, V. Manriquez und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) 63. C. Mujica, D. Weber und H.G. von Schnering, *Z. Naturforsch. Teil B*, 41 (1986) 991.
- [15] J. Böske, E. Niecke, M. Nieger, E. Ocando und J.-P. Majoral, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 499.
- [16] S. Pohl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 723; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 687. S. Pohl, *Z. Naturforsch. Teil B*, 32 (1977) 328, 1344. E. Niecke, in M. Regitz und O.J. Scherer (Hsrg.), *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, S. 297.
- [17] O.J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2123.
- [18] K. Jones und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1944; *Organomet. Chem. Rev.*, 1 (1966) 67.
- [19] J. Lorberth und M.-R. Kula, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3444.
- [20] H. Kriegsmann, H. Hoffmann und S. Pischtschan, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 315 (1962) 283.