

## CYCLISCHE DIAZASTANNYLENE

### XXIII \*. ZUR BILDUNGSWEISE EINES ZWITTERIONS MIT EINEM PHOSPHONIUM-KATION UND EINEM TRIORGANYLSTANNAT-ANION

M. VEITH\* und V. HUCH

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

(Eingegangen den 27. Dezember 1985)

#### Summary

On heating the acid-base adduct of 1,3-di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ<sup>2</sup>-diazasilastannetidine with triphenylmethylenphosphorane (II) to 120°C in toluene in a glass tube, a quantitative decomposition takes place yielding bis(*t*-butylamino)dimethylsilane and the novel pentacyclic compound Sn<sub>2</sub>(CH)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (III). The X-ray structure determination reveals that the centrosymmetric III consists of a central (CH)<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> square (Sn–C 229.3(5) pm), two edges of which are members of irregular SnCPC<sub>2</sub>-pentagons, one edge of these belonging to C<sub>6</sub>-hexagons (monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c* with *a* 885.3(4), *b* 1127.8(5), *c* 1779.6(6) pm, β 110.0(2)° and *Z* = 2). In III the tin atoms are bonded to three carbon atoms thus forming formally stannate(II) anions, while the phosphorus atoms adopt fourfold coordination and may be considered as cations. It can be shown by NMR-kinetics, that the decomposition of II follows a first order rate law. Triphenyldideuteromethylenphosphorane is used to establish that: (i) the hydrogen (deuterium) transfer is responsible for the rate; (ii) that only one of the hydrogen (deuterium) atoms on the methylene group reacts, while the second hydrogen atom, which has to migrate, must come from a phenyl group on the phosphorous atom. By thorough investigation of the reaction conditions we succeeded in crystallizing "an intermediate". This intermediate VI has the identical composition of II but a different structure (monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* 1884.2(5), *b* 1204.8(3), *c* 1517.9(4) pm, β 116.8(3)° and *Z* = 4). The prominent feature in this adduct of a methylenphosphorane bonded to a stannylene (Sn–C 244.2(5) pm) is an intramolecular hydrogen bridge between an *o*-carbon atom of a phenyl group and a nitrogen atom of the four-membered SiN<sub>2</sub>Sn cycle. This hydrogen bridge, which follows from distances as well as from the angles around the nitrogen atom, must be considered to be responsible for a hydrogen transfer. In a series of structure pictures a possible mechanism for the decomposition reaction of II is illustrated.

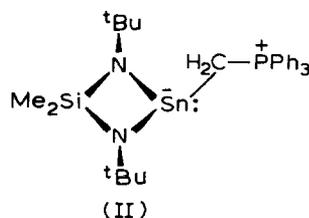
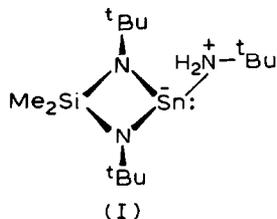
\* XXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

## Zusammenfassung

Erhitzt man das Säure-Base-Addukt von 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilastannetidin mit Triphenylmethylenphosphoran (II) in Toluollösung in einer Glasbombe auf 120°C, so findet eine quantitative Zersetzung zu Bis(*t*-butylamino)dimethylsilan und zu einer neuen pentacyclischen Verbindung Sn<sub>2</sub>(CH)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (III) statt. Wie die Röntgenstrukturanalyse erweist, besitzt das centrosymmetrische III einen zentralen Sn<sub>2</sub>(CH)<sub>2</sub>-Vierring (Sn–C 229.3(5) pm), dessen gegenüberliegende Kanten in SnCPC<sub>2</sub>-Fünfringe eingebaut sind, die ihrerseits wieder eine Kante zu C<sub>6</sub>-Sechringen beisteuern (monoklin, *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* 885.3(4), *b* 1127.8(5), *c* 1779.6(6) pm,  $\beta$  110.0(2)° und *Z* = 2). In III sind an die Zinnatome jeweils drei Kohlenstoffatome gebunden, so dass sie formal als Stannat(II)-Ionen zu betrachten sind, während die Phosphoratome eine vierfache Koordination einnehmen und somit eine positive Ladung besitzen. Durch NMR-kinetische Untersuchungen kann man zeigen, dass die Zersetzung von II einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt. Mit dem Austausch des Methylenphosphorans in II durch Triphenyldideuteromethylenphosphoran lässt sich nachweisen: (i) die Wasserstoffübertragung ist geschwindigkeitsbestimmend; (ii) von den beiden Wasserstoffatomen der Methylengruppe reagiert nur eines, während das zweite Wasserstoffatom, das übertragen werden muss, von einer Phenylgruppe am Phosphoratom stammen muss. Nach Beachtung gewisser Randbedingungen gelang es uns, "eine Zwischenstufe" VI darzustellen, über die die Zersetzung von II sehr wahrscheinlich abläuft. VI hat eine mit II identische Zusammensetzung aber eine unterschiedliche Struktur (monoklin, *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* 1884.2(5), *b* 1204.8(3), *c* 1517.9(4) pm,  $\beta$  116.8(3)° und *Z* = 4). Das herausragende Merkmal dieses Adduktes zwischen einem Methylenphosphoran und einem Stannylen (Sn–C 244.2(5) pm) ist eine intramolekulare Wasserstoffbrücke, die ein *o*-Kohlenstoffatom einer Phenylgruppe mit einem Stickstoffatom des SiN<sub>2</sub>Sn-Ringes verbindet. Diese Wasserstoffbrücke, die nicht nur aus Abständen, sondern auch aus den Winkeln um das Stickstoffatom folgt, kann als Ausgangsbasis für einen Wasserstofftransfer angesehen werden. In einer Reihe von Strukturbildern wird ein möglicher Mechanismus für die Zersetzung von II veranschaulicht.

## Einleitung

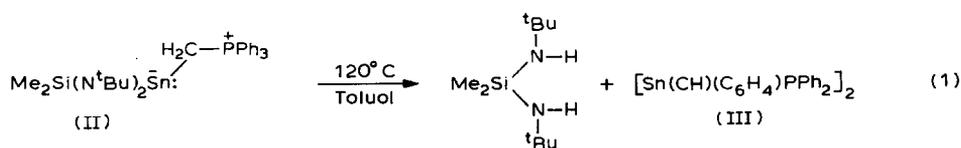
Wie wir in einer vorausgegangenen Veröffentlichung [1] zeigen konnten, gelingt es, an das elektrophile Zinnatom des 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 $\lambda^2$ -diazasilastannetidins das nukleophile Methylenkohlenstoffatom im Triphenylmethylenphosphoran zu binden. Da sich durch Thermolyse des entsprechenden, aber wesentlich labileren Adduktes I eine vielseitige Chemie aufbauen lässt [2–4], erschien es naheliegend, auch II höheren Temperaturen auszusetzen.



Wie bei der Reaktion von I sollten auch bei II die an das Zinnatom gebundenen basischen Stickstoffatome als Akzeptoren für Wasserstoffatome zur Verfügung stehen [5] und damit eine Wasserstoffverschiebung als Auslösung der Reaktion begünstigen. Im folgenden werden unsere Ergebnisse bei der Thermolyse von II wiedergegeben, wobei es uns besonders darauf ankam, den Reaktionsweg weitgehend aufzuklären.

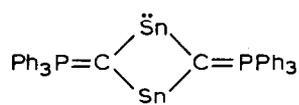
### Zur Thermolyse von II und zur Charakterisierung der Produkte

Das Addukt II wird wie beschrieben [1] dargestellt und in Toluol gelöst. Lässt man eine derartige Lösung mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen, so kann man NMR-spektroskopisch die Bildung von Bis(t-butylamino)dimethylsilan in Spuren nachweisen. Eine quantitative Umsetzung erhält man jedoch, wenn man die Lösung in einem Bombenrohr mehrere Stunden bei 120°C hält (Gl. 1).



III fällt aus der Reaktionslösung als orange-roter kristalliner Feststoff aus, der in relativ unpolaren organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Nach NMR-Spektren ist die Bildung des Bis(t-butyl-amino)dimethylsilans quantitativ. Die Ausbeute an isoliertem III beträgt 89%.

Aus den Elementaranalysen und dem Massenspektrum von III folgt, dass der Verbindung die allgemeine Formel  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Sn}_2$  zukommt. Da auf Grund der Unlöslichkeit der Substanz kein NMR-Spektrum erhalten werden konnte, war zur Struktur von III keine Aussage möglich. In Analogie zu Befunden bei der Thermolyse von I [2] wäre z.B. eine Vierringstruktur des folgenden Typs denkbar gewesen (bzw. Oligomere):



Über eine Röntgenstrukturanalyse an III konnten wir diese mögliche Strukturvariante jedoch zweifelsfrei ausschliessen.

Nach Einkristallaufnahmen mit Weissenberg- und Buerger-Kameras konnte die Raumgruppe von III eindeutig ermittelt werden, während die Gitterkonstanten am Diffraktometer verfeinert wurden. Tabelle 1 enthält die Zusammenfassung der Kristalldaten sowie die wichtigsten Randbedingungen bei der Strukturbestimmung. Bei der Berechnung der Strukturaktoren [6] wurden den Atomen mit Ausnahme der Wasserstoffatome (die in den Phenylgruppen als feste C-H-Einheit behandelt wurden), anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet und die Atomformfaktoren für die neutralen Atome des SHELX-Programmsystems verwendet. Auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen des kleinen Wertes des Koeffizienten verzichtet

TABELLE 1

KRISTALLDATEN VON  $[\text{Sn}(\text{CH})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  (III)

---

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Sn}_2$  (785.99); monoklin, Raumgruppe:  $P2_1/c$   
 $a$  885.3(4),  $b$  1127.8(5),  $c$  1779.6(6) pm,  
 $\beta$  110.0(2)°,  $V$  1667.3 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  
 $D_x$  1.57 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  (Mo- $K_\alpha$ ) 14.8 cm<sup>-1</sup>  
 Vierkreisdiffraktometer (Stoe, Darmstadt), Mo- $K_\alpha$ -Strahlung  
 Graphitmonochromator,  $\omega/2\theta$ -Scan, LP-Korrektur  
 Kristallabmessungen: 0.8 × 0.08 × 0.06 mm<sup>3</sup>  
 $R$ -Wert: 0.031 bei 2918 unabhängigen Reflexen (583 als  
 "nicht beobachtet" eingestuft) und bei 195 Parametern  
 Strukturbestimmung über Pattersonmethoden und Differenzfourier-  
 Synthesen  
 Gewichtsschema: Verfeinerung von  $\Sigma (||F_o| - |F_c||/\omega)^2$  mit  
 $\omega = 2.6459/(\sigma F^2 + 0.000142 F_o^2)$

---

werden (Tab. 1). Tabelle 2 enthält die ermittelten Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren, Tabelle 3 die Bindungsabstände und Bindungswinkel in III.

Der Schwerpunkt des Moleküls III, das in Fig. 1 dargestellt ist, sitzt auf einem Inversionszentrum der Raumgruppe, was die Molekülanzahl  $Z = 2$  innerhalb der Elementarzelle erklärt. An zwei gegenüberliegenden Seiten des zentralen  $\text{Sn}_2(\text{CH})_2$ -Vierringes ( $\text{Sn}-\text{C}(1)-\text{Sn}'-\text{C}(1')$ ) sind jeweils zwei Fünfringe anelliert, die neben der  $\text{Sn}-\text{C}(1)$ -Kante ein vierbindiges Phosphoratom und die  $\text{C}(21)-\text{C}(22)$ -Seite enthalten, die ihrerseits wieder Bestandteil eines Kohlenstoffsechsrings ist. Das Zinnatom ist trigonal-pyramidal koordiniert, wobei die für dieses Atom typische orthogonale Ausrichtung der Liganden [7] dazu führt, dass die Fünfringe weitgehend senkrecht zum zentralen Vierring stehen. Insgesamt sind in III fünf Ringe aneinander kondensiert.

Die beiden  $\text{Sn}-\text{C}$ -Abstände im zentralen Vierring (Tab. 3) unterscheiden sich kaum voneinander; von den beiden Atomsorten übernimmt das Schwerere erwartungsgemäss den kleineren Winkel (87°), so dass das  $\text{Sn}_2(\text{CH})_2$ -Quadrat etwas verzerrt ist. Die dritte Bindung des Zinnatoms zum Atom  $\text{C}(22)$  unterscheidet sich in seiner Länge von denen zu  $\text{C}(1)$  und  $\text{C}(1')$  deutlich und kann als sehr kurze Zinn-Kohlenstoffbindung angesehen werden [7]. Dieser Unterschied in den Bindungslängen ist aber verständlich, hält man sich die unterschiedlichen Hybridisierungsgrade von  $\text{C}(1)$  ( $sp^3$ ) und  $\text{C}(22)$  ( $sp^2$ ) vor Augen. Der Bindungszustand des Zinnatoms kann als Triorganylstannat angesehen werden. Es ist damit das unseres Wissens erste strukturell charakterisierte Organylstannatanion. Auffallend sind die Bindungswinkel um das Zinnatom, die nur wenig von 90° abweichen, was zu dem Schluss führen könnte, dass zur Bindung der Liganden am Zinnatom ausschliesslich  $p$ -Orbitale verwendet werden (vgl. auch [7]).

Da das Molekül III nach aussen hin neutral ist, müssen innerhalb der Struktur noch zwei Atome vorliegen, die eine positive Ladung tragen. Diese beiden Atome sind leicht in Gestalt der Phosphoratom auszumachen, die ausser zu zwei Phenylresten noch jeweils eine Einfachbindung zu  $\text{C}(21)$  und  $\text{C}(1)$  ausbilden. Während die Bindungsabstände  $\text{P}-\text{C}(11,21,31)$  (Tab. 3) im erwarteten Bereich liegen [1,8], ist der Abstand  $\text{P}-\text{C}(1)$  überraschend kurz und ist nur um 5 pm länger als im Triphenylmethylphosphoran [9] bzw. um 4 pm kürzer als im Addukt II [1]. Offenbar wird

(Fortsetzung s.S. 269)

TABELLE 2

DIE ORTSKOORDINATEN UND DER PARAMETER DES DEBYE-WALLER-FAKTORS FÜR DIE ATOME DER ASYMMETRISCHEN EINHEIT VON III MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN <sup>a</sup>

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(\times 10^4 \text{ pm}^2)$
Sn	0.05846(4)	-0.02052(2)	0.09786(2)	3.71(2)
P	0.2719(2)	0.1586(1)	0.0368(1)	3.18(8)
C(11)	0.3291(6)	0.2458(5)	-0.0353(3)	3.7(3)
C(12)	0.4867(7)	0.2771(7)	-0.0229(4)	6.1(6)
C(13)	0.5222(10)	0.3411(8)	-0.0803(5)	8.3(8)
C(14)	0.4077(10)	0.3750(7)	-0.1510(4)	6.7(6)
C(15)	0.2511(9)	0.3404(6)	-0.1636(3)	5.7(5)
C(16)	0.2133(7)	0.2781(6)	-0.1063(3)	5.0(4)
C(21)	0.1312(6)	0.2443(5)	0.0678(3)	3.3(3)
C(22)	0.0339(6)	0.1768(5)	0.0988(3)	3.5(3)
C(23)	-0.0745(7)	0.2376(6)	0.1266(4)	4.8(4)
C(24)	-0.0838(8)	0.3595(6)	0.1231(4)	5.5(5)
C(25)	0.0133(8)	0.4239(6)	0.0922(4)	5.5(4)
C(26)	0.1233(7)	0.3686(5)	0.0647(3)	4.3(4)
C(31)	0.4540(6)	0.1465(5)	0.1247(3)	3.6(4)
C(32)	0.5110(7)	0.2450(5)	0.1731(3)	4.7(4)
C(33)	0.6471(7)	0.2352(7)	0.2407(4)	5.9(7)
C(34)	0.7230(7)	0.1297(8)	0.2612(4)	6.4(6)
C(35)	0.6678(8)	0.0308(7)	0.2145(4)	6.4(5)
C(36)	0.5307(7)	0.0391(5)	0.1457(4)	4.9(4)
C(1)	0.1792(6)	0.0252(5)	0.0062(3)	3.3(3)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn	44.4(2)	47.4(2)	40.3(2)	6.0(2)	3.4(2)	-6.3(2)
P	32.2(7)	42.3(8)	42.2(7)	-1.3(6)	7.3(6)	-2.7(6)
C(11)	49(3)	46(3)	47(3)	-4(2)	18(3)	-8(3)
C(12)	60(4)	116(6)	63(4)	11(4)	23(4)	-21(4)
C(13)	80(5)	147(8)	102(6)	27(6)	47(5)	-31(6)
C(14)	111(6)	94(6)	76(5)	11(4)	62(5)	-8(5)
C(15)	88(5)	78(5)	49(4)	9(3)	20(4)	-8(4)
C(16)	61(4)	70(4)	54(4)	9(3)	14(3)	-10(3)
C(21)	35(3)	49(3)	38(3)	3(2)	4(2)	1(2)
C(22)	40(3)	52(3)	36(3)	-2(2)	6(2)	-1(3)
C(23)	48(4)	69(4)	68(4)	-16(3)	21(3)	-4(3)
C(24)	59(4)	74(5)	80(5)	-20(4)	24(4)	15(4)
C(25)	63(4)	55(4)	74(4)	-13(3)	4(4)	18(3)
C(26)	54(4)	46(4)	61(4)	-2(3)	14(3)	-1(3)
C(31)	34(3)	59(4)	44(3)	2(3)	11(2)	-7(3)
C(32)	50(3)	67(4)	55(3)	-9(3)	7(3)	-6(3)
C(33)	45(4)	115(6)	52(4)	-14(4)	0(3)	-19(4)
C(34)	40(4)	137(7)	57(4)	14(5)	-2(3)	-2(4)
C(35)	50(4)	101(6)	79(5)	23(4)	5(4)	18(4)
C(36)	48(3)	62(4)	68(4)	4(3)	7(3)	1(3)
C(1)	33(3)	44(3)	47(3)	-3(3)	12(2)	-1(3)

<sup>a</sup> Die angegebenen  $B$ -Werte des Temperaturfaktors  $\exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$  wurden nach Hamilton [19] aus den  $U_{ij}$ -Werten des Temperaturfaktors  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)](\times 10^3)$  berechnet.

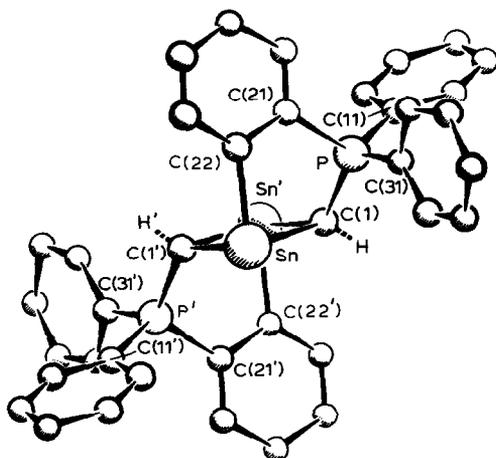


Fig. 1. Zeichnerische Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Sn}_2(\text{CH})_2\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  (III).

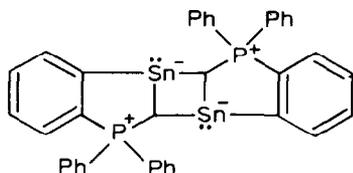
TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE BINDUNGLÄNGEN (pm) UND WINKEL ( $^\circ$ ) IM MOLEKÜL III

Sn–C(1)	229.3(5)	C(21)–C(22)	139.7(7)
Sn–C(1')	227.8(5)	C(22)–C(23)	139.9(7)
Sn–C(22)	223.5(5)	C(23)–C(24)	137.6(9)
P–C(1)	171.0(5)	C(24)–C(25)	137.5(9)
P–C(11)	182.0(5)	C(25)–C(26)	137.9(8)
P–C(21)	180.5(5)	C(26)–C(21)	140.2(7)
P–C(31)	182.6(5)	C(31)–C(32)	139.0(7)
C(1)–H	96(4)	C(32)–C(33)	138.5(8)
C(11)–C(12)	138.1(7)	C(33)–C(34)	135(1)
C(12)–C(13)	137.2(9)	C(34)–C(35)	138(1)
C(13)–C(14)	137(1)	C(35)–C(36)	140.0(8)
C(14)–C(15)	138.2(9)	C(36)–C(31)	137.5(8)
C(15)–C(16)	137.0(8)		
C(16)–C(11)	137.6(7)		
C(1)–Sn–C(1')	87.3(1)	Sn–C(1)–P	105.1(2)
C(1)–Sn–C(22)	81.5(2)	Sn'–C(1)–P	119.2(2)
C(1')–Sn–C(22)	87.9(2)	Sn–C(1)–H	119(3)
C(1)–P–C(31)	113.2(3)	Sn'–C(1)–H	108(3)
C(1)–P–C(21)	105.9(3)	P–C(1)–H	111(3)
C(1)–P–C(11)	117.9(2)	Sn–C(1)–Sn'	92.7(2)
C(21)–P–C(31)	106.1(2)		
C(11)–P–C(31)	105.5(2)	<i>mittlere Bindungswinkel im</i>	
C(21)–P–C(11)	108.3(2)	Phenylring C(11–16)	119.9(4)
		Phenylring C(21–26)	120.0(7)
		Phenylring C(31–36)	120.0(8)
<i>Nichtbindende intramolekulare Abstände:</i>			
Sn····Sn'	330.8(1)		
Sn····P	319.7(5)		
C(1)··C(1')	315.5(5)		

zur Bildung des  $\text{Sn}_2(\text{CH})_2$ -Ringes keine zu grosse Elektronendichte benötigt (Diskussion siehe weiter hinten), was einen geringeren Elektronenabzug vom Phosphoratom zur Folge hat als z.B. im Addukt II [1]. Ebenso ist denkbar, dass das Kohlenstoffatom C(1) sich in einer originellen Bindungssituation befindet, die mit  $sp^3$  nicht richtig wiedergegeben wird, sondern in der auch Mehrzentrenbindungen ( $\text{Sn} \cdots \text{C}(1) \cdots \text{Sn}'$ ) zu diskutieren wären.

In eine vereinfachte Formelsprache übertragen, lässt sich für III folgende Atomverknüpfung angeben:

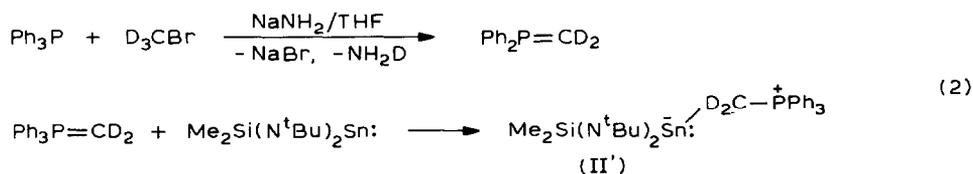


In dieser Schreibweise kommt sehr gut die Kondensation zu einem Polycyclus zum Ausdruck, auch wenn die geometrische Ausrichtung der Ringe unberücksichtigt bleibt. Es stellt sich die Frage nach der Entstehung dieser Verbindung; ein Versuch einer Antwort ist im nächsten Kapitel ausgeführt.

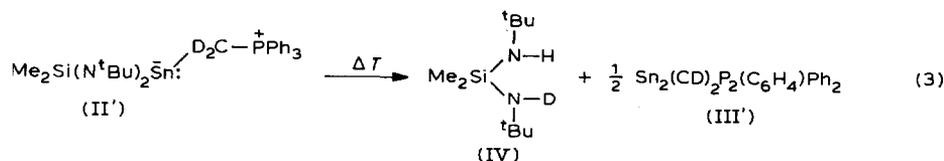
#### Untersuchung des Zeitgesetzes der Thermolyse von II und denkbare Reaktionswege

Die Thermolyse von II bei  $105^\circ\text{C}$  im Bombenrohr (Lsm. Toluol) lässt sich an Hand des Auftretens der Signale von Bis(*t*-butylamino)dimethylsilan und der gleichzeitigen Abnahme der Resonanzsignale von II im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einfach verfolgen. Eine Spektrenserie in Abhängigkeit der Zeit ist in Fig. 2 wiedergegeben (vgl. auch exp. Teil!). Die Auswertung ergibt, dass II nach einem Zeitgesetz erster Ordnung zerfällt.

Wir haben nun anstatt des Triphenylmethylenphosphorans die "markierte Verbindung" Triphenyldideuteromethylenphosphoran zur Darstellung von II' benutzt (Gl. 2).



II' wurde nicht isoliert, sondern in der Reaktionslösung thermolysiert (Gl. 3). Auch II' zerfällt nach einem Zeitgesetz erster Ordnung, die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{D}}$  ist jedoch 5.34 mal kleiner als  $k_{\text{H}}$  (exp. Teil).



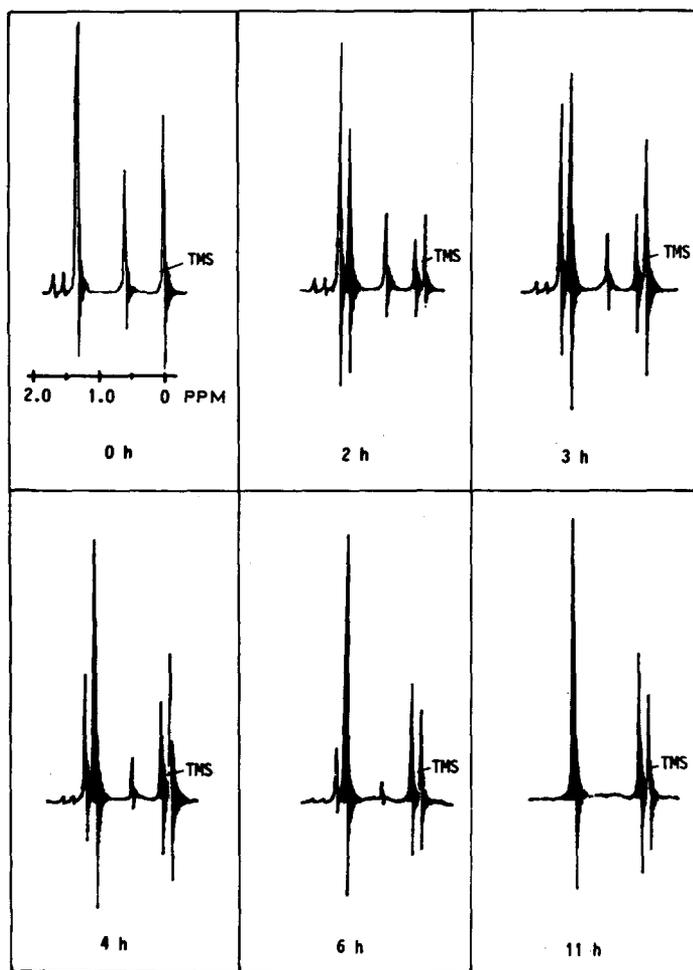


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenserie der Zersetzung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn} \cdot \text{CH}_2\text{PPh}_3$  (II) bei  $105^\circ\text{C}$  in Toluol. Die ausgefüllten Signale geben die Resonanzen von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu}(\text{H}))_2$  wieder (Vergl. auch Exp. Teil).

Die Produkte III' und IV wurden massenspektroskopisch und über IR-Spektren charakterisiert. Im Massenspektrum von III' kann über den Peak höchster Masse der Einbau des Deuteriumatoms bestätigt werden. Ebenso ist im IR-Spektrum von III'  $\nu(\text{C-D})$  bei  $2360\text{ cm}^{-1}$  nachweisbar. Das t-Butylamino(t-butylaminodeutero)dimethylsilan IV wird im Massenspektrometer etwas hydrolysiert (Bildung von  $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ ), so dass neben dem Molekülpeak ( $m/e$  203) auch Peaks der Verbindungen  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}^t\text{Bu}(\text{H})]_2$  und  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}^t\text{Bu}(\text{D})]_2$  beobachtet werden! Das IR-Spektrum von IV andererseits ist eindeutig, enthält es doch im gleichen Intensitätsverhältnis zwei scharfe Banden, die den Valenzschwingungen  $\nu(\text{N-H})$  bei  $3370$  bzw.  $\nu(\text{N-D})$  bei  $2500\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen sind.

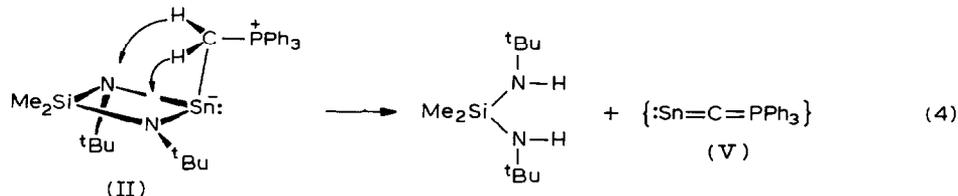
Mit diesen experimentellen Resultaten lassen sich drei definitive Aussagen zum Reaktionsverlauf machen:

- (1) An den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Zersetzung von II bzw. II' ist eine Wasserstoffübertragung bzw. -wanderung geknüpft. Der gefundene Quotient  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 5.34$  ist nahe am erwarteten Wert [10].

(2) Von den beiden Wasserstoffatomen am Bis(t-butylamino)dimethylsilan stammt nur eines aus der Methylengruppe des Phosporans.

(3) Das Zeitgesetz ist im Einklang mit einem monomolekularen Reaktionsschritt.

Es folgt aus diesen Ergebnissen, dass sich die Thermolyse von II offenbar grundsätzlich von der von I unterscheidet [5]. Ein Reaktionsschritt nach Gl. 4, in dem als reaktive Zwischenstufe V zu formulieren wäre, ist eindeutig auszuschliessen.



Einen Hinweis auf einen möglichen Mechanismus der Zersetzung von II erhielten wir, als wir die Eigenschaften von II näher untersuchten: Wie beschrieben [1], kristallisiert das Addukt II in gelben Kristallen, die ausser der Verbindung II auch Benzol-Moleküle enthalten. Diese Lösungsmittelmoleküle, die im Kristallgitter Löcher in der Packung besetzen, lassen sich unter reduziertem Druck von II trennen. Das von Benzol befreite Präparat lässt sich auf diese Weise nur amorph gewinnen, erscheint aber wesentlich reaktiver, da bei entsprechend langer Lagerung die Addukt-moleküle II bei Raumtemperatur bereits in III und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu}(\text{H}))_2$  zerfallen. Wir haben bald herausgefunden, dass sich diese "reaktive Form" von II auch in Form von Einkristallen darstellen lässt, wenn man II anstatt aus Benzol aus Hexan auskristallisiert. Im folgenden Kapitel sind die wesentlichen Strukturmerkmale dieser reaktiven Spezies von II, die wir mit VI bezeichnen, dargestellt.

### Die Kristall- und Molekülstruktur von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn} \cdot \text{CH}_2\text{PPh}_3$ (VI) – ein Isomeres zu II

Die Raumgruppe und die Kristalldaten von VI wurden über Buerger- und Weissenbergaufnahmen, die Zahl der Formeleinheiten wurde über Volumeninkri-

TABELLE 4

#### KRISTALLDATEN VON $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn} \cdot \text{CH}_2\text{PPh}_3$ (VI)

$\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{PSiSn}$  (559.41); monoklin, Raumgruppe:  $P2_1/c$

$a$  1884.2(3),  $b$  1204.8(6),  $c$  1517.9(4) pm,

$\beta$  116.8(3)°,  $V$   $3076.9 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4;

$D_x$  = 1.28 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  (Mo- $K_\alpha$ ) 8.5 cm<sup>-1</sup>

Vierkreisdiffraktometer (Stoe, Darmstadt) Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,

Graphitmonochromator,  $\omega/2\theta$ -Scan, LP-Korrektur

Kristallabmessungen:  $0.17 \times 0.12 \times 1.6$  mm<sup>3</sup>

R-Wert: 0.0358 bei 2600 unabhängigen Reflexen (500 als

"nicht beobachtet" eingestuft) und bei 160 Parametern

Strukturbestimmung über Pattersonmethoden und Differenz-

fourier-Synthesen

Gewichtsschema: Verfeinerung von  $\Sigma(|F_o| - |F_c|/\omega)^2$  mit  $\omega = 1.0098/(\sigma F^2 + 0.002 F_o^2)$

mente [11] bestimmt. In Tab. 4 sind die Zahlenwerte zusammengestellt und die wichtigsten Kenngrößen für die Strukturbestimmung aufgenommen. Eine Absorptionskorrektur erübrigte sich auf Grund des geringen Koeffizienten. Die Wasserstoffatome wurden an die Kohlenstoffatome mit einem festen Abstand von 108 pm angebunden, aber nur bei den Phenylgruppen in einer definierten geometrischen Lage gehalten (koplanar zu den Ringen). Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt, die  $F_c$ - und  $F_o$ -Werte können eingesehen werden [6].

TABELLE 5

DIE ORTSKOORDINATEN UND DER PARAMETER DES DEBYE-WALLER-FAKTORS FÜR DIE ATOME DER ASYMMETRISCHEN EINHEIT VON VI MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN <sup>a</sup>

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B (\times 10^4 \text{ pm}^2)$
Sn	0.22594(3)	-0.06916(3)	-0.31690(3)	3.51(6)
Si	0.3287(1)	0.1197(1)	-0.2523(2)	3.7(8)
N(1)	0.3426(3)	-0.0145(4)	-0.2796(4)	3.1(5)
N(2)	0.2301(4)	0.1035(4)	-0.2876(5)	3.7(6)
P	0.1842(1)	-0.1191(1)	-0.5766(1)	3.3(2)
C(01)	0.4152(4)	-0.0837(5)	-0.2393(5)	3.9(7)
C(02)	0.4005(5)	-0.1826(5)	-0.3111(6)	5.7(8)
C(03)	0.4874(5)	-0.0175(6)	-0.2311(7)	5.7(6)
C(04)	0.4313(5)	-0.1314(7)	-0.1377(6)	6.2(9)
C(05)	0.1699(5)	0.1768(6)	-0.2867(7)	5.3(8)
C(06)	0.1809(8)	0.198(1)	-0.182(1)	15(1)
C(07)	0.0882(7)	0.137(1)	-0.351(1)	12(1)
C(08)	0.1723(7)	0.2887(8)	-0.330(1)	13(1)
C(09)	0.3514(5)	0.2259(5)	-0.3278(6)	5.2(6)
C(10)	0.3898(5)	0.1643(6)	-0.1205(6)	5.8(7)
C(11)	0.2045(2)	-0.2599(2)	-0.5319(3)	4.2(2)
C(12)	0.2635(2)	-0.3216(2)	-0.5410(3)	5.7(2)
C(13)	0.2793(2)	-0.4300(2)	-0.5051(3)	7.2(2)
C(14)	0.2361(2)	-0.4768(2)	-0.4601(3)	6.3(2)
C(15)	0.1771(2)	-0.4151(2)	-0.4510(3)	6.3(2)
C(16)	0.1613(2)	-0.3066(2)	-0.4869(3)	5.0(2)
C(21)	0.2671(2)	-0.0653(3)	-0.5903(3)	3.6(2)
C(22)	0.3209(2)	0.0043(3)	-0.5174(3)	4.3(2)
C(23)	0.3858(2)	0.0476(3)	-0.5269(3)	5.0(2)
C(24)	0.3969(2)	0.0212(3)	-0.6093(3)	5.5(2)
C(25)	0.3432(2)	-0.0485(3)	-0.6822(3)	5.5(2)
C(26)	0.2782(2)	-0.0917(3)	-0.6726(3)	5.2(2)
C(31)	0.1041(2)	-0.1265(4)	-0.7009(3)	5.0(2)
C(32)	0.0815(2)	-0.2257(4)	-0.7537(3)	6.2(2)
C(33)	0.0217(2)	-0.2258(4)	-0.8508(3)	8.0(2)
C(34)	-0.0155(2)	-0.1266(4)	-0.8950(3)	8.2(3)
C(35)	0.0070(2)	-0.0274(4)	-0.8421(3)	8.1(3)
C(36)	0.0668(2)	-0.0274(4)	-0.7451(3)	7.2(2)
C(1)	0.1645(4)	-0.0371(5)	-0.4947(5)	3.8(6)
H(1)	0.1808(4)	0.0464(5)	-0.5041(5)	8(3)
H(2)	0.1011(4)	-0.0414(5)	-0.5197(5)	8(3)
H(22)	0.3122(2)	0.0248(4)	-0.4536(3)	8(3)

<sup>a</sup> Die angegebenen  $B$ -Werte des Temperaturfaktors  $\exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$  wurden nach Hamilton [19] aus den  $U_{ij}$ -Werten von Tabelle 6 berechnet.

TABELLE 6

DIE  $U_{ij}$ -WERTE DES TEMPERATURFAKTORS  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)] (\times 10^3)$  DER ANISOTROP VERFEINERTEN ATOME VON VI

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn	49(1)	45(0)	42(1)	-1(0)	22(0)	-10(0)
Si	49(2)	37(1)	53(2)	-5(1)	18(1)	-4(1)
N(1)	31(5)	40(2)	53(4)	1(2)	14(3)	2(2)
N(2)	31(6)	55(3)	78(5)	-15(3)	34(4)	-3(3)
P	39(2)	48(1)	41(1)	-0(1)	17(1)	-3(1)
C(1)	49(6)	60(4)	38(5)	-3(3)	19(4)	7(3)
C(01)	37(7)	58(4)	39(6)	6(3)	11(4)	10(3)
C(02)	75(7)	62(4)	63(6)	-3(4)	23(5)	30(4)
C(03)	30(8)	79(5)	97(7)	-1(4)	22(5)	8(4)
C(04)	74(7)	84(5)	58(7)	12(4)	16(5)	24(4)
C(05)	39(9)	76(5)	70(7)	1(4)	29(5)	17(4)
C(06)	147(11)	194(11)	126(13)	21(9)	93(9)	85(9)
C(07)	162(12)	144(9)	207(14)	114(10)	129(10)	111(9)
C(08)	53(11)	213(14)	234(17)	-92(13)	45(11)	41(10)
C(09)	64(6)	50(3)	87(7)	10(4)	33(5)	-9(3)
C(10)	77(7)	70(4)	62(6)	-21(4)	24(5)	-7(4)

Wie aus Fig. 3 hervorgeht, handelt es sich bei VI um ein Molekül, das in seiner Zusammensetzung mit II völlig identisch ist (vgl. [1]), sich aber in strukturellen Details auffallend unterscheidet. Die beiden Isomere lassen sich dadurch ineinander überführen, das man bei festgehaltenem  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{Sn}$ -Vierring die Triphenylmethylphosphoraneinheit um die C-Sn-Donor-Akzeptor-Bindung dreht, bis der Phenylrest mit den Atomen C(21-26) in Nachbarstellung zum Atom N(1) zu liegen

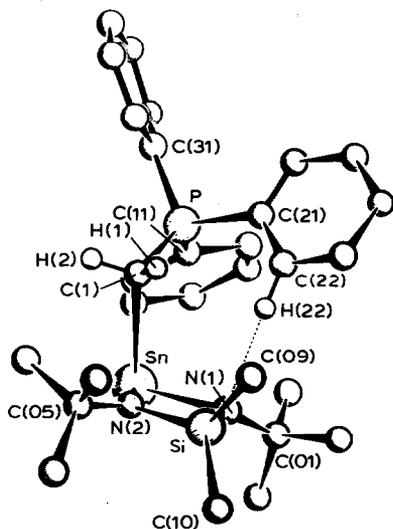


Fig. 3. Zeichnerische Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{Sn}\cdot\text{CH}_2\text{PPh}_3$  (VI), einem Isomeren zu II.

kommt. Die "Verdrehung" hat ihre Ursache in der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen den Atomen C(22) und N(1). Diese Wasserstoffbrücke folgt eindeutig aus folgenden Strukturdaten:

- Das Stickstoffatom N(1) ist durch die Atome Sn, C(01) und Si trigonal pyramidal koordiniert (Winkelsumme um N(1) 352.3°).
- Der Abstand zwischen den Atomen N(1) und C(22) ist mit 345(1) pm aussergewöhnlich kurz.
- Legt man in einem Abstand von 108 pm von C(22) das Wasserstoffatom H(22) koplanar zum Phenylring fest (aus der Differenzfourieranalyse lässt sich die Position von H(22) nicht eindeutig ermitteln), so beträgt der H(22)···N(1)-Abstand 248 pm (30 pm weniger als ein N···H-Van der Waals-Abstand [12]) und der Winkel C(22)–H(22)···N(1) 150°, was für eine H-Brücke eine akzeptable Abweichung von der Linearität bedeutet.

TABELLE 7

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

Sn–N(1)	211.4(6)	N(1)–C(01)	147.7(9)
Sn–N(2)	212.1(5)	N(2)–C(05)	144(1)
Sn–C(1)	244.2(6)	C(01)–C(02)	155(1)
Si–N(1)	171.9(5)	C(01)–C(03)	153(1)
Si–N(2)	169.6(7)	C(01)–C(04)	154(1)
Si–C(09)	189.1(9)	C(05)–C(06)	153(2)
Si–C(10)	188.2(7)	C(05)–C(07)	148(1)
P–C(1)	175.3(8)	C(05)–C(08)	151(2)
P–C(11)	180.3(3)	C–C(Phenyl)	
P–C(31)	181.2(4)	festgelegt auf	139
P–C(21)	178.7(5)		
		C–H	
		festgelegt auf	108
N(2)–Sn–N(1)	72.7(2)	C(11)–P–C(1)	109.8(3)
N(1)–Sn–C(1)	99.5(2)	C(31)–P–C(1)	115.0(3)
N(2)–Sn–C(1)	91.8(2)	C(21)–P–C(1)	110.7(3)
Si···Sn–C(1)	99.5(2)	C(11)–P–C(31)	106.4(2)
N(1)–Si–N(2)	94.6(3)	C(21)–P–C(31)	105.0(2)
C(09)–Si–C(10)	104.7(3)	C(11)–P–C(21)	109.7(2)
C(09)–Si–N(1)	112.9(4)	P–C(1)–Sn	123.3(3)
C(09)–Si–N(2)	113.6(3)	Sn–C(1)–H(1)	105.7(5)
C(10)–Si–N(1)	116.0(3)	P–C(1)–H(1)	105.5(7)
C(10)–Si–N(2)	115.4(4)	Sn–C(1)–H(2)	106.3(7)
Si–N(1)–Sn	95.9(3)	P–C(1)–H(2)	106.1(6)
Sn–N(1)–C(01)	126.3(4)	N(1)–C(01)–C(02)	107.6(5)
Si–N(1)–C(01)	130.1(4)	N(1)–C(01)–C(03)	111.2(5)
Si–N(2)–Sn	96.4(3)	N(1)–C(01)–C(04)	110.7(8)
Sn–N(2)–C(05)	130.3(5)	C(04)–C(01)–C(02)	108.0(6)
Si–N(2)–C(05)	132.9(5)	C(04)–C(01)–C(03)	110.1(6)
N(2)–C(05)–C(06)	112.0(7)		
N(2)–C(05)–C(07)	112.4(9)		
C(08)–C(05)–C(07)	103.1(9)		
N(2)–C(05)–C(08)	112(1)		
C(07)–C(05)–C(06)	111(1)		
C(06)–C(05)–C(07)	106.4(9)		

Das Stickstoffatom N(1) wird also durch das Wasserstoffatom H(22) in seiner Koordinationsfigur zu einem verzerrten Tetraeder ergänzt. Die N(1)···H(22)-Wechselwirkung ist auch aus der Bindungslänge N(1)–Si ablesbar, die verglichen mit N(2)–Si länger ausfällt (Tab. 7). Auch steht die C(1)–Sn-Donor-Akzeptor-Bindung nicht symmetrisch zu den beiden Stickstoffatomen N(1) und N(2), sondern ist um 6°

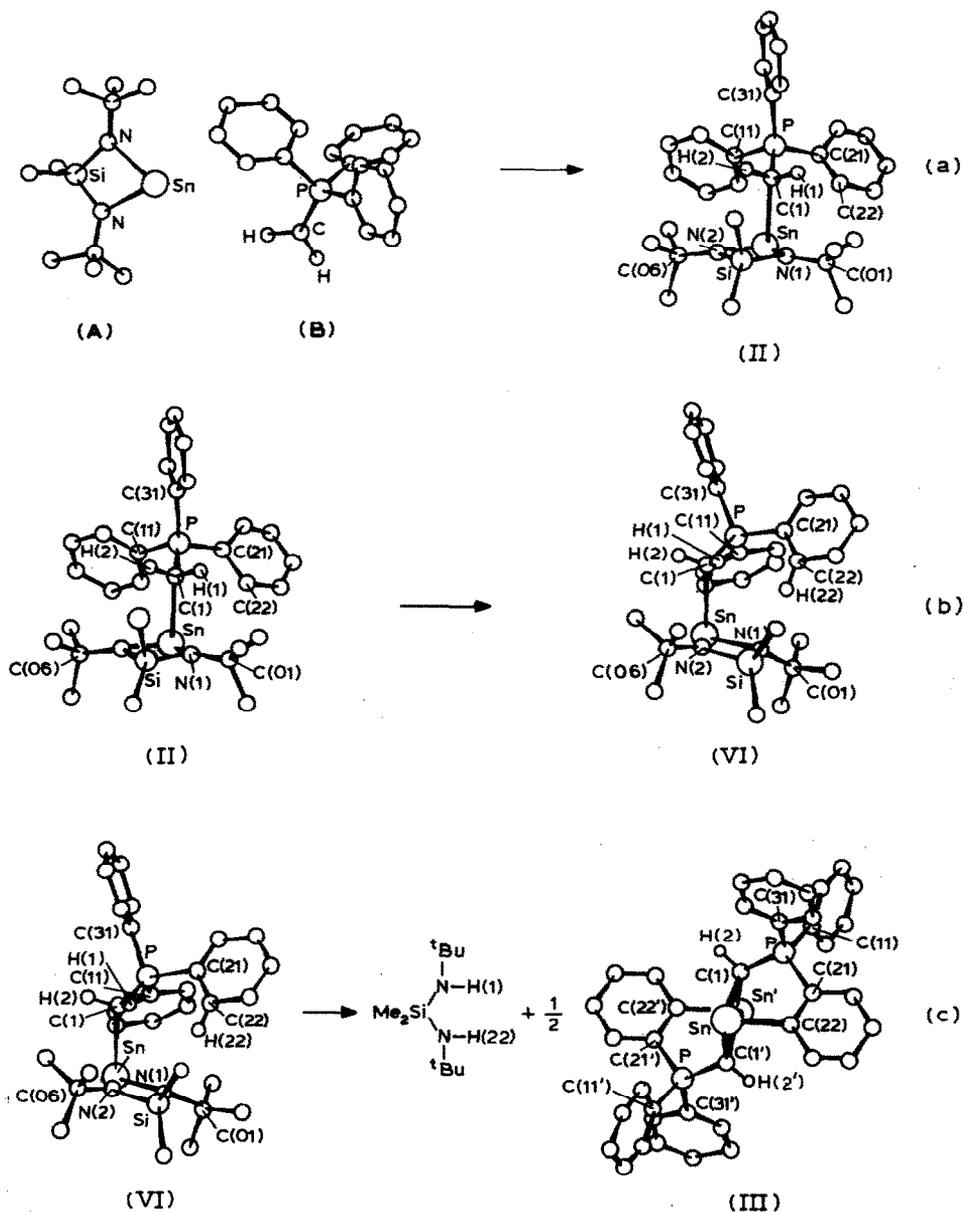
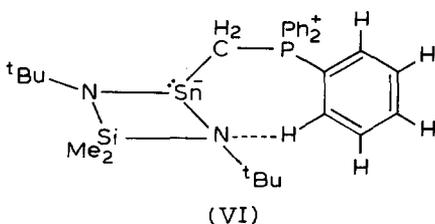


Fig. 4. Reaktionssequenz der Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Sn}$  mit  $\text{CH}_2\text{PPh}_3$ , dargestellt an Hand von Strukturbildern. Zur Diskussion vergl. Text!

in Richtung N(2) aus der symmetrischen Lage, die durch die Ebene der Atome Sn, Si, C(9) und C(10) definiert ist, gekippt (vgl. auch die Winkel C(1)–Sn–N(2) und C(1)–Sn–N(1) in Tab. 7!).

Während also das Stickstoffatom N(1) eine deutlich pyramidale Umgebung besitzt (sieht man von der H(22)···N(1)-Wechselwirkung ab), so ist das Atom N(2) trigonal planar koordiniert (Winkelsumme 359.1°). Im Vergleich zu II [1] ist das Isomere VI in vielen Abständen und Winkeln ähnlich, insbesondere was die Koordination des Phosphoratoms betrifft. Wie bei II so fungiert auch bei VI das Kohlenstoffatom C(1) des formalen Triphenyl(methylen)phosphorans als Donor gegenüber dem Zinnatom der Diazasilastannetidineinheit. Der grössere Sn–C(1)-Abstand in VI gegenüber II ( $\Delta$  3.9 pm) wird möglicherweise ebenfalls durch die oben diskutierte Wasserstoffbrücke veranlasst.

In eine chemische Formelsprache (und damit ins Zweidimensionale) übertragen lassen sich die Bindungsverhältnisse in VI wie folgt darstellen:



Es bedarf nur geringer Atomverschiebungen, um aus dem Isomeren VI eine chemische Reaktion auszulösen.

### Vorschlag für einen möglichen Mechanismus bei der Umsetzung von II → III

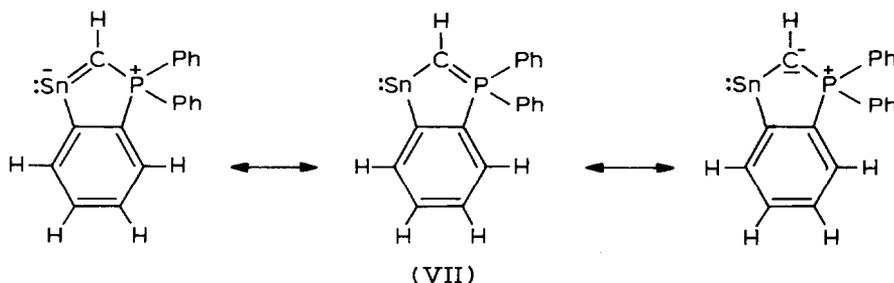
Fasst man alle experimentellen Ergebnisse, wie etwa die Folgerungen aus den weiter oben dargestellten kinetischen Experimenten und diejenigen aus den Strukturanalysen an II [1], III und VI zusammen, so lässt sich ein Reaktionsablauf für die Zersetzung von II zu III formulieren, wie er an Hand von Strukturbildern in Fig. 4 gezeichnet ist. Im einzelnen sind die verschiedenen Schritte wie folgt zu kommentieren:

(a) Das cyclische Bisaminosilan (A) und das Triphenylmethylenphosphoran (B), deren Strukturen wir der Literatur entnommen haben [13,9], reagieren zunächst zum Lewis-Säure-Base-Addukt II [1] (Gl. a in Fig. 4). Wir vermuten auf Grund der kinetischen Befunde, die in bezug auf die Isotopenverteilung eindeutig sind, dass sich nicht II direkt zu III zersetzt, sondern ein Zwischenschritt (b) vorgeschoben ist.

(b) Hiernach lagert sich II in VI um, was im wesentlichen durch eine Rotation um die C–Sn-Bindung in II unter gleichzeitiger Ausbildung einer C–H···N-Brücke erfolgt.

(c) Aus VI heraus lässt sich das Produkt III zwanglos erklären. Nimmt man an, dass die eben beschriebene Wasserstoffbrücke zu einer C–H-Bindungslösung führt, so entsteht am Kohlenstoffatom C(22) ein Carbanion. Dieses sollte stark basisch sein und das Stickstoffatom N(1) am Zinnatom in seiner Koordination mühelos verdrängen können. Löst man am Methylenkohlenstoffatom C(1) das H(1)-Atom ab, dessen Entfernung zum Atom N(2) in der Kristallstruktur von VI aussergewöhnlich

kurz ist (306 pm), und verschiebt es auf das Atom N(2), so erhält man den wasserstoffhaltigen "Liganden"  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})_2$ . Sind die beiden Wasserstoffatome am Methylenkohlenstoffatom durch Deuterium ersetzt, so folgt aus dem vorgeschlagenen Weg, dass nur die Verbindung  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}(\text{H})^t\text{Bu})(\text{N}(\text{D})^t\text{Bu})$  entstehen kann, wie im Experiment gefunden! Nach Ablösung des Bis(amino)silans verbleibt die Zwischenstufe VII, für die man verschiedene Schreibweisen finden kann:



Ob VII völlig frei vorkommt oder in koordinierter Form, lässt sich natürlich nicht beantworten. Auf jeden Fall sollte VII, auf Grund der geringeren Ligandenzahl und der leichten Zugänglichkeit am Zinnatom [7], mit sich selber in Form einer Cycloadition (oder einer doppelten Lewis-Säure-Base-Reaktion bzw. einer Dipol-Dipol Wechselwirkung) reagieren und zu einem Dimeren der Struktur III führen. Bei den Atombezeichnungen an den Molekülen II, III und VI tragen gleichartige Atome immer gleiche Symbole, so dass sich der vorgelegte Gedankengang in Fig. 4 nachvollziehen lässt.

Der vorgeschlagene Mechanismus enthält natürlich, vor allem in der Interpretation von Gl. c von Fig. 4 einige spekulative Punkte. Das gesamte Datenmaterial steht jedoch in keinem Widerspruch hierzu. Die Strukturen von II und VI können auf jeden Fall als Zwischenstufen bzw. Momentaufnahmen bei der Reaktion von A und B (in Fig. 4) zu III interpretiert werden. Es sei im übrigen darauf verwiesen, dass ähnliche Reaktionen an den C-H-Gruppen in *o*-Positionen des Triphenylmethylenphosphorans in der Koordinationsphäre von Übergangsmetallen ablaufen können [14-16].

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff als Schutzgas in Stockschen Vakuumapparaturen durchgeführt. NMR-Spektren: Hitachi-Perkin-Elmer- (R-24B, 60 MHz) bzw. Bruker (90 MHz)-Gerät. Massenspektren: Varian-MAT-CH7 (GBF, Stöckheim), IR-Spektren: Beckman IR 4260 bzw. Perkin-Elmer 137G. C,H,N-Analysen führte die Firma Beller, Göttingen, durch.

*Thermolyse des Adduktes von Triphenylmethylenphosphan an 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ<sup>2</sup>-diazasilastannetidin (II)*

(a) *Darstellung von 3,3,12,12-Tetraphenyl-3,12,1λ<sup>3</sup>,10λ<sup>3</sup>-diphosphoniadistannatapentacyclo[9,7,0,0<sup>2,10</sup>,0<sup>4,9</sup>,0<sup>13,18</sup>]octadecan-4,6,8,13,15,17-hexen (III)*

4.0 g (6.7 mMol) des Adduktes II [1] bzw. VI werden in 30 ml Toluol gelöst und

in eine Glasbombe (Vol. 60 ml) überführt. In der abgeschlossenen Ampulle wird 12 h auf 120°C erhitzt. Die gelbe Lösung verfärbt sich während der Reaktion über hellrot nach dunkelrot. III fällt als orangeroter kristalliner Feststoff aus und kann mit Benzol gewaschen werden. Ausbeute an III: 2.3 g (89%) mit Fp. 175–177°C.

<sup>1</sup>H-NMR- bzw. <sup>31</sup>P-Daten können wegen der Unlöslichkeit von III in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht erhalten werden. Anal. von III: Gef.: C, 57.76; H, 3.92; P, 7.68. C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>P<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (785.99 g/Mol) ber.: C, 58.07; H, 3.85; P, 7.88%. Massenspektrum: *m/e* = 786 (C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>P<sub>2</sub><sup>118</sup>Sn<sup>120</sup>Sn, *M*<sup>+</sup>) und andere Isotopenkombinationen (rel. Int. 18%) sowie *m/e* = 394 (*M*/2<sup>+</sup> bezogen auf <sup>120</sup>Sn; rel. Int. 80%).

(b) *Thermolyse von II im NMR-Messröhrchen bei 105°C (vgl. Fig. 1)*

1 mMol II [1] wird in 5 ml bzw. 30 ml Toluol gelöst. Ein Teil dieser Lösung wird in NMR-Röhrchen gefüllt, im flüssigen Stickstoff ausgefroren und das Röhrchen unter Vakuum abgeschmolzen. Die Röhrchen werden in ein thermostatisiertes Bad gestellt, das auf 105°C eingestellt ist. In Stundenabständen werden die Röhrchen auf Raumtemperatur abgeschreckt und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Lösungen aufgenommen. Es wird jeweils das Integrationsverhältnis der Signale von Di-*t*-butylamino-dimethylsilan zu den entsprechenden von II gebildet. Aus den Verhältnissen lässt sich die Abnahme von II bestimmen. Die Auswertung der Konzentrationsabnahme/Zeit geschieht zeichnerisch und nach der Halbwertszeitmethode. Man findet für beide Konzentrationen eine Reaktion erster Ordnung mit ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten. Als gemittelten Zahlenwert ergibt für  $k_H = \ln 2 / t_{1/2} = 0.326 \cdot [1/h]$ .

*Darstellung von 3,3,12,12-Tetraphenyl-3,12,1λ<sup>3</sup>,10λ<sup>3</sup>,2,11-di-phosphoniadistannata-dideutero-pentacyclo[9,7,0,0<sup>2,10</sup>,0<sup>4,9</sup>,0<sup>13,18</sup>]octadecan-4,6,8,13,15,17-hexen (III')*

Das Triphenyl-dideuteromethylenphosphoran wird analog Lit. 17 aus Triphenylphosphan und Trideuterobrommethan nach anschließender Reduktion mit NaNH<sub>2</sub> in THF erhalten. Es wird nur kurz erwärmt, um einen vorzeitigen H/D-Austausch zu unterbinden. Das aus THF-Lösung isolierte Triphenyl-dideuteromethylenphosphoran wird sofort mit 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ<sup>2</sup>-diazasilastannetidin [18] umgesetzt (vgl. auch Lit. 1). Wegen der Möglichkeit des Austausches D/H wird II' nicht isoliert, sondern analog der obigen Thermolysevorschrift bei 120°C im Bombenrohr 18 h erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird orange-farbenes, kristallines III' von der Lösung abgetrennt und isoliert.

Das als zweites Produkt entstehende *t*-Butylamino(*t*-butylaminodeutero)dimethyldilan IV kann destillativ aus der Reaktionslösung bei 63°C/12 Torr erhalten werden.

III': IR-Spektrum (KBr-Pressling; Wellenzahlen in cm<sup>-1</sup>): ν(C–H) 3040s, ν(C–D) 2360w; weitere Banden: 1440s, 1105s, 895vs, 745s, 720m, 700s. Massenspektrum: Peak höchster Masse, *m/e* = 778 (C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>D<sub>2</sub>P<sub>2</sub><sup>118</sup>Sn<sup>120</sup>Sn); ebenso vorhanden: *m/e* = 395 (*M*<sup>+</sup>/2 bezogen auf <sup>120</sup>Sn).

Me<sub>2</sub>Si(N(H)<sup>1</sup>Bu)(N(D)<sup>1</sup>Bu) (IV): IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm, Wellenzahlen in cm<sup>-1</sup>): ν(N–H) 3370w, ν(C–H) 2950 vs, ν(N–D) 2500w; weitere Banden: 1468m, 1380s, 1360s, 1255s, 1225vs, 1105s, 1020s, 860s/br, 790m/sh. Massenspektrum (mit abnehmenden Massen): *m/e* = 207 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>, Hydrolyseprodukt), *m/e* = 204 (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>D<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si), 203 (C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>DN<sub>2</sub>Si), 202 (C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Si). Die aus den reduzierten Massen berechnete N–D-Wellenzahl hat als Wert: 2469 cm<sup>-1</sup>.

*Thermolyse von II' (Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Sn · CD<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>) im NMR-Röhrchen bei 105°C*

Es wird wie bei der Thermolyse der nichtdeutერიerten Probe II verfahren (siehe weiter oben!). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung von II' ist bei 105°C deutlich langsamer als bei derjenigen von II. Es handelt sich ebenso um eine Reaktion erster Ordnung. Als Geschwindigkeitskonstante erhält man nach Auswertung der Spektren:  $k_D = 0.0568[1/h]$ . Daraus folgt als Quotient  $k_H/k_D$  (gef.) =  $0.326[1/h] : 0.0568[1/h] = 5.74$ . Der theoretische Erwartungswert für den Isotopeneffekt lässt sich aus der Differenz der C–H- und C–D-Streckschwingungen von III bzw. III' annähernd berechnen [10] nach:

$$k_H/k_D = \exp \frac{h \cdot c}{2 kT} (880 \text{ cm}^{-1}) = 5.34.$$

*Darstellung der zu II isomeren Verbindung VI*

Man löst II [1] in Hexan und rekristallisiert bei tieferer Temperatur! Es entstehen gelbe durchscheinende Kristalle, die sich im Festpunkt deutlich von II (Fp. 94–97°C) unterscheiden: Fp. (VI) 105–108°C. Anal. von VI: Gef.: C, 57.07; H, 7.04; N, 3.78. C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>N<sub>2</sub>PSiSn (595.41 g/Mol) ber.: C, 58.85; H, 6.89; N, 4.7%.

**Dank**

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

**Literatur**

- 1 M. Veith und V. Huch, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 161.
- 2 M. Veith, M.L. Sommer und D. Jäger, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2581.
- 3 M. Veith und M. Grosser, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1375.
- 4 M. Veith und W. Frank, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 158.
- 5 M. Veith und G. Schlemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 497 (1983) 157.
- 6 Vergleich  $F_o/F_c$  in Dissertation, V. Huch, Braunschweig 1984.
- 7 M. Veith und O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.*, 104 (1982) 1.
- 8 G. Becker, W. Becker und O. Mundt, *Phosphorus Sulfur*, 14 (1983) 285.
- 9 J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc.*, (1969) 350.
- 10 A.V. Willi, *Isotopeneffekt bei chemischen Reaktionen*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1983.
- 11 A.I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, 1973.
- 12 J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row, New York, 1972, S. 184.
- 13 M. Veith, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 7.
- 14 P.L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 276.
- 15 E. Kurras und U. Rosenthal, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 913.
- 16 J.C. Baldwin und W.C. Kaska, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 686.
- 17 R. Käster, D. Sinić und M.A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.*, 739 (1970) 211.
- 18 M. Veith, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 263.
- 19 W.C. Hamilton, *Acta Cryst.*, 12 (1959) 609.