

Reaktivität von Magnesium- und Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] gegenüber Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene in Toluollösung

Matthias Westerhausen*, Markus M. Enzelberger, Wolfgang Schwarz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart / Vaihingen Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Deutschland

Eingegangen den 25. Juli 1994

Abstract

The metathesis reaction of magnesium bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] and bis[bis(trimethylsilyl)arsanide] with bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene yields the dimeric bis[bis(trimethylsilyl)phosphanyl]stannylene and bis[bis(trimethylsilyl)arsanyl]stannylene respectively. The red arsenic derivative crystallizes as a *cis* isomer in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with $a = 1316.4(2)$, $b = 1834.3(2)$, $c = 2054.9(4)$ pm and $Z = 4$ dimers. The central moiety is the folded Sn_2As_2 cycle with Sn–As bond lengths of 276 pm. The exocyclic Sn–As distances are 6 pm shorter. In contrast with this reaction, calcium bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] forms with bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene in toluene the three-nuclear heterometallic complex $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{Ca}[\mu-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Ca}[\mu-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Sn}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$, which crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 1935.1(3)$, $b = 2028.8(3)$, $c = 1880.1(3)$ pm, $\beta = 96.53(1)^\circ$ and $Z = 4$. The Ca–P bond lengths lie in the area of 289 pm; the terminal Ca–N distance reveals an extraordinarily small value with 222 pm.

Zusammenfassung

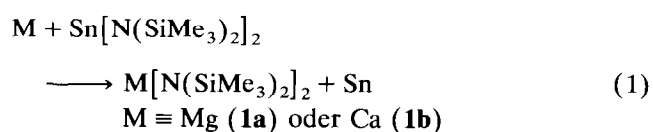
Die Metathesereaktion von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] beziehungsweise -arsanid] mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene führt in guten Ausbeuten zum dimeren Bis[bis(trimethylsilyl)phosphanyl]- beziehungsweise -arsanyl]stannylene. Das tiefrote Arsen-Derivat kristallisiert als *cis*-Isomeres in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $a = 1316.4(2)$, $b = 1834.3(2)$, $c = 2054.9(4)$ pm und $Z = 4$ Dimeren. Das zentrale Strukturelement stellt der gefaltete Sn_2As_2 -Cyclus mit Sn–As-Bindungslängen von 276 pm dar; die exocyclischen Sn–As-Abstände sind etwa 6 pm kleiner. Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] bildet in Toluol mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene den dreikernigen, heterometallischen Komplex $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{Ca}[\mu-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Ca}[\mu-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Sn}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$, der in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert ($a = 1935.1(3)$, $b = 2028.8(3)$, $c = 1880.1(3)$ pm, $\beta = 96.53(1)^\circ$ und $Z = 4$). Die Ca–P-Bindungslängen betragen 289 pm, die terminale Ca–N-Bindung ist mit 222 pm außerordentlich kurz.

Keywords: Stannylene; Arsenic; Calcium; Tin; X-ray diffraction; Bis(trimethylsilyl)phosphanide

1. Einleitung

Die Erdalkalimetalle reagieren mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene unter Bildung der Erdalka-

limetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] (1) entsprechend [1]

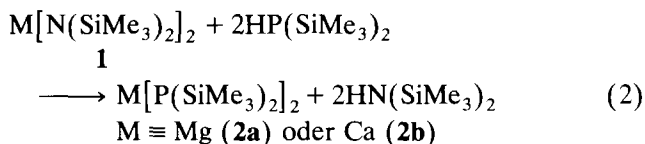


Diese Transmetallierungsreaktionen verlaufen quantitativ und nebenproduktfrei; noch in der Reaktionslö-

* Corresponding author.

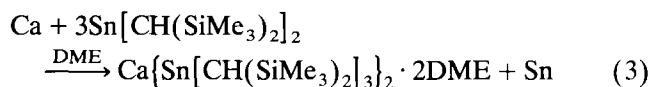
sung vorhandenes $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ geht mit bereits gebildetem Erdalkalimetall-Derivat keine Folgereaktionen ein.

Die Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] (**2**) synthetisiert man durch Metallierung von Bis(trimethylsilyl)phosphan mit den Erdalkalimetall-diamiden (**1**) [2]:



Die solvensfreien Amide **1a** und **1b** liegen im Festkörper dimer vor [3,4], während bei der Darstellung in Kohlenwasserstoffen die entsprechenden homologen Phosphanide **2** polymer und schwerlöslich anfallen. Anbieten von Lewisbasen wie beispielsweise Tetrahydrofuran (THF) führt zur Bildung von monomeren Neutralkomplexen [2], die in Ethern und aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich sind.

Im Gegensatz zur eingangs in Gl. (1) erwähnten Transmetallierungsreaktion verläuft die Umsetzung von Calcium mit dem isoelektronischen Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannylen in 1,2-Dimethoxyethan (DME) entsprechend



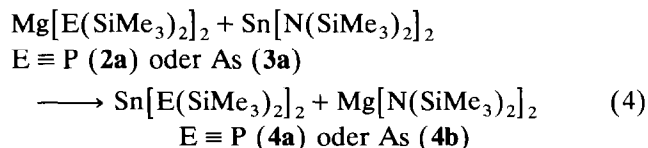
zum Calcium-bis[tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannanid] $\cdot 2\text{DME}$ [5].

Dieses Derivat ist das Insertionsprodukt von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannylen in die durch die Transmetallierung gebildete Ca–C-Bindung. Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten der Ca–N- und Ca–C-Bindung gegenüber den entsprechenden Stannylenen veranlaßte uns, die Reaktivität der Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] **2a** und **2b** gegenüber Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen zu untersuchen.

2. Ergebnisse

2.1. Synthese

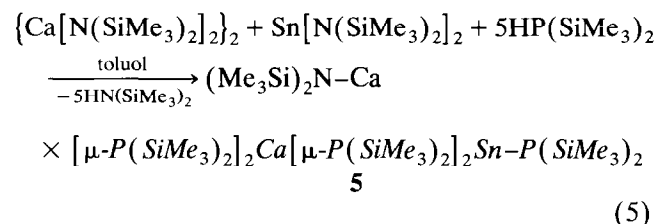
Eine in Toluol aus Bis(trimethylsilyl)phosphan beziehungsweise -arsan und Magnesium-di-*n*-secbutanid bereitete Suspension von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] (**2a**) beziehungsweise -arsanid (**3a**) löst sich bei der Zugabe von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen langsam unter Bildung einer tiefroten Lösung. Bei der in



dargestellten Metathesereaktion beobachtet man die Bildung der Stannylene **4**, die sowohl in Lösung als auch im Festkörper dimer vorliegen. Buhro und Mitarbeiter [6] stellten das dimere Bis[bis(trimethylsilyl)phosphanyl]stannylen (**4a**) vorteilhaft durch die Metallierung von Bis(trimethylsilyl)phosphan mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in Hexan dar.

Dimeres Bis[bis(trimethylsilyl)arsanyl]stannylen (**4b**) kristallisiert beim Kühlen des oben beschriebenen Ansatzes auf -10°C in Form tieferer Nadeln aus, während hingegen die Trennung durch fraktionierte Kristallisation im Fall des Phosphanyl-Derivats **4a** aufwendig ist und nur mit sehr mäßigen Ausbeuten gelingt. Verbindung **4b** scheidet sich als *cis*-Isomeres ab, beim Lösen in Toluol oder Benzol stellt sich jedoch sofort wieder ein Gleichgewicht zwischen *trans*- und *cis*-Isomeren ein.

Bei der entsprechenden Reaktion von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen erhält man eine rote Lösung, aus der sich beim Kühlen auf -10°C orangegelbe Kristalle von Tetrakis[μ -bis(trimethylsilyl)phosphanido-1:2 $\kappa^4\text{P}$; 2:3 $\kappa^4\text{P}$][bis(trimethylsilyl)phosphanido-3 κP]- (1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazan-2-ido-1 κN)-1,2-dicalcium-3-zinn (**5**) entsprechend der Bruttogleichung



in mäßiger Ausbeute abscheiden.

Bei Verbindung **5** handelt es sich um eine außerordentlich hydrolyse- und luftempfindliche Verbindung.

2.2. Molekülstrukturen

Stannylene finden seit der Synthese des ersten destillierbaren Vertreters, dem Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen [7], ungebrochenes Interesse sowohl in der präparativen als auch theoretischen Chemie. Besonders die Arbeitsgruppe um Lappert [8] hat auf diesem Gebiet unzählige Erfolge erzielt. Während Zinn(II)-Derivate mit kleinen Organylresten homonucleare Stannacyclen ausbilden [9], treten homoleptische Verbindungen mit großen Organylresten im Festkörper als Monomere auf wie beispielsweise Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen [10] und Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]stannylen [11] oder aber als Dimere in der "trans-bent"-Struktur mit einer Zinn–Zinn-Bindung wie Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannylen [12]. Bei heteroleptischen Stannylenen mit elektronegativen Liganden wie NCS [13] oder Cl [14] beobachtet man die Ausbildung von cyclischen

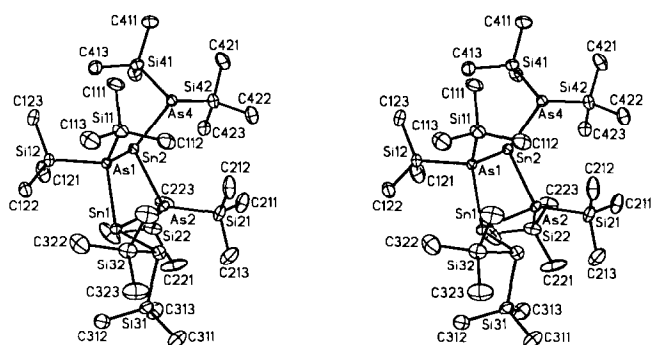


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur vom dimeren Bis[bis(trimethylsilyl)arsanyl]stannylene **4b** sowie das Nummerierungsschema. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%; die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Die Beschriftung ist sinngemäß zu ergänzen.

Sn_2X_2 -Einheiten; für dimeres Chloro-[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene gelang Lappert et al. die kristallstrukturanalytische Charakterisierung von *cis*- und *trans*-Isomeren [14]. Die von Buhro und Mitarbeitern [6] dargestellten Bis[bis(trimethylsilyl)phosphanyl]stannylene und -plumbylene liegen in Lösung ebenfalls in der *cis*- und *trans*-Form mit Sn_2P_2 - beziehungsweise Pb_2P_2 -Cyclen vor, vom letztgenannten *cis*-Isomeren wurde die Molekülstruktur mitgeteilt [6].

Bis[bis(trimethylsilyl)arsanyl]stannylene (**4b**) kristallisiert isotyp zum oben angesprochenen homologen $\{\text{Pb}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$. Abb. 1 zeigt das Strukturmodell von Derivat **4b** in stereoskopischer Darstellung sowie das Nummerierungsschema. Die verbrückend angeordneten Bis(trimethylsilyl)arsanyl-Substituenten sind durch die ersten Laufzahlen $n = 1$ und 2 gekennzeichnet, die terminalen durch $n = 3$ und 4. In Tabelle 1 sind die Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der schweren Atome; in Tabelle 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

Verbindung **4b** kristallisiert als *cis*-Isomeres mit einem gefalteten Sn_2As_2 -Cyclus mit einem Faltungswinkel von 32.1° und trigonal pyramidal koordinierten Zinnatomen. Die endocyclischen Winkel am Zinnatom betragen 81° , diejenigen an den Arsenatomen As(1) und As(2) 94° . Die endocyclischen Sn–As-Bindungslängen sind mit einem Mittelwert von 276 pm um etwa 6 pm länger als die exocyclischen Sn–As-Abstände. Im dimeren *trans*-Chloro-[di(tert-butyl)arsanyl]stannylene treten die Arsanylgruppen verbrückend mit Sn–As-Abständen von 277 pm im ähnlichen Bereich auf [15], allerdings liegt hier ein zentrosymmetrisches Molekül mit einem planaren Sn_2As_2 -Cyclus vor. Bindungen zwischen Zinn(IV) und Arsen wie in Tris(trimethylstannyl)heptaarsan sind mit Werten von 262 pm deutlich kürzer [16].

Die terminalen Arsenatome in Verbindung **4b** sind

Tabelle 1

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der schweren Atome von Verbindung **4b**; Äquivalente isotrope U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert

	x ($\times 10^4$)	y ($\times 10^4$)	z ($\times 10^4$)	U_{eq} ($\times 10^{-1} \text{ pm}^2$)
Sn(1)	9761(1)	283(1)	1342(1)	26(1)
Sn(2)	7886(1)	–1285(1)	2008(1)	27(1)
As(1)	7755(1)	–116(1)	1168(1)	27(1)
Si(11)	6923(2)	–245(2)	162(2)	41(1)
C(111)	5630(9)	–673(6)	262(6)	52(3)
C(112)	7741(10)	–852(7)	–321(5)	56(3)
C(113)	6723(10)	665(7)	–225(7)	67(4)
Si(12)	6945(2)	802(2)	1775(2)	42(1)
C(121)	7307(12)	673(7)	2641(6)	74(5)
C(122)	7394(9)	1721(6)	1507(6)	57(4)
C(123)	5540(9)	741(7)	1677(9)	87(6)
As(2)	9906(1)	–1173(1)	1680(1)	26(1)
Si(21)	10787(2)	–1993(2)	1005(2)	43(1)
C(211)	10951(10)	–2878(6)	1441(6)	63(4)
C(212)	9998(11)	–2061(7)	250(5)	67(5)
C(213)	12088(10)	–1652(7)	809(7)	75(5)
Si(22)	10648(2)	–1209(2)	2721(2)	45(1)
C(221)	12070(9)	–1252(10)	2651(8)	97(7)
C(222)	10239(13)	–373(7)	3156(5)	87(7)
C(223)	10189(10)	–2004(6)	3192(6)	56(4)
As(3)	10729(1)	150(1)	189(1)	35(1)
Si(31)	12156(2)	792(2)	599(1)	37(1)
C(311)	13231(9)	748(8)	–12(7)	67(4)
C(312)	11933(9)	1755(6)	823(5)	48(3)
C(313)	12620(9)	310(7)	1346(6)	58(3)
Si(32)	10049(3)	1084(2)	–461(1)	44(1)
C(321)	9221(10)	655(8)	–1086(5)	65(4)
C(322)	9331(11)	1785(7)	–12(7)	71(5)
C(323)	11076(10)	1549(8)	–927(7)	74(5)
As(4)	6946(1)	–2248(1)	1214(1)	28(1)
Si(41)	5539(2)	–2234(2)	1932(2)	40(1)
C(411)	4476(9)	–2800(7)	1599(7)	62(4)
C(412)	5838(9)	–2537(6)	2773(5)	54(4)
C(413)	5045(8)	–1289(6)	2009(6)	49(3)
Si(42)	7626(2)	–3381(2)	1540(1)	34(1)
C(421)	6631(10)	–4097(6)	1641(6)	59(4)
C(422)	8458(9)	–3707(7)	867(5)	51(3)
C(423)	8392(9)	–3305(6)	2305(5)	44(3)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) in Verbindung **4b**

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
<i>Bindungslängen</i>				
Sn(1)–As(n)	276.3(1)	276.6(1)	270.1(1)	
Sn(2)–As(n)	275.6(1)	275.0(1)		270.6(1)
As(n)–Si(n1)	235.2(3)	235.3(3)	237.2(3)	236.8(3)
As(n)–Si(n2)	235.1(3)	235.2(3)	234.8(3)	236.1(3)
<i>Bindungswinkel</i>				
Sn(1)–As(n)–Sn(2)	93.74(3)	93.82(3)		
As(1)–Sn(n)–As(2)	80.95(3)	81.35(3)		
Sn(1)–As(n)–Si(n1)	125.80(9)	120.23(8)		90.97(8)
Sn(1)–As(n)–Si(n2)	100.11(8)	106.54(9)	104.64(9)	
Sn(2)–As(n)–Si(n1)	120.13(9)	124.99(9)		88.55(8)
Sn(2)–As(n)–Si(n2)	104.68(9)	100.18(9)		103.26(8)
Si(n1)–As(n)–Si(n2)	109.05(12)	108.25(13)	98.14(12)	97.40(11)

mit Winkelsummen um 292° pyramidal konfiguriert. Die Si–As–Si-Winkel der terminalen Substituenten sind mit einem Wert von 98° deutlich kleiner als die der verbrückenden Liganden um 109° .

Ein ähnliches SnE_3 -Fragment wie bei den Stannylenen beobachtet man auch bei Verbindung **5**. In Abb. 2 ist das stereoskopisch dargestellte Strukturmodell und das Nummerierungsschema gezeigt. Jeder Ligand wird dabei durch die erste Laufzahl n charakterisiert, weitere Ziffern dienen der Unterscheidung innerhalb des Substituenten. In Tabelle 3 sind die Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter; in Tabelle 4 die Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Das zentrale Calciumatom Ca(1) ist verzerrt tetraedrisch von vier Phosphoratomen ($n = 2-5$) umgeben, während das andere Calciumatom Ca(2) trigonal planar von den Atomen P(4), P(5) und N(6) koordiniert ist. Das Zinnatom Sn1 weist hingegen mit einer Winkelsumme von 295° eine trigonal pyramidale Koordinationssphäre auf. Damit ähnelt die für das Zinnatom beobachtete Koordinationsfigur den von Veith und Mitarbeitern [17] an heterometallischen Zinn(II)-amiden und -alkoholaten beobachteten Geometrien.

Die Sn–P-Bindungslängen hängen von der Koordinationszahl des Phosphoratoms ab, so daß man einen terminalen Sn(1)–P(1)-Abstand von 262 pm beobachtet, während die Werte zu den verbrückend auftretenden Pnicogenatomen P(2) und P(3) um etwa 9 pm aufgeweitet sind. Auch Karsch und Mitarbeiter [18] finden im Bis[tris(dimethylphosphino)methyl]stannylen mit einem vierfach koordinierten Zinn(II)atom zwei Sn–P-Abstände von 260 und zwei deutlich längere um 282 pm. Im Gegensatz zu diesem Molekül beobachtet man in $(\text{THF})\text{Li}[\mu\text{-P}(\text{tBu})_2]_2\text{Sn-P}(\text{tBu})_2$ drei annähernd gleiche Bindungen um 268 pm [19]. Phosphanylstannane weisen erwartungsgemäß kürzere Sn–P-Ab-

Tabelle 3

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der schweren Atome von Verbindung **5**; Äquivalente isotrope U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert

	x ($\times 10^4$)	y ($\times 10^4$)	z ($\times 10^4$)	U_{eq} ($\times 10^{-1}$ pm ²)
Sn(1)	2644(1)	2341(1)	7035(1)	34(1)
Ca(1)	2488(1)	4323(1)	6575(1)	23(1)
Ca(2)	2257(1)	6373(1)	6471(1)	45(1)
P(1)	2964(1)	1552(1)	6023(1)	39(1)
Si(11)	2261(1)	756(1)	6375(1)	45(1)
C(111)	1384(5)	1087(5)	6439(6)	76(4)
C(112)	2543(5)	370(5)	7263(5)	70(3)
C(113)	2150(5)	102(5)	5673(6)	74(3)
Si(12)	3996(1)	1086(1)	6370(1)	47(1)
C(121)	4012(5)	202(4)	6088(6)	69(3)
C(122)	4262(5)	1122(5)	7347(5)	70(3)
C(123)	4654(5)	1492(5)	5871(5)	66(3)
P(2)	1747(1)	3112(1)	6202(1)	28(1)
Si(21)	1545(1)	2932(1)	5017(1)	35(1)
C(211)	795(4)	3455(4)	4630(4)	53(3)
C(212)	1330(4)	2074(4)	4763(4)	43(2)
C(213)	2350(4)	3172(4)	4629(4)	54(2)
Si(22)	728(1)	3063(1)	6656(1)	34(1)
C(221)	96(4)	2460(4)	6237(5)	51(2)
C(222)	321(4)	3892(4)	6567(5)	54(3)
C(223)	917(4)	2872(5)	7630(4)	63(3)
P(3)	3516(1)	3376(1)	7175(1)	28(1)
Si(31)	3739(1)	3328(1)	3328(1)	36(1)
C(311)	2892(4)	3505(4)	8718(4)	48(2)
C(312)	4415(4)	3941(4)	8701(4)	54(3)
C(313)	4040(4)	2505(4)	8719(4)	51(2)
Si(32)	4532(1)	3428(1)	6715(1)	35(1)
C(321)	5170(4)	2801(4)	7106(5)	50(2)
C(322)	4940(4)	4249(4)	6891(5)	60(3)
C(323)	4305(5)	3310(5)	5730(4)	62(3)
P(4)	2023(1)	5348(1)	7477(1)	30(1)
Si(41)	1159(1)	5389(1)	8173(1)	40(1)
C(411)	1252(4)	6082(4)	8821(5)	61(3)
C(412)	309(4)	5496(5)	7606(5)	64(3)
C(413)	1116(5)	4608(5)	8677(5)	75(4)
Si(42)	2970(1)	5732(1)	8119(1)	36(1)
C(421)	2963(4)	6651(4)	8228(4)	48(2)
C(422)	3707(4)	5523(4)	7591(4)	51(2)
C(423)	3179(4)	5381(4)	9040(4)	44(2)
P(5)	2658(1)	5348(1)	5535(1)	28(1)
Si(51)	3491(1)	5493(1)	4816(1)	34(1)
C(511)	4327(4)	5596(4)	5389(4)	51(2)
C(512)	3342(4)	6240(4)	4250(5)	58(3)
C(513)	3552(4)	4770(4)	4218(4)	56(3)
Si(52)	1664(1)	5556(1)	4855(1)	34(1)
C(521)	1556(4)	5121(4)	3984(4)	53(3)
C(522)	955(4)	5308(4)	5392(5)	50(2)
C(523)	1539(4)	6450(4)	4666(4)	52(2)
N(6)	2197(3)	7463(3)	6412(3)	34(2)
Si(61)	2932(1)	7841(1)	6224(1)	38(1)
C(611)	3626(4)	7194(4)	6268(4)	45(2)
C(612)	3234(5)	8509(4)	6851(5)	67(3)
C(613)	2879(5)	8187(5)	5299(5)	73(3)
Si(62)	1421(1)	7773(1)	6574(1)	43(1)
C(621)	853(4)	7045(4)	6716(6)	66(3)
C(622)	1446(6)	8270(5)	7400(6)	91(4)
C(623)	942(5)	8269(5)	5838(6)	84(4)

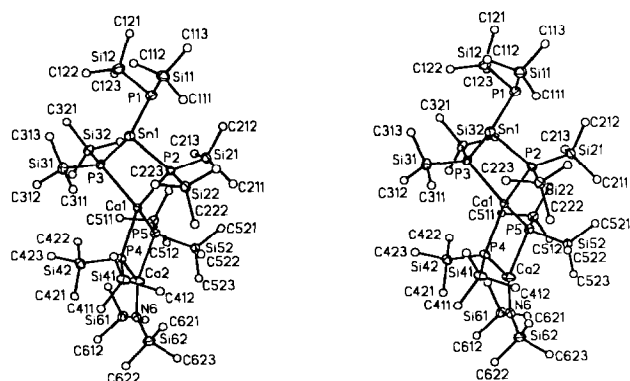


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **5** sowie das Nummerierungsschema. Die Schwingungselipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%; auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Die Beschriftung ist sinngemäß zu ergänzen.

chen den Zinn(II)- und Phosphoratomen in der gleichen Größenordnung; die Kopplungskonstanten zu den verbrückend auftretenden Phosphoratomen sind dabei etwa 200 Hz größer als diejenigen zum terminalen Pnicogenatom.

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man drei Signalgruppen bei -14.5 ppm für die $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppe, bei 1.7 ppm für das $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}]_3\text{Sn}$ -Fragment und bei 5.7 ppm für die zwei die Calciumatome verbrückenden Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Liganden.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre aus getrocknetem und nachgereinigtem Argon durchgeführt, die Lösungsmittel nach üblichen Verfahren getrocknet und absolutiert. Die Synthese von Calciumbis[bis(trimethylsilyl)amid] [1], Bis(trimethylsilyl)phosphan [25], Bis(trimethylsilyl)arsan [26] und Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene [7] erfolgte nach Literaturvorschriften.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren standen die Geräte AM200 und AC250 der Firma Bruker Physik zur Verfügung; positive Vorzeichen stehen für Tiefelfeldverschiebungen. Die Schwingungsspektren der Substanzen wurden als Nujolverreibungen zwischen CsBr-Scheiben an den Perkin-Elmer Spektrophotometern 664 und 883 aufgezeichnet (Abschätzung der Intensität: sehr stark, vs; stark, s; mittelstark, m; schwach, w; Schulter, sh); auf die Wiedergabe der vom Nujol überlagerten Banden wurde verzichtet. Für die Bestimmung der Schmelzpunkte wurden die Substanzen unter Argon in Kapillaren eingeschmolzen.

3.1. Dimeres Bis[bis(trimethylsilyl)arsanyl]stannylene (4b)

Zu einer Lösung von 0.88 ml Bis(trimethylsilyl)arsan (0.92 g (4.1 mmol)) in 25 ml Toluol tropft man bei 0°C 2.0 ml einer 1.0 M Magnesium-di-*n*/sec-butanid-*n*-Heptan-Lösung (2.0 mmol). In die auf diese Weise bereitete Suspension von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)arsanid] tropft man nun bei Zimmertemperatur 0.88 g Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene (2.0 mmol). Einengen des Ansatzes auf etwa 10 ml und Lagerung

Tabelle 5
Kristalldaten der Verbindungen **4b** und **5** sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

	4b	5
Summenformel	$(\text{SnAs}_2\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{36})_2$	$\text{SnCa}_2\text{Si}_{12}\text{P}_5\text{NC}_{36}\text{H}_{108}$
Molmasse (g mol^{-1})	1122.59	1246.01
Kristallabmessungen (mm)	$0.30 \times 0.35 \times 0.50$	$0.10 \times 0.25 \times 0.50$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe [27a]	$P2_12_12_1$ (No. 19)	$P2_1/c$ (No. 14)
Meßtemperatur ($^\circ\text{C}$)	-100	-100
<i>a</i> (pm)	1316.4(2)	1935.1(3)
<i>b</i> (pm)	1834.3(2)	2028.8(3)
<i>c</i> (pm)	2054.9(4)	1880.1(3)
β ($^\circ$)	90	96.53(1)
Z	4 Dimere	4
<i>F</i> (000)	2240	2656
<i>V</i> (nm^3)	4.962(2)	7.333(2)
d_{ber} (g cm^{-3})	1.503	1.129
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ (mm^{-1})	3.861	0.816
Scanmodus und -breite	ω -Scan, 1,2	ω -Scan, 1,2
Scangeschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$)	variabel, 2–29	variabel, 2–29
Meßbereich ($^\circ$)	$3.7 < 2\theta < 56$	$3.5 < 2\theta < 45$
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 < h \leq 17, 0 \leq k \leq 24, 0 \leq l \leq 27$	$-20 \leq h \leq 20, 0 \leq k \leq 21, 0 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	6494	9832
Symmetrieunabhängige Reflexe	6494	9487
Verwendete Reflexe N_o	6491	9481
Zahl der Restraints	0	0
Zahl der Parameter N_p	391	586
N_o/N_p	16.6	16.2
wR_2 (an F^2) ^a	0.0967 ($a = 0.0336$)	0.1501 ($a = 0.0547$)
“Goodness-of-fit“-Faktor s (an F^2) ^b	1.025	1.338
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) ^c	0.0459 (4799 Daten)	0.0592 (6780 Daten)
Maximum; minimum Restelektronendichte (Elektronen nm^{-3})	1138; -555	1979; -813

^a $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^{-2}(F_o^2) + (aP)^2$ [27c].

^b $s = \sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)$.

^c $R_1 = \sum \|F_o - |F_c|\| / \sum |F_o|$.

bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ führen zur Abscheidung roter, quaderförmiger Kristalle. Nach Abpipettieren der Mutterlauge und abermaligem Einengen des Ansatzes läßt sich weiteres Stannylen **4b** isolieren.

Ausbeute, 0.78 g (0.69 mmol dimeres **4b**) (69%).

Schmelzpunkt (Schmp.), $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ ($[d_6]$ Benzol, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, *cis-trans*-Isomerenmisch im Verhältnis 2:1, terminal (term.) und verbrückende (verbr.) Liganden): δ 0.48 (*cis*, term.), 0.50 (*trans*, term.), 0.53 (*cis*, verbr.), 0.61 (*trans*, verbr.), 0.74 (*cis*, verbr., Zuordnung in Analogie zu Goel et al. [6]) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 3.13 (*trans*, verbr.), 3.96 (*cis*, verbr.), 5.61 (*cis*, term.), 5.88 (*cis*, verbr.), 6.68 ppm (*trans*, term.). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 3.42 (*cis*, term.), 3.62 (*cis*, verbr.), 7.01 (*trans*, term.), 12.03 (*cis*, verbr.), 17.64 (*trans*, verbr.) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 475 (*cis*, breit), 671 (*trans*, breit) ppm.

IR: ν 1313 w, 1262 m, 1245 s, 835 vs, 744 m, 735 sh, 688 sh, 682 m, 620 s, 357 m, 349 s, 340 s cm^{-1} .

Elementaranal. Gef.: C, 25.59; H, 6.42. $\text{SnAs}_2\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{36}$ ber.: C, 25.68; H, 6.46.

3.2. Tetrakis[μ -bis(trimethylsilyl)phosphanido-1:2 κ^4 P; 2:3 κ^4 P]/[bis(trimethylsilyl)phosphanido-3 κ P](1,1,1,3,3-examethylidisilazan-2-ido-1 κ N)-1,2-dicalcium-3-zinn (5)

In 20 ml Toluol rührt man 1.61 g Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (4.48 mmol), 0.98 g Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen (2.24 mmol) und 1.20 g Bis(trimethylsilyl)phosphan (1.46 ml, 6.72 mmol) für vier Stunden bei Raumtemperatur. Lagerung des Ansatzes bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zur Kristallisation von Verbindung **5** in Form orangegelber Quader. Die nach dem Einengen der Mutterlauge und abermaligen Kühlen erhaltenen Kristalle vereinigt man mit der zuvor isolierten Verbindung.

Ausbeute: 0.52 g (0.42 mmol) (31%).

Schmp., $194\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ ($[d_6]$ Benzol, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 0.35 ($\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.48 ($\text{SnP}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.56 ($\text{Ca}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 5.65 ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 6.35 ($\text{Ca}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$), 7.09 ($\text{SnP}(\text{SiMe}_3)_2$) ppm. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ -14.48 (NSi_2), 1.75 (SnPSi_2), 5.70 (Ca_2PSi_2) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ -220 (SnP_3 , breit), -232.97 (Ca_2P) ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 128.43 [$J(\text{Sn-P}) = 1388.0\text{ Hz}$] ppm.

IR: ν 1308 w, 1247 vs, 1180 w, 1065 vs, 925 sh, 875 sh, 828 vs, 760 sh, 749 s, 684 s, 624 s, 596 m, 464 s, 424 s, 397 m, 365 m, 282 m cm^{-1} .

Elementaranal. Gef.: C, 33.89; H, 8.68; N, 1.06. $\text{SnCa}_2\text{P}_5\text{NSi}_{12}\text{C}_{36}\text{H}_{108}$ ber.: C, 34.70; H, 8.74; N, 1.12%.

3.3. Kristallstrukturbestimmungen

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **4b** und **5** wurden unter Argon in dünnwandige

Lindemannröhrchen eingeschmolzen und auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer P(4) der Firma Siemens (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator) zentriert. Angaben zu den Zellkonstanten sowie zur Messung befinden sich in Tabelle 5. Drei Intensitäts- und Orientierungskontrollreflexe wurden alle 97 Reflexe gemessen und wiesen keinen signifikanten Intensitätsabfall auf. Es wurden keine Extinktionskorrekturen und nur für Verbindung **5** eine halbempirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan) berücksichtigt.

Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXTL PLUS [27b]) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an F^2 -Werten mit dem Programmsystem SHELXL-93 [27c] verfeinert. Dabei fanden die Atomformfaktoren der neutralen Atome für Sn, Ca, As, P, Si, N und C nach Cromer und Mann [27d] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [27e] Verwendung. Die bei den Verfeinerungen minimalisierte Funktion war $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$. Obwohl die Lagen der meisten Wasserstoffatome einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden konnten, wurden sie gruppenweise unter Beibehaltung der Tetraedergometrie am entsprechenden Kohlenstoffatom auf eine gemeinsame Bindungslänge verfeinert; der U-Wert wurde auf das 1.2fache des zugehörigen C-Atoms fixiert.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58468 angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 53170 Bonn-Bad Godesberg, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, 60329 Frankfurt a. M., für die großzügige finanzielle Förderung.

Literatur

- [1] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 96.
- [2] M. Westerhausen und W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 51.
- [3] M. Westerhausen und W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.*, 609 (1992) 39.
- [4] M. Westerhausen und W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.*, 604 (1991) 127.
- [5] M. Westerhausen und T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 1.
- [6] S.C. Goel, M.Y. Chiang, D.J. Rauscher und W.E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 160.
- [7] (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, P. Rivière und M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2004; (d) P.J. Corvan und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chim. Acta*, 34 (1979) L255.
- [8] M.F. Lappert, *Main Group Met. Chem.*, 17 (1994) 183, und dort zitierte Literatur.
- [9] (a) I. Haiduc: *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Part 1, Wiley-Interscience, London, 1970; (b) A.L. Rheingold (Hrsg.), *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group-Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1977; (c) P.G. Harrison, in I. Haiduc und D.B. Sowerby (Hrsg.), *The Chemistry of Inorganic Homo- und Heterocycles*, Vol. 1, Academic Press, London, 1989, S. 377.
- [10] T. Fjeldberg, H. Hope, M.F. Lappert, P.P. Power und A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 639.
- [11] H. Grützmacher, H. Pritzkow und F.T. Edelmann, *Organometallics*, 10 (1991) 23.
- [12] (a) D.E. Goldberg, D.H. Harris, M.F. Lappert und K.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 261; (b) D.E. Goldberg, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, K.M. Thomas, A.J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland und B.E.R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 2387.
- [13] R.W. Chorley, P.B. Hitchcock und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 1451.
- [14] R.W. Chorley, P.B. Hitchcock, B.S. Jolly, M.F. Lappert und G.A. Lawless, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1302.
- [15] A.H. Cowley, D.M. Giolando, R.A. Jones, C.M. Nunn, J.M. Power und W.-W. du Mont, *Polyhedron*, 7 (1988) 1317.
- [16] W. Höhle, J. Wolf und H.G. von Schnering, *Z. Naturforsch.*, 43b (1988) 219.
- [17] (a) M. Veith, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1; (b) M. Veith, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 3. (c) M. Veith, J. Hans, L. Stahl, P. May, V. Huch und A. Sebal, *Z. Naturforsch.*, 43b (1988) 846; (d) M. Veith, *Adv. Organomet. Chem.*, 31 (1990) 269, und dort zitierte Literatur.
- [18] (a) H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 404; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 24 (1985) 402; (b) H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, *Organometallics*, 5 (1986) 1664.
- [19] A.M. Arif, A.H. Cowley, R.A. Jones und J.M. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1446.
- [20] D. Hänssgen, H. Aldenhoven und M. Nieger, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1837.
- [21] G.A. Forsyth, D.W.H. Rankin und H.E. Robertson, *J. Mol. Struct.*, 239 (1990) 209.
- [22] D. Stalke, Privatmitteilung, Göttingen, 1993.
- [23] K.F. Tesh, D.J. Burkey und T.P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 2409.
- [24] D.J. Burkey, E.K. Alexander und T.P. Hanusa, *Organometallics*, 13 (1994) 2773.
- [25] (a) H. Bürger und U. 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.
- [26] M. Westerhausen und A. Pfitzner, *J. Organomet. Chem.*, 487 (1995) 185; und dort zitierte Literatur.
- [27] (a) T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A. *Space Group Symmetry*, 2 Aufl., Reidel, Dordrecht, 1984; (b) SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1989; (c) G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993; (d) D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 321; (e) R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.