

JOM 23808

Synthese und spektroskopische Charakterisierung von Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphaniden]—Molekülstrukturen von $\text{Ca}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{TMTA}$ und $\text{Ba}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 4\text{THF}$

Matthias Westerhausen und Wolfgang Schwarz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)

(Eingegangen den 5. April 1993)

Abstract

The metallation of bis(trimethylsilyl)phosphine by alkaline earth metal bis[bis(trimethylsilyl)amides] or magnesium dibutanide yields the corresponding alkaline earth metal bis[bis(trimethylsilyl)phosphides]. With increasing size of the alkaline earth metal atom, an increasing low field shift of the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR resonance and an increasing value of the $^1J(^{31}\text{P}-^{29}\text{Si})$ coupling constant is observable. Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphide] · 2TMTA · THF crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ with $a = 1442.4(5)$, $b = 1547.8(5)$, $c = 2136.1(5)$ pm, $\beta = 108.97(1)^\circ$ and $Z = 4$. The phosphorus atom is planar because of the steric demand of the three-dentate 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazinane ligands. The P–Si distances have rather short values of 219 pm, whereas the Ca–P bond lengths of 299 pm exclude the possibility of backbonding from the phosphorus atom to the metal center. In barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphide] · 4THF, which crystallizes from THF in the monoclinic space group Cc ($a = 2905.9(11)$, $b = 966.3(3)$, $c = 1950.8(6)$ pm, $\beta = 127.90(2)^\circ$ and $Z = 4$), the phosphorus atoms display a pyramidal coordination with angle sums of 345° . The different Ba–P–Si bond angles of about 104° and 137° in the *trans*-configured molecule are remarkable.

Zusammenfassung

Durch Metallierung des Bis(trimethylsilyl)phosphans durch Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] oder Magnesium-dibutanid sind die Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium zugänglich. Mit der Größe des Erdalkalimetallatoms beobachtet man eine zunehmende Tieffeldverschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Resonanz bei gleichzeitiger Zunahme der $^1J(^{31}\text{P}-^{29}\text{Si})$ -Kopplungskonstanten. Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2TMTA · THF kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 1442,4(5)$, $b = 1547,8(5)$, $c = 2136,1(5)$ pm, $\beta = 108,97(1)^\circ$ und $Z = 4$. Das Phosphoratom ist wegen des sterischen Anspruchs der dreizähligen 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinane-Liganden planar koordiniert. Die P–Si Abstände sind mit 219 pm sehr kurz, während die Ca–P Bindungslänge von 299 pm eine Rückbindung vom Phosphoratom zum Metallzentrum ausschließt. Im Barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4THF, das aus THF in der monoklinen Raumgruppe Cc kristallisiert ($a = 2905,9(11)$, $b = 966,3(3)$, $c = 1950,8(6)$ pm, $\beta = 127,90(2)^\circ$ und $Z = 4$), ist das Phosphoratom mit einer Winkelsumme von etwa 345° pyramidal koordiniert. In dem in der *trans*-Konfiguration vorliegenden Molekül fallen die sich stark unterscheidenden proximalen und distalen Ba–P–Si-Bindungswinkel von durchschnittlich 104° und 137° auf.

1. Einleitung

Bei den Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)phosphaniden handelt es sich um eine präparativ leicht zugängliche Verbindungsklasse mit hohem Synthesepotential. Fritz und Hölderich [1] stellten die Ether-Addukte von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid durch

die Umsetzung von Lithium-alkaniden mit Bis- oder Tris(trimethylsilyl)phosphan dar. Uhlig *et al.* [2] gelang die Synthese der Phosphanide der schwereren Alkalimetalle Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium durch die Reaktion von $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Alkalimetallhydriden oder durch die Metallierung des Bis(trimethylsilyl)phosphans durch Alkalimetalle in Anwesenheit von Naphthalin.

Die Molekülstrukturen der Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanide weisen als gemeinsames Strukturele-

Correspondence to: Dr. M. Westerhausen.

TABELLE 1. NMR-Daten der Magnesium- (1), Calcium- (2), Strontium- (3) und Barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] (4) des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}]_2\text{M} \cdot \text{L}$ (chemische Verschiebungen (ppm), Kopplungskonstanten (Hz)). Die NMR-Parameter der Liganden bewegen sich im üblichen Bereich und werden nicht aufgelistet

Verbindung Ligand L	1a TMEDA	1b 2THF	1c DME	2a PMDETA	2b 2TMTA	2c 3THF	3 3THF	4 4THF
L.M. ^a	C ₆ D ₆	OC ₄ D ₈	OC ₄ D ₈	OC ₄ D ₈	OC ₄ D ₈	OC ₄ D ₈	OC ₄ D ₈	OC ₄ D ₈
Temperatur	303 K	303 K	303 K	213 K	213 K	213 K	213 K	213 K
¹ H								
δ(SiMe ₃)	0,52	0,18	0,21	0,26	0,11	0,06	0,05	0,09
³ J(P-H)	3,5	3,8	3,4	3,0	3,5	3,4	3,3	3,2
¹³ C{ ¹ H}								
δ(SiMe ₃)	7,74	7,18	7,25	7,66	8,03	7,63	7,69	7,95
² J(P-C)	11	11	11	+9,9	+10,2	+9,3	+10,0	+10,1
⁴ J(P-C)	0	0	0	-0,1	-0,4	+0,5	- ^b	- ^b
¹ J(Si-C)	- ^c	- ^c	- ^c	46,1	46,3	46,2	46,0	45,4
ΣJ(P-C)	11,0	11,2	11,0	9,8	9,8	9,8	10,0	10,1
²⁹ Si{ ¹ H}								
δ(SiMe ₃)	1,98	1,81	1,78	0,93	0,87	1,01	1,13	1,08
¹ J(P-Si)	+32	+33	+33	+34,3	+34,4	+34,2	+38,7	+44,5
³ J(P-Si)	-6	-5	-5	-2,3	-2,7	-2,3	-2,8	+1,0
² J(P-P)	18	21	21	14,4	14,5	14,3	22,8	23,5
ΣJ(P-Si)	26,2	28,0	28,2	32,0	31,7	31,9	35,9	45,5
³¹ P{ ¹ H}								
δ(P), 213 K				-287,1	-287,1	-287,1	-278,8	-264,1
δ(P), 303 K	-293,8	-294,7	-296,3	-281,9	-276,8	-281,9	-274,0	-251,0

^a Lösungsmittel L.M.; [D₆]Benzol C₆D₆; [D₈]THF OC₄D₈; [D₈]Toluol C₇D₈. ^b Nicht bestimmbar. ^c ¹J(Si-C) aus dem Satellitenspektrum des X-Teils vom Typ AA'MX nicht bestimmbar.

ment den zwei Metallatome verbrückenden Phosphanid-Substituenten mit einem Phosphoratom der Koordinationszahl vier auf. Das zentrale Strukturelement stellt in jedem Fall der viergliedrige Li₂P₂-Cyclus dar, der bei Koordination von Etherliganden wie 1,2-Dimethoxyethan * [3] oder zwei THF-Molekülen * [4] an das Lithiumatom isoliert auftritt. Die Solvensärmeren Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid-Derivate zeigen annelierte Li₂P₂-Ringe, wobei dann in den Verbindungen {LiP(SiMe₃)₂ · 0,5THF}₄ [4] sowie {LiP(SiMe₃)₂}₆ [5] Leiterstrukturen ausgebildet werden.

Im Gegensatz zu diesen Alkalimetall-Verbindungen haben die entsprechenden Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide], die wir hier beschreiben, bisher keine Beachtung gefunden.

2. Experimenteller Teil

2.1. Allgemeines

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von Sauerstoff-freiem und nachgereinigtem (BTS-Katalysa-

* 1,2-Bis(dimethylamino)ethan TMEDA; 2,5,8-Trimethyl-2,5,8-triazanonan PMDETA; 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan TMTA; 1,2-Dimethoxyethan DME; Tetrahydrofuran THF.

tor [6], P₄O₁₀) Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren [7] getrocknet und unter Argon destilliert, deuterierte Solventien entgast und mit Argon gesättigt. Die Synthesen von Bis(trimethylsilyl)phosphan [8] und den Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amiden] [9] gelangen gemäß den Literaturvorschriften.

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Bruker Spektrometern AM200 und AC250, positives Vorzeichen steht für Tieffeldverschiebung. Für die Aufzeichnung der IR-Spektren (CsBr-Scheiben, Nujol-Verreibungen, Abschätzung der Intensitäten: sehr stark vs, stark s, mittelstark m, schwach w, Schulter sh) standen die Perkin-Elmer Spektrophotometer 684 und 883 zur Verfügung; die in den Bereichen von 2750 cm⁻¹ bis 3000 cm⁻¹ und 1350 cm⁻¹ bis 1500 cm⁻¹ auftretenden und von den Schwingungen des Nujols überlagerten Banden werden nicht aufgelistet. Bei den Elementaranalysen wurde V₂O₅ zugesetzt, wegen Carbidgebildung und Ligandenverlust während der Handhabung und Verbrennung treten meist zu kleine Kohlenstoffwerte auf. Wir danken Herrn Dr. W. Rozdzinski und Herrn F.M. Bender für die Anfertigung der Massenspektren an einem Varian MAT711 (Quellentemperatur Q, Proben temperatur P), wegen nur geringer Unterschiede durch Bildung des Tris(tri-

methylsilyl)phosphans werden nicht alle Spektren aufgelistet. Schmelzpunkte wurden unter Argon in zugeschmolzenen Kapillaren bestimmt.

2.2. Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] ·

TMEDA 1a

Bei 0°C tropft man 4,6 ml einer 1,0 M Magnesium-dibutanid-Heptan-Lösung (4,6 mmol) zu 1,64 g in 20 ml Toluol gelöstem Bis(trimethylsilyl)phosphan (9,2 mmol); nach etwa 50%iger Zugabe des Metallierungsreagenz beobachtet man die Bildung eines farblosen Niederschlags. Nach beendetem Zutropfen erwärmt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur und engt auf wenige Milliliter ein. Beim Kühlen auf -20°C scheiden sich farblose, stark verwachsene Nadeln ab; Ausbeute: 1,44 g (2,9 mmol) 63%. Schmp. 139°C.

NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. IR: 1357w, 1284m, 1238vs $\delta_s(\text{CH}_3)$; 1192w, 1165w, 1126m, 1101w, 1067w, 1043w, 1027s, 1012m, 954m, 831vs $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 799m, 773w, 744s $\rho_s(\text{CH}_3)$; 677vs $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$; 627vs $\nu_s(\text{SiC}_3)$; 590w, 458s $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{P})$; 438s $\nu_s(\text{Si}_2\text{P})$; 354 m cm^{-1} . Elementaranalyse: Gef.: C, 42,77; H, 10,05; N, 5,39. $\text{MgP}_2\text{Si}_4\text{N}_2\text{C}_{18}\text{H}_{52}$ 495,225 g mol^{-1} ber.: C, 43,66; H, 10,58; N, 5,66%. MS (Q: 450 K; P: 370 K; 70 eV): 348 (0,33%; $\text{MgP}_2\text{Si}_4\text{Me}_{10}$); 333 (0,37%; $\text{MgP}_2\text{Si}_4\text{Me}_9$); 250 (61,80%; PSi_3Me_9); 235 (30,71%; PSi_3Me_8); 178 (31,29%; HPSi_2Me_6); 73 (75,73%; SiMe_3); 58 (100%; SiMe_2).

2.3. Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] ·

2THF 1b

0,9 g von Verbindung 1a (1,8 mmol) kristallisiert man aus einem Lösungsmittelgemisch von n-Pentan und THF im Verhältnis 4:1 um; dabei isoliert man 0,8 g farbloser, stark verwachsener Plättchen; Ausbeute: 0,8 g (1,5 mmol) 83%. Schmp. 131°C.

NMR-Parameter sind in Tabelle 1 aufgelistet. IR: 1347sh, 1309sh, 1297m, 1293sh, 1238vs, 1127w, 1100w, 1069w, 1027vs, 954w, 935sh, 885sh, 830vs $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 752s $\rho_s(\text{CH}_3)$; 679vs $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$; 632vs $\nu_s(\text{SiC}_3)$; 473m $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{P})$; 451s $\nu_s(\text{Si}_2\text{P})$; 374s, 309m, 273m cm^{-1} . Elementaranalyse Gef.: C, 44,28; H, 9,86; P, 12,07. $\text{MgP}_2\text{Si}_4\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{52}$ 523,231 g mol^{-1} ber.: C, 45,91; H, 10,02; P, 11,84%. MS (Q: 435 K; P: 300 K; 70 eV): 250 (17,21%; PSi_3Me_9); 235 (15,93%; PSi_3Me_8); 73 (100%; SiMe_3).

2.4. Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] ·

DME 1c

Bei -78°C tropft man 20 ml einer 1,0 M Lösung von Magnesium-dibutanid in Heptan zu 7,12 g in 30 ml n-Pentan vorgelegten Bis(trimethylsilyl)phosphan (40 mmol; 8,7 ml). Es scheidet sich ein farbloser Feststoff

ab. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur gibt man bis zur vollständigen Lösung des Niederschlags DME hinzu. Bei -15°C kristallisiert dann Verbindung 1c in Form farbloser Plättchen; Ausbeute: 6,38 g (13,6 mmol) 64%. Schmp. 143°C.

NMR-Parameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. IR: 1305w, 1275sh, 1238vs, 1196m, 1164w, 1096s, 1055vs, 1009m, 873sh, 827vs $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 743s $\rho_s(\text{CH}_3)$; 675s $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$; 624vs $\nu_s(\text{SiC}_3)$; 566w, 466s $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{P})$; 438s $\nu_s(\text{Si}_2\text{P})$; 423sh, 364m, 330m, 268w cm^{-1} . Elementaranalyse: Gef.: C, 38,13; H, 9,08; P, 13,22. $\text{MgP}_2\text{Si}_4\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{46}$ 469,139 g mol^{-1} ber.: C, 40,96; H, 9,88; P, 13,20%.

2.5. Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] ·

PMDETA 2a

4,7 g Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (13,07 mmol) werden in Toluol bei 0°C vorgelegt. Zunächst tropft man 4,65 g Bis(trimethylsilyl)phosphan (26,14 mmol) in diese Lösung, wobei sich ein farbloser Feststoff abscheidet, der nach Zugabe von 2,26 g PMDETA (13,07 mmol) gelöst wird. Nach dem Abdestillieren aller im Vakuum bei Raumtemperatur flüchtigen Anteile bleibt Verbindung 2a zurück; Ausbeute, 7,04 g (12,4 mmol) 95%. Schmp. 102°C.

NMR-Parameter sind in Tabelle 1 angegeben. Elementaranalyse: Gef.: C, 43,46; H, 10,52; N, 7,26. $\text{CaP}_2\text{Si}_4\text{N}_3\text{C}_{21}\text{H}_{59}$ 568,096 g mol^{-1} ber.: C, 44,40; H, 10,47; N, 7,40%. MS (Q: 420 K; P: 305 K; 70 eV): 250 (24,72%; PSi_3Me_9); 235 (22,97%; PSi_3Me_8); 162 (14,94%; PSi_2Me_5); 147 (38,45%; PSi_2Me_4); 73 (100%; SiMe_3).

2.6. Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2TMTA · THF 2b

Zu 4,40 g Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] · 2THF (8,7 mmol) und 2,24 g 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan (17,4 mmol) in 50 ml Toluol tropft man unter Eiskühlung 3,2 g Bis(trimethylsilyl)phosphan (18,0 mmol). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur destilliert man im Vakuum alle flüchtigen Anteile ab, versetzt mit 20 ml n-Pentan und gibt tropfenweise bis zur Bildung einer klaren Lösung THF hinzu. Durch Kühlen dieser Lösung auf -10°C scheiden sich quaderförmige Kristalle von Verbindung 2b ab; Ausbeute: 4,6 g (6,35 mmol) 73%. Beim Umkristallisieren aus THF-reicheren Lösungen bildet sich Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · TMTA · 2THF. Schmp. 89°C.

NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. IR: 1290w, 1277s, 1229vs, 1163s, 1110vs, 1080m, 1058m, 1042w, 1028w, 1016s, 937s, 909sh, 823vs $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 741s $\rho_s(\text{CH}_3)$; 667vs $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$; 620vs $\nu_s(\text{SiC}_3)$; 552s, 459vs $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{P})$; 439s $\nu_s(\text{Si}_2\text{P})$ cm^{-1} . Elementaranalyse Gef.: C, 41,20; H, 9,71; N, 7,62; P, 9,87.

Mono(TMTA)-Addukt $\text{CaP}_2\text{Si}_4\text{N}_3\text{C}_{18}\text{H}_{51}$ 523,999 g mol⁻¹ ber.: C, 41,26; H, 9,81; N, 8,02; P, 11,82%.

2.7. Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 3THF 2c

Bei -78°C tropft man 2,19 g Bis(trimethylsilyl)phosphan (12,3 mmol) zu 3,10 g in 30 ml THF gelöstem Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] · 2THF (6,14 mmol). Nach beendeter Zugabe erwärmt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur und engt im Vakuum bis zum Eintreten einer Trübung ein. Lagern bei -60°C führt zur Abscheidung farbloser, stark verwachsener Kristalle; Ausbeute: 2,96 g (4,85 mmol) 79%. Schmp. 117°C.

NMR-Parameter sind in Tabelle 1 aufgelistet. IR: 1345w, 1312w, 1296m, 1236vs, 1176m, 1074w, 1035vs, 922m, 876sh, 852sh, 827vs $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 745 $\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; 670s $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$; 625s $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$; 476s $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{P})$; 447s $\nu_{\text{s}}(\text{Si}_2\text{P})$ cm⁻¹. Elementaranalyse Gef.: C, 42,89; H, 9,53. Bis(THF)-Addukt $\text{CaP}_2\text{Si}_4\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{52}$ 538,966 g mol⁻¹ ber.: C, 44,57; H, 9,73%.

2.8. Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 3THF 3

Bei -78°C tropft man 2,50 g Bis(trimethylsilyl)phosphan (14,06 mmol) zu 4,14 g in 30 ml THF gelöstem Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] · 2DME (7,03 mmol). Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur, Einengen auf wenige Milliliter und Lagern bei -30°C kristallisiert Verbindung 3 in Form farbloser Quader aus, die im Vakuum getrocknet werden; Ausbeute: 3,19 g (4,85 mmol) 69%. Schmp. 119°C.

NMR-Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt. IR: 1345w, 1314w, 1296m, 1233vs, 1178m, 1072s, 1038vs, 915m, 879sh, 827vs $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 744s $\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; 671s $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$; 625vs $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$; 477vs $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{P})$; 443s $\nu_{\text{s}}(\text{Si}_2\text{P})$ cm⁻¹. Elementaranalyse Gef.: C, 40,93; H, 8,77. Bis(THF)-Addukt $\text{SrP}_2\text{Si}_4\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{52}$ 586,546 g mol⁻¹ ber.: C, 40,96; H, 8,94%.

2.9. Barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4THF 4

Man legt 1,5 g Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] · 2THF (2,5 mmol) in 20 ml THF bei -78°C vor und tropft 0,9 g Bis(trimethylsilyl)phosphan (5,0 mmol)

TABELLE 2. Kristalldaten von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2TMTA · THF 2b und Barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4THF 4 sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Formel	$\text{CaP}_2\text{Si}_4\text{ON}_6\text{C}_{28}\text{H}_{74}$	$\text{BaP}_2\text{Si}_4\text{O}_4\text{C}_{28}\text{H}_{68}$
Molmasse, g mol ⁻¹	725,3	780,5
Kristallabmessungen, mm	0,3 × 0,3 × 0,25	0,3 × 0,3 × 0,45
Raumgruppe [10a]	C2/c (Nr. 15)	Cc (Nr. 9)
Meßtemperatur, °C	-100	-100
a, pm	1442,4(5)	2905,9(11)
b, pm	1547,8(5)	966,3(3)
c, pm	2136,1(5)	1950,8(6)
β , °	108,97(1)	127,90(2)
Z	4	4
F(000)	1592	1640
V, 10 ⁶ pm ³	4510(2)	4322(2)
d_{ber} , g cm ⁻³	1,068	1,199
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$, mm ⁻¹	0,335	1,125
Scanmodus und -breite, °	Wyckoff; 2,0	Wyckoff; 2,0
Scangeschwindigkeit, ° · min ⁻¹	variabel, 2 bis 29	variabel, 2 bis 29
Meßbereich, °	2,0 < 2 θ < 55,0	2,5 < 2 θ < 50,0
Gemessener Bereich des reziproken Raums	0 ≤ h ≤ 19, 0 ≤ k ≤ 20, -28 ≤ l ≤ 26	-17 ≤ k ≤ 34, 0 ≤ l ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	5832	3887
Symmetrieunabhängige Reflexe	5437 ($R_{\text{int}} = 0,0338$ ^a)	3887
Meßwerte N_0 mit $F > n\sigma(F)$	2157 (n = 6)	3443 (n = 2)
Zahl der verf. Parameter N_p	267	358
N_0/N_p	8,1/1	9,6/1
Gütefaktoren R; R_w ^b	0,0611; 0,0502	0,0588; 0,0456
GOF-Parameter s ^c	2,27	1,96
Max./min. Restelektronendichte, e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³	0,39; -0,35	1,17; -0,67

^a $R_{\text{int}} = \frac{\sum |I_{\text{hkl}} - \langle I_{\text{hkl}} \rangle|}{\sum \langle I_{\text{hkl}} \rangle}$.

^b $R = \frac{\sum \|F_o| - |F_c|\|}{\sum |F_o|}$ und $R_w = \frac{\sum [w(|F_o| - |F_c|)^2]^{1/2}}{\sum [w|F_o|^2]^{1/2}}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|)$.

^c $S = \frac{[\sum (w|F_o| - |F_c|)^2 / (N_0 - N_p)]^{1/2}}$.

hinzu. Nach dem Einengen bei Raumtemperatur im Vakuum und Aufbewahren bei -30°C bilden sich wohlausgebildete, farblose, quaderförmige Kristalle von Verbindung **4**; Ausbeute: 1,4 g (1,8 mmol) 72%. Zersetzung oberhalb von 70°C durch THF-Verlust.

NMR-Daten sind in Tabelle 1 angegeben. IR: 1345w, 1297m, 1236vs, 1179m, 1070w, 1037s, 920w, 875sh, 826vs ρ_{as} (CH_3); 742m ρ_{s} (CH_3); 674s ν_{as} (SiC_3); 625vs ν_{s} (SiC_3); 485sh, 467s ν_{as} (Si_2P); 433s ν_{s} (Si_2P) cm^{-1} . Elementaranalyse Gef.: C, 38,50; H, 8,35. Tris(THF)-Addukt $\text{BaP}_2\text{Si}_4\text{O}_3\text{C}_{24}\text{H}_{60}$ 707,87 g mol^{-1} ber.: C, 40,72; H, 8,48%.

2.10. Kristallstrukturuntersuchung von **2b**

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2TMTA · THF, die sich beim Kühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten THF/*n*-Pentan-Lösung auf -10°C abschieden, wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA), zentriert (Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung). Die mit den Positionen von 31 Reflexen im Bereich von $15,1 < 2\theta < 24,9^{\circ}$ bei -100°C bestimmten und verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zwei im Intervall von 98 Reflexen gemessene Orientierungs- und Intensitätskontrollreflexe wiesen keinen signifikanten Intensitätsabfall auf. Es wurde weder eine Absorptions- noch eine Extinktionskorrektur durchgeführt

Alle Berechnungen fanden mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS [10b] statt. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden, ihre Verfeinerung mit Full-Matrix Least-Square Techniken. Es wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome für Ca, P, Si, O, N und C nach Cromer und Mann [10c] und für die Wasserstoffatome nach Stewart *et al.* [10d] verwendet. Die bei den Berechnungen minimalisierte Funktion war $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, bei der Verfeinerung wurden nur die beobachteten Meßwerte berücksichtigt. Alle schwereren Atome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome des 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan-Liganden konnten einer Differenz-Fouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert werden. Das THF-Molekül ist um eine kristallographische C₂-Achse auf zwei Lagen fehlgeordnet, die entsprechenden Atome O40, C41, C42, C43 und C44 wurden folglich mit einem Besetzungsfaktor von 1/2 versehen. Die Lagen der Wasserstoffatome der Trimethylsilyl-Substituenten sowie des THF-Moleküls wurden unter Vorgabe der Tetraedergeometrie am Kohlenstoffatom mit einer CH-Bindungslänge von 96 pm berechnet. In Tabelle 3 sind sowohl die Ortskoordinaten als auch die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} der Nicht-Wasserstoffatome aufgelistet.

TABELLE 3. Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2TMTA · THF (**2b**)

	x	y	z	U_{eq}
Ca	5000	1417(1)	7500	37(1)
P	5256(1)	2524(1)	6418(1)	66(1)
Si(1)	4510(1)	3769(1)	6149(1)	60(1)
C(11)	5336(6)	4678(4)	6143(5)	153(6)
C(12)	3563(8)	3821(7)	5340(5)	255(7)
C(13)	3893(6)	4100(5)	6745(4)	138(5)
Si(2)	5712(2)	2265(1)	5551(1)	80(1)
C(21)	6470(6)	3134(5)	5357(4)	134(5)
C(22)	6459(5)	1248(4)	5675(3)	100(4)
C(23)	4700(6)	2088(7)	4749(3)	166(6)
N(31)	3118(3)	1497(3)	7017(2)	53(2)
C(32)	2948(5)	823(4)	7441(3)	59(3)
N(33)	3705(3)	178(3)	7550(2)	54(2)
C(34)	3654(6)	-182(5)	6910(4)	71(3)
N(35)	3843(3)	488(3)	6501(2)	59(2)
C(36)	3063(5)	1128(5)	6379(3)	68(3)
C(37)	2432(6)	2216(6)	6954(5)	79(4)
C(38)	3576(8)	-502(6)	7999(5)	87(5)
C(39)	3914(7)	147(7)	5884(4)	86(4)
O(40)	5000	2041(7)	2500	123(9)
C(41)	4293(13)	2390(11)	2014(12)	262(36)
C(42)	4440(16)	3299(10)	1782(7)	158(14)
C(43)	5000	3538(7)	2500	148(11)
C(44)	5384(15)	2703(8)	2878(8)	159(22)

2.11. Kristallstrukturuntersuchung von **4**

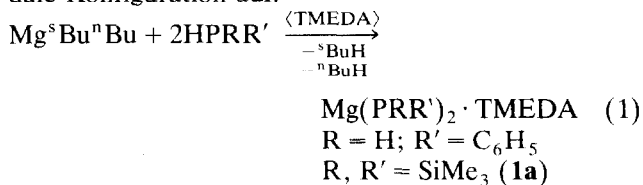
Die mit den Positionen von 21 Reflexen im Bereich von $20,9 < 2\theta < 29,3^{\circ}$ bei -100°C bestimmten und verfeinerten Zellkonstanten von Barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4THF, das durch Kühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten THF-Lösung auf -10°C einkristallin anfiel, sind in Tabelle 2 aufgelistet. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programmsystem DIFABS [10e] durchgeführt. Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe der Schweratommethode, die Verfeinerung erfolgte mit dem SHELXTL PLUS Programmsystem [10b] mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in vollständiger Matrix. Es wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome für Ba, P, Si, O und C nach Cromer und Mann [10c] und für die Wasserstoffatome nach Stewart *et al.* [10d] verwendet. Die Kohlenstoffatome C32 und C33 eines THF-Liganden sind auf zwei Positionen im Besetzungsverhältnis 0,6 (C32a und C33a) zu 0,4 (C32b und C33b) fehlgeordnet, alle schwereren Atome mit Ausnahme von C32b und C33b wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Tetraedergeometrie und einer CH-Bindungslänge von 96 pm berechnet. In Tabelle 4 sind die Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} aller Nicht-Wasserstoffatome zusammengestellt.

3. Ergebnisse

3.1. Synthese

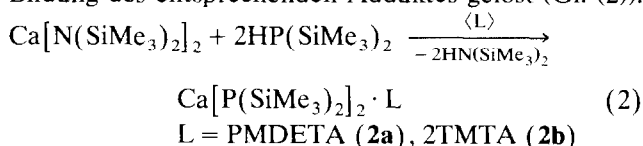
Magnesium-dibutanid reagiert mit dem primären Phenylphosphan [11] bzw. sekundären Bis(trimethylsilyl)phosphan entsprechend Gl. (1) zu dem Magnesium-diphosphanid. Das polymere und in Kohlenwasserstoffen schwerlösliche Magnesium-bis(phenylphosphanid) läßt sich durch Zugabe eines Äquivalents TMEDA aus einem Lösungsmittelgemisch von Toluol und Pentan umkristallisieren [11]. Das Magnesiumatom ist verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoff- und zwei Phosphoratomen mit Mg–P-Bindungslängen von

259 pm umgeben, die Phosphoratome weisen pyramidale Konfiguration auf.



Beim Umkristallisieren von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · TMEDA (**1a**) aus einem Lösungsmittelgemisch von Tetrahydrofuran und n-Pentan verdrängen zwei THF-Moleküle den Chelatliganden TMEDA, und man isoliert Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 2THF (**1b**). Die vergleichbare Basenstärke von TMEDA und THF wurde bereits für Lithium-organide beschrieben, wobei auch hier in Anwesenheit von sowohl TMEDA als auch THF häufig bevorzugt THF-Addukte isoliert werden [12].

Bei der Darstellung des Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanids] setzt man Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in Toluol bei Raumtemperatur mit der stöchiometrischen Menge Bis(trimethylsilyl)phosphan um. Der sich abscheidende, farblose Feststoff wird durch Zugabe von Amin (PMDETA oder TMETA) unter Bildung des entsprechenden Adduktes gelöst (Gl. (2)).



Auch die Amin-Komplexe des Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanids] unterliegen in THF oder DME einem Liganden-Austausch. Verbindung **2b** scheidet sich aus n-Pentan, dem nur wenig THF zugesetzt wird, bei –10°C einkristallin unter Einlagerung eines THF-Moleküls ab. Kristallisiert man das Derivat **2b** jedoch aus THF-reicheren n-Pentan-Lösungen bei –60°C, beobachtet man NMR-spektroskopisch die Substitution eines oder beider TMETA-Liganden durch THF-Moleküle. Der PMDETA-Substituent der Verbindung **2a** läßt sich ebenfalls durch THF-Moleküle verdrängen. Aufgrund dieses Befundes wurden ausschließlich die THF-Addukte der homologen Strontium- und Barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] dargestellt.

Eine Reaktionsführung in THF bei –78°C führt entsprechend Gl. (3) zu den THF-Komplexen der Bis(trimethylsilyl)phosphanide von Magnesium (**1b**), Calcium (**2c**), Strontium (**3**) und Barium (**4**).

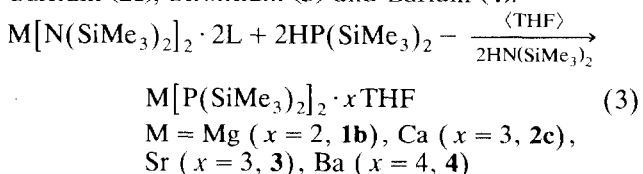


TABELLE 4. Ortskoordinaten ($\times 10$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4THF (**4**)

	x	y	z	U_{eq}
Ba	0	149(1)	0	47(1)
P(1)	–1099(2)	–260(4)	–51(3)	45(2)
Si(11)	–1169(2)	–2522(4)	–90(2)	47(2)
C(111)	–515(6)	–3252(15)	21(11)	74(11)
C(112)	–1847(6)	–3332(15)	–1079(11)	88(12)
C(113)	–1097(5)	–3280(14)	859(8)	66(8)
Si(12)	–1990(1)	485(3)	–728(2)	47(2)
C(121)	–2354(5)	–270(15)	–311(10)	71(9)
C(122)	–2491(5)	155(16)	–1940(8)	79(8)
C(123)	–1951(6)	2409(13)	–548(10)	69(11)
P(2)	1096(2)	284(4)	–3(3)	44(2)
Si(21)	1379(1)	–1848(4)	102(3)	51(2)
C(211)	794(6)	–3025(14)	–103(13)	106(14)
C(212)	2071(6)	–2397(15)	1173(11)	80(11)
C(213)	1467(7)	–2304(19)	–733(11)	108(15)
Si(22)	1916(1)	1458(4)	782(2)	46(2)
C(221)	2445(5)	1028(15)	567(9)	72(9)
C(222)	2330(6)	1283(14)	1989(8)	62(8)
C(223)	1742(6)	3333(13)	539(10)	77(10)
O(3)	–643(6)	–808(18)	–1684(9)	95(9)
C(31)	–1228(7)	–1302(31)	–2176(14)	121(19)
C(32A)	–1318(15)	–1875(40)	–2946(25)	95(27)
C(32B)	–1469(12)	–720(35)	–3051(17)	54(8)
C(33A)	–836(13)	–1639(32)	–2932(20)	69(18)
C(33B)	–979(11)	37(55)	–2945(37)	194(26)
C(34)	–472(10)	–797(27)	–2225(15)	100(17)
O(4)	647(6)	–960(17)	1621(10)	97(10)
C(41)	462(8)	–910(23)	2157(12)	83(12)
C(42)	863(10)	–1940(20)	2856(15)	100(19)
C(43)	1395(9)	–1760(35)	2917(17)	151(19)
C(44)	1270(9)	–1248(31)	2198(15)	122(19)
O(5)	302(5)	2340(15)	1061(10)	99(10)
C(51)	–89(7)	3038(17)	1150(13)	89(13)
C(52)	275(7)	3965(17)	1898(11)	79(11)
C(53)	811(10)	4127(25)	1964(19)	118(20)
C(54)	851(10)	2953(27)	1623(22)	191(32)
O(6)	–409(5)	2438(14)	–1007(10)	101(9)
C(61)	–994(6)	2844(22)	–1598(15)	110(14)
C(62)	–1012(9)	4052(25)	–2018(17)	124(15)
C(63)	–444(9)	4381(21)	–1731(13)	97(16)
C(64)	–98(8)	3319(28)	–1124(22)	254(32)

Die Protolyseempfindlichkeit der hier beschriebenen, farblosen Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] nimmt vom Magnesium zum Barium zu. Sowohl bei der thermischen Zersetzung als auch bei der Aufnahme der Massenspektren bildet sich Tris(trimethylsilyl)phosphan $P(\text{SiMe}_3)_3$. Solvens-freies Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] läßt sich massenspektroskopisch nicht nachweisen.

3.2. IR-Spektroskopie

Im Vergleich zu den IR-Daten des Bis(trimethylsilyl)phosphans [13] fallen die bei den Etheraten der Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] zu höheren Wellenzahlen verschobenen asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen $\nu_{\text{as}}(\text{SiPSi})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{SiPSi})$ auf. Während man im $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ Werte von 454 cm^{-1} bzw. 410 cm^{-1} beobachtet, findet man die entsprechenden Schwingungen der Erdalkalimetall-Derivative um 470 cm^{-1} und 440 cm^{-1} . Die Streckschwingungen $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$ ($\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$: 701 cm^{-1} [13]) und $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$ ($\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$: 632 cm^{-1} [13]) registriert man bei deutlich niedrigen Energien um 675 cm^{-1} und 625 cm^{-1} wie sie ähnlich auch im Tris(trimethylsilyl)phosphan gemessen werden [13,14]. Diese Befunde bestätigen eine Stärkung der Si-P-Bindung, die sich in der noch zu besprechenden Molekülstruktur durch eine Verkürzung der Si-P-Bindungslängen äußert.

3.3. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Parameter der Bis(trimethylsilyl)phosphanide der Erdalkalimetalle Magnesium, Calcium, Strontium und Barium sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zum Vergleich (Tabelle 5) wurden die homologen, [^{15}N]markierten Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] $\cdot 2\text{THF}$ des Typs $\text{M}[\text{SiMe}_3)_2)_2 \cdot 2\text{THF}$ durch Transmetallierung des Bis[bis(trimethylsilyl)amidol]zinns(II) mit elementarem Erdalkalimetall in THF dargestellt [9b]. Zunächst lithiierten wir [^{15}N]Ammoniak zweifach mit Lithium-butanid zum $\text{Li}_2^{15}\text{NH}$, das dann mit zwei Äquivalenten Chlor-trimethylsilan zum entsprechenden Hexamethyldisilazan reagiert. Nach abermaliger Lithiierung und der Umsetzung mit Zinn(II)-chlorid analog zur Vorschrift für das unmarkierte Derivat [15] läßt sich Bis[bis(trimethylsilyl)- ^{15}N]amidol]zinns(II) [16] isolieren.

Für die Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)phosphanide beobachtet man eine Tieffeldverschiebung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signals beim Gang vom Natrium- zum Cäsium-Derivat [2]. Eine ähnliche Abhängigkeit findet man auch bei den Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphaniden]. Auch die $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der homologen Erdalkalimetall-diamide lassen einen solchen Trend erkennen. Die $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ -Werte der

TABELLE 5. NMR-Parameter des Bis(trimethylsilyl)- ^{15}N amins (A) (vergleiche auch [17]) sowie der Bis(trimethylsilyl)- ^{15}N amide der Erdalkalimetalle Magnesium (B), Calcium (C), Strontium (D) und Barium (E) des Typs $[(\text{Me}_3\text{Si})_2^{15}\text{N}]_2 \cdot 2\text{THF}$ (chemische Verschiebungen (ppm), Kopplungskonstanten (Hz)). Auf die Wiedergabe der NMR-Daten der THF-Moleküle wird verzichtet

Verbindung M	A H	B Mg	C Ca	D Sr	E Ba
L.M. ^a	C_6D_6	C_6D_6	OC_4D_8	OC_4D_8	C_6D_6
^1H					
$\delta(\text{SiMe}_3)$	0,03 ^b	0,35	-0,01	-0,03	0,32
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
$\delta(\text{SiMe}_3)$	2,70	6,60	5,69	5,93	5,73
$^2J(\text{N}-\text{C})$	2,3	2,3	2,5	2,4	2,3
$^1J(\text{Si}-\text{C})$	56,1	52,8	51,5	51,8	51,9
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$					
$\delta(\text{N})$	-358,1	-345,5	-304,5	-301,9	-275,9
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$					
$\delta(\text{SiMe}_3)$	2,29	-8,60	-15,00	-16,70	-18,44
$^1J(\text{Si}-\text{N})$	13,3	8,1	9,0	9,1	9,9

^a Lösungsmittel L.M.: [D_6]Benzol C_6D_6 ; [D_8]THF OC_4D_8 . ^b Daten der NH-Gruppe: δ -0,08 ppm; $^1J(\text{N}-\text{H}) = 66,5\text{ Hz}$.

Bis(trimethylsilyl)phosphanide von Calcium, Strontium und Barium weisen eine beachtliche Temperaturabhängigkeit auf, wobei eine mit steigender Meßtemperatur zunehmende Tieffeldverschiebung zu erkennen ist. Bei -60°C beobachtet man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für die Verbindungen **2a**, **2b** und **2c** in [D_8]THF-Lösung eine chemische Verschiebung von -287 ppm . Beim Erwärmen auf 30°C wird eine Tieffeldverschiebung auf -282 ppm gefunden, während man in Anwesenheit von dreizähligem 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazin einen Wert von -277 ppm registriert. Für Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] $\cdot 2\text{TMTA}$ **2b** ist diese Temperaturabhängigkeit in Abb. 1 dargestellt. Dieser Befund kann mit einer Änderung der Koordinationszahl und -sphäre des Calciumatoms in [D_8]THF-Lösung erklärt werden, da der TMTA-Ligand auch bei der Umkristallisation der Verbindung **2b** aus THF teilweise durch diesen Ether verdrängt werden kann.

Die chemischen Verschiebungen in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen keine Temperaturabhängigkeit, allerdings beobachtet man für die Bis(trimethylsilyl)phosphanide von Calcium, Strontium und Barium bei einer Temperatur von -60°C den X-Teil eines AA'X-Spektrums. Aus diesen Spektren lassen sich die $^2J(\text{P}-\text{P})$ -Kopplungskonstanten ermitteln, die eine starke Abhängigkeit vom Erdalkalimetall aufweisen (Tabelle 1); das Vorzeichen dieser Kopplungskonstanten ist durch die Auswertung des X-Teils der Spektren vom AA'X-Typ allerdings nicht bestimm-

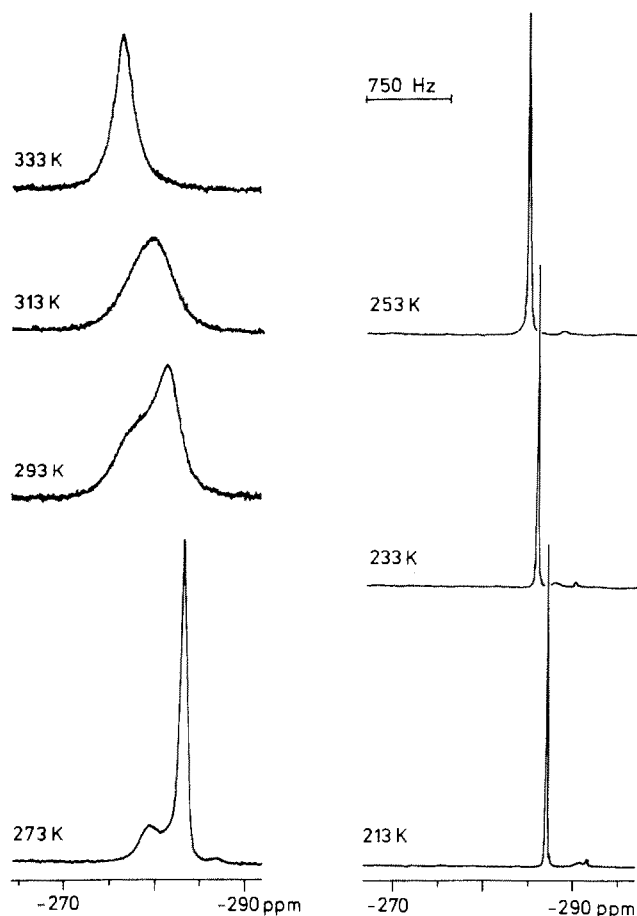


Abb. 1. Darstellung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -DNMR-Spektren von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·2TMTA·THF (**2b**) im Bereich von -60°C bis $+60^\circ\text{C}$ ($[\text{D}_8]$ THF; 81.015 MHz; siehe Text).

bar. Die $^1J(\text{P}-\text{Si})$ -Kopplungen zeigen einen zum Barium-Derivat hin zunehmenden Wert. Bei der Aufnahme dieser NMR-Spektren bei Zimmertemperatur beobachtet man hingegen Kopplungsmuster vom AX-Typ, so daß eine zunehmende Dissoziation dieser Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] mit steigender Temperatur plausibel erscheint. Diesen bei Zimmertemperatur aufgezeichneten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden die in der Tabelle 1 angegebenen $^2J(\text{P}-\text{C})$ - und $^1J(\text{Si}-\text{C})$ -Kopplungskonstanten entnommen und durch Vorgabe bei der Simulation der Tieftemperaturspektren vom $\text{AA}'\text{X}$ -Typ verifiziert. Abbildung 2 verdeutlicht die Veränderung des $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums in Abhängigkeit von der Temperatur am Beispiel von Verbindung **2b**. Die Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] **1** weisen zwischen $+60^\circ\text{C}$ und -60°C keine Temperaturabhängigkeit auf. Auch bei den ^{15}N -markierten Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amiden]·2THF beob-

achtet man eine vom Magnesium- zum Bariumatom zunehmende $^1J(^{15}\text{N}-^{29}\text{Si})$ -Kopplungskonstante, allerdings läßt sich keine $^2J(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$ -Kopplung nachweisen.

3.4. Molekülstruktur von **2b**

Abbildung 3 zeigt das Strukturmodell von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·2TMTA **2b** in stereoskopischer Darstellung sowie das Numerierungsschema. Das Molekül weist kristallographische C_2 -Symmetrie auf. Die an das zentrale Ca-P-Fragment gebundenen Substituenten werden durch die erste Laufzahl n unterschieden, so daß den zwei Trimethylsilyl-Gruppen die ersten Ziffern 1 und 2, dem 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan-Liganden $n = 3$ zugeordnet werden. Eine zweite Zahl m dient jeweils der Zählung innerhalb einer Gruppe. Die durch die kristallographische C_2 -Symmetrie erzeugte zweite Molekülhälfte ist durch ein Apostroph gekennzeichnet.

Das Calciumatom wird von den vier Substituenten verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei das Metallzentrum wegen der Dreizähigkeit der in der Sesselkonformation vorliegenden TMTA-Chelatliganden eine Koordinationszahl von acht erreicht. Der Winkel zwi-

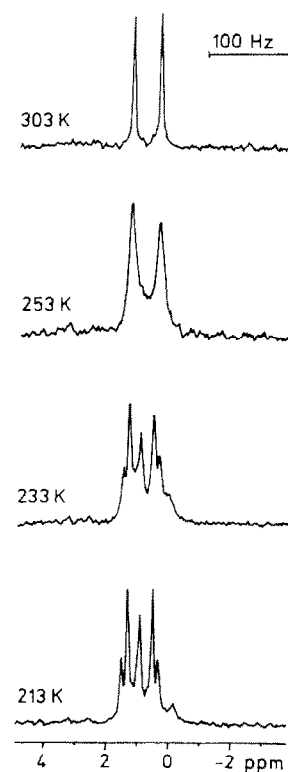


Abb. 2. Darstellung der Temperaturabhängigkeit des $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DNMR-Spektrums von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·2TMTA·THF (**2b**) ($[\text{D}_8]$ THF; 39,761 MHz; siehe Text).

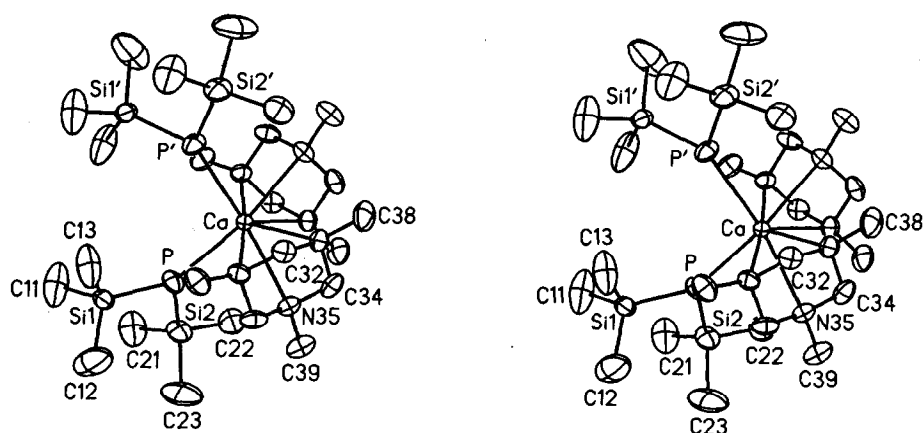


Abb. 3. Molekülmodell von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·2TMTA (**2b**) in stereoskopischer Darstellung. Der Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, die Beschriftung ist sinngemäß zu ergänzen.

TABELLE 6. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) sowie ausgewählte Torsionswinkel ($^{\circ}$) im Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·2TMTA·THF (**2b**)

<i>Bindungslängen</i>					
Ca–P	299,4(2)	Ca–N31	257,5(4)	Ca–N33	270,4(5)
Ca–N35	266,2(4)	P–Si1	219,1(2)	P–Si2	219,6(3)
Si1–C11	184,6(8)	Si1–C12	182,3(8)	Si1–C13	184,8(10)
Si2–C21	186,1(9)	Si2–C22	187,7(7)	Si2–C23	187,5(6)
N31–C32	145,3(9)	C32–N33	144,1(8)	N33–C34	145,6(10)
C34–N35	143,8(10)	N35–C36	145,8(9)	C36–N31	145,5(8)
N31–C37	146,6(10)	N33–C38	147,5(11)	N35–C39	145,4(11)
<i>Koordination des Calciumatoms</i>					
P–Ca–N31	92,4(1)	P–Ca–N33	134,1(1)		
P–Ca–N35	83,9(1)	P–Ca–P'	110,2(1)		
P–Ca–N31'	84,4(1)	P–Ca–N33'	96,6(1)		
P–Ca–N35'	136,5(1)	N31–Ca–N35	53,0(1)		
N31–Ca–N35	53,2(2)	N31–Ca–N31'	174,5(2)		
N31–Ca–N33'	132,1(1)	N31–Ca–N35'	130,6(2)		
N33–Ca–N35	52,2(2)	N33–Ca–N33'	89,6(2)		
N33–Ca–N35'	81,2(1)	N35–Ca–N35'	114,6(2)		
<i>Bindungswinkel im (Me₃Si)₂ P-Fragment</i>					
Ca–P–Si1	122,2(1)	Ca–P–Si2	133,9(1)		
Si1–P–Si2	101,2(1)	P–Si1–C11	114,2(3)		
P–Si1–C12	116,2(3)	P–Si1–C13	111,6(2)		
P–Si2–C21	114,5(3)	P–Si2–C22	110,4(2)		
P–Si2–C23	116,1(3)	C11–Si1–C12	104,3(4)		
C11–Si1–C13	104,4(4)	C12–Si1–C13	105,1(4)		
C21–Si2–C22	106,6(4)	C21–Si2–C23	104,0(4)		
C22–Si2–C23	104,3(4)				
<i>Torsionswinkel ^a</i>					
P'–Ca–P–Si1	–34,1(1)	P'–Ca–P–Si2	168,3(1)		
Ca–P–Si2–C22	–22,9(3)	Ca–P–Si1–C13	8,8(3)		

^a Das Vorzeichen des Winkels $\Phi(A-B-C-D)$ ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C–D zur Deckung gebracht wird.

schen den Phosphoratomen P sowie P' und dem aus den Atomen N31, N33 und N35 ermittelten Schwerpunkt X des 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinans betragen 110,2° (P–Ca–P', Tabelle 6) bzw. 104,5° (P–Ca–X) und 107,0° (P'–Ca–X). Die Ca–N-Bindungslängen variieren dabei von 258 pm bis 270 pm (Tabelle 6), wobei man den kurzen Ca–N-Abstand aus sterischen Gründen zu dem Stickstoffatom N31 beobachtet, das den Phosphoratomen P und P' zugewandt ist.

Das Phosphoratom ist planar koordiniert, weist aber charakteristische Unterschiede zu dem terminal an Metallatome gebundenen Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden auf. Im Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]·DME [18] beobachtet man Si–N–Si- und Ca–N–Si-Bindungswinkel von 128° bzw. 116° sowie Si–N-Bindungslängen von 167,6 pm, wodurch ein Si–Si-Kontakt von 301 pm verwirklicht wird. Der Si–P–Si-Winkel von 101° in Verbindung **2b** ist auffällig klein und läßt entsprechend der Erwartung [19] im Gegensatz zum homologen Stickstoffliganden nicht auf eine sp²-Hybridisierung schließen. Tesh *et al.* [20] führen die großen Si–N–Si-Winkel der terminalen (Me₃Si)₂N-Substituenten vor allem auf sterische Intraliganden-Spannung zurück, da in allen diesen Resten unabhängig von dem Metallzentrum ein Si–Si-Kontakt um 302 pm

die Bindungsparameter zu bestimmten scheint. Naturgemäß kann in dem Phosphorhomologen aufgrund der längeren Bindung (mittlere N–Si-Bindung 170 pm; P–Si 219 pm, (Tabelle 6)) ein kleinerer Winkel verwirklicht werden, ohne daß der oben zitierte Si–Si-Kontakt unterschritten wird.

Auch im Vergleich zu den Strukturparametern anderer terminal an Metallatome gebundener (Me₃Si)₂-P-Liganden (Tabelle 7) fallen der in diesem Molekül kleine Si–P–Si-Bindungswinkel und der kurze P–Si-Abstand auf, die zu einem Si1–Si2-Kontakt von 339 pm führen. Weiterhin zeigt Tabelle 7 deutlich, daß die Koordinationssphäre des an ein Metallatom gebundenen Phosphoratoms eine immer stärkere Pyramidalisierung erfährt, je weniger elektropositiv dieses Metall ist. Während wir also ein planares CaPSi₂-Fragment beobachten, findet man für das Phosphoratom im Tris(trimethylsilyl)phosphan eine Winkelsumme von 315,6° [31], für den terminalen Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Rest des dimeren Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanids] einen Wert von sogar nur 299° [27]. Diese Planarität des Phosphoratoms in Verbindung **2b** wird offensichtlich sowohl durch die räumliche Enge am Metallzentrum aufgrund der zwei voluminösen, dreizähligen TMTA-Liganden als auch durch die An-

TABELLE 7. Ausgewählte Strukturparameter (Bindungslängen [pm] und -winkel [°], Winkelsumme ΣEPE am Phosphoratom [°]) von Verbindungen mit einem terminal an ein Metallatom M gebundenen Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Rest (R = P(SiMe₃)₂) mit einem Phosphoratom der Koordinationszahl drei

Verbindung ^a	M	d(M–P)	d(P–Si)	Si–P–Si	M–P–Si	ΣEPE	Lit.
CaR ₂ ·2TMTA 2b	Ca	299	219	101,2	122,2/133,9	357,3	
BaR ₂ ·4THF 4 ^b	Ba	316	219	104,9	101,3/141,1	347,3	
	Ba	319	219	103,7	106,3/132,6	342,6	
Cp ₂ *U(Cl)R	U	279	223	105,9	121,9/129,9	357,7	21
Cp ₂ *Th(Me)R	Th	289	222	106,3	122,6/126,3	355,2	21
Cp ₂ TiR	Ti	247	225	103,1	125,8/130,5	359,4	22
Cp ₂ Zr(Cl)R	Zr	255	k.A.	106,9	118,8	344,4	23
Cp ₂ Zr(Me)R	Zr	263	k.A.	102,4	123,4	349,2	23
Cp'ZrR ₂ ^b	Zr	263	223	105,3	120,9/125,0	351,2	24
	Zr	260	223	106,3	120,2/131,8	358,3	
Cp ₂ HfR ₂ ^c	Hf	255	224	106,2	119,6/134,2	360,0	25
	Hf	265	224	101,9	116,5/117,6	336,0	
W ₂ R ₂ (NMe ₂) ₄ ^c	W	242	k.A.	106,7	113,2/132,6	352,5	26
	W	244	k.A.	104,2	109,9/130,9	345,0	
[MnR ₂] ₂ ·THF ^b	Mn	242	222	106,6	k.A.	334,2	27
	Mn	246	222	105,1	k.A.	331,2	
Cp*Fe(CO) ₂ R	Fe	236	223	103,2	113,0	329,2	28
[(H ₁₁ C ₆) ₂ PCH ₂] ₂ NiR	Ni	223	222	107,1	111,1/111,4	329,6	29
[ZnR ₂] ₂	Zn	230	223	106,2	k.A.	316,8	27
[CdR ₂] ₂	Cd	246	222	106,6	k.A.	311,4	27
[HgR ₂] ₂	Hg	240	223	107,2	k.A.	308,2	27
(H ₅ C ₆) ₂ N-BR ₂	B	190	224	111,9	113,6/116,6	342,0	30
Me ₃ SiR ^d	Si	226	226	105,2	105,2	315,6	31
[PbR ₂] ₂	Pb	270	224	100,3	k.A.	299	27

^a Cyclo-pentadienyl Cp; Methyl-cyclo-pentadienyl Cp'; Pentaalkyl-cyclo-pentadienyl Cp*; Methyl Me; keine Angabe k.A. ^b Zwei verschiedene Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Liganden im Molekül. ^c Zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. ^d Elektronenbeugung in der Gasphase.

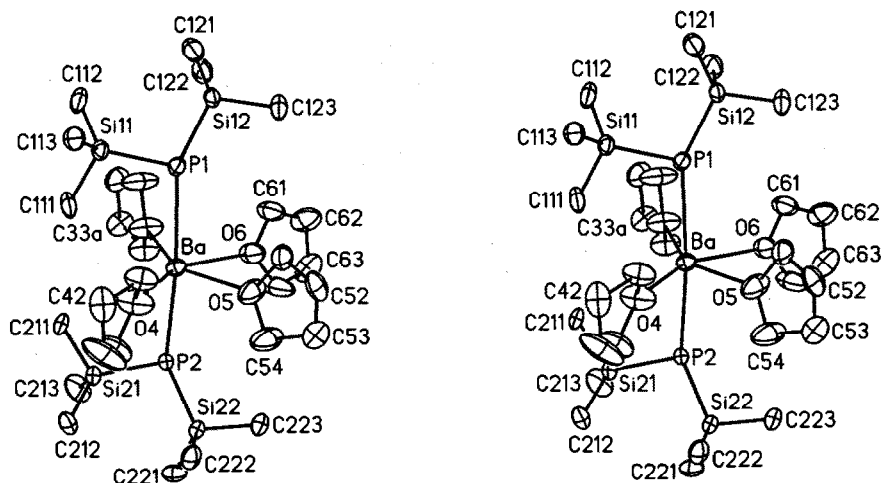


Abb. 4. Molekülmodell von Barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·4THF (4) in stereoskopischer Darstellung. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome sowie der Kohlenstoffatome C32b und C33b wird der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, die Beschriftung ist sinngemäß zu ergänzen.

wesenheit der Trimethylsilyl-Gruppen begünstigt, da der an ein Magnesiumatom koordinierte Phenylphosphanid-Substituent ein Phosphoratom in pyramidalen Koordinationssphäre enthält [11].

Bei den in Tabelle 7 zusammengestellten Verbindungen der Nebengruppenelemente fällt eine mit der Planarisierung der Koordinationssphäre des Phosphoratoms einhergehende M–P-Bindungsverkürzung auf, die auf eine (p_P-d_M)- π -Rückbindung des trigonal planar koordinierten Phosphanid-Substituenten schließen lassen. Besonders auffällig tritt eine Bindungsverkürzung von 10 pm beim intramolekularen Hf–P-Bindungsvergleich im Bis(cyclopentadienyl)hafnium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid], in dem die Phosphoratom Winkelsummen von 360° bzw. 336° aufweisen, zutage [25]. Ähnliche Bindungsverhältnisse mit zwei sich unterscheidenden Phosphanid-Liganden beobachtet man auch im Bis(trimethylsilyl-cyclopentadienyl)zirconium-bis(diphenylphosphanid) [32], so daß dieser Befund kein Charakteristikum für den Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Substituenten darstellt. Der nach der modifizierten Steven-Schomaker-Regel unter Berücksichtigung einer Korrektur in Abhängigkeit von den Elektronegativitäten nach Allred-Rochow berechnete Kovalenzradius [33] des Calciumatoms mit einem Wert von 199 pm stimmt mit dem liter-

nyl)hafnium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid], in dem die Phosphoratom Winkelsummen von 360° bzw. 336° aufweisen, zutage [25]. Ähnliche Bindungsverhältnisse mit zwei sich unterscheidenden Phosphanid-Liganden beobachtet man auch im Bis(trimethylsilyl-cyclopentadienyl)zirconium-bis(diphenylphosphanid) [32], so daß dieser Befund kein Charakteristikum für den Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Substituenten darstellt. Der nach der modifizierten Steven-Schomaker-Regel unter Berücksichtigung einer Korrektur in Abhängigkeit von den Elektronegativitäten nach Allred-Rochow berechnete Kovalenzradius [33] des Calciumatoms mit einem Wert von 199 pm stimmt mit dem liter-

TABELLE 8. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) im Barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid]·4THF (4)

<i>Bindungslängen</i>					
Ba–P1	315,8(6)	Ba–P2	319,0(6)	Ba–O3	275,7(15)
Ba–O4	271,6(15)	Ba–O5	270,3(16)	Ba–O6	270,1(14)
P1–Si11	219,3(5)	P1–Si12	218,2(6)	P2–Si21	218,1(5)
P2–Si22	219,7(5)				
<i>Koordination des Bariumatoms</i>					
P1–Ba–P2	174,9(1)	P1–Ba–O3	89,3(4)		
P1–Ba–O4	87,2(5)	P1–Ba–O5	88,2(4)		
P1–Ba–O6	95,4(4)	P2–Ba–O3	87,6(4)		
P2–Ba–O4	92,3(5)	P2–Ba–O5	96,6(4)		
P2–Ba–O6	87,7(4)	O3–Ba–O4	137,1(5)		
O3–Ba–O5	147,0(4)	O3–Ba–O6	74,6(5)		
O4–Ba–O5	75,6(5)	O4–Ba–O6	148,3(5)		
O5–Ba–O6	72,9(5)				
<i>Bindungswinkel im (Me₃Si)₂P-Fragment</i>					
Ba–P1–Si11	101,3(2)	Ba–P1–Si12	141,1(3)		
Ba–P2–Si21	106,3(2)	Ba–P2–Si22	132,6(3)		
Si11–P1–Si12	104,9(2)	Si21–P2–Si22	103,7(2)		

aturbekanntem Atomradius von 197 pm [34] überein, so daß eine Rückbindung des Phosphoratoms in d-Orbitale des Calciumatoms nicht zu erkennen ist. Dieser Befund steht auch im Einklang mit der Ähnlichkeit der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Bis(trimethylsilyl)phosphanide der Erdalkalimetalle im Vergleich zu denjenigen der Alkalimetalle.

Das aus den Atomen O40, C41, C42, C43 und C44 aufgebaute THF-Molekül befindet sich in Hohlräumen, die von dem Komplex $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}]\text{Ca} \cdot 2\text{TMTA}$ geformt werden; es tritt keine Koordination an das Metallzentrum auf.

3.5. Molekülstruktur von 4

Abbildung 4 zeigt das Strukturmodell von Barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] · 4THF **4** in stereoskopischer Darstellung sowie das Nummerierungsschema. Die erste Laufzahl n kennzeichnet jeweils den Liganden, wobei $n = 1$ und 2 für die Phosphanid-Reste, $n = 3-6$ für die THF-Moleküle vergeben werden. Verbindung **4** weist nahezu C_2 -Symmetrie auf.

Das Bariumatom ist verzerrt oktaedrisch von zwei Phosphor- und vier Sauerstoffatomen in der *trans*-Anordnung koordiniert. Die Verzerrung wird von den sterisch anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Gruppen hervorgerufen. Einerseits weicht das P–Ba–P-Fragment mit einem Winkel von $174,9^\circ$ (Tabelle 8) von der Linearität ab, andererseits wird eine quadratische äquatoriale Anordnung der vier THF-Moleküle durch die Trimethylsilyl-Gruppen an Si(n1) verhindert. Die Ba–O-Abstände entsprechen mit Werten von 270 pm bis 276 pm denjenigen in den Bis(trimethylsilyl)amiden $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ba} \cdot 2\text{THF}$ und $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ba} \cdot \text{THF}\}_2$ [9c].

Die Phosphoratome P1 und P2 sind pyramidal koordiniert (Tabellen 7 und 8), wobei sich wegen sterischer Wechselwirkungen mit den THF-Liganden stark unterscheidende distale Ba–P(n)–Si(n2)- und proximale Ba–P(n)–Si(n1)-Bindungswinkel von 137° und 104° ausbilden. Die P–Si-Abstände sind mit einem Mittelwert von 219 pm ähnlich kurz wie im Derivat **2b**.

4. Zusammenfassung

Bei den Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)- ^{15}N]amiden und -phosphaniden beobachtet man eine vom Magnesium zum Barium hin zunehmende Tiefelfeldverschiebung des $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ - bzw. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals, wobei eine Zunahme der $^1J(\text{E}-\text{Si})$ -Kopplungskonstanten ($\text{E} = ^{15}\text{N}, ^{31}\text{P}$) beobachtet wird. Die Kopplungen der ^{29}Si - bzw. ^{13}C -Kerne zum Phosphoratom sind im allgemeinen um ein Vielfaches größer als diejenigen im homologen Amid zum ^{15}N -Atom. Dadurch läßt sich zwar aus dem X-Teil eines bei

-60°C erhaltenen $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums vom AA'X-Typ eine $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante ermitteln, eine entsprechende $^2J(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$ -Kopplung ist jedoch nicht beobachtbar.

Im Unterschied zu den Metall-bis[bis(trimethylsilyl)amiden] tritt der terminal an Metallatome gebundene Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Ligand meistens pyramidal auf, wobei die Winkelsumme am Phosphoratom mit zunehmendem elektropositiven Charakter des Metalls steigt. Allerdings sind weitere sterisch anspruchsvolle Donorliganden wie 1,3,5-Trimethylsilyl-1,3,5-triazinan notwendig, um die Planarität der an Calcium koordinierten Phosphanid-Substituenten zu erzwingen. Bei einigen Nebengruppen-bis(trimethylsilyl)phosphanid-Derivaten beobachtet man im Falle der planaren Koordinationssphäre des Phosphoratoms kurze Metall-Phosphor-Bindungen, die eine $(p_{\text{P}}-d_{\text{M}})_\pi$ -Rückbindung vom Phosphoratom in d-Orbitale des Metalls nahelegen. Eine Rückbindung dieser Art läßt sich für die Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] nicht belegen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), W-5300 Bonn 2, und dem Fonds der Chemischen Industrie, W-6000 Frankfurt/M., für die großzügige finanzielle Förderung sowie Prof. Dr. G. Becker für seine Unterstützung.

Literatur

- 1 G. Fritz und W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **422** (1976) 104.
- 2 F. Uhlig, S. Gremler, M. Dargatz, M. Scheer und E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **606** (1991) 105.
- 3 G. Becker, H.-M. Hartmann und W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **577** (1989) 9.
- 4 E. Hey, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und A.K. Rai, *J. Organomet. Chem.*, **325** (1987) 1.
- 5 E. Hey-Hawkins und E. Sattler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 775.
- 6 M. Schütze, *Angew. Chem.*, **70** (1958) 697.
- 7 D.D. Perrin und W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Edition, Pergamon Press, Oxford, 1988.
- 8 (a) H. Bürger und H. Goetze, *J. Organomet. Chem.*, **12** (1968) 451; (b) E. Fluck, H. Bürger und U. Goetze, *Z. Naturforsch.*, **22b** (1967) 912; (c) W. Uhlig und A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **576** (1989) 281.
- 9 (a) D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, A.A. Ibrahim, K.M. Abdul Malik, M. Motevalli, R. Möseler, H. Powell, J.D. Runnacles und A.C. Sullivan, *Polyhedron*, **9** (1990) 2959; (b) M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 96; (c) B.A. Vaartstra, J.C. Huffman, W.E. Streib und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 121.
- 10 (a) T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Space Group Symmetry, 2. Aufl., D. Reidel, Dordrecht, 1984; (b) SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, 1989; (c) D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **24** (1968) 321; (d) R.F. Stewart, E.R. David-

- son und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175; (e) N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 159.
- 11 E. Hey, L.M. Engelhardt, C.L. Raston und A.H. White, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 61; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 81.
- 12 D.B. Collom, *Acc. Chem. Res.*, 25 (1992) 448.
- 13 H. Bürger, U. Goetze und W. Sawodny, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 671.
- 14 (a) K. Hassler, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) 41; (b) K. Hassler, *Monatsh. Chem.*, 115 (1984) 713.
- 15 (a) C.D. Schaeffer und J.J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7160; (b) D.H. Harris und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 895; (c) M.J.S. Gynane, D.H. Harris, M.F. Lappert, P.P. Power und Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2004.
- 16 NMR-Parameter: $[\text{Li}^{15}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (L.M. C_6D_6 , 30°C): ^1H : δ 0,13 ppm; $^3\text{J}(\text{N}-\text{H}) = 0,7$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ 5,21 ppm; $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$: δ -334,95 ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: δ -10,31 ppm, breit. $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (L.M. C_6D_6 , 30°C): ^1H : 0,27 ppm; $^3\text{J}(\text{N}-\text{H}) = 0,7$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ 5,79 ppm; $^2\text{J}(\text{N}-\text{C}) = 1,4$ Hz; $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$: -248,63 ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: -1,88 ppm; $^1\text{J}(\text{Si}-\text{N}) = 5,8$ Hz; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$: δ 769,16 ppm; $^1\text{J}(\text{Sn}-\text{N}) = 365,4$ Hz. Siehe auch (a) B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.*, 61 (1985) 536; (b) C. Stader und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.*, 42b (1987) 1515; (c) B. Wrackmeyer, K. Horchler und H. Zhou, *Spectrochim. Acta*, 46A (1990) 809.
- 17 (a) Ě. Kupče, E. Lukevics, Y.M. Varezkin, A.N. Mikhailova und D. Sheludyakov, *Organometallics*, 7 (1988) 1649; (b) Ě. Kupče und E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 67.
- 18 M. Westerhausen und W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 604 (1991) 127.
- 19 W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 262; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 272.
- 20 K.F. Tesh, T.P. Hanusa und J.C. Huffman, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1584.
- 21 S.W. Hall, J.C. Huffman, M.M. Miller, L.R. Avens, C.J. Burns, D.S.J. Arney, A.F. England und A.P. Sattelberger, *Organometallics*, 12 (1993) 752.
- 22 D. Fenske, A. Grissinger, E.M. Hey-Hawkins und J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 595 (1991) 57.
- 23 E. Hey, M.F. Lappert, J.L. Atwood und S.G. Bott, *Polyhedron*, 7 (1988) 2083.
- 24 F. Lindenberg und E. Hey-Hawkins, *J. Organomet. Chem.*, 435 (1992) 291.
- 25 L. Weber, G. Meine, R. Boese und N. Augart, *Organometallics*, 6 (1987) 2484.
- 26 W.E. Buhro, M.H. Chisholm, K. Folting, J.C. Huffman, J.D. Martin und W.E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 557.
- 27 S.C. Goel, M.Y. Chiang, D.J. Rauscher und W.E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 160.
- 28 L. Weber, I. Schumann, H.-G. Stammeler und B. Neumann, *Z. Naturforsch.*, 47b (1992) 1134.
- 29 H. Schäfer, D. Binder, B. Deppisch und G. Mattern, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 546 (1987) 79.
- 30 D. Dou, M. Westerhausen, G.L. Wood, G. Linti, E.N. Duesler, H. Nöth und R.T. Paine, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 379.
- 31 G.A. Forsyth, D.W.H. Rankin und H.E. Robertson, *J. Mol. Struct.*, 239 (1990) 209.
- 32 A.-M. Larssonneur, R. Choukroun, J.-C. Daran, T. Cuenca, J.C. Flores und P. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 444 (1993) 83.
- 33 R. Blom und A. Haaland, *J. Mol. Struct.*, 128 (1985) 21; siehe auch: V. Schomaker und D.P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 37.
- 34 N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Holleman-Wiberg), 91.-100. Aufl., W. de Gruyter, Berlin, 1985 S. 926.