

**Neue Synthesebausteine in der Heterocyclenchemie der  
Zinn-Stickstoffverbindungen:  
N-funktionalisierte Amin-Imin-Verbindungen des  
Kohlenstoffs, Phosphors und Schwefels**

**Dissertation**

Zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch –Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

**Martin Pfendtner**

aus Fort Ord (USA)

Bonn 2002



Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. D. Hänssgen

2. Referent: Prof. Dr. B. Ross

Tag der Promotion:



Meinem verehrten akademischen Lehrer,

Herrn Prof. Dr. D. Hänssgen, danke ich für seine ständige Diskussionsbereitschaft, die zahlreichen Anregungen und sein Interesse, die den Fortgang dieser Arbeit über seine Pensionierung hinaus begleitet haben.

Herrn Prof. Dr. B. Ross danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Frau Edith Fern danke ich für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Herrn Wolfgang Roos danke ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Atmosphäre. Dies gilt auch für den ganzen „1. Stock“ und meine Mitarbeiter im „EFP“. Herrn Dirk Worch danke ich für das Korrekturlesen meiner Doktorarbeit.

Weiterhin danke ich

meinen ACF-Praktikanten und Klaus Blömeke,

Frau K. Prochniki für die Durchführung der zahlreichen NMR-Messungen,

Herrn Dr. J. Daniels und Herrn Dr. M. Nieger für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen,

Herrn Dr. G. Eckhardt und Herrn Dr. J. Tirreé für die Anfertigung der Massenspektren.



|   |    |
|---|----|
| <b>1. Zusammenfassung</b>   | 1  |
| <b>2. Einleitung</b>  | 7  |
| 2.1 Historisches  | 7  |
| 2.2 Aufgabenstellung  | 9  |
| <b>3. Theoretischer Teil</b>  | 16 |
| 3.1 Per-N-funktionalisierte Amin-Imin-Verbindungen des Kohlenstoffs   | 16 |
| 3.1.1 Allgemeines   | 16 |
| 3.1.2 N-Stannylierte 1,3,5-Triaza-1,4-pentadiene  | 19 |
| 3.2 Per-N-funktionalisierte 1,3-Amino-imino-phosphorane   | 23 |
| 3.2.1 Allgemeines   | 23 |
| 3.2.2 1,3,5-Triaza-2 $\lambda^5$ -phopha-1,4-pentadien  | 24 |
| 3.2.3 N-stannylierte 1,3,5-Triaza-2 $\lambda^5$ -phopha-1,4-pentadiene  | 29 |
| 3.3 Cyclotransaminierung von N-Bis- <i>tert</i> -butylphosphino-benzamidin mit<br>Bis(diethylamino)-dimethylstannan | 32 |
| 3.4 N-funktionalisierte Sulfinimidamide   | 37 |
| 3.4.1 Einführung  | 37 |
| 3.4.2 Metathese von Lithiumorganylsulfinimidamiden mit Dichlordimethyl-<br>stannan und Tetrachlorstannan            | 40 |
| 3.4.3 C,N-difunktionalisierte Sulfinimidamide   | 46 |
| 3.4.4 C,N-Distannyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)-S-methylen-sulfinimidamide   | 52 |
| 3.5 N-funktionalisierte 1,3-Amin-Imin-Verbindungen des Schwefels  | 57 |
| 3.5.1 Allgemeines   | 57 |
| 3.5.2 Reaktion von N(Phenylcarbamoyl)-S,S-dimethylsulfodiimid mit<br>Aminotrimethylsilanen und Chlortrimethylsilan  | 58 |
| 3.5.3 Reaktion von N(Phenylcarbamoyl)-S,S-dimethylsulfodiimid mit<br>Diethylaminotrimethylstannan                   | 60 |

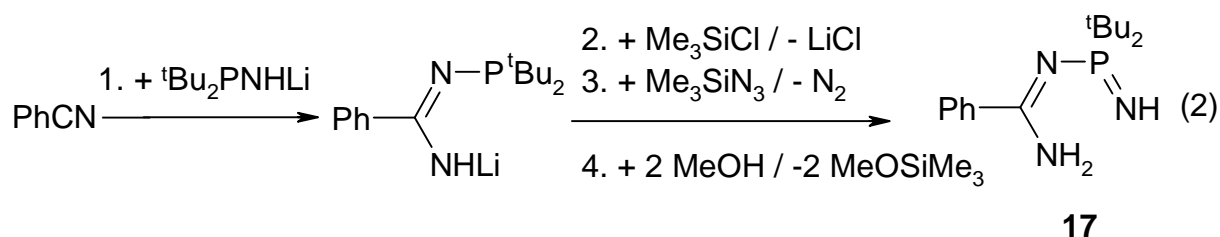
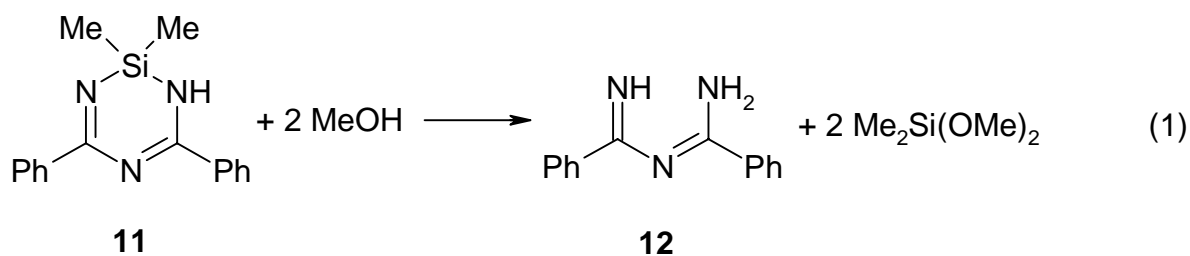
|   |     |
|---|-----|
| 3.6 N(P,P-diorganyliminophosphoranyl)-substituierte S,S-Dimethylsulfodiimide und Dimethylsulfoximide  | 67  |
| 3.7 Reaktionen von N-Lithiumsulfonimidamiden mit Chlordiorganylphosphinen:<br>Versuche zur Herstellung von N(P,P-diorganylphosphino)-sulfonimidamiden | 72  |
| 3.7.1 Einführung  | 72  |
| 3.7.2 Reaktion von S-Phenyl(N,N'-di- <i>tert</i> -butyl)-sulfonimidamid mit<br>Chlordiorganylphosphinen   | 73  |
| 4. Experimenteller Teil   | 77  |
| 4.1 Besondere Arbeitsbedingungen  | 77  |
| 4.2 Analytische Bestimmungsmethoden und Geräte  | 77  |
| 4.3 Ausgangsverbindungen  | 79  |
| 4.4 Synthesen   | 80  |
| <b>5. Kristallographische Daten</b>   | 107 |
| <b>6. Nummernschlüssel</b>  | 135 |
| <b>7. Literaturverzeichnis</b>  | 140 |



## 1. Zusammenfassung

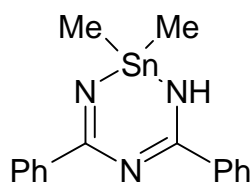
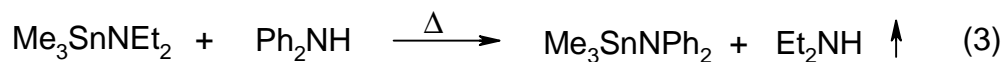
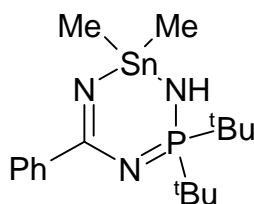
Eine Reihe N-funktionalisierter 1,1- und 1,3-Amidimide des Kohlenstoffs, Phosphors und Schwefels wurde auf neuartigen Synthesewegen mit der Zielsetzung hergestellt, durch Reaktion mit Halogeno- und/oder Aminostannanen  $R_nSnE_{(4-n)}$  ( $R = \text{Organyl}$ ,  $E = \text{Chlor}$  oder  $NEt_2$ ;  $n = 0$  bis 3) unter Sn-N-Bindungsknüpfung zu bislang noch unbekanntem offenkettigen und cyclischen Amino-Imino-Stannanen zu gelangen.

Zur Herstellung per-NH-funktionalisierter 1,3-Amino-Imino-Verbindungen des Kohlenstoffs und Phosphors sind prinzipiell unterschiedliche Reaktionswege erforderlich. Das 1,3,5-Triaza-1,4-pentadien **12** entsteht in einer Einstufenreaktion und in quantitativer Ausbeute durch Methanolyse des Silaheterocyclus **11** (Gl.(1)). Die Synthese des hierzu valenzisoelektronischen 1,3,5-Triaza- $2\lambda^5$ -phospha-1,4-pentadiens **17** erfordert dagegen eine aufwendige, vierstufige Prozeßfolge nach Gleichung 2.

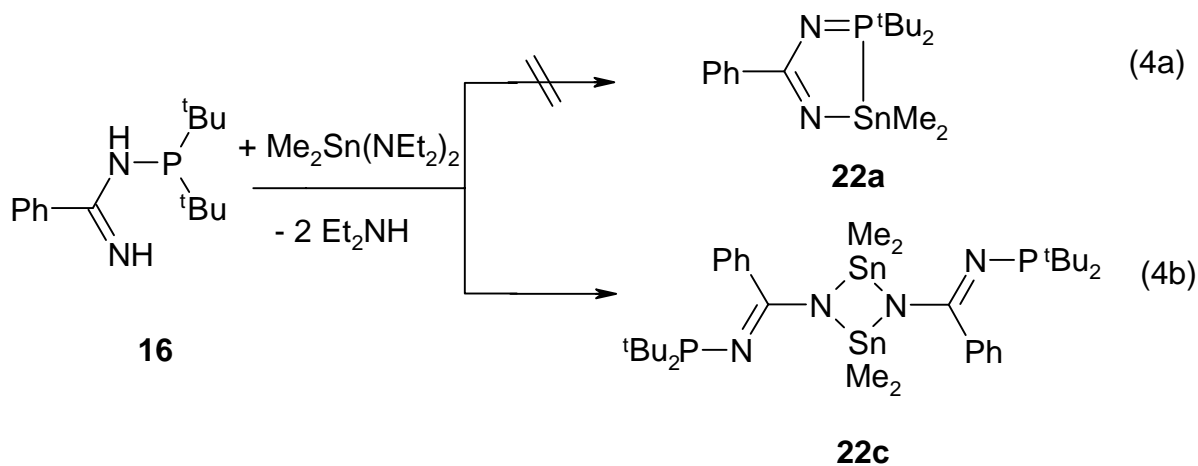


Verbindungen **12** und **17** reagieren mit Aminostannanen  $Me_nSn(NEt_2)_{(4-n)}$  ( $n = 2$  oder 3) unter Sn-N-Bindungsknüpfung und Substitution zweier NH-Protonen. Die als „Transaminierung“ bezeichneten Umsetzungen verlaufen in der Weise, daß das höher siedende Amin (Imin) den niedriger siedenden Aminrest vom Aminostannan verdrängt, z.B. nach Gleichung 3. Durch Umsetzung von **11** und **17** mit Bis(diethylamino)-dimethylstannan im Stoffmengen-

verhältnis 1:1 lassen sich nach diesem Prinzip die neuartigen, sechsgliedrigen Stannaheterocyclen **14** und **21** gewinnen.

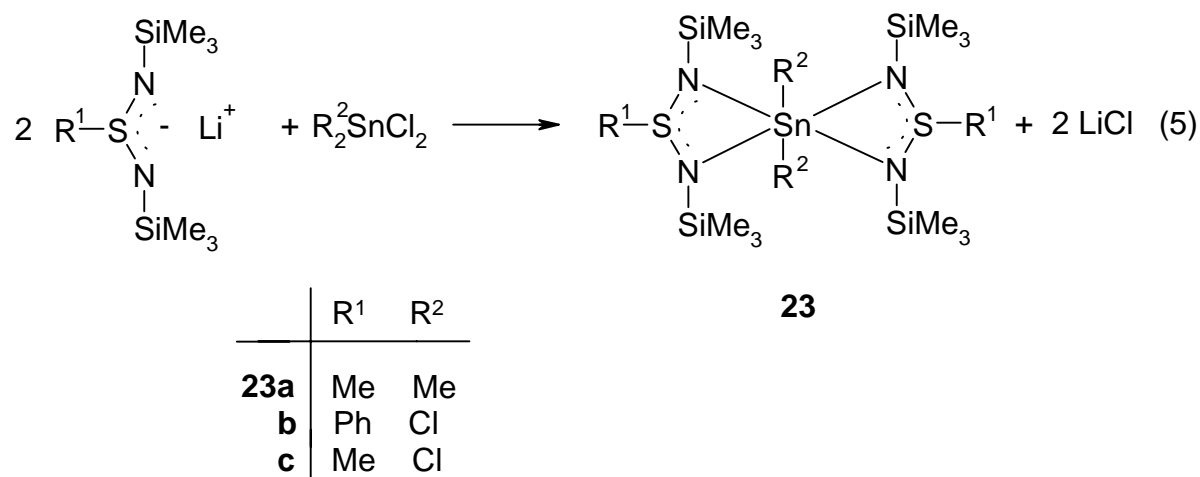
**14****21**

Das als Zwischenprodukt bei der Reaktionsfolge nach Gleichung 2 isolierbare N-Bis(*tert*-butylphosphino)-benzamidin **16**, gehört zur Gruppe der sterisch belasteten Aminophosphine, deren N-elementorganyl-substituierte Vertreter sich häufig im  $\lambda^3\text{P-}/\lambda^5\text{P-}$  Gleichgewichtszustand mit ihren tautomeren Iminophosphoran-Formen befinden. Bei der Transaminierung von **16** mit Bis(diethylamino)-dimethylstannan bildet sich jedoch kein Stannaheterocyclus **22a** mit endocyclischem Phosphoranbaustein (Gl.(4a)), sondern das N,N'-Bis(phosphino-imino-benzoyl)-substituierte Cyclodistannazan (Diazadistannetidin) **22c** (Gl.(4b)).



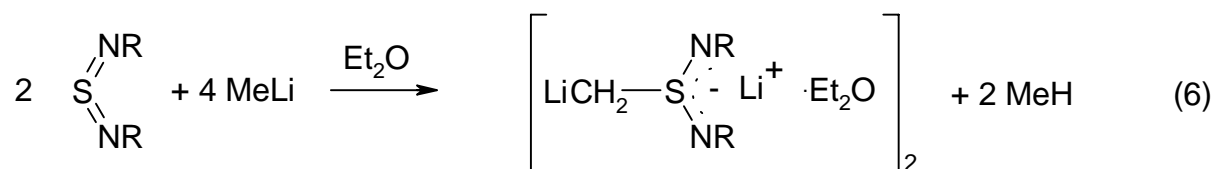
Als chelatisierende 1,1-Amino-Imino-Verbindungen des Schwefel reagieren Lithiumsalze N,N'-bis-*tert*-butyl-substituierter Sulfinimidamide  $\text{Li}[\text{R-S}(\text{N}^t\text{Bu})_2]$  mit Elementchloriden  $\text{ECl}_4$  (E = z.B. Sn oder Ti) unter Substitution *eines* Chloratoms und Bildung von 1:1-

Koordinationsverbindungen mit *einem* zweizähligen Sulfinamidinato-Liganden und fünffach koordiniertem Metallatom. Die Synthese von Sulfinaminidinato-Komplexen mit höher koordiniertem Zinn gelang nun erstmals durch 2:1-Umsetzung des N,N'-bis-silylierten Sulfinamidinats  $\text{Li}[\text{R}^1\text{-S}(\text{NSiMe}_3)_2]$  mit Chlorstannanen  $\text{R}^2\text{SnCl}_2$  ( $\text{R}^2 = \text{Organyl oder Cl}$ ) nach Gleichung 5.



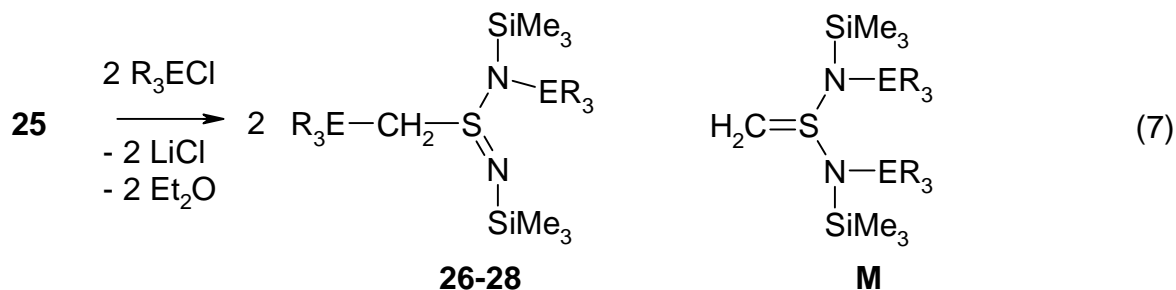
Die Spiroverbindungen **23a** bis **23c** enthalten Zinn der Koordinationszahl 6, wobei die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Kristallstruktur von **23c** folgende weitere Aussagen erlaubt: Das Ligandenensemble besteht aus zwei zweizähligen, jeweils Vierringe bildenden Sulfinamidinato-Liganden und zwei *cis*-ständigen Chloratomen, die das Zinnatom in verzerrt oktaedrischer Form umgeben. Die beiden Sn-N-S-N-Vierringe sind um 90° gegeneinander verdreht und lassen sich durch 180°-Drehung um eine C<sub>2</sub>-Drehachse ineinander überführen. Merkwürdig unter dem *van-der-Waals*-Abstand liegende transannulare Sn-S-Abstände sprechen für zusätzliche bindende Sn-S-Wechselwirkungen, so daß bei **23c** im Kristall das Vorliegen einer Struktur mit Zinn der Koordinationszahl 8 zumindest diskutabel erscheint.

Schwefeldiimide  $\text{RN}=\text{S}=\text{NR}$  ( $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$  oder  $\text{SiMe}_3$ ) reagieren mit zwei Äquivalenten Lithiummethyl nach Gleichung 6 zu dimeren C,N-Dilithium-methylensulfinimidamid-Etheraddukten **24** ( $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$ ) und **25** ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ). Beide Verbindungen bilden zentrosymmetrische Käfigstrukturen der kristallographischen Symmetrie C<sub>i</sub>, welche als Aggregate zweier deformierter Würfel, die über eine gemeinsame Fläche zu einem Doppelwürfel verknüpft sind, aufgefaßt werden können.



**24:** R = <sup>t</sup>Bu, **25:** R = SiMe<sub>3</sub>

**24, 25**

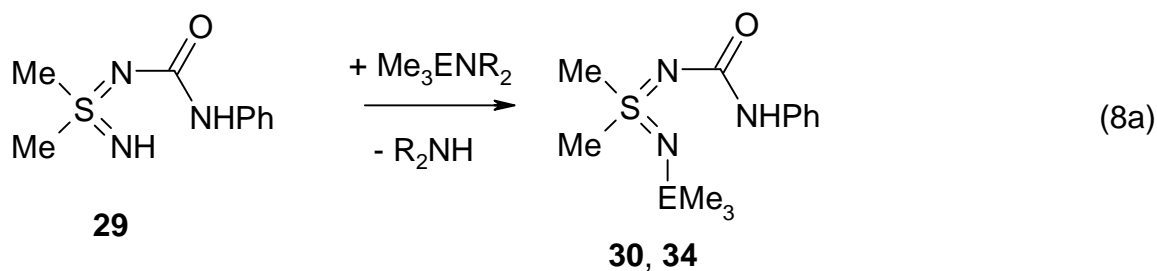


**26:** R = Me, E = Sn, **27:** R = Ph, E = Sn; **28:** R = Me, E = Si

Das Vorliegen C,N-difunktionalisierter Spezies auch in Lösung folgt aus den Reaktionen von **25** mit Chlortriorganylstannanen und -silanen, die nach Gleichung 7 zu den C,N-bis(triorganylstannyl)- bzw. bis(triorganylsilyl)-substituierten Sulfinimidamiden **26** bis **28** führen. Das Vorliegen alternativer Strukturen **M** mit N,N'-Bis(element)-Substitution läßt sich nach den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H, <sup>119</sup>Sn) und einer Röntgenstrukturanalyse an **27** mit Sicherheit ausschließen.

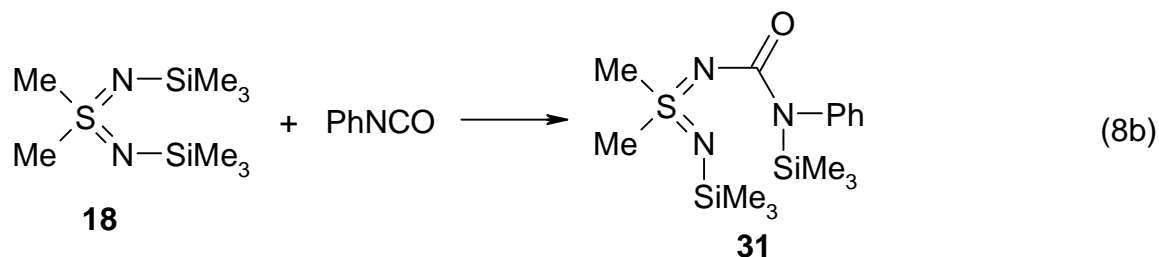
Abschließende Untersuchungen befassen sich mit dem Versuch, N-funktionalisierte 1,1-Diimin- und Amin-Imin-Verbindungen des Schwefels in 1,3-Amin-Imin-Derivate zu überführen und diese nach vorab geschilderten Verfahren zu stannylieren.

S,S-Dimethylsulfodiimid, Me<sub>2</sub>S(NH)<sub>2</sub>, reagiert mit Phenylisocyanat zum N(Phenylcarbamoyl)-sulfodiimid **29**, das als di-NH-funktionalisiertes 1,3-Amin-Imin-Derivat für Cyclisierungsexperimente prädestiniert erschien. Überraschend zeigt sich, daß **29** bei der Transaminierung mit Aminosilanen und -stannanen sich nur monofunktionell verhält (Gl.(8a)), Ringschlußreaktionen mit Diaminosilanen oder -stannanen konnten daher nicht realisiert werden. Die Synthese des N,N'-bis-silylierten N(Phenylcarbamoyl)-sulfodiimids **31** gelingt jedoch durch 1,2-dipolare Addition von Benzotrinitril an N,N'-Bis(trimethylsilyl)-S,S-dimethylsulfodiimid **18** (Gl.(8b))

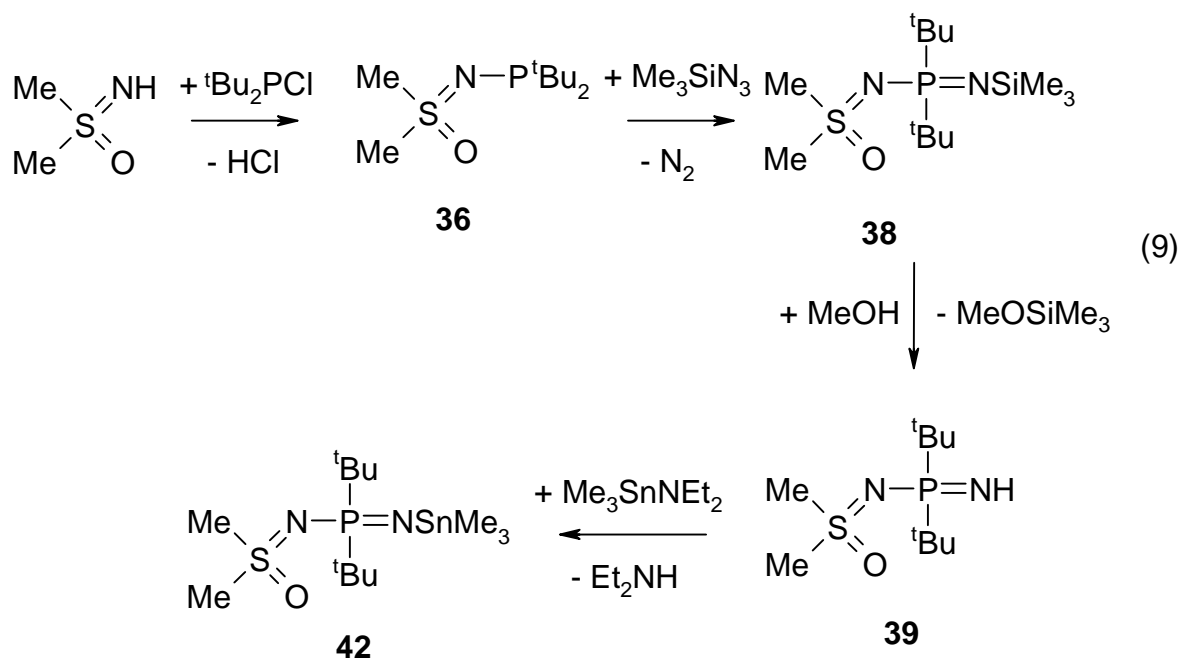


**30:** E = Si, R = Me

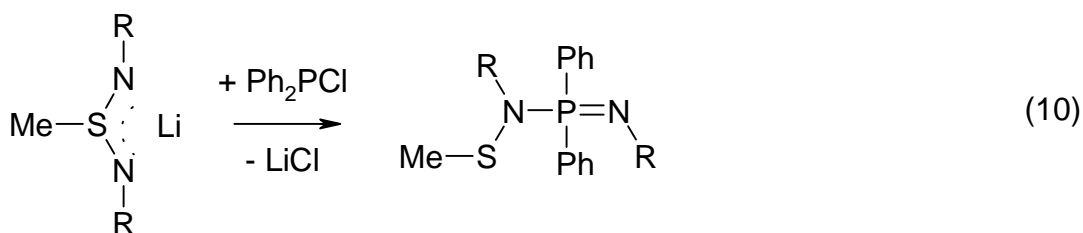
**34:** E = Sn, R = Et



Dimethylsulfoximid,  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NH}$ , reagiert mit Di-*tert*-butylchlorphosphin zum N(diorganylphosphino)-sulfoximid  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NP}^t\text{Bu}_2$  **36**, das mit Trimethylsilylazid in das N(di-*tert*-butyl-silylimino-phosphoranyl)-sulfoximid **38** überführt werden kann. Solvolyse von **38** mit Methanol liefert die freie NH-Verbindung **39**, die mit Diethylamino-trimethylstannan unter Transaminierung das N-Trimethylstannyl-Derivat **42** ergibt (Gl.(9)). Die Übertragung der Reaktionsfolge auf das zum Dimethylsulfoximid isoelektronische Dimethylsulfodiimid scheidet daran, daß bei seiner Phosphinierung stets ein Gemisch von nicht auftrennbaren Mono-N- und N,N'-Diphosphino-sulfodiimiden entsteht.



Im Unterschied zum Dimethylsulfoximid, das problemlos in einer mehrstufigen Reaktionsfolge entsprechend Gleichung 9 zum N(Iminophosphoranyl)-sulfoximid überführt werden kann, mißlingt dies im Falle der Lithiumsulfonimidamide  $\text{Li}[\text{R-S}(\text{N}^t\text{Bu}_2)_2]$ , da bei dem Versuch ihrer Phosphinierung mit Chlordiphenphosphin unter S-P-Redox-Transiminierung Bildung der N(Iminophosphoranyl)-sulfensäureamide **41** und **43** erfolgt (Gl.(10)).



**41:** R = Me

**43:** R = Ph

**41, 43**

Zusammensetzung und Konstitution der neuen Verbindungen sind durch die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) und Massenspektrometrie (EI, FAB) belegt. Eine Reihe weiterer Verbindungen wurde zusätzlich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Tabelle 1). Die Ergebnisse der Arbeit sind ausschnittsweise publiziert unter: D. Hänssgen, H. Hupfer, M. Nieger, M. Pfendtner, R. Steffens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 17 - 22.

| Verbindung | Raumgruppe                   | Z | Verbindung | Raumgruppe                     | Z |
|------------|------------------------------|---|------------|--------------------------------|---|
| <b>22c</b> | $\text{P}\bar{1}$ (Nr.2)     | 2 | <b>27</b>  | $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr.14) | 4 |
| <b>23c</b> | $\text{C2}/\text{c}$ (Nr.15) | 4 | <b>30</b>  | $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr.14) | 4 |
| <b>24</b>  | $\text{P}\bar{1}$ (Nr.2)     | 2 | <b>31</b>  | $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr.14) | 4 |
| <b>25</b>  | $\text{C2}/\text{c}$ (Nr.15) | 4 | <b>41</b>  | $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr.14) | 4 |

Tabelle 1. Raumgruppenzuordnung der durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen

## **2. Einleitung**

### **2.1 Historisches**

*„Ich kann mich nicht enthalten, bei der Gelegenheit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Analogie hinzulenken, welche die Zinnverbindungen mit einigen Kohlenstoffverbindungen zeigen,.....eine Analogie, die mir scheint, an Interesse gewonnen hat, seitdem das Zinn und der Kohlenstoff als vieratomig erkannt worden sind.....!“* So August Kekulé im Jahre 1861 [1], fast zwanzig Jahre nach der Entdeckung der ersten Organozinnverbindungen durch Edward Frankland [2]. Die Bedeutung des Hinweises des in der Geschichte der Bonner Chemie bekanntesten Forschers blieb den zeitgenössischen Fachkollegen offenbar verborgen, denn, gemessen am rasanten Fortschritt der organischen Chemie, fristete die „Organische Chemie des Zinns“ [3] im Bereich der Grundlagenforschung über ein Jahrhundert ein Schattendasein am Rande der Laborkuriosa.

Erst mit der Entdeckung des vielfältigen industriellen Nutzens dieser Stoffklasse im Jahre 1950 änderte sich dies schlagartig. Beispiele des breiten Anwendungsspektrums von Organozinn- und Organozinn-Elementverbindungen sind ihre Verwendung als

- Fungizid in der Landwirtschaft und Algenschutz an Schiffsrümpfen, wobei als maßgebliches Kriterium die ökologische Unbedenklichkeit der anorganischen Abbauprodukte anzusehen ist,
- Vernetzer von Silikonen und Stabilisatoren von halogenierten Polymeren gegen Dehydrochlorierungs- und Oxidationsreaktionen,
- Veredelungskomponenten von Glasoberflächen durch Aufbringen eines dünnen Films aus Zinndioxid unter Verwendung von Dichlordimethylstannan als Ersatz für das schwieriger zu handhabende Tetrachlorstannan.

Auch aus analytischer, präparativer und bindungstheoretischer Sicht hat die Stoffklasse der Organozinn- und Organozinn-Elementverbindungen viel Attraktives zu bieten, wie unter anderem aus den jährlich über 1000 Publikationen und dem „Fundus“ von gegenwärtig 16 Gmelin-Bänden hervorgeht.

Unter analytischen Gesichtspunkten sind Organozinn-Elementverbindungen als recht „dankbare“ Vertreter einzustufen, da ihre zumeist gute Löslichkeit in den gebräuchlichen Solventien und ihre guten Kristallisationseigenschaften die Anwendung von Methoden der modernen instrumentellen Analytik generell zulassen.

Natürlich vorkommendes Zinn enthält insgesamt 10 Nuklide. Es ist damit das Element mit den meisten Nukliden aller Elemente des Periodensystems. Die „analytische Dankbarkeit“ des Zinns äußert sich dadurch besonders in der NMR-Spektroskopie, da seine zwei kernmagnetisch aktiven Nuklide  $^{117}\text{Sn}$  (7,7%) und  $^{119}\text{Sn}$  (8,6%) mit Kernspins von jeweils  $s = \frac{1}{2}$  unter anderem  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Messungen zulassen und in chemischer Bindung mit anderen, kernmagnetisch aktiven Elementen ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  usw.) durch Bestimmung der Kopplungskonstanten Rückschlüsse auf Bindungszustand und Molekülkonstitution möglich sind. Auch aus Sicht der massenspektrometrischen Diagnose ist Zinn ein recht beliebtes Element (nicht aus Sicht der Ionenquelle!), da die beobachtbaren charakteristischen Nuklid-Verteilungsmuster („Nuklidpattern“) Rückschlüsse auf die Anzahl der Zinnatome im Molekül zulassen. Schließlich sei noch auf die  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ -Mößbauerspektroskopie verwiesen, bei deren Anwendung ähnlich signifikante Aussagen wie bei der Mößbauerspektroskopie von Verbindungen des Eisens erhalten werden.

Maßgeblich beeinflusst wurde die Entwicklung der elementorganischen Chemie des Zinns zudem durch die Erkenntnis, daß Stannylverbindungen mit Sn-H-, Sn-N- oder Sn-O-Funktionen als Hilfsreagentien in der Synthesechemie vielfältig nutzbar sind. Dies gilt insbesondere für die Organo-Zinnhydride  $\text{R}_3\text{SnH}$  und  $\text{R}_2\text{SnH}_2$ , die heute aus dem Arbeitsbereich des präparativ arbeitenden Chemikers nicht mehr wegzudenken sind (zum Begriff der *Hydrostannierung* und *Hydrostannolyse* s. Zit. [3]).

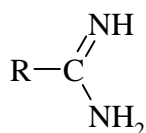
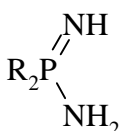
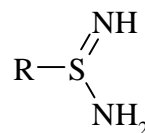
Neben den Zinnhydriden gehören die Organozinnamide (Stannylamine, Aminostanne) zu den vielfältig präparativ verwendbaren Reagentien, zum Beispiel zur Insertion in ungesättigte Systeme (Aminostannylierung), Transaminierung protonenaktiver Reagentien und zur Dehydrohalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen. Die hohe Reaktivität der Zinn-Stickstoff-Bindung - als Eigenschaft bei der Verwendung als Reagens durchaus erwünscht - verhindert andererseits oft die gezielte Synthese neuartiger Zinn-Stickstoffverbindungen, da durch labile Sn-N-Funktionen Redistributionsreaktionen erfolgen, die zu Umlagerungen und/oder Polymerenbildung führen [4].



Der an neuen Zinn-Stickstoffverbindungen, insbesondere an Stannaheterocyclen definierter Ringgröße interessierte Chemiker muß daher dafür Sorge tragen, daß intermolekulare Wechselwirkungen ausbleiben oder zumindest eingeschränkt werden. Als Methode der Wahl erwies sich die Einführung sterisch anspruchsvoller Organylsubstituenten am Zinn und/oder Stickstoff, durch die Angriffe an reaktiven Molekülzentren (nucleophiler Angriff am Sn, elektrophiler Angriff am N) durch „kinetische Blockade“ unterdrückt wurden. Das Prinzip der kinetischen Produktkontrolle wurde in unserem Arbeitskreis zunächst erfolgreich am Beispiel stickstoffhaltiger Stannaheterocyclen angewandt und im Verlaufe zweier Jahrzehnte auf die schwereren Elementhomologen der fünften Hauptgruppe (Pnicogene, Pentele) ausgedehnt. Mit der Emeritierung des Arbeitskreisleiters im August 2001 schließt sich nun der Kreis der Forschung mit der Rückbesinnung auf die Chemie von Stannaheterocyclen des Stickstoffs und dem Versuch, weitere Vertreter dieser Stoffklasse mit endocyclischem Amin-Imin-Strukturteil herzustellen.

## 2.2 Aufgabenstellung

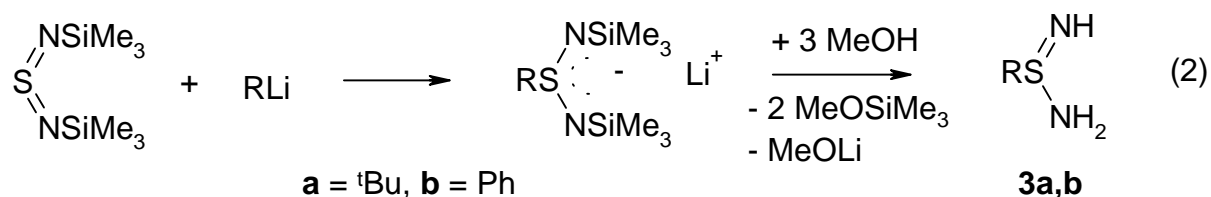
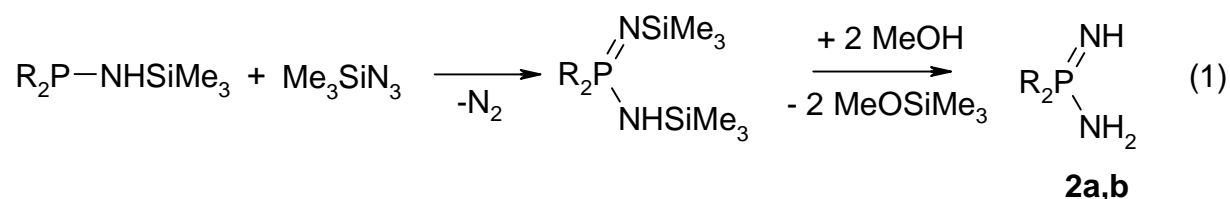
In der Reihe der NH-funktionalisierten 1,1-Amin-Imin-Verbindungen des Kohlenstoff, Phosphors und Schwefels sind die Amidine **A** bereits seit langer Zeit bekannt [5a] und als Synthesebausteine in der organischen [5b], elementorganischen und metallorganischen Chemie [6] vielfach genutzt worden. Ihr synthetisches Potential folgt aus der Nucleophilie von Amid- und Imid-Funktion sowie der Substituierbarkeit der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome. Jüngeren Datums sind Erstsynthesen und Untersuchungen zur Chemie der primären Phosphinsäureimidamide **B** (Aminoiminophosphorane) und Sulfinsäureimidamide **C** (Sulfinamidine).

**A****B****C**

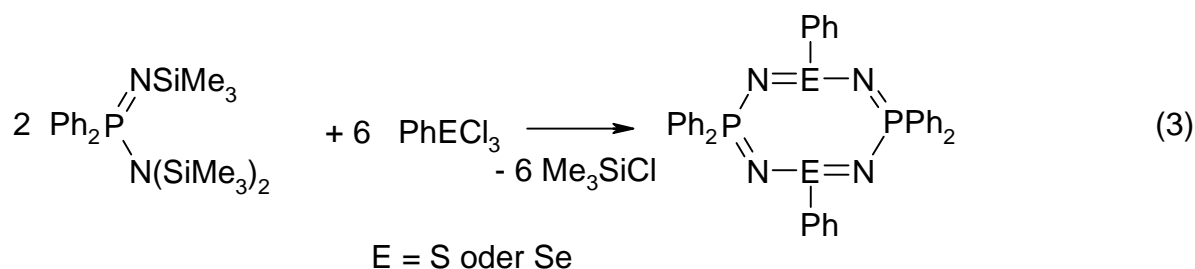
Das sterisch gehinderte P,P-Di-*tert*-butylphosphinsäureimidamid **2a** wurde erstmals von Scherer et al. nach Gleichung 1 durch Umsetzung von  ${}^t\text{Bu}_2\text{PNHSiMe}_3$  mit Trimethylsilylazid und Methanolyse des entstandenen N,N'-Bis(trimethylsilyl)-di-*tert*-butyl-phosphinsäureimidamids,  ${}^t\text{Bu}_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)\text{NHSiMe}_3$ , erhalten [7]. Als weiterer Vertreter dieser

Stoffklasse ist in der Literatur lediglich das Phenylderivat  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NH})\text{NH}_2$  **2b** mit dem Hinweis auf eine in Vorbereitung befindliche Publikation erwähnt. Angabe von Eigenschaften sowie eine Synthesevorschrift finden sich bislang nicht [8].

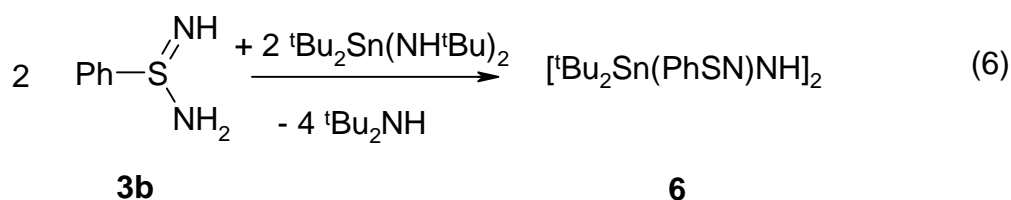
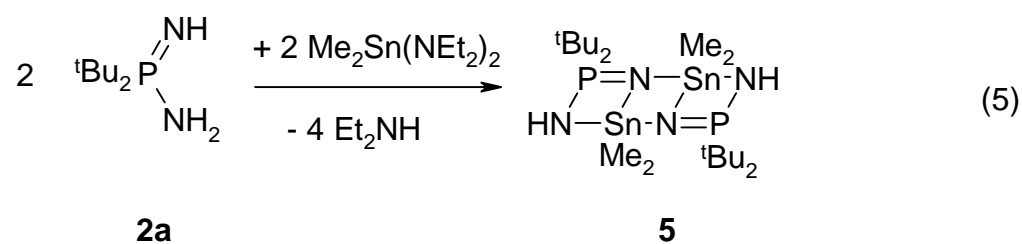
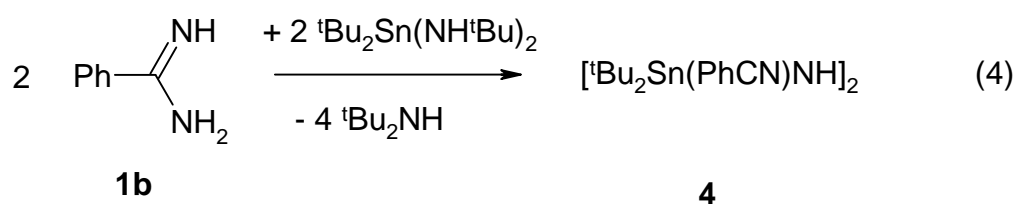
Die Herstellung der ersten primären Sulfinsäureamidimide **C** gelang Hänssgen et al. durch Addition von Lithiumorganyleen  $\text{LiR}$  ( $\text{R} = \text{tBu}$  oder  $\text{Ph}$ ) an  $\text{N,N}'$ -Bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimid und Solvolyse der entstehenden Lithium-Salze  $\text{Li}[\text{RS}(\text{NSiMe}_3)_2]$  mit Methanol im Überschuß (Gl.(2)) [9].



$\text{N,N,N}'$ -Tris-funktionalisierte 1,1-Amin-Imin-Verbindungen sind attraktive Synthone in der Heterocyclenchemie, die zur Synthese einer Vielzahl von Ringverbindungen mit  $\text{EN}_2$ -Strukturelementen ( $\text{E} = \text{C}, \text{P}$  oder  $\text{S}$ ) und anderen Ringatomen, zum Beispiel von Nichtmetallen [8,10,11] oder Metallen der Haupt- [12] und Nebengruppen [13,14] herangezogen wurden. Üblicherweise wurden hierzu allerdings nicht die "freien" Amin-Imin-Verbindungen, sondern deren  $\text{N,N,N}'$ -Tris(trimethylsilyl)-Derivate eingesetzt, wie unter anderem bei den Cyclokondensationen mit Schwefel- und Selenchloriden nach Gleichung 3 [15,16]. Gegenüber den unter Chlorwasserstoff-Kondensation verlaufenden Reaktionen mit  $\text{NH}$ -Verbindungen bietet die Chlorsilan-Kondensation den Vorteil, daß unerwünschte Nebenreaktionen ausbleiben und auf die Verwendung einer Hilfsbase verzichtet werden kann.

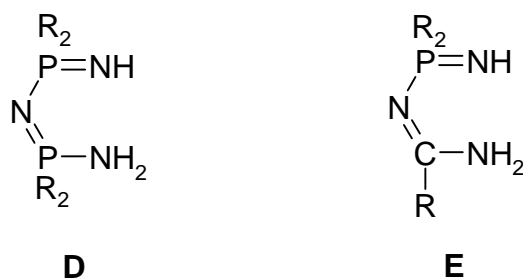


Dementsprechend wurde über Cyclokondensationen NH-funktioneller Amin-Imin-Verbindungen bislang vergleichsweise wenig berichtet. Die Verwendung dieser Verbindungen bietet sich allerdings immer dann an, wenn Reaktionen mit Elementhalogeniden durchgeführt werden sollen, die nicht mit N-silylierten Amin-Imin-Verbindungen unter Si-N-Bindungsspaltung reagieren, wie zum Beispiel Organozinn(IV)-chloride der allgemeinen Formel  $R_n\text{SnCl}_{(4-n)}$  ( $n = 1, 2$  oder  $3$ ). Zwar reagieren auch NH-Verbindungen im Regelfall nicht oder nur unvollständig mit Zinnchloriden unter Kondensation, doch kann hier zur Sn-N-Bindungsknüpfung auf bewährte Verfahren der Transaminierung der Amin-Imin-Verbindungen mit Aminostannanen  $R_n\text{Sn}(\text{NR}_2)_{(4-n)}$  zurückgegriffen werden. Jüngstes Beispiel einer Heterocyclensynthese nach diesem Prinzip ist die Transaminierung von **2a** mit  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$  nach Gleichung 5, die zur Synthese eines tricyclischen Stannaphosphazanes **5** genutzt wurde. Die Strukturaufklärung gelang Hänssgen et al. durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [17].

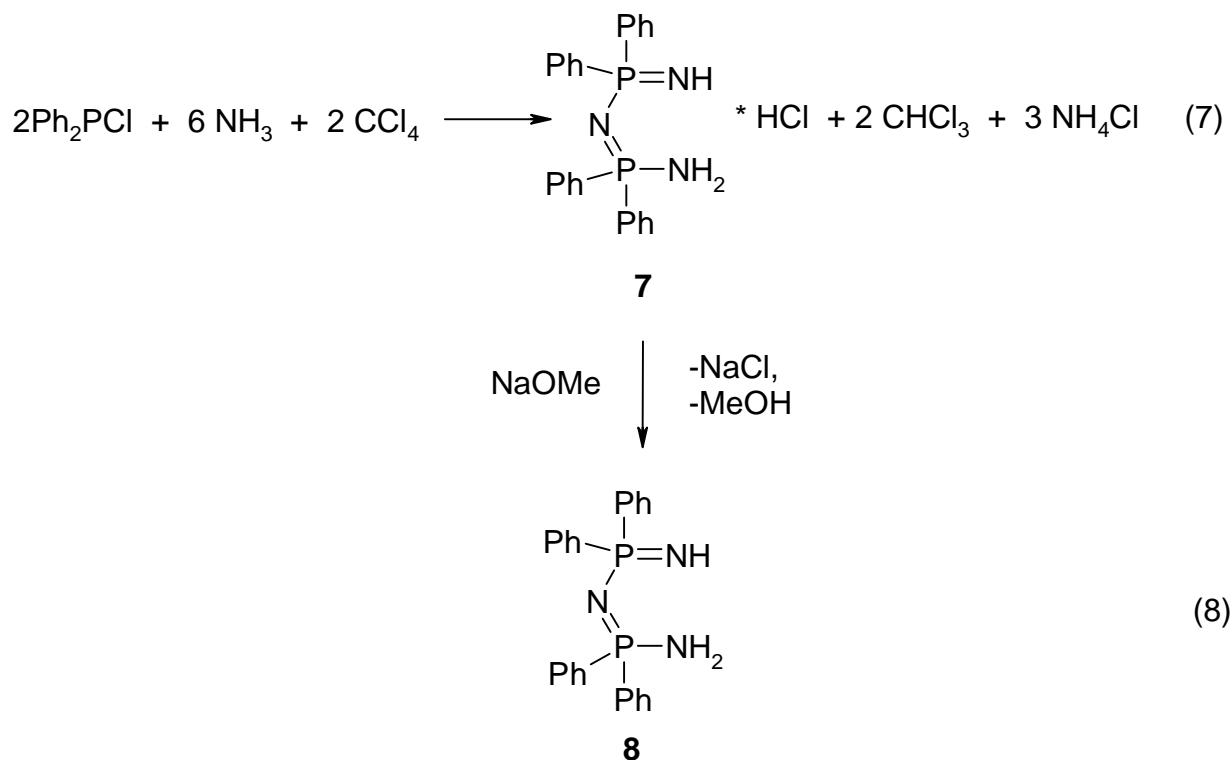


Vorangegangene Untersuchungen hatten gezeigt, daß auch primäre Amidine **A** und primäre Sulfinssäureimidamide **C** mit Aminostannanen unter Transaminierung reagieren. Reaktionsprodukte der 2:2-Umsetzungen von Benzamidin **1b** und Benzolsulfinssäureimidamid **3b** mit sterisch gehindertem Bis(*tert*-butylamino)-di-*tert*-butylstannan,  ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ , nach Gleichung 4 und Gleichung 6 sind die Heterocyclen **4** [18] bzw. **6** [19], deren Zusammensetzung, Konstitution und Formelmasse aus den Ergebnissen der instrumentellen Analytik (IR,  ${}^1\text{H}$ -NMR, MS) abgeleitet wurden. Zur Vervollständigung der Strukturdiagnostik werden in vorliegender Arbeit erneut Versuche zur bislang fehlgeschlagenen Einkristallzüchtung mit dem Ziel aufgenommen, die Struktur der Verbindungen **4** und **6** durch Röntgenstrukturanalyse zu verifizieren.

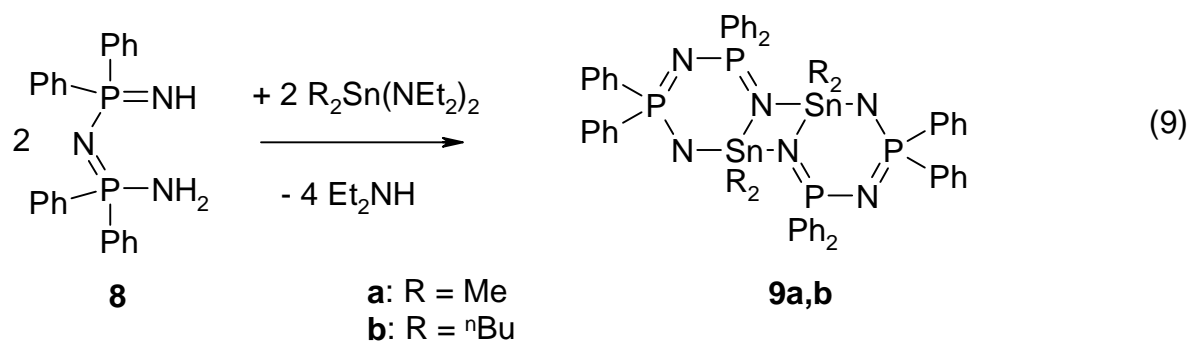
Ebenso wie die 1,1-Amino-Imino-Verbindungen **A**, **B**, und **C** bieten sich die N,N,N'-Tris-NH-funktionalisierten 1,3-Amino-Imino-Phosphazene **D** und **E** aufgrund ihrer nucleophilen N-Atome und der substituierbaren Wasserstoffatome als Chelat-Liganden und als Precursor für Heterocyclensynthesen an.

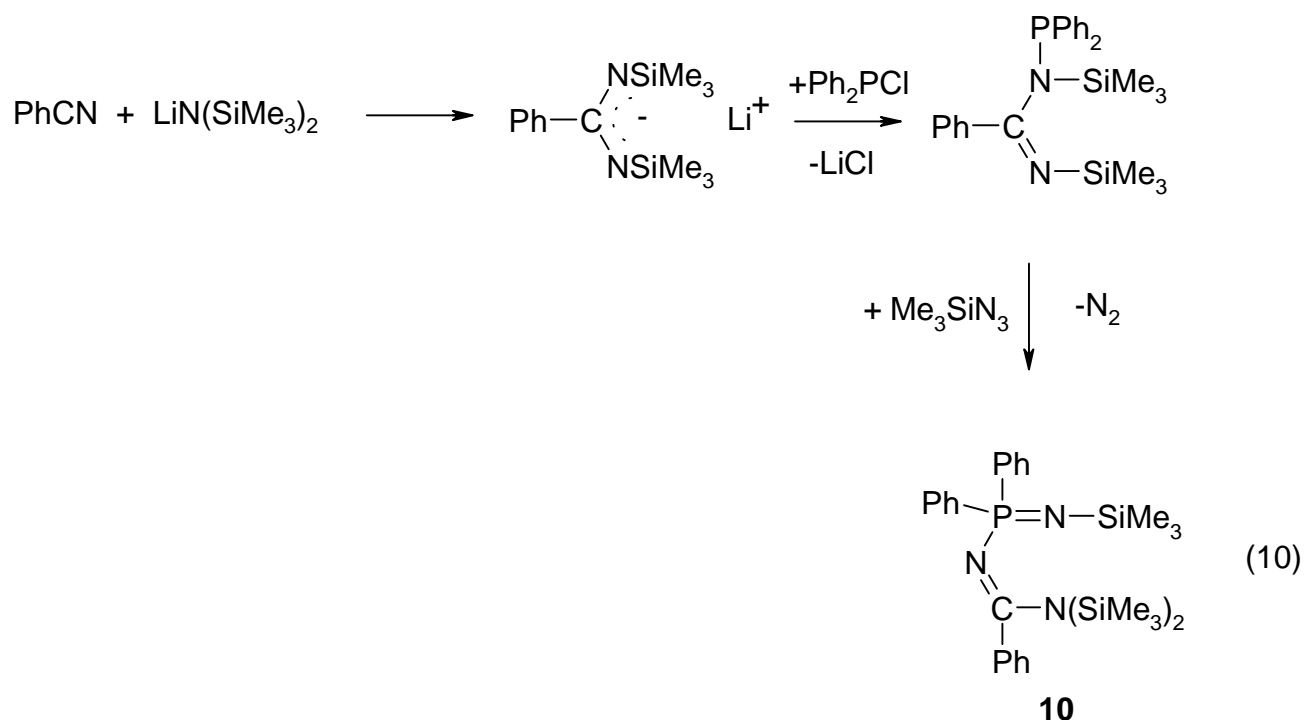


Wegweisende Arbeiten in der Cyclophosphazenenchemie, insbesondere die der Metallheterocyclen mit Übergangsmetallen der vierten bis sechsten Nebengruppe, wurden von Roesky et al. geleistet [13,14]. Zur Heterocyclensynthese mit Phosphazenen des Konstitutionstyps **D** wurde dabei generell auf das Phenylderivat  $(\text{H}_2\text{NPPH}_2)\text{N}(\text{Ph}_2\text{PNH})$  **8** zurückgegriffen, das leicht durch Deprotonierung des korrespondierenden Hydrochlorids **7** erhältlich ist [20]. Letzteres läßt sich nach Appel et al. in einer Eintopfreaktion analog zu Synthesen im Dreikomponentensystem Phosphin/Tetrachlormethan/Ammoniak [21] durch Umsetzung von Chlordiphenylphosphin mit Ammoniak in Gegenwart von Tetrachlormethan nach Gleichung 7 darstellen [22].



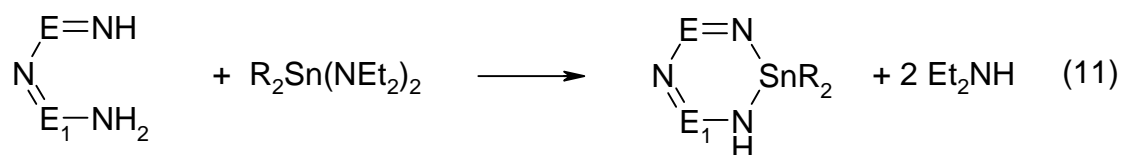
Ebenso wie die 1,1-Amino-Imino-Verbindungen **A**, **B** und **C** eignen sich 1,3-Amino-Imino-Phosphazene **D** hervorragend als Reaktionspartner zur Sn-N-Bindungsknüpfung durch Transaminierung mit Aminostannanen. So entsteht bei der 2:2-Reaktion von 4-Amino-2,2,4,4-tetraphenyldiphosphazen **8** mit Bis(diethylamino)-dialkylstannanen durch Cyclokondensation nach Gleichung 9 in ausgezeichneter Ausbeute das tricyclische Stannaphosphazen **9b**, dessen Kristallstruktur kürzlich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte [17].





An dieses Ergebnis anknüpfend, erschien es reizvoll, durch Umsetzung von Phosphazenen **E** mit Diaminostannanen zu analogen Heterocyclen zu gelangen. Überraschend zeigte sich, daß die Stoffklasse der per-NH-funktionalisierten Phosphazene **E** noch unbekannt waren. Als N,N,N'-tris-funktionalisiertes Derivat wurde bislang lediglich das Silyl-Derivat **10** beschrieben, das erstmals von Roesky et al. [23] nach Gleichung 10 hergestellt wurde. Ein Weg zur Herstellung der gewünschten korrespondierenden NH-Verbindung sollte in der Alkoholyse von **10** gegeben sein.

In weiteren Experimenten war geplant, Synthesestrategien zur Herstellung analoger NH-funktionalisierter 1,3-Amin-Imin-Verbindungen der allgemeinen Formel **F** zu entwickeln, um diese dann zu *cyclo*-Transaminierungsexperimenten mit Diaminostannanen, zum Beispiel nach Gleichung 11, heranzuziehen.

**F**

E = CPh oder PPh<sub>2</sub>; E<sub>1</sub> = CR, PR<sub>2</sub> oder SR (R = Me, <sup>t</sup>Bu oder Ph)

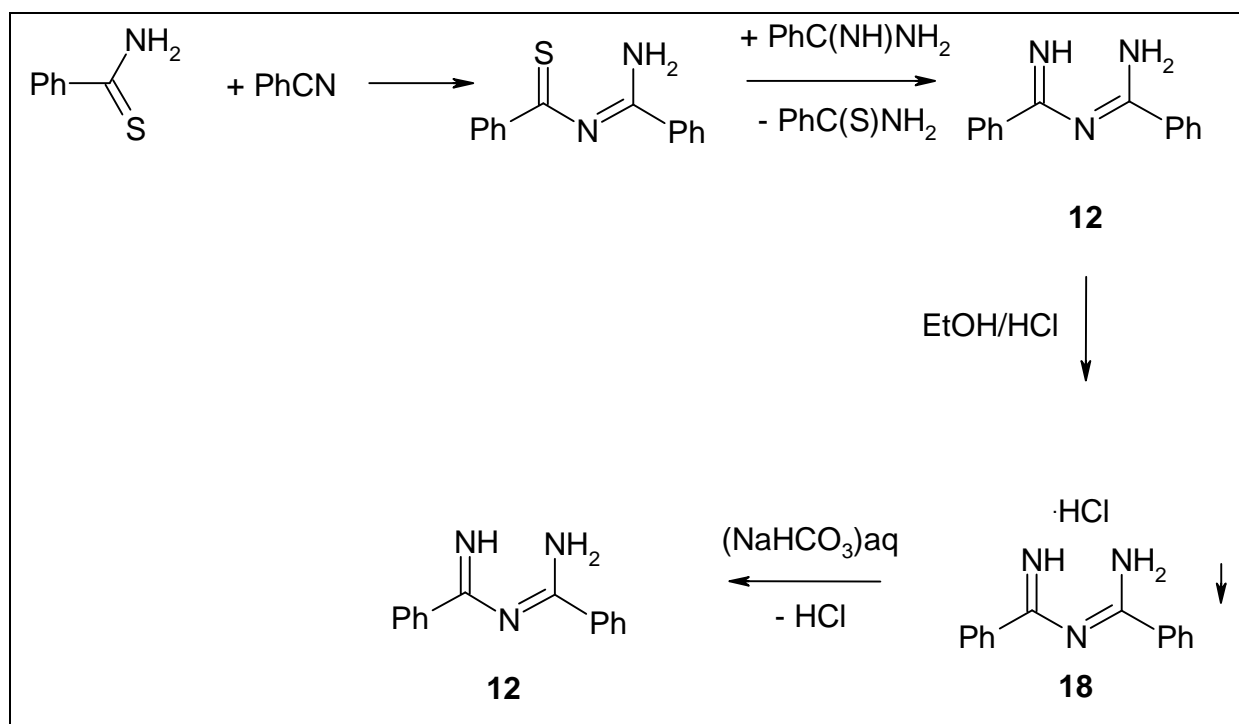
Abschließende Experimente befassen sich mit der modifizierten Synthese und der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse einer Reihe von 1,1-Amin-Imin- und Diimin-Derivaten des Schwefels (Sulfinimidamide, Sulfodiimide), die im Arbeitskreis Hänssgen erstmals synthetisiert, aber nur unvollständig strukturanalytisch untersucht wurden.

### 3. Theoretischer Teil

#### 3.1 Per-N-funktionalisierte Amin-Imin-Verbindungen des Kohlenstoffs

##### 3.1.1 Allgemeines

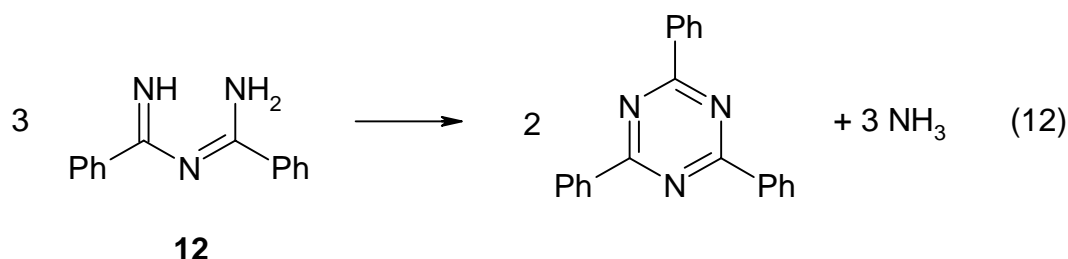
Über per-NH-funktionalisierte 1,3-Amino-Imino-Verbindungen des Kohlenstoff, zum Beispiel vom Typ  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R})=\text{N}-\text{C}(\text{R})=\text{NH}$  (2,4-Diorganyltriazapentadiene), ist bislang in der Literatur nur sehr wenig berichtet worden. Die Erstsynthese der 2,4-Phenylverbindung **12** gelang D.A. Peak [24] in einem aufwendigem Mehrstufenprozeß: Ausgehend von Benzimidin und Thiobenzamid entsteht zunächst durch Addition Thiobenzamidin, das sich mit Benzimidin unter Umimidierung zu **12** und einer Reihe weiterer Reaktionsprodukte umsetzt. Beim Behandeln des Reaktionsgemisches mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Ethanol bildet sich das schwerlösliche Hydrochlorid **18**, das ausfällt und nach seiner Isolierung durch wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung zur gewünschten freien Base **12** dehydrochloriert werden kann [Schema 1].



Schema 1: Darstellung von 2,4-Diphenyltriazapentadien nach D.A. Peak [24]

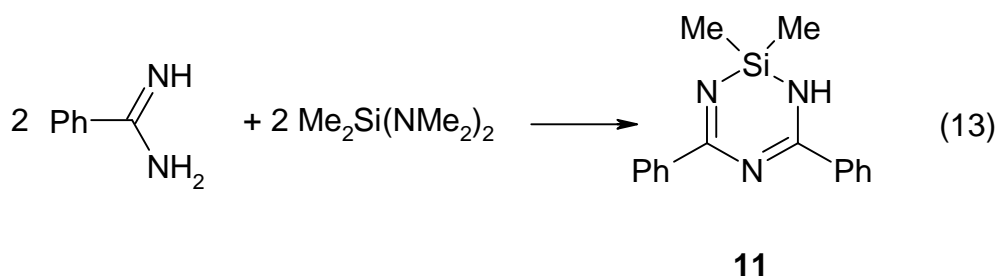


Verbindung **12** ist bei Raumtemperatur sowohl in Substanz als auch in Lösung thermolabil. Sie zersetzt sich im Verlaufe weniger Stunden hauptsächlich unter Bildung von 2,4,6-Triphenyltriazin,  $(\text{PhCN})_3$ , und Ammoniak (Gl.(12)), neben geringen Mengen von Benzonitril und Benzamidin.



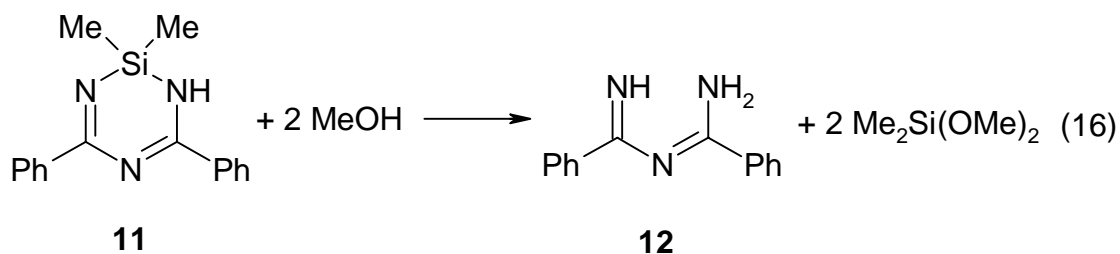
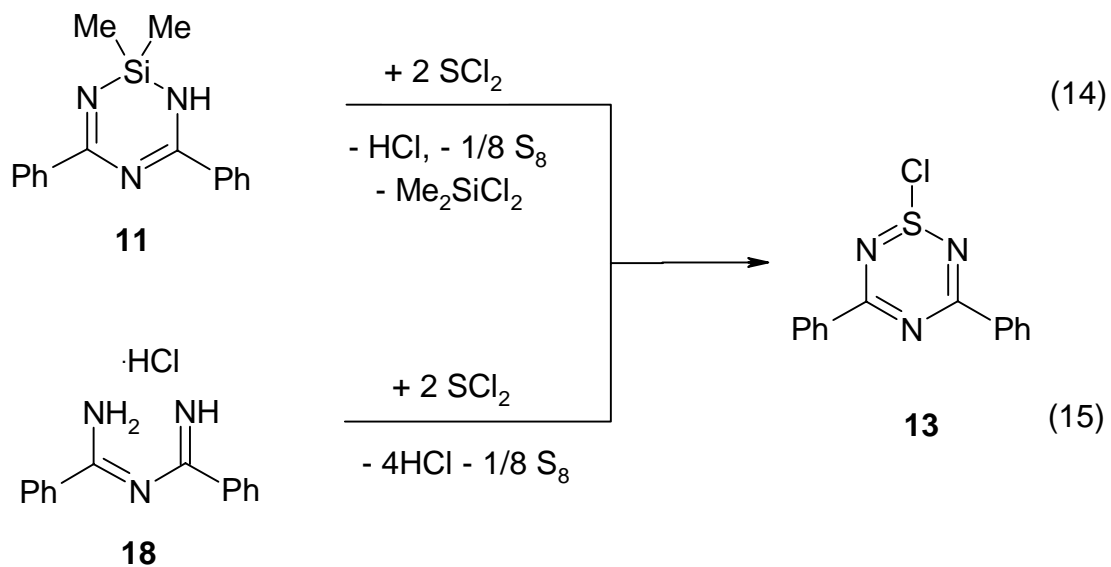
Zur Vorratshaltung und als Ausgangsverbindung für Derivatisierungsexperimente, zum Beispiel Cyclokondensationen, ist **12** somit wenig brauchbar. Bislang durchgeführte Ringsynthesen, zum Beispiel mit Schwefel- und Selenhalogeniden, gehen daher nicht von **12**, sondern vom beständigeren Hydrochlorid **18** aus (Gl.(15)) [25].

Wie W. Roos kürzlich zeigen konnte [26], entsteht bei der Transaminierung von Benzamidin mit Bis(dimethylamino)dimethylsilan - beide Komponenten sind kommerziell erhältlich - in einem Einstufenprozeß und in sehr guter Ausbeute nach Gleichung 13 der Silaheterocyclus **11**, der aufgrund seines Triazapentadien-Strukturelements als Syntheseäquivalent zu den offenkettigen Verbindungen **12** oder **18** dienen könnte.



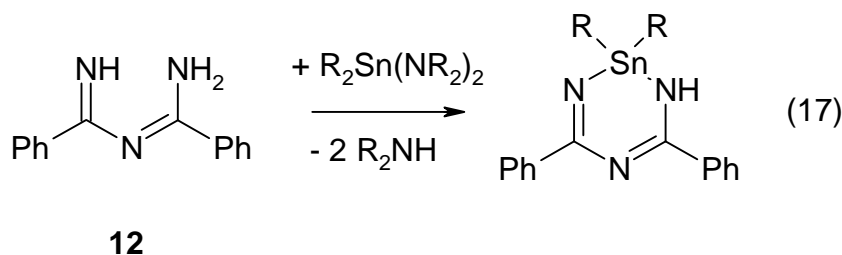
Erwartungsgemäß zeigt die exemplarisch mit **11** und Schwefeldichlorid durchgeführte Cyclokondensation, daß **18** und **11** gleichartig reagieren, und die gewünschte Ringverbindung, das 1-Chloro-3,5-diphenyl-1,2,4,6-thiatriazin **13**, gebildet wird (Gl.(14,15)). Die Identität von **13** wurde durch Vergleich der physikalischen Daten (MS, Schmp.) mit denen einer authentischen Substanzprobe belegt [25]. Ziel nachfolgend beschriebener Experimente sind Versuche zur Solvolyse des Silaheterocyclus **11** zur Per-NH-Verbindung **12**

(Gl.(16)) und deren Cyclisierung mit Diaminostannanen zu neuartigen Stannaheterocyclen. Durch „*in situ*“-Umsetzungen von **12** sollte dessen Zersetzung zum 2,4,6-Triphenyltriazin nach Gleichung 12 nach Möglichkeit unterdrückt oder zumindest eingeschränkt werden.



### 3.1.2 N-Stannylierte 1,3,5-Triaza-1,4-pentadiene

Si-N-Bindungsspaltungen am Silaheterocyclus **11** durch Solvolyse mit Methanol im Überschuß führen bei Raumtemperatur im Verlaufe weniger Minuten glatt zur offenkettigen Tri-NH-Verbindung **12** [s.S. 18, Gl.(16)]. Zur Überprüfung der Identität wurde **12** mit methanolischer Pikrinsäure in das Pikrat überführt und dieses durch Schmelzpunkt (gef. 232°C; Lit: 230°C [24]) und durch Elementaranalyse charakterisiert. Nachteil des Solvolyseprozesses ist jedoch, daß der Alkoholüberschuß unter moderaten Trocknungsbedingungen (20°C/0,001 bar) nicht vollständig entfernt werden kann und bei erhöhter Temperatur teilweise Zersetzung von **12** unter Bildung des 2,4,6-Triphenyltriazins eintritt [s.S. 17, Gl.(12)]. Die quantitative Abtrennung des „Restalkohols“ ist jedoch zwingende Voraussetzung für die geplante *cyclo*-Transaminierung von **12** mit Diaminostannanen nach Gleichung 17, da das Stannylamin ansonsten durch Alkohol spontan unter Bildung von Stannylalkoxid solvolysiert, d.h. „verbraucht“ wird.

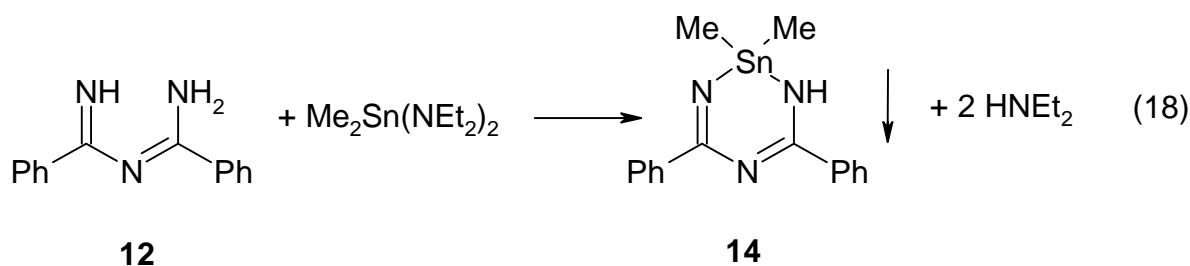


Eine erfolgreiche Synthese nach Gleichung 17 setzt voraus, daß

- die Solvolyse des Silaheterocyclus **10** nach Gleichung 16 mit stöchiometrischen Mengen Methanol quantitativ abläuft,
- bei der Transaminierung nach Gleichung 17 nur zwei der insgesamt drei H-Atome substituiert werden,
- bei der *in-situ*-Umsetzung keine oder nur geringe Mengen des Zersetzungsproduktes 2,4,6-Triphenyltriazin gebildet werden,
- keine oligomeren oder polymeren Stannaheterocyclen entstehen.

Zur Durchführung der Solvolysereaktion nach Gleichung 16 wurde der Silaheterocyclus **10** in Benzol suspendiert und das Reaktionsgemisch auf ca. 70°C erwärmt. Nach Zugabe von zwei Äquivalenten Methanol entsteht eine homogene Lösung, aus der sich beim Zutropfen von Bis(diethylamino)-dimethylstannan, Me<sub>2</sub>Sn(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, ein weißer, voluminöser Niederschlag

abscheidet. Die Niederschlagsbildung ist nach Zugabe äquimolarer Mengen beendet, was auf eine 1:1-Umsetzung und Bildung eines Stannaheterocyclus entsprechend Gleichung 18 hinweist. Die Zusammensetzung der neuen Verbindung wird durch die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, in denen die relativen Intensitäten der integrierten Signale mit der angegebenen Formel übereinstimmen, bestätigt (s. exp. Teil). Keine Aussagen können über die Molekülgröße in Lösung getroffen werden. Die Verbindung ist nur unzureichend bzw. nicht unzeretzt den für kryoskopische oder osmometrische Molmassebestimmungen gebräuchlichen Solventien löslich. Im EI-Massenspektrum finden sich lediglich Bruchstückionen. Dagegen zeigt sich im FAB-Massenspektrum als Peak der höchsten Massenzahl das der einfachen Formeleinheit zuzuordnende Ion  $(\text{M}+1)^+$  ( $m/e = 372$ ; 100%). Die *cyclo*-Transaminierung von **12** verläuft demnach nach Gleichung 18 unter Bildung des Stannaheterocyclus **14**, der in der Gasphase Sechsringkonstitution besitzt. Aufklärung über die Struktur im Kristall sollte die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse liefern, die jedoch wegen mißlungener Versuche zur Einkristallzüchtung nicht durchgeführt werden konnte.

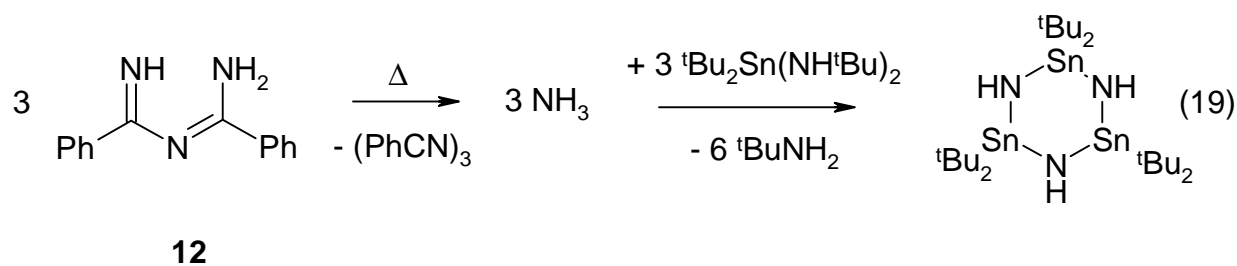


Die ungewöhnliche Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln läßt vermuten, daß **14** im Festkörper Assoziate bildet, die durch Koordinationszahlerhöhung am Zinn *via*  $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung entstehen. Entsprechende Kristallstrukturen mit pentakordiniertem Zinn wurden beispielsweise auch bei den mit **14** verwandten, eingangs beschriebenen Cyclostannaphosphazenen **5** und **9** durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen (s.S.11, 13).

Durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten am Zinn, zum Beispiel von *tert*-Butylgruppen, sollten Assoziationen über Penta- und/oder Hexakoordination am Zinn unterdrückt oder erschwert werden und zu **14** homologe, „monomere“ Stannaheterocyclen mit höherer Löslichkeit und besseren Kristallisationseigenschaften entstehen. Zur Überprüfung des Sachverhalts wurde **12** nun mit sterisch anspruchsvollem Bis(*tert*-

butylamino)-di-*tert*-butylstannan,  ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NH}{}^t\text{Bu})_2$ , im Stoffmengenverhältnis 1:1 umgesetzt. Die Reaktion verläuft jedoch anders als erwartet. Im Unterschied zur Transaminierung mit sterisch anspruchslosem Diaminostannan  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$  nach Gleichung 18 bildet sich kein Niederschlag. Nach Eindampfen der Reaktionslösung verbleibt als Rückstand ein farbloses Öl mit geringen Mengen nadelförmiger Kristalle, die als das 2,4,6-Triphenyltriazin identifiziert wurden. Als weitere Bestandteile konnten durch vergleichende  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nicht umgesetztes Stannylamin  ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NH}{}^t\text{Bu})_2$  sowie das Cyclotristannazan ( ${}^t\text{Bu}_2\text{SnNH}$ ) $_3$  [39] nachgewiesen werden. Hinweise auf die Bildung eines zu **14** homologen Sn-Di-*tert*-butyl-Derivats finden sich nicht.

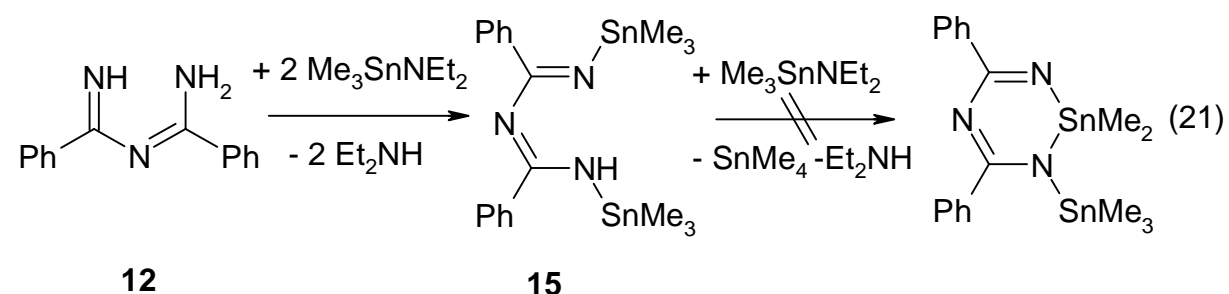
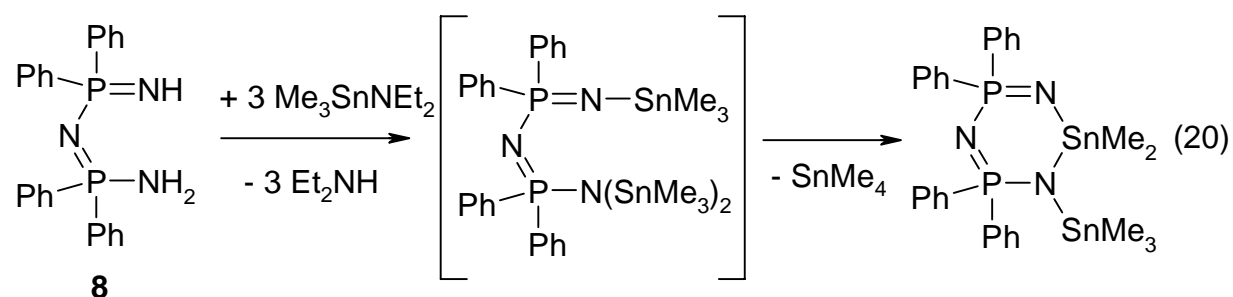
Die entstandenen Reaktionsprodukte legen folgenden Reaktionsablauf nahe: Die Transaminierung im Sinne von Gleichung 18 ist im Falle des sterisch gehinderten Stannylamins  ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NH}{}^t\text{Bu})_2$  kinetisch gehemmt, so daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen **12** nicht transaminiert wird, sondern sich thermisch unter Bildung des Triphenyltriazins ( $\text{PhCN}$ ) $_3$  und Ammoniak zersetzt. Letzteres reagiert nach Gleichung 19 mit nicht umgesetztem Stannylamin  ${}^t\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NH}{}^t\text{Bu})_2$  unter Umaminierung und Cyclokondensation zum Cyclotristannazan ( ${}^t\text{Bu}_2\text{SnNH}$ ) $_3$  weiter [27].



Aus vorangegangenen Versuchen war bekannt, daß *cyclo*-Transaminierungen NH-funktionalisierter Amin-Imin-Verbindungen auch mit *Mono*-aminotrimethylstannanen des Typs  $\text{Me}_3\text{SnNR}_2$  gelingen. Das Prinzip der Reaktion besteht darin, daß die zu transaminierenden NH-Verbindungen zunächst in per-N-stannylierte, offenkettige Trimethylstannyl-Derivate überführt werden, die dann durch Methylgruppentransfer nach  $2 \text{ N-SnMe}_3 \rightarrow \text{Me}_4\text{Sn} + \text{N-Sn}(\text{Me}_2)\text{N}$  unter Eliminierung von Tetramethylstannan und Integration eines ringbildenden *Dimethylstannyl*-Strukturelements cyclisieren. Reaktionen dieser Art wurden im Arbeitskreis Hänssgen wiederholt erfolgreich zur Herstellung von Stannaheterocyclen genutzt [28]. Beispielhaft sei hier die Reaktion des Diphosphazens **8** mit drei Äquivalenten Diethylamino-trimethylstannan,  $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ , nach Gleichung 20

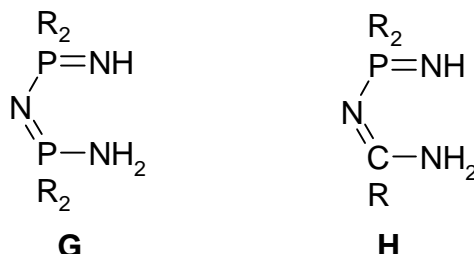
aufgeführt, bei der im oben angegebenen Sinne Ringschluß unter Bildung eines per-N-stannylierten Cyclodiphosphazens erfolgt. Versuche, durch Reaktion von **12** mit drei Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$  nach Gleichung 21 zu analogen, per-N-stannylierten Derivaten zu gelangen, scheiterten. Es bildet sich lediglich die offenkettige bis-trimethylstannylsubstituierte Verbindung **15**, die Weiterreaktion mit einem dritten Äquivalent  $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$  bleibt auch nach längeren Reaktionszeiten aus.

Zusammensetzung und Konstitution von **15** folgen aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und NMR-spektroskopischen Untersuchungen ( $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ). Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum registriert man neben dem Multipllett für die Arylprotonen zwei Signale für die zwei  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppen mit jeweils zwei zur  $^1\text{HC}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung gehörenden Satellitenpaaren. Das Signal des NH-Protons ist nicht detektierbar, offenbar eine Folge rasch erfolgender, zur Signalverbreiterung beitragender Austauschphänomene. Die relative Intensität der integrierten Signale entspricht dem zu fordernden Protonenverhältnis. Das  $^{119}\text{Sn}$ -Spektrum zeigt ein Signal für die (kernmagnetisch äquivalenten)  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Atome. Die chemische Verschiebung von  $\delta = 112,3$  ppm spricht für das Vorliegen von tetrakoordinierten Zinn-Spezies.

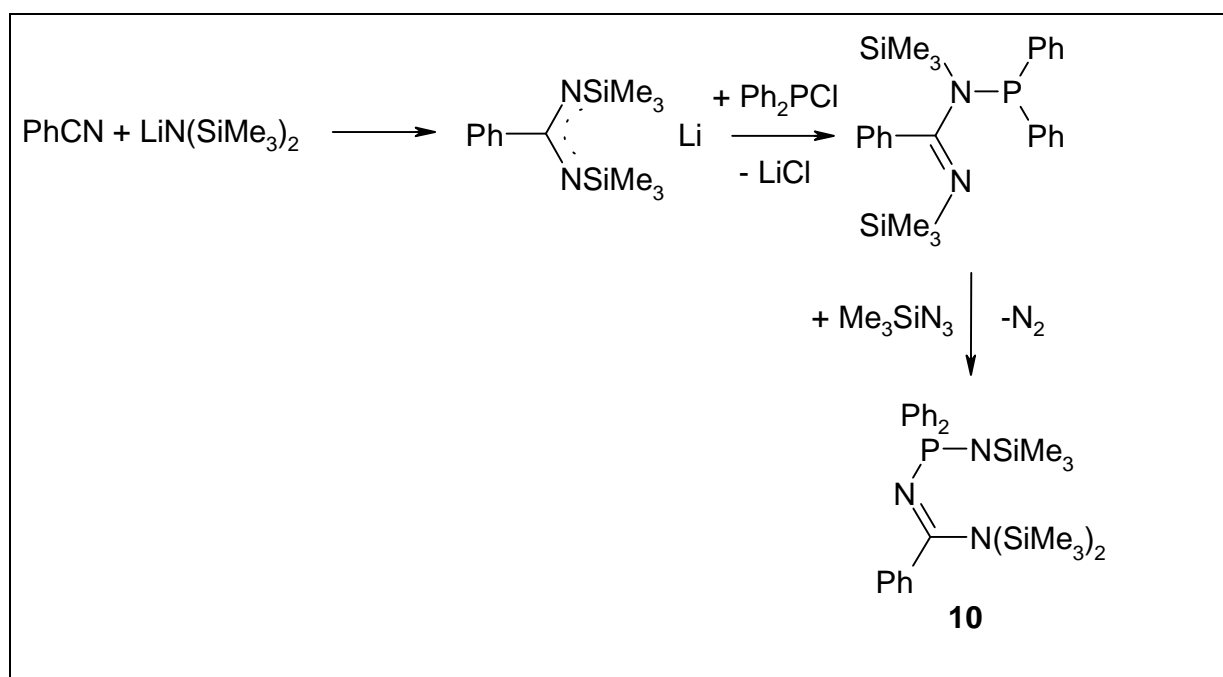


### 3.2 Per-N-funktionalisierte 1,3-Amino-imino-phosphorane

#### 3.2.1 Allgemeines



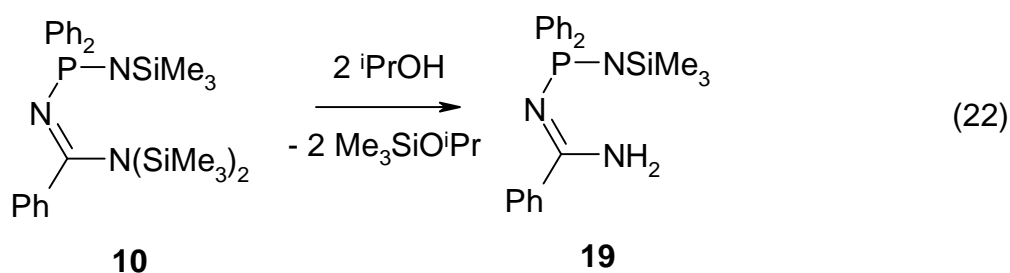
Entsprechend den per-NH-funktionalisierten 1,3-Amino-imino-diphosphazenen **G** sollten die hierzu analogen 1,3-Amino-imino-phosphazene **H** zur Sn-N-Bindungsknüpfung *via* Transaminierung mit Aminostannanen prädestiniert sein. Das Thema wurde bereits im Kapitel Einleitung (s.S. 12) behandelt, so daß an dieser Stelle auf eine erneute Erörterung verzichtet werden kann. Als N,N,N'-tris-funktionalisiertes Derivat des Konstitutionstyps **H** wurde bislang lediglich das N-Silyl-Derivat **10** beschrieben, das erstmals von Roesky et al. [23] nach Schema 2 hergestellt wurde. Ein gangbarer Weg zur Herstellung der gewünschten korrespondierenden NH-Verbindung könnte in der Alkoholyse von **10** bestehen. Über die Solvolyse-Experimente und weitere Versuche zur Herstellung von NH-Verbindungen **H** wird nachfolgend berichtet.



Schema 2: Syntheseroute zur Herstellung des N,N,N'-tris-silyl-substituierten Diphosphazenen **10**

### 3.2.2 1,3,5-Triaza-2 $\lambda^5$ -phospha-1,4-pentadien

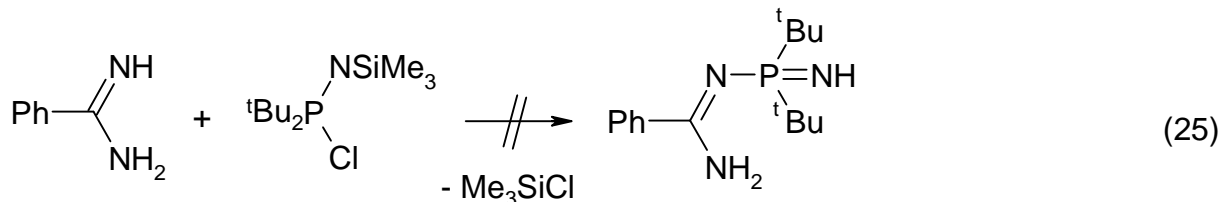
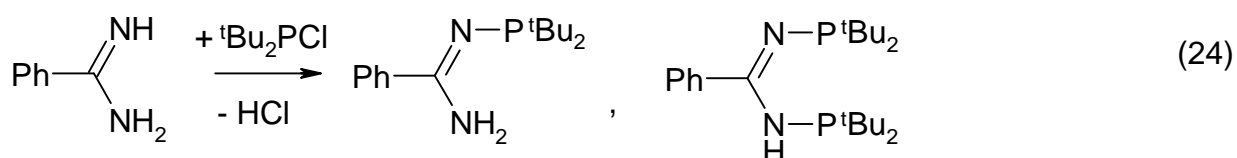
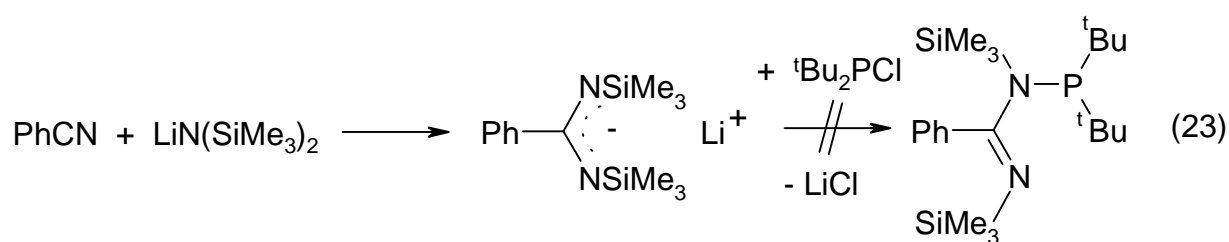
Die Alkohololyse des per-N-silylierten Phosphozens **10** mit Isopropanol im Überschuß verläuft nach Gleichung 22 unter Spaltung *zweier* N-Si-Funktionen zum N-Silylphosphazen **19**, das nach Abdampfen des Lösungsmittels analysenrein anfällt. Zusammensetzung und Konstitution folgen aus der Elementaranalyse, den NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) und dem hochaufgelösten Massenspektrum. Auch bei der Umsetzung von **10** mit Isopropanol in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure werden nur zwei der insgesamt drei N-Silylbindungen unter Bildung von **19** solvolysiert, allerdings unter beträchtlicher Verkürzung der erforderlichen Reaktionszeit. Ein andersartiges Reaktionsgeschehen wird bei der Umsetzung von **10** mit Methanol im Überschuß beobachtet, die unter vollständiger Desilylierung am Stickstoff und P-N-Bindungsspaltung verläuft. Beweisend für den solvolytischen P-N-Bindungsbruch ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, in dem ein einer P-Methoxy-Gruppe zuzuordnendes Dublett bei  $\delta = 3,35$  ppm ( $^3J = 11$  Hz) registriert wird.



Da N-Si-Bindungen in P-**Alkyl**-N-silyl-iminophosphoranen - im Unterschied zu den entsprechenden P-**Aryl**-Derivaten - leicht unter Erhalt des P-N-Bindungssystem solvolysieren (die quantitative Spaltung der N-Si-Bindung im Iminophosphoran  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  erfordert z.B. mehrstündiges Kochen in alkoholischer KOH), wurde versucht, das zu **10** homologe Di-*tert*-butylphosphazen **20** analog Schema 2 herzustellen. Überraschend zeigte sich, daß das Lithiumsalz  $\text{Li}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]$  und  $^t\text{Bu}_2\text{PCl}$  auch unter „harten“ Bedingungen nicht miteinander reagieren (Gl.(23)), offenbar als Folge der kinetischen Hemmung durch die sperrigen *tert*-Butyl-Substituenten am Phosphor. Weitere Versuche, durch Umsetzung von Benzamidin mit  $^t\text{Bu}_2\text{PCl}$  zum NH-funktionalisierten N-Phosphino-benzamidin  $\text{PhC}(\text{NH})\text{NHP}^t\text{Bu}_2$  zu gelangen und dieses dann mit Trimethylsilylazid nach Gleichung 24 zum gewünschten Phosphazen umzusetzen, verliefen ebenfalls erfolglos, da bei der Reaktion von Benzamidin und  $^t\text{Bu}_2\text{PCl}$  stets nicht auftrennbare Gemische aus Monophosphino- und Bis(phosphino)-benzamidinen erhalten werden. Die Reihe der erfolglosen Experimente setzte sich fort, als versucht wurde, Verbindung **17** durch Umsetzung

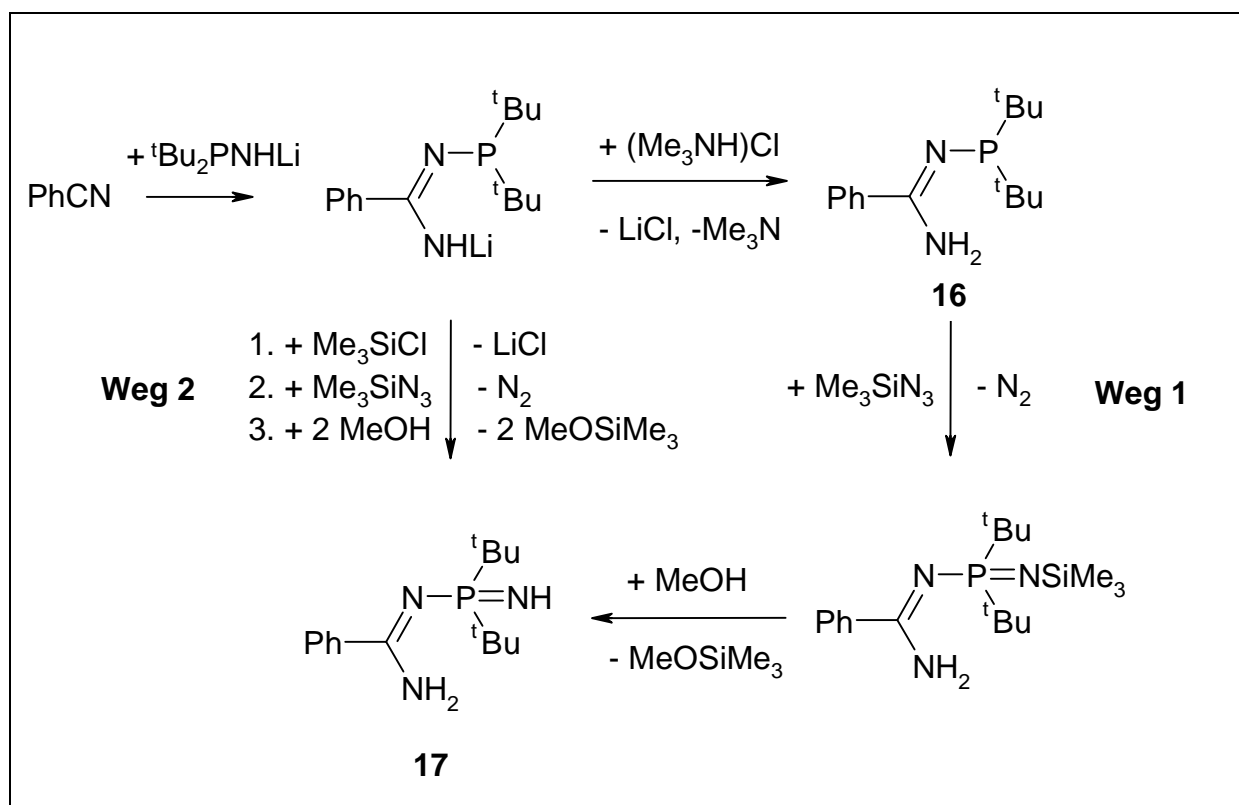


von Benzonitril mit Di-*tert*-butyl-chlor-iminophosphoran,  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}$  nach Gleichung 25 herzustellen. Aufgrund der erstaunlichen Reaktionsträgheit des Chloriminophosphorans tritt - auch unter drastischen Reaktionsbedingungen - keine Chlorsilankondensation ein, und es werden lediglich Umsilylierungen beobachtet (vergl. hierzu auch S. 70). Immerhin konnte im Rahmen dieser Versuche ein Syntheseverfahren entwickelt werden, das die Herstellung des Chloriminophosphorans  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}$  in vereinfachter Form gestattet. Die Grundlage des Verfahrens wird am Ende des Kapitel im Rahmen eines Exkurses geschildert.



## 17

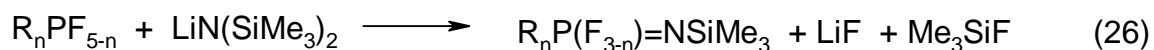
Nach den vorausgegangenen „Durststrecken“ gelang die Synthese des gewünschten per-NH-funktionalisierten Phosphazens **17** schließlich doch noch auf folgendem Reaktionsweg: Ausgehend von Benzonitril und N-Lithio-di-*tert*-butylphosphin,  ${}^t\text{Bu}_2\text{PNHLi}$  (hergestellt durch Lithierung von  ${}^t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$  mit  ${}^n\text{BuLi}$ ) wurde zunächst das N-Lithio-phosphinobenzamidin hergestellt. Dessen Umsetzung mit Trimethylammoniumchlorid führt zur korrespondierenden NH-Verbindung, die dann mit Trimethylsilylazid und nachfolgender Alkoholyse zum gewünschten Phosphazen **17** derivatisiert werden kann (Weg 1 in Schema 3). Alternativ kann man auch das durch Addition von PhCN an  ${}^t\text{Bu}_2\text{PNHLi}$  erhaltene Lithiumsalz  $\text{PhC}(\text{N}^t\text{Bu}_2)\text{NHLi}$  mit Chlortrimethylsilan N-silylieren und dieses dann nach Silylazidierung mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  zum Phosphazen **17** solvolysieren (Weg 2 in Schema 3). Die Identität von **17** ist durch Elementaranalyse, das hochaufgelöste Massenspektrum sowie durch NMR-Spektroskopie ( ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{31}\text{P}$ ) belegt.



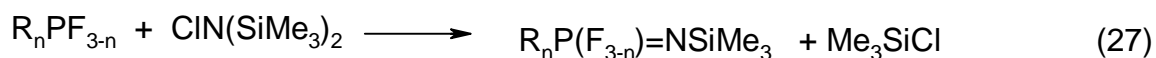
Schema 3: Synthesewege zur Herstellung des per-NH-funktionalisierten Phosphazens **17**

### Exkurs: P-Halogen-N-silyl-iminophosphorane

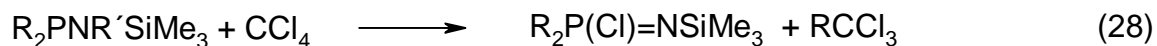
Reaktive P-Halogen- und N-Silyl-Funktionen machen P-Halogen-N-silyliminophosphorane  $\text{R}_2\text{P}(\text{NSiR}_3)\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$  oder  $\text{Br}$ ) zu attraktiven Synthesebausteinen in der Phosphazenenchemie. Zu ihrer Herstellung werden verschiedenartige Synthesestrategien beschrieben, deren Prinzipien hauptsächlich von der Art des Halogens bestimmt werden. P-Fluor-N-silyl-iminophosphorane sind durch Umsetzung von Fluorphosphinen  $\text{R}_n\text{PF}_{5-n}$  mit Lithium-hexamethyldisilazan,  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ , nach Gleichung 26 [29] sowie durch Iminierung von Fluorphosphinen  $\text{R}_n\text{PF}_{3-n}$  mit N-Chlor-hexamethyldisilazan zugänglich (Gl.(27)) [30]. Zur Herstellung von P-Chlor-Derivaten  $\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})=\text{NSiR}_3$  wird üblicherweise die Umsetzung von NH-, N-Silyl- oder N,N-Bis(silyl)-funktionalisierten Aminophosphinen mit  $\text{CCl}_4$  nach Gleichung 28 herangezogen [31a,b]. Brom-iminophosphorane  $\text{R}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)\text{Br}$  schließlich werden durch Bromierung von N,N-Bis(silyl)-aminophosphinen mit elementarem Brom nach Gleichung 29 erhalten [32].



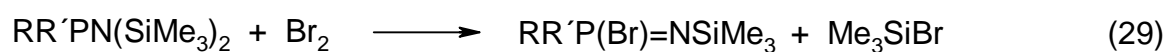
$n = 1$  :  $R = Ph, NMe_2, Me$ ;  $n = 2$  :  $R = Ph$



$n = 1$  :  $R = NMe_2, NEt_2$  u.a. ;  $n = 2$  :  $R = EtO$

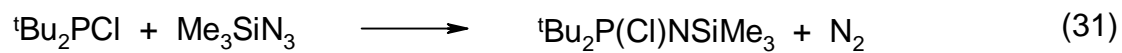
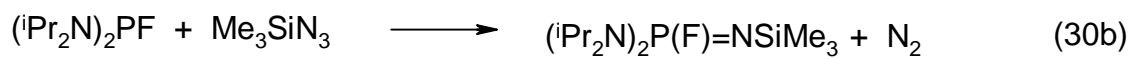
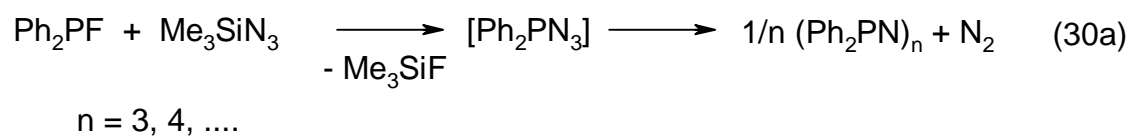


$R = tBu, Ph$  u.a. ;  $R' = H, SiMe_3$



$R = R' = Me, Ph, OCH_2CF_3$ ;  $R = Me, R' = Ph$ ;

Im Unterschied zu den Verfahren nach Gleichungen 26 bis 29 sind Umsetzungen von Halogenphosphinen mit Silylaziden nach *Staudinger* nur in Ausnahmefällen zur Synthese von P-Halogen-N-silyl-iminophosphoranen tauglich, da üblicherweise Si-N-Bindungsspaltung unter Halosilankondensation eintritt und über Azidophosphine als Intermediate letztlich Phosphazene  $(R_2PN)_n$ , etwa nach Gleichung 30a, entstehen [33]. Lediglich im Falle sterisch anspruchsvoller Fluorophosphine ist es bislang gelungen, Fluorsilankondensationen zu unterdrücken und P-Fluor-N-silyl-iminophosphorane, zum Beispiel nach Gleichung 30b, zu erhalten [33]. Dagegen konnten Chlorphosphine und Silylazid bislang noch nicht zu P-Chlor-N-silyl-iminophosphoranen umgesetzt werden [34]. Eigene Versuche zeigten jetzt, daß auch Chlorphosphine sich analog Gleichung 30b umsetzen lassen. Voraussetzung ist eine ausreichende sterische Abschirmung des P-Atoms, wie sie zum Beispiel im Falle des *tert*-Butyl-Derivats  $tBu_2PCl$  gegeben ist. Seine Umsetzung mit Trimethylsilazid liefert in 60%iger Ausbeute das  $tBu_2(Cl)=NSiMe_3$ , zu Phosphazenen führende Chlorsilankondensationen lassen sich bei optimierter Reaktionsführung weitgehend unterdrücken (Gl. (31)). Die Identität von  $tBu_2PN(SiMe_3)Cl$  wurde durch Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten mit einer auf anderem Wege [31b] hergestellten Substanzprobe belegt [ $\delta(^{31}P) = 57,7$  ppm].



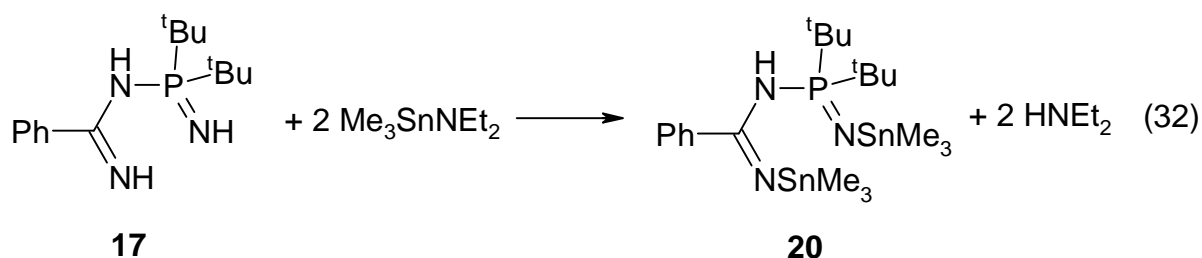
### 3.2.3 N-Stannylierte 1,3,5-Triaza-2 $\lambda^5$ -phospha-1,4-pentadiene

#### - Transaminierung von 1,3,5-Triaza-2 $\lambda^5$ -phospha-1,4-pentadien mit Monoaminostannanen

Mit der Erstsynthese des per-NH-funktionalisierten 1,3,5-Triaza-2 $\lambda^5$ -phospha-1,4-pentadiens **17** stand eine weitere 1,3-Amin-Imin-Verbindung zur Verfügung, die sich als Baustein zur Synthese neuartiger Stannaheterocyclen anbot. Wie im vorangegangenen Kapitel 3.1.2 beschrieben, sollte auch hier das Prinzip der Cyclotransaminierung mit Diaminostannanen die Methode der Wahl sein.

Verbindung **17** ist aufgrund der an Phosphor gebundenen *tert*-Butylgruppen als sterisch anspruchsvolle Verbindung einzustufen, bei deren Transaminierung mit Aminostannanen „kinetische Blockaden“ zu erwarten waren. (vergl. hierzu z.B. S. 9). Um das Ausmaß der Substituierbarkeit der drei an **17** gebundenen NH-Protonen durch Stannylreste zu überprüfen, wurde **17** zunächst mit **Monoaminostannanen** in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen umgesetzt. Als „Modellreagenz“ diente hierzu das Diethylamino-trimethylstannan, Me<sub>3</sub>SnNEt<sub>2</sub>.

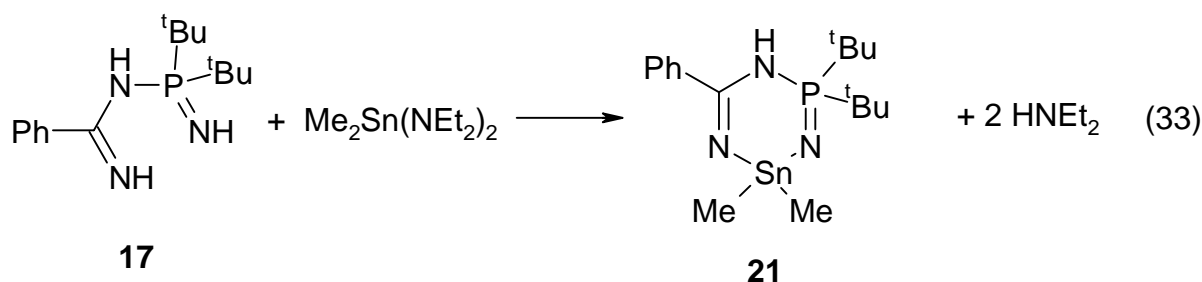
Reaktionen von **17** mit Me<sub>3</sub>SnNEt<sub>2</sub> im Stoffmengenverhältnis 1:1 führen zu Stoffgemischen wechselnder Zusammensetzung, die nach dem Ergebnis der <sup>1</sup>H-NMR-Diagnose in Lösung aus einem Gleichgewichtsgemisch aus N-stannylierten- und N,N'-bis-stannylierten Derivaten von **12** bestehen. Ähnliche Austauschphänomene wurden zum Beispiel auch von Doering bei Transaminierungsexperimenten am Amino-iminophosphoran <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P(NH)NH<sub>2</sub> beobachtet (s. [28], S.74). Transaminierungen von **12** mit Me<sub>3</sub>SnNEt<sub>2</sub> im Stoffmengenverhältnis 1:2 ergeben ebenfalls Stoffgemische. Dagegen liefert die Umsetzung von **17** mit der dreifach-stöchiometrischen Menge Stannylamin in glatter Reaktion nach Gleichung 32 das N,N'-Bis(trimethylstannyl)-1,3,5-triaza-2 $\lambda^5$ -phospha-1,4-pentadien **20**. Hinweise auf die Bildung eines per-N-stannyl-substituierten Derivats finden sich nicht.



Zusammensetzung und Konstitution von **20** sind durch Elementaranalyse und die Ergebnisse der instrumentellen Analytik belegt. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet sich ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 42,9$  ppm, das einem  $\lambda^5\text{P}$ -Atom zuzuordnen ist. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die an Zinn gebundenen Methylprotonen und für die *tert*-Butylprotonen eine Reihe von Signalen im Bereich chemischer Verschiebung von  $\delta = -0,2$  bis  $0,5$  ppm bzw.  $1,0$  bis  $1,4$  ppm. Die Signalaufspaltung dürfte auf Stannotropie-Effekte zurückzuführen sein, die bekanntlich mit Konformationänderungen an den Organylresten und/oder Koordinationszahlwechsel am Zinn einhergehen. Nach Solvolyse mit  $\text{CD}_3\text{OD}$  kollabieren die Signale von  $\text{Me}_3\text{Sn}$ - und *tert*-Butyl-Protonen zu je einem Singulett, und ihre relativen Intensitäten lassen sich bestimmen. Sie entsprechen dem zu fordernden Protonenverhältnis von  $\text{C-C}_6\text{H}_5 : \text{SnCH}_3 : \text{tert-C}_4\text{H}_9 = 6 : 18 : 18$ . - Im Massenspektrum wird als Peak der höchsten Massenzahl das Ion  $m/e = 428$  (52%) gefunden, das dem Fragment  $[\text{M} - \text{Sn}(\text{CH}_3)_4]^+$  zugeordnet werden kann.

### -Transaminierung von 1,3,5-Triaza-2 $\lambda^5$ -phospha-1,4-pentadien mit Diaminostannanen

Die gezielt durchführbare Substitution zweier NH-Protonen durch Stannylgruppen und die glatt verlaufende Reaktion **17**  $\rightarrow$  **20** nach Gleichung 32 gaben Anlaß, die Synthese eines neuartigen Stannaheterocyclus *via* Transaminierung von **17** mit einem Diaminostannan, etwa mit Bis(diethylamino)-dimethylstannan,  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$ , nach Gleichung 33 zu versuchen.

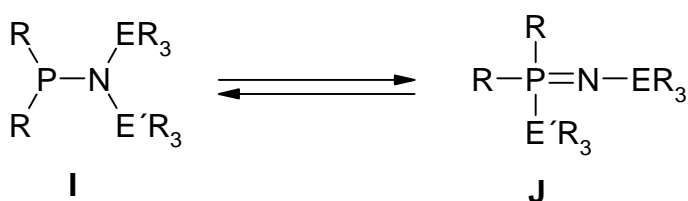


Hierzu wurden äquimolare Mengen von **17** und  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$  vier Stunden in Benzol auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Konzentrieren der Reaktionslösung und Abkühlen bildet sich ein weißer Feststoff, der als das 2,4,6,3,1-Triazaphosphastannixin **21** identifiziert wurde. Die Zusammensetzung und Konstitution von **21** sind durch Elementaranalyse, durch  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie, sowie durch ein EI-Massenspektrum in Hochauflösung gesichert.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zeigt aus den vorab geschilderten Gründen je eine Signalgruppe für die Sn-Methyl- und *tert*-Butyl-Gruppen, die überlappen und so die Bestimmung der Signalintensitäten erschweren. Analog Verbindung **17** kollabieren diese nach Solvolyse mit  $\text{CD}_3\text{OD}$  zu je einem Singulett, deren Signalintensitäten dem zu erwartenden Protonenverhältnis entsprechen ( $\delta$ -Werte [ppm] des Solvolysespektrums:  $\underline{\text{H}}_3\text{CSn} = 0,55$  [s, 6H],  $\underline{\text{H}}_3\text{CC} = 1,16$  [s, 18H],  $\text{C}_6\underline{\text{H}}_5 = 7,14 - 7,75$  [m, 5H] - Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 48,6$  ppm, die auf das Vorliegen eines  $\lambda^5$ -Phosphoratoms hinweist. - Das Singulett im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -235$  ppm spricht für ein Sn-Atom in Tetrakoordination. - Im EI-Massenspektrum finden sich neben dem Molekülpeak  $\text{M}^+$  [ $m/e = 428$  (1 %)] noch ein Peak des Ions  $(\text{M} - ^t\text{Bu})^+$  [ $m/e = 370$  (100 %)], bezogen auf das Nuklid  $^{120}\text{Sn}$ ; hochaufgelöst gef.: 366,0485, Dev.  $-0,6$  mmu, bezogen auf das Nuklid  $^{116}\text{Sn}$ ).

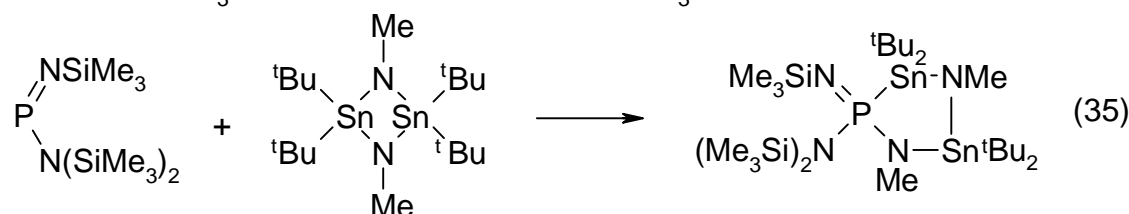
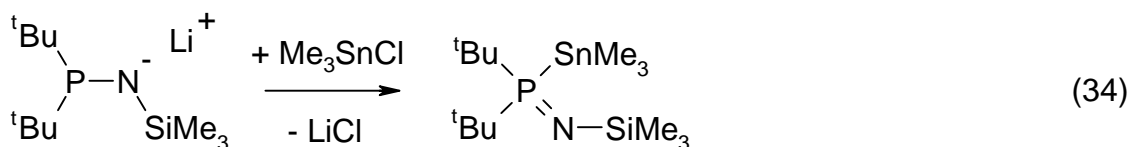
### 3.3 Cyclotransaminierung von N-Bis-*tert*-butylphosphino-benzamidin mit Bis(diethylamino)-dimethylstannan

Isolierbares Zwischenprodukt bei der Synthese des Iminophosphorans **17** nach Schema 3 ist das N-Di-*tert*-butylphosphino-benzamidin **16**, das als gelb-braunes Öl in 80%-iger Ausbeute anfällt. Die Verbindung wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das Singulett im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 63,5$  ppm beweist das Vorliegen eines  $\lambda^3\text{P}$ -Atoms. Aufgrund seiner zwei an Phosphor gebundenen *tert*-Butylgruppen gehört **16** zur Familie der sterisch belasteten Aminophosphine **I**, die bekanntlich mit ihren konstitutionsisomeren Formen **J** im dynamischen Gleichgewicht stehen können [26,35]. Die Gleichgewichtslage wird sowohl von der Art P-Organilyreste als auch der N-Substituenten bestimmt:



R = z.B.  $^i\text{Pr}$  oder  $^t\text{Bu}$ ; E, E' = Si, Ge oder Sn

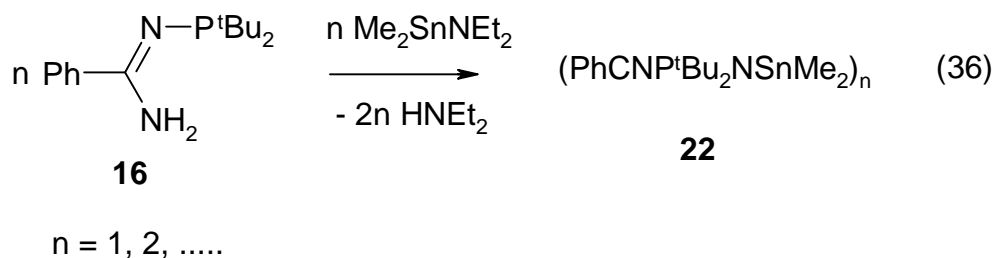
Als exemplarisches Beispiel für eine vollständig nach  $\text{I} \rightarrow \text{J}$  verlaufende Reaktion sei die Metathese des N-Lithium-trimethylsilyl-aminophosphans  $\text{Li}[^t\text{Bu}_2\text{P-N}(\text{SiMe}_3)]$  mit Chlortrimethylstannan angeführt, bei der nach Gleichung 34 durch den Valenzwechsel  $\lambda^3\text{P} \rightarrow \lambda^5\text{P}$  ein P-Stannyl-iminophosphoran gebildet wird [36].



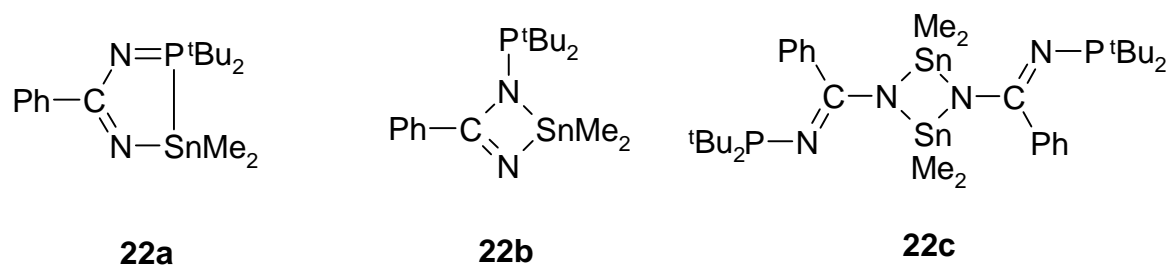


Auf diesem Ergebnis aufbauend, erschien es reizvoll, durch Transaminierung von **16** mit Diaminostannanen nach Gleichung 36 zu neuartigen Stannaheterocyclen zu gelangen, in denen ein Sn(IV)-Ringatom zugleich an ein endocyclisches  $\lambda^5\text{P}$ -Atom und einen Aminstickstoff gebunden ist (zur Strukturdiskussion s.u.). Das Strukturprinzip wurde kürzlich erstmals von Oster [37,38] durch Synthese eines fünfgliedrigen Stannaheterocyclus nach Gleichung 35 realisiert.

Zur Durchführung der Reaktion nach Gleichung 36 wurde **16** in *n*-Hexan gelöst und äquimolare Mengen Bis(diethylamino)-dimethylstannan hinzugefügt. Nach mehrtägigem Rühren und anschließendem Lagern im Kühlschrank erhält man **22** in Form farbloser, quaderförmiger Kristalle, die nach den Ergebnissen der Elementaranalyse und dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die in Gleichung 36 angegebene Bruttoformel bzw. ein Vielfaches von ihr besitzen.



Angaben über die Molekülgröße in Lösung bzw. in der Gasphase ließen sich nicht gewinnen, da **22** in den für kryoskopische und osmometrische Molmassebestimmungen gebräuchlichen Solventien nur unzureichend löslich ist, und im EI-Massenspektrum lediglich Bruchstückionen mit weit unter der einfachen Molekülmasse liegenden Massenzahlen registriert werden. Von den zu diskutierenden Formeln **22a**, **22b** und **22c** konnte das Vorliegen der (gewünschten) Iminophosphoran-Konstitution **22a** anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums zweifelsfrei ausgeschlossen werden: Das registrierte Singulett mit einer chemischen Verschiebung  $\delta = 82,9$  ppm ist einem  $\lambda^3\text{P}$ -Atom zuzuordnen, und die zu fordernden  $^{119}\text{Sn}$ - $^{31}\text{P}$ -Direktkopplungen sind nicht detektierbar. Eine Entscheidung zu Gunsten einer der alternativen Formeln **22b** und **22c** ist weder aus NMR-spektroskopischen Daten noch aus der massenspektrometrischen Fragmentierung ableitbar. Die Problemlösung brachte schließlich die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Nach ihr besitzt das Produkt der 2:2-Reaktion nach Gleichung 36 im Festkörper die Struktur **22c**, die einem N,N'-Bis[(di-*tert*-butylphosphino)-iminobenzoyl]-substituiertem Cyclodistannazan (Diazadistannetidin) entspricht.



### Röntgenstrukturanalyse von **22**

Einkristalle von **22** wurden durch Kristallzüchtung in *n*-Hexan erhalten und auf einem Enraf-Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die Messung erfolgte bei 293 K mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung. Die kristallographischen Daten sowie Angaben zur Strukturlösung und -verfeinerung sind in Kapitel 5.1, Tabelle 8, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 10 und 11 und die Atomkoordinaten in Tabelle 9 aufgeführt.

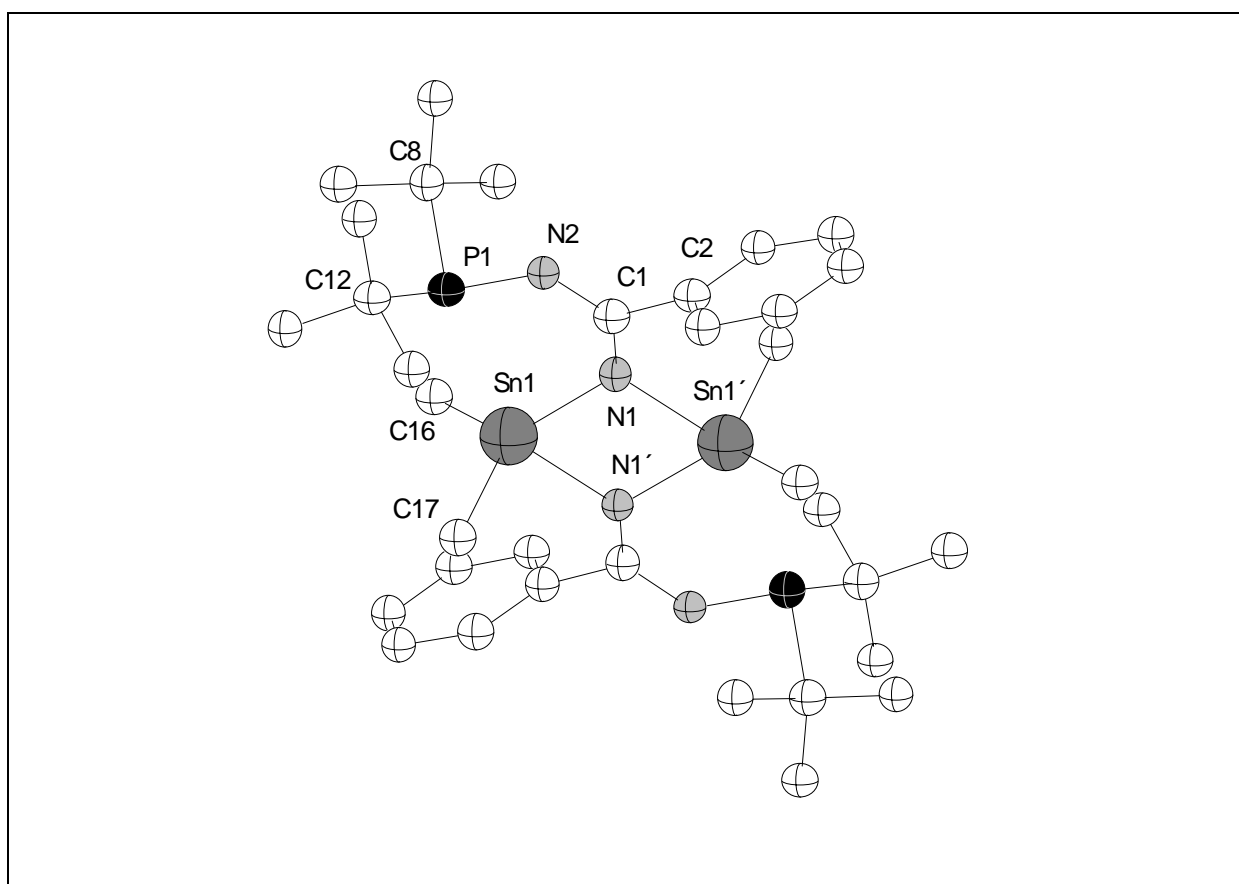


Abbildung 1: Molekülstruktur von **22** im Kristall

Verbindung **22** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit der Elementarzelle  $a = 10,6430(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,1694(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,4862(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 100,740(2)^\circ$ ,  $\beta = 108,242(2)^\circ$  und  $\gamma = 99,4490(10)^\circ$ . Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die sich geringfügig in der Lage der  ${}^t\text{Bu}_2\text{P}$ -Gruppen unterscheiden (Besetzungsverhältnis 4:1). Die Unterschiede der anderen Strukturparameter stimmen innerhalb der Standardabweichungen überein, so daß sich Strukturdiskussion auf die dominant vorliegende, in Abbildung 1 dargestellte Molekülform beschränkt.

Verbindung **22** besitzt kristallographische  $C_i$ -Symmetrie mit einem Inversionszentrum in der Mitte eines planaren  $\text{Sn}_2\text{N}_2$ -Vierrings mit rhomboedrischer Geometrie. Die mittleren Sn-N-Bindungslängen betragen  $2,13 \text{ \AA}$ , und die Bindungswinkel wurden zu  $\text{N-Sn-N} = 76,9(3)^\circ$  und  $\text{Sn-N-Sn} = 103,1(3)^\circ$  bestimmt. Die vier C-Atome der Sn-Methyl-Gruppen liegen in einer Ebene, die mit der Ringebene einen Diederwinkel von  $85,7^\circ$  bildet. Die Bindungen der zueinander *cis*-ständigen Kohlenstoffatome C1/C1' der Iminobenzoylreste bilden mit der Ringebene einen Winkel von  $168,1^\circ$  und können somit näherungsweise als in der Ringebene befindlich betrachtet werden. Die Abstände P1-Sn1 (P1'-Sn'1) betragen  $d = 2,941(2) \text{ \AA}$ . Kovalente  $\lambda^3\text{P-Sn}$ - und  $\lambda^5\text{P-Sn}$ -Bindungslängen liegen im Bereich von  $2,53$  bis  $2,57 \text{ \AA}$  [38], so daß hier bindende P-Sn-Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können.

Verglichen mit den endocyclischen Sn-N-Bindungslängen anderer Cyclodistannazane (z.B.  $({}^t\text{Bu}_2\text{SnN}{}^t\text{Bu})_2$ :  $d(\text{N-Sn}) = 2,06 \text{ \AA}$ ;  $({}^t\text{Bu}_2\text{SnNSO}_2\text{Me})_2$ :  $d(\text{N-Sn}) = 2,09 \text{ \AA}$  [39] zeigt **22** eine beträchtliche N-Sn-Bindungsaufweitung. N-Sn-Bindungsaufweitung und die nahezu trigonal-planare Koordination sowohl an den N-Atomen des Ringes als auch an den C1/C1'-Atomen der Iminobenzoylreste weisen auf  $\text{sp}^2$ -Hybridzustände an den betreffenden Atomen mit delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem hin. Für diese Interpretation spricht auch der Befund, daß die C-N-Bindungslängen des  $\text{CN}_2$ -Stukturteils nahezu identisch sind:  $d(\text{C1-N1}) = 1,352(9)$  und  $d(\text{C1-C2}) = 1,336(9) \text{ \AA}$ .

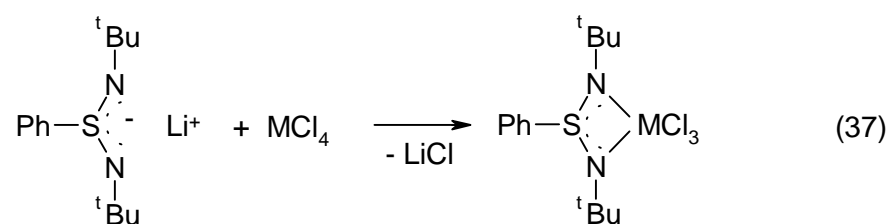
|                   | Bindungslänge (Å)  |                  | Bindungslänge (Å)  |
|-------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| Sn(1)-N(1)        | 2,076(5)           | N(1)-C(1)        | 1,352(9)           |
| Sn(1)-C(16)       | 2,130(6)           | C(1)-N(2)        | 1,336(9)           |
| Sn(1)-C(17)       | 2,137(6)           | N(2)-P(1)        | 1,678(7)           |
| Sn(1)-N(1')       | 2,178(6)           | Sn(1)-P(1)       | 2,941(2)           |
|                   | Bindungswinkel (°) |                  | Bindungswinkel (°) |
| N(1)-Sn(1)-C(16)  | 127,7(2)           | C(1)-N(1)-Sn(1)  | 123,5(5)           |
| N(1)-Sn(1)-C(17)  | 112,8(2)           | N(2)-C(1)-N(1)   | 131,9(7)           |
| Sn(1)-N(1)-Sn(1') | 103,1 (3)          | C(1)-N(2)-P(1)   | 116,3(5)           |
| N(1)-Sn(1)-N(1')  | 76,9(3)            | C(1)-N(1)-Sn(1') | 132,3(4)           |
| C(16)-Sn(1)-N(1') | 102,8(2)           |                  |                    |

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **22**

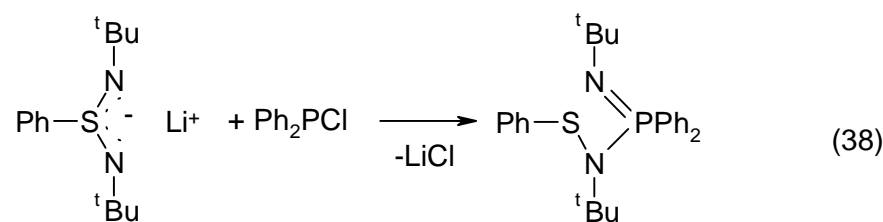
### 3.4 N-funktionalisierte Sulfinimidamide

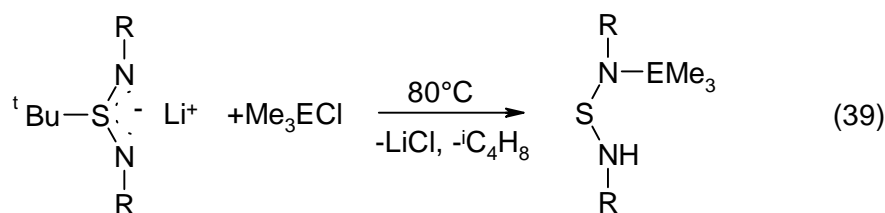
#### 3.4.1 Einführung

Von den N-funktionalisierten Sulfinimidamiden  $R^1-S(NR^2)NR^2R^3$  ( $R^1 = \text{Organyl}$ ;  $R^2 = \text{H}$ , Organyl oder  $\text{SiMe}_3$ ;  $R^3 = \text{SiMe}_3$  oder  $\text{Li}$ ) sind die durch Addition von Lithiumorganylen an Schwefeldiimide leicht zugänglichen N-Lithiumsulfinimidamide  $\text{Li}[R^1-S(NR^2)_2]$  [40,41] unter präparativen und strukturechemischen Aspekten von besonderem Interesse. Aus der Vielzahl der Derivatisierungsmöglichkeiten sind vor allem die Umsetzungen mit Elementhalogeniden hervorzuheben, die im Regelfall unter Erhalt des Alkylsulfinamidin-Strukturteils, in geringerem Ausmaß auch unter dessen Veränderung, verlaufen können. Repräsentativ für den ersteren Reaktionstyp sind die Metathesen des N,N'-bis(*tert*-butyl)-substituierten Lithiumsulfinimidamids  $\text{Li}[\text{Ph-S}(\text{N}^t\text{Bu})_2]$  mit Tetrachloriden  $\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn, Ti}$ ), die unter Substitution eines Halogenatoms zu Koordinationsverbindungen mit fünffach koordiniertem Zinn und zweizähligem Sulfinamidinato-Chelatliganden führen (Gl. 37) [42]. Zu den Reaktionen, die unter Veränderung des Alkylsulfinamidin-Gerüsts einhergehen, zählen zum Beispiel die Umsetzung von  $\text{Li}[R-S(\text{N}^t\text{Bu})_2]$  ( $R = \text{Me}$  oder  $\text{Ph}$ ) mit Chlordiphenylphosphin, die unter Umaminierung ein N-Iminophosphoranyl-sulfensäureamid ergibt (Gl.(38)) [43] (s. S. 74) sowie die Metathesen von sterisch gehinderten Lithiumsulfinimidamiden  $\text{Li}[^t\text{Bu-S}(\text{NR})_2]$  ( $R = ^t\text{Bu}$  oder  $\text{SiMe}_3$ ) mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  oder  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , die unter reduktiver Isobuten-Eliminierung zu N-funktionalisierten Diaminosulfanen führen (Gl. (39)) [44].



$\text{M} = \text{Si, Ge, Sn, Ti}$

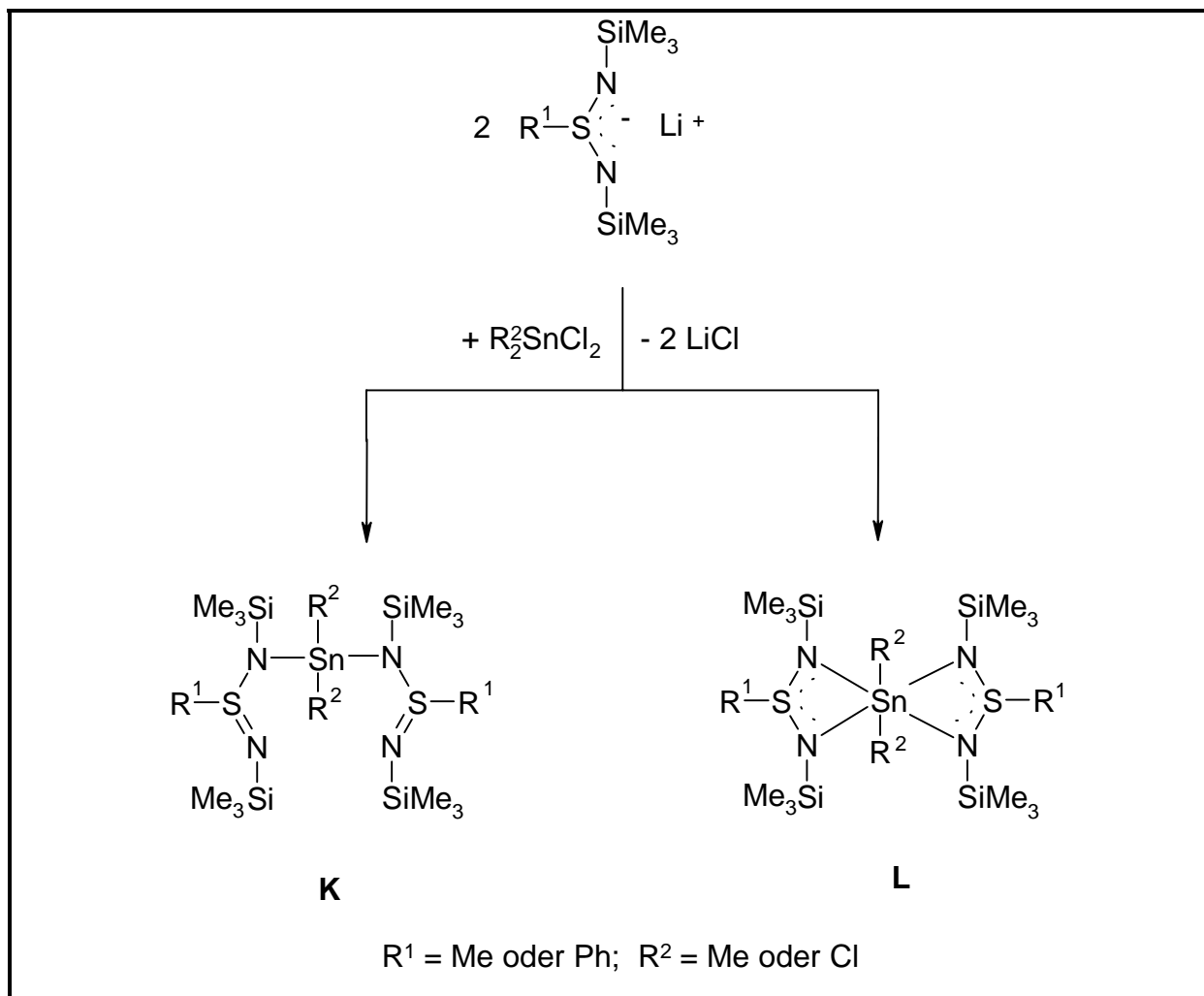




Im Unterschied zur Umsetzung nach Gleichung 37, bei der Tetrachloride  $\text{MCl}_4$  mit dem  $\text{N,N}'$ -Bis-*tert*-Butylderivat  $\text{Li}[\text{Ph-S}(\text{N}^t\text{Bu})_2]$  stets unter Bildung von *Mono*-sulfinamidinato-stannanen reagieren, gelang es R. Steffens 1985 [49], die  $\text{N,N}'$ -Bis(trimethylsilyl)-Verbindung  $\text{Li}[\text{Me-S}(\text{NSiMe}_3)_2]$  mit Dichlordimethylstannan im Stoffmengenverhältnis 2:1 entsprechend Schema 4 umzusetzen. Unter Substitution zweier Chloratome am Zinn bildet sich ein Bis(*S-methyl-sulfinimidamido*)-stannan, in dem zwei Sulfinimidamid-Einheiten über eine  $\text{Me}_2\text{Sn}$ -Brücke miteinander verknüpft sind, und dem von Steffens die offenkettige Form **K** mit Zinn der Koordinationszahl vier zuerkannt wurde. Die Unterschiede im chemischen Verhalten von  $\text{N,N}'$ -di-*tert*-butyl- und  $\text{N,N}'$ -Bis(trimethylsilyl)-substituierten Lithium-sulfinimidamiden gegenüber Zinnchloriden  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  dürfte auf den im Vergleich zur  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe größeren sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe zurückzuführen sein. Als dessen Konsequenz ist der nucleophile Angriff eines weiteren Sulfinamidinat-Ions  $[\text{R-S}(\text{N}^t\text{Bu})_2]^-$  an das *Mono*-sulfinamidinat-Derivat  $\text{R-S}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SnCl}_3$  durch Abschirmungseffekte kinetisch blockiert, und die Substitution eines zweiten Chloratoms bleibt aus.

An die Versuche von Steffens anknüpfend setzte A. Weidmann 1992 [78] die *S*-Phenylverbindung  $\text{Li}[\text{Ph-S}(\text{NSiMe}_3)_2]$  mit Tetrachlorstannan zum Bis(*S-phenyl-sulfinimidamido*)-stannan um, für das er - im Unterschied zum Strukturvorschlag von Steffens - die Spirokonstitution **L** mit Zinn der Koordinationszahl sechs für realistischer hielt. Grund hierfür war der Wert der chemischen Verschiebung im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum, der mit  $\delta(^{119}\text{Sn}) = -531,6$  ppm nur um  $\Delta\delta = 11$  ppm vom entsprechenden Wert der homologen Amidin-Verbindung abwich [45]. Die Zuordnung von Koordinationszahlen am Zinn aufgrund gefundener  $\delta$ -Werte in den  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren ist allerdings nicht immer vorbehaltlos möglich, da diese nicht nur von der Koordinationszahl, sondern auch von der Art der Sn-Substituenten und der Größe der Valenzwinkel maßgeblich beeinflusst werden (s. [27], S. 201). Zur „publikationsreifen“ Strukturdiagnose konnte daher auf eine Röntgenstrukturanalyse nicht verzichtet werden. Da diese bislang aufgrund fehlgeschlagener Versuche

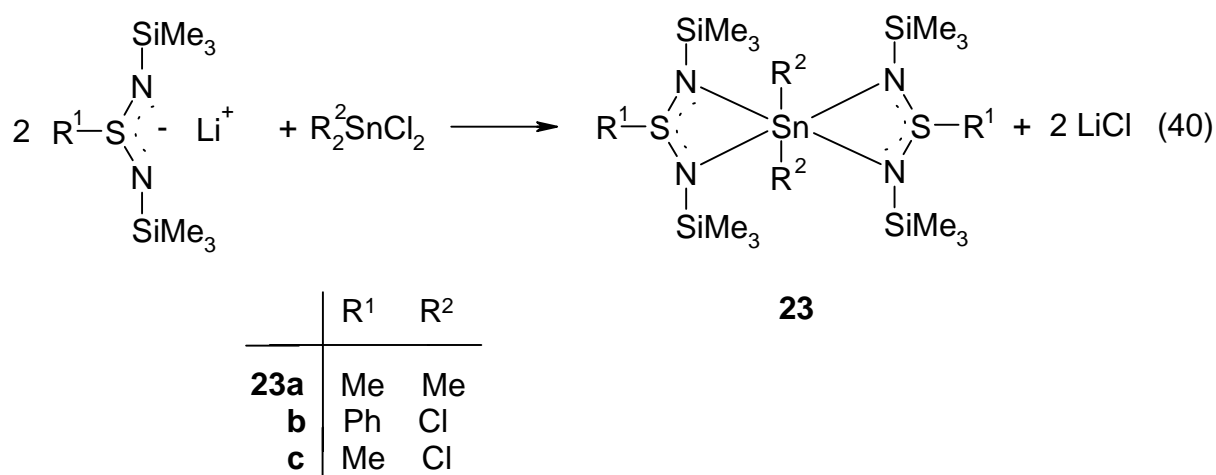
zur Einkristallzüchtung noch nicht vorlag, wurde von mir die Thematik erneut mit der Zielsetzung bearbeitet, die Struktur der Verbindungsklasse durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu sichern.



Schema 4: Reaktion N,N'-bis-silyl-substituierter Lithiumsulfonimide mit Chlorstannanen  $\text{R}^2_2\text{SnCl}_2$ ; Strukturvorschläge nach R. Steffens (**K**) und A. Weidmann (**L**)

### 3.4.2 Metathese von Lithiumorganylsulfonimidamiden mit Dichlordimethylstannan und Tetrachlorstannan

In Wiederholung der in unserem Arbeitskreis von Steffens und Weidmann beschriebenen Arbeitsvorschriften wurden von mir die Sulfinamidimid-Derivate **21a** und **21b** nach Gleichung 40 hergestellt, wobei die Ergebnisse meiner Vorgänger voll bestätigt wurden: Sämtliche Versuche zur Einkristallzüchtung blieben erfolglos. In einer Versuchsreihe mit dem Ziel, besser kristallisierende Analog-Derivate zu gewinnen, wurde schließlich die Verbindung **23c** erhalten, bei der die Züchtung von zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen gelang (s.u.).



Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen **23a** bis **23c** sind durch Elementaranalyse, NMR-Spektren (<sup>1</sup>H, <sup>119</sup>Sn) und EI-Massenspektrometrie gesichert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **23a** zeigt für die H<sub>3</sub>C-S- und H<sub>3</sub>C-Si-Protonen jeweils ein Singulett, während in denen von **23b** und **23c** für diese Gruppen eine Reihe von Singulett registriert werden. Die aufgrund der Signalaufspaltung zu folgernde Nicht-Äquivalenz von H<sub>3</sub>C-S- und H<sub>3</sub>C-Si-Protonen kann mit in Lösung vorliegenden („eingefrorenen“) Vorzugskonformationen und/oder Diastereomeregemischen (z.B. *cis*-/*trans*-Isomeren) erklärt werden. In allen Fällen entspricht aber die relative Intensität der integrierten Signale dem zu fordernden Protonenverhältnis. - Das <sup>119</sup>Sn-Spektrum von **23b** zeigt ein Singulett, während für **23a** und **23c** je zwei Signale gefunden werden. Die chemischen Verschiebungen liegen in einem Bereich von δ(<sup>119</sup>Sn) = -350 bis -531 ppm, so daß man mit einiger Vorsicht folgern kann, daß die für **23c** im Kristall gefundene Sn-Hexakoordination (s.u.) auch für alle Verbindungen **23a**



bis **23c** in Lösung vorliegt. - In den EI-Massenspektren findet man als Peaks der höchsten Massenzahlen die den einfachen Formeleinheiten zuzuordnenden Ionen  $M^+$  (**23b**) bzw.  $(M-CH_3)^+$  (**23a**, **23c**) (Tab.2).

| Verbindung | $\delta(^{119}\text{Sn})$<br>[ppm]     | MS<br>m/e [%]           |
|------------|--|-------------------------|
| <b>23a</b> | -350, -385 [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]  | 577 [13; $(M-CH_3)^+$ ] |
| <b>23b</b> | - 531 [ $\text{CDCl}_3$ ]              | 756 [1,8; $M^+$ ]       |
| <b>23c</b> | -463, - 486 [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ] | 617 [22, $(M-CH_3)^+$ ] |

Tabelle 2:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR- und MS-Daten der Verbindungen **23a**, **23b** und **23c**; chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm gegen Tetramethylstannan als internen Standard. Massenzahlen bezogen auf das Nuklid  $^{120}\text{Sn}$ .

### Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 23c

Zur Umkristallisation von **23c** wurde der nach Gleichung 40 erhaltene Reaktionsrückstand (s. exp. Teil, S. 90) in Dimethoxyethan (DME) aufgenommen und die Lösung eine Woche bei  $-25^{\circ}\text{C}$  gelagert. Man erhält farblose, quaderförmige Kristalle, unter denen sich zur Röntgenstrukturanalyse verwertbare Einkristalle befinden, und die auf einem Nicolet R3m-Vierkreisdiffraktometer vermessen wurden. Die Messung erfolgte bei 293 K mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung.

**23c** kristallisiert im monoklinen System mit einem Molekül Solvat-DME pro Formeleinheit (Raumgruppe  $C2/c$  Nr. 15);  $Z = 4$ ) mit der Elementarzelle  $a = 16,6431(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,2530(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,9530(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110,833^{\circ}(1)$ . Die kristallographischen Daten sowie Angaben zur Strukturlösung und -verfeinerung sind in Kapitel 5, Tabelle 12, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 14 und 15 und die Atomkoordinaten in Tabelle 13 aufgeführt; Tabelle 16 enthält die Torsionswinkel.

Das Molekül besitzt  $C_2$ -Symmetrie mit einer das Sn-Atom und die Mitte der C2D-C2D'-Bindung schneidenden Drehachse. Das Zinnatom ist in verzerrt oktaedrischer Koordination von vier N-Atomen und zwei *cis*-ständigen Chloratomen (Cl1/Cl1') umgeben (Abb.2a,b).

Die Sn-N-Abstände unterscheiden sich nur wenig und betragen  $d(\text{Sn-N1}) = 2,1401(12)$  und  $d(\text{Sn-N2}) = 2,1895(12) \text{ \AA}$ . Wesentlich größere Abstandsunterschiede findet man bei dem von Roesky et al. [42] beschriebenen (*Mono*-)Sulfinamidinat-Komplex  $\text{R-S}(\text{N}^t\text{Bu}_2)\text{SnCl}_3$ , in dem das pentakoordinierte Zinn Sn-N-Bindungslängen von  $2,095(3)$  und  $2,174(3) \text{ \AA}$  aufweist.

Die Sn-Cl-Bindungslänge beträgt  $d(\text{Sn-Cl}) = 2,4242(4) \text{ \AA}$  und ist damit gegenüber den im Sulfinamidinat-Komplex  $\text{R-S}(\text{N}^t\text{Bu}_2)\text{SnCl}_3$  gefundenen Abständen [ $d(\text{Sn-Cl})_{\text{axial}} = 2,364(4)$ ;  $d(\text{Sn-Cl})_{\text{equatorial}} = 2,322(2)$ ;  $2,355(2) \text{ \AA}$ ] beträchtlich aufgeweitet.

Der transannuläre Sn-S-Abstand in den  $\text{SN}_2\text{Sn}$ -Vieringsystemen liegt mit  $d(\text{Sn1-S1}) = 2,8748(4) \text{ \AA}$  beträchtlich unter dem van-der-Waals-Abstand von  $3,80 \text{ \AA}$ , was auf zusätzliche bindende Sn-S-Wechselwirkungen hinweist (Koordinationszahl 8 am Sn-Atom?). Ein vergleichbarer Abstand findet sich auch im von Roesky et al. [42] charakterisierten *Monosulfinamidinato*-Komplex  $\text{R-S}(\text{N}^t\text{Bu}_2)\text{SnCl}_3$  [ $d(\text{Sn-S}) = 2,863(2)$ ].

Beide S-N-Bindungslängen im SN<sub>2</sub>-Strukturteil von **21c** sind mit  $d(\text{S1-N1}) = 1,6341(13)$  und  $d(\text{S1-N2}) = 1,6196(12)$  Å nahezu identisch [vergl. hierzu R-S(N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)SnCl<sub>3</sub>:  $d(\text{S-N}) = 1,656(3); 1,642(3)$  Å].

Der Winkel Cl(1) – Sn – Cl(2) von 89,61(0)° entspricht in etwa dem Erwartungswert für *cis*-ständig gebundene Liganden eines Oktaeder-Komplexes. Demgegenüber sind die Valenzwinkel der ebenfalls *cis*-ständigen Atome N1 und N2 mit N1-Sn-N2 = 67,71(0)° deutlich verkleinert, offenbar als Folge der beiden zweizähligen SN<sub>2</sub>-Chelatliganden, die durch Ausbildung von zwei Sn-N-S-N-Vierringen eine derartige Geometrie aufzwingen. Die Winkel der übrigen zueinander *cis*-ständigen Atome liegen zwischen 90 und 101°. Für die *trans*-ständigen Atome Cl1 und N2 beträgt der Winkel Cl1-Sn-N2 = 159,68(3)°.

Im Unterschied zu den Amidinato-Chelatkomplexen des Zinns, in denen das C-Atom des R-CN<sub>2</sub>-Strukturteils trigonal-planar koordiniert ist [46], besitzen im Bis(sulfinamidinato)-Komplex **23c** beide λ<sup>4</sup>S-Atome im MeSN<sub>2</sub>-Strukturteil trigonal-pyramidale Umgebung, die aus der Anwesenheit eines nicht-bindenden S-Elektronenpaares resultiert.

Zusammenfassend läßt sich die Kristallstruktur von **32c** wie folgt beschreiben: Die Spiroverbindung enthält Zinn der Koordinationszahl sechs in verzerrt oktaedrischer Koordination. Das Liganden-Ensemble besteht aus zwei zweizähligen, jeweils Vierringe bildenden Sulfinamidinato-Chelatliganden und zwei *cis*-konfigurierten Cl-Atomen. Die beiden Sn-N-S-N-Vierringe sind um 90° gegeneinander verdreht und lassen sich durch 180°-Drehung um die C<sub>2</sub>-Drehachse ineinander überführen. Merklich unter dem *van-der-Waals*-Abstand liegende transannulare Sn-S-Abstände sprechen für zusätzliche bindende Sn-S-Wechselwirkungen.

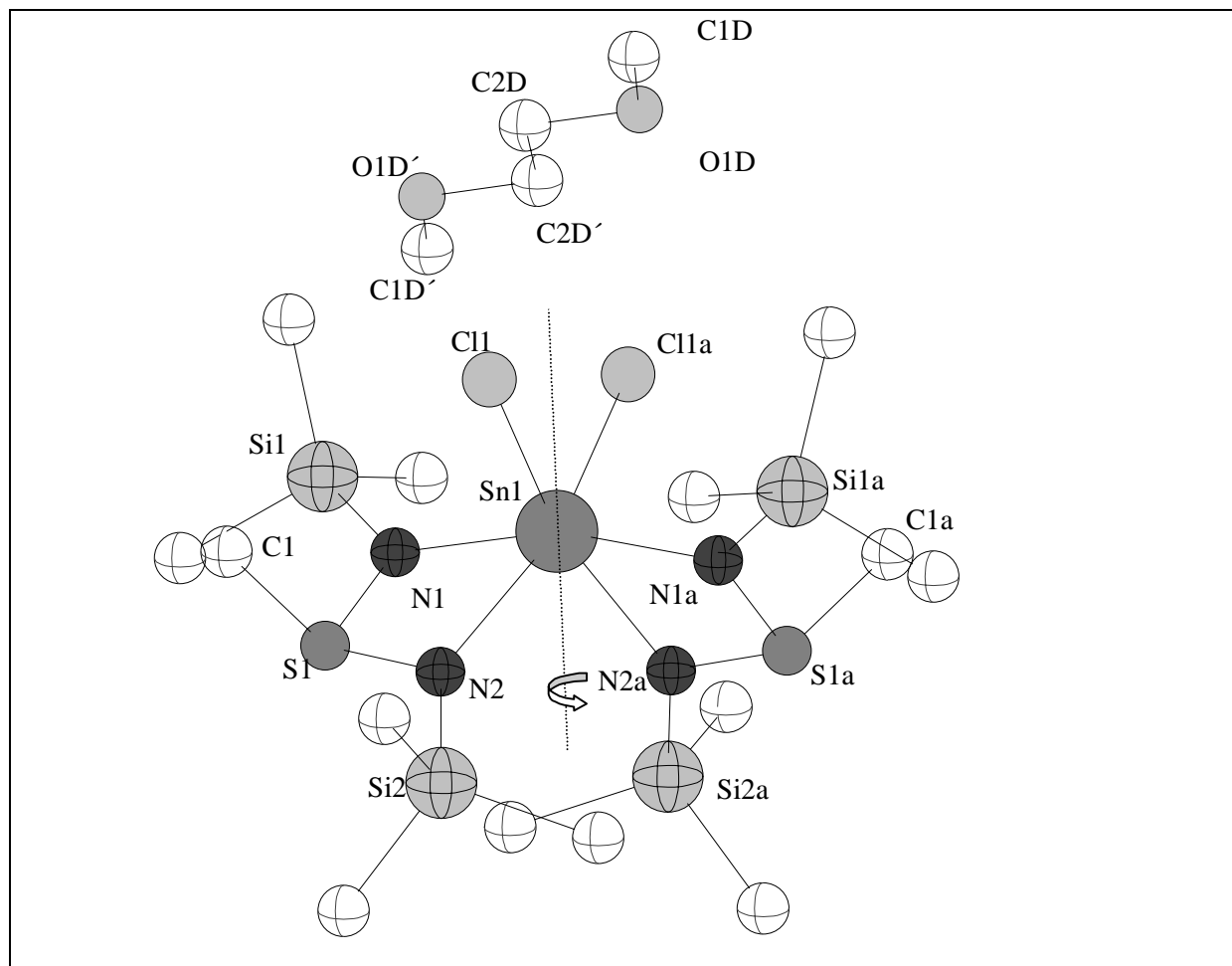


Abbildung 2a: Molekülstruktur von 4,4-Dichlor-2,6-dimethyl-1,3,5,7-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3,5,7-tetraza- $2\lambda^4,6\lambda^4$ -dithia-4-stanna-spiro[3,3]heptan **23c** im Kristall; die gestrichelte Linie symbolisiert die zweizählige Drehachse.

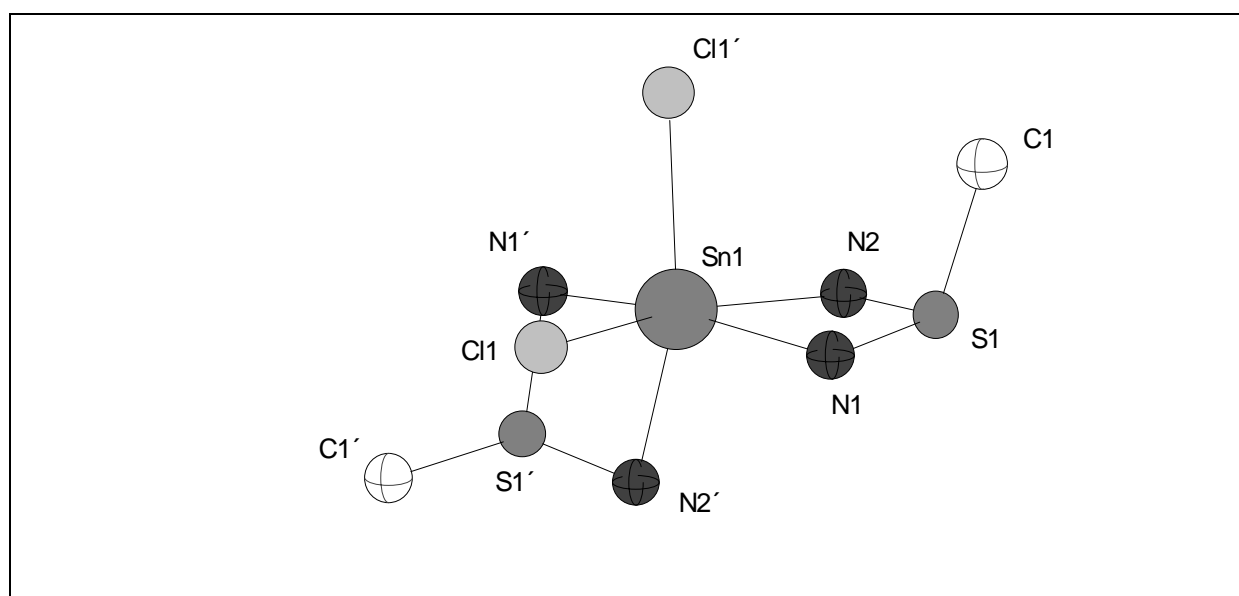


Abbildung 2b: Verzerrt oktaedrisches Molekülgerüst von Spiroverbindung **23c**. Die in zweiter Sphäre gebundenen  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen sind zu besserer Übersicht nicht abgebildet.

|                 | Bindungslänge (Å)  |           | Bindungslänge (Å)  |
|-----------------|--------------------|-----------|--------------------|
| Sn-Cl1, Sn-Cl1a | 2,4242 (4)         | S1-N1     | 1,6341 (13)        |
| Sn-N1, Sn-N1a   | 2,1401 (12)        | S1-N2     | 1,6196 (12)        |
| Sn-N2, Sn-N2a   | 2,1895 (12)        | S1-C1     | 1,8033 (16)        |
|                 |                    |           |                    |
|                 | Bindungswinkel (°) |           | Bindungswinkel (°) |
| Cl1-Sn-Cl1a     | 89,61 (2)          | Cl1-Sn-N2 | 159,68 (3)         |
| Cl1-Sn-N1       | 91,98 (3)          | N1-Sn-N2  | 67,71 (5)          |
| Cl1a-Sn-N1      | 98,77 (3)          | N1-Sn-N2a | 101,15 (5)         |
| Cl1a-Sn-N2      | 93,63 (3)          | N2-Sn-N2a | 90,27 (7)          |

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **23c**

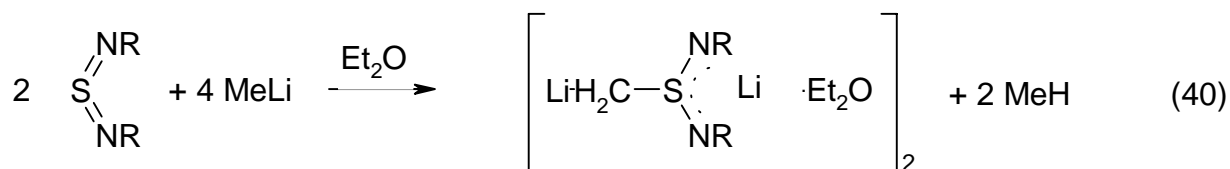
### 3.4.3 C,N-difunktionalisierte Sulfinimidamide\*)

Während die Reaktionen N-lithierter Sulfin säureimidamide  $\text{Li}[\text{R}^1\text{-S}(\text{NR})_2]$  ( $\text{R}^1 = \text{Organyl}$ ,  $\text{R}^2 = \text{}^t\text{Bu}$  oder  $\text{SiMe}_3$ ) mit Elementchloriden  $\text{ECl}_4$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Ti}$ ) schon seit längerer Zeit erforscht und die Struktur der hierbei anfallenden Produkte in den meisten Fällen aufgeklärt wurden, war bis vor kurzem über Kristallstrukturen der als Edukte eingesetzten N-Lithio-Verbindungen nur wenig bekannt. Das änderte sich, als in jüngerer Zeit Stalke *et al.* in einer Reihe von Publikationen über Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Sulfinimidamiden  $\text{M}[\text{R-S}(\text{N}^t\text{Bu})\text{NR}]_n$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $n = 1$  oder  $2$ ) berichtete [47, 48]. Lithiumsulfinimidamide  $\text{Li}[\text{Ph-S}(\text{N}^t\text{Bu})\text{NR}]$  ( $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$  oder  $\text{SiMe}_3$ ) kristallisieren danach in Form dimerer, tricyclischer Solvensaddukte mit einem oder zwei Solvensmolekülen ( $\text{Et}_2\text{O}$  bzw. THF). Lediglich das S-*tert*-butyl-Derivat  $\text{Li}[\text{}^t\text{Bu-S}(\text{N}^t\text{Bu})\text{NR}]$  wird als solvatfreies Dimer erhalten.

Vorangegangene Versuche unseres Arbeitskreises hatten nun gezeigt [49], daß Schwefeldiimide  $\text{RN}=\text{S}=\text{NR}$  ( $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}, \text{SiMe}_3$ ) in Diethylether mit zwei Äquivalenten Methyllithium in einem Zweistufenprozeß reagieren. Primär entstehen in bekannter Reaktion N-Lithium-S-methylsulfinimidamide [40], die im Sekundärschritt unter Deprotonierung der S-Methylgruppe zu C,N-Dilithium-methylensulfinimidamiden **24** und **25** weiterreagieren. Die Reaktionen laufen bei Raumtemperatur in wenigen Stunden ab und können durch volumetrische Bestimmung des entweichenden Methangases verfolgt werden (pro Formelumsatz werden exakt zwei Mol Methan abgespalten) (Gl. (40)). Da bislang bei beiden Verbindungen weder Angaben über die Elementarzusammensetzung, Konstitution in Lösung noch über die Struktur im Festkörper vorlagen und auch über Reaktionen nur wenig bekannt war, wurden von mir weitere Untersuchungen mit dem Ziel aufgenommen, detaillierteres Wissen über Chemie und Struktur dieser Stoffklasse zu gewinnen.

---

\*) Nachstehend referierte, im Februar-Heft 2001 der Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie in Ausschnitten veröffentlichte Ergebnisse [55] stimmen in Teilen mit einer drei Monate später erschienenen Arbeit von Stalke *et al.* überein [52].

**24, 25****24:** R = <sup>t</sup>Bu, **25:** R = SiMe<sub>3</sub>

Die Verbindungen **24** und **25** kristallisieren beim Abkühlen der Reaktionslösung als hydrolyse- und luftempfindliche dimere Etheraddukte {Li<sub>2</sub>[H<sub>2</sub>C-S(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O]}<sub>2</sub> (**24**) bzw. {Li<sub>2</sub>[H<sub>2</sub>C-S(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O]}<sub>2</sub> **25** aus. Beim scharfen Trocknen wird der Solvatether teilweise abgespalten, und es entstehen Produkte mit nichtstöchiometrischen Ethermengen.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **24** und **25** finden sich in Lösung von [D<sub>8</sub>]-Toluol im Temperaturbereich von -40°C bis +80°C neben den Signalen des Solvatethers komplexe Signalmuster großer Halbwertsbreite für die <sup>t</sup>Bu- bzw. Me<sub>3</sub>Si-Protonen, was auf das Vorliegen von Lösungsmittelgleichgewichten zwischen Assoziaten unterschiedlichen Aggregationszustandes hinweist [50]. Verbreiterte Signale zeigen auch die Methylprotonen der S-Methylen-Gruppen. Das Vorliegen C,N-difunktionalisierter Spezies in Lösung wurde im Falle von **25** durch nachstehend beschriebene Derivatisierungsexperimente mit Chlorstannanen belegt (s. Kapitel 3.4.4).

In den EI-Massenspektren sind nur die den monomeren Spezies M/2 zuzuordnenden Peaks beobachtbar. Verbindung **24** zeigt einen Peak bei m/e = 203, der dem solvatfreien Ion (M/2 + 1)<sup>+</sup> entspricht. Im Massenspektrum von **25** findet man lediglich Peaks, deren Massenzahlen unter denen der für das Molekül-Ion berechneten liegen, zum Beispiel bei m/e = 220, was dem Fragment [CH<sub>2</sub>S(NTms)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> entspricht. Die dimeren Strukturen von **24** und **25** im Festkörper folgen aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse (s.u.).

### Röntgenstrukturanalyse der C,N-Dilithiumsulfonimidamide **24** und **25**

Zur Röntgenstrukturanalyse von **24** und **25** wurden Einkristalle aus Ether erhalten und auf einem Nonius Kappa-CCD-Diffraktometer bei 123 K vermessen. Die kristallographischen Daten sowie Angaben zur Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 17 (21) aufgeführt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 19 (23) und 20 (24) (Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf Verbindung **25**).

**24** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit der Elementarzelle  $a = 9.9400(10)\text{\AA}$ ,  $b = 11.4941(10)\text{\AA}$ ;  $c = 16.8792(13)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 102.748(6)^\circ$ ,  $\beta = 90.215(5)^\circ$ ;  $\gamma = 107.846(4)^\circ$  und  $Z = 2$ , **25** monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr.15) mit der Elementarzelle  $a = 23.8414(15)\text{\AA}$ ,  $b = 10.0746(5)\text{\AA}$ ,  $c = 17.4544(10)\text{\AA}$ ,  $\beta = 109.064(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ . Beide Verbindungen bilden zentrosymmetrische Käfigstrukturen der Punktsymmetrie  $C_i$ , die zweckmäßig als Aggregate zweier deformierter Würfel, die über eine gemeinsame Fläche zu einem Doppelwürfel verknüpft sind, beschrieben werden (Abb. 3 und 4). Die Elementarzelle von **24** enthält zwei kristallchemisch verschiedene Individuen, von denen eines eine Fehlordnung der solvatisierenden Ethermoleküle aufweist (in Tabelle 4 als **24'** bezeichnet). Die Unterschiede einander entsprechender Strukturparameter beider Würfelgerüste liegen im Bereich der Standardabweichung, so daß sich nachstehende Strukturdiskussion auf die Beschreibung des Individuums ohne Fehlordnung beschränkt.

Die würfelverknüpfende Fläche von **24** besteht aus einer rhombischen Struktureinheit mit einem Inversionszentrum in der Flächenmitte. Die mittleren Li-C-Abstände wurden zu  $2,38\text{\AA}$  bestimmt. Sie liegen damit in einem Bereich, wie er entsprechend auch bei anderen assoziierten Lithiummethanid-Verbindungen mit Clusterstruktur beobachtet wird [50, 53, 54]. Die Winkel Li-C-Li und C-Li-C betragen  $69,5(4)$  bzw.  $110,5(4)^\circ$ . Die Koordinationszahl der beiden C-Atome ergibt sich zu jeweils sechs [2H (Wasserstoffatome lokalisierbar) + 1S + 3Li]. Die Lithiumatome der  $\text{Li}_2\text{C}_2$ -Struktureinheit sind neben den beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen noch von zwei N-Atomen umgeben, so daß eine Koordinationszahl von vier resultiert. Die Verknüpfung der oberhalb und unterhalb des  $\text{Li}_2\text{C}_2$ -Rhombus liegenden Flächen des Doppelwürfels, nachfolgend als „Grundfläche“ und „Dachfläche“ bezeichnet, erfolgt über zwei gegenüberliegende Würfelkanten der Atomsequenz S-C-Li [ $d(\text{S-C}) = 1,780(6)\text{\AA}$ ,  $d(\text{Li-C}) = 2,311(10)\text{\AA}$ ; Winkel S-C-Li =  $144,9(4)^\circ$ ] und zwei Würfelkanten der Atomsequenz N-Li-N [mittlere  $d(\text{Li-N}) = 1,99\text{\AA}$ ; Winkel N-Li-N =  $176,9(5)^\circ$ ].



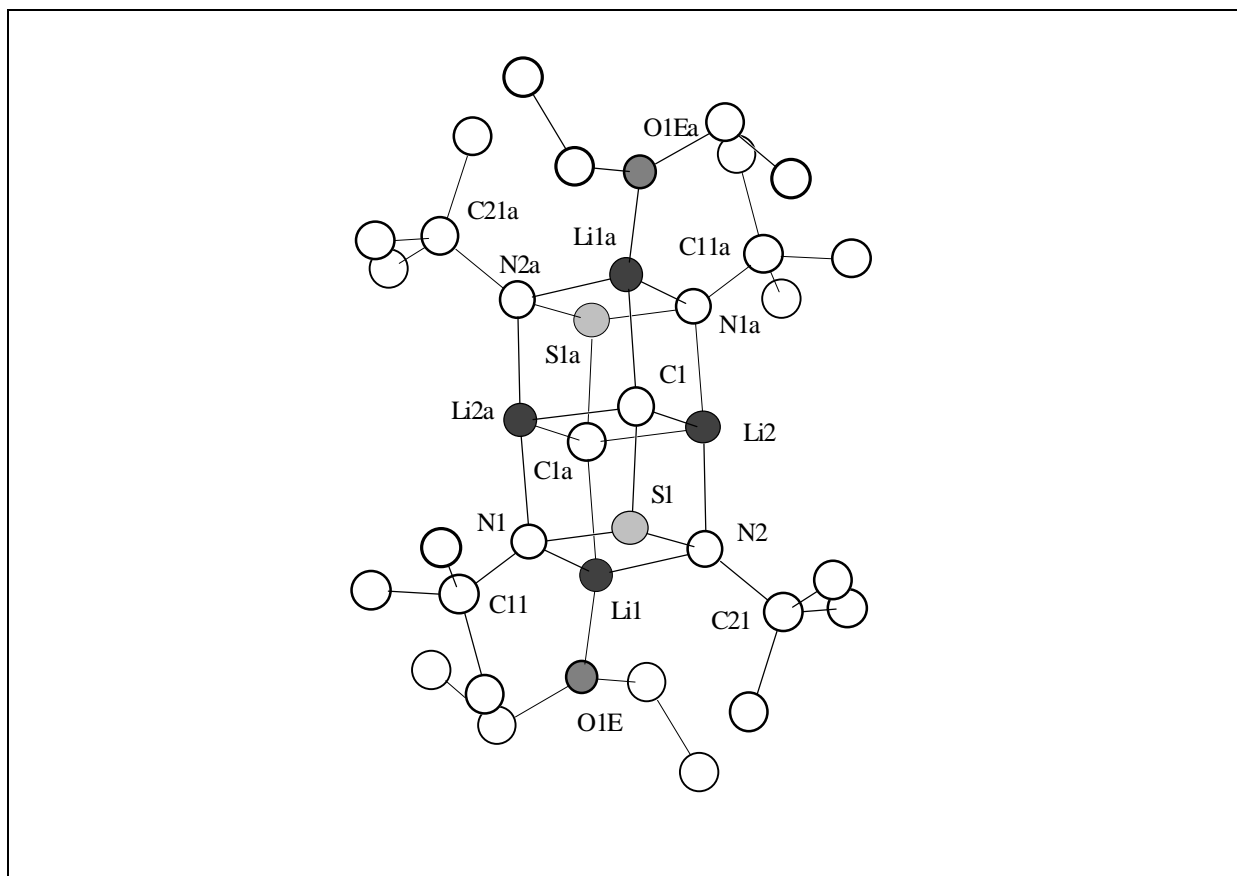


Abbildung 3: Struktur von **24** im Kristall

Grundfläche und Dachfläche des Doppelwürfels bestehen aus je einer Sulfinimidamidgruppierung, in der die  $SN_2$ -Gruppe als zweizähliger Ligand über zwei N-Atome mit einem Li-Atom zu einem nahezu planaren Vierring verknüpft ist. Zwei weitere Koordinationsstellen der beiden Li-Atome werden jeweils durch eine  $CH_2$ -Gruppe und durch die O-Atome der Solvatethermoleküle besetzt [ $d(Li-O) = 1,967(10) \text{ \AA}$ ]. Die Koordinationszahl der Li-Atome beträgt damit ebenfalls vier. Die Längen der beiden kristallographisch unabhängigen S-N-Bindungen des  $SN_2$ -Strukturteils stimmen innerhalb der Standardabweichung überein [ $d(S-N) = 1,652(4) \text{ \AA}$  und  $1,656(4) \text{ \AA}$ ; Winkel N-S-N =  $103,8(2)^\circ$ ], und die mittleren Li-N-Abstände betragen  $2,07 \text{ \AA}$ . Entsprechende Abstände wurden auch bei den strukturell verwandten Mono-N-Lithiumsulfonimidamiden bestimmt [47]. Die beiden *cis*-ständigen *N-tert*-Butylgruppen des  $SN_2$ -Strukturteils befinden sich unterhalb bzw. oberhalb von Grund- und Dachfläche [Diederwinkel C(11)-N(1)-N(2)-C(21) =  $3,5(5)^\circ$ ].

Die vier Lithiumatome des Doppelwürfels bilden einen  $Li_4$ -Cluster mit rhombischer Anordnung der Lithiumatome [mittlere  $d(Li-Li) = 2,66 \text{ \AA}$ ; Winkel Li-Li-Li =  $61,4(4)^\circ$  und

118,6 (4)°] und Li-Li-Abständen wie sie auch in den Strukturen anderer Alkyllithiumaggregate (LiR)<sub>n</sub> vorkommen [79,80, 81].

Die Kristallstrukturen von **24** und **25** sind einander sehr ähnlich. Das gilt insbesondere für die Würfelgerüste. Auf die Strukturdiskussion von **25** kann daher verzichtet werden. Eine vergleichende Gegenüberstellung einander entsprechender Strukturdaten von **24** und **25** gibt Tabelle 4.

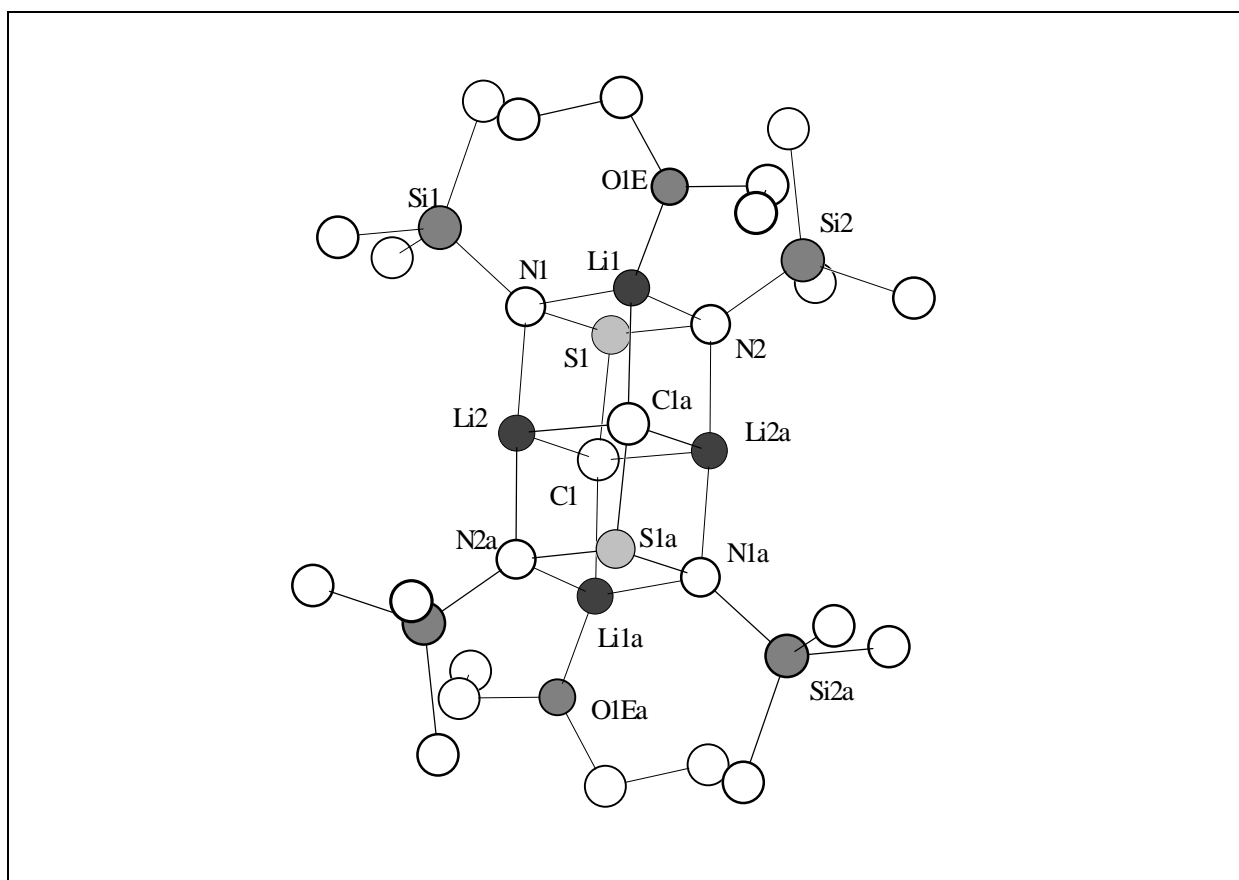


Abbildung 4: Struktur von **25** im Kristall

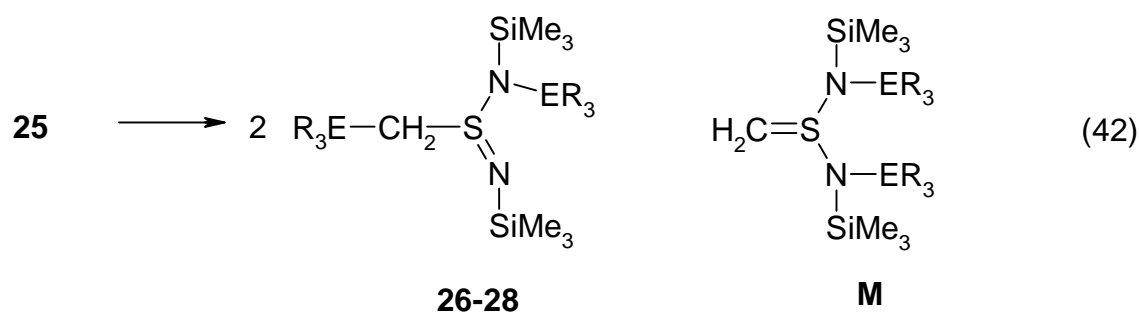
| Verbindung            | Bindungslängen (Å) |             | Bindungslängen (Å)    |             |
|-----------------------|--------------------|-------------|-----------------------|-------------|
|                       | 24                 | 24'(s.Text) | 25                    |             |
| C(1) - Li(2)          | 2,372(11)          | 2,330(11)   | C(1)-Li(2)#1          | 2,387(5)    |
| C(1) - Li(2)#1        | 2,384(12)          | 2,412(12)   | C(1)-Li(2)            | 2,384 (5)   |
| S(1)-C(1)             | 1,780(6)           | 1,783(6)    | S(1)-C(1)             | 1,771(2)    |
| Li(1)-C(1)#1          | 2,311(10)          | 2,318(11)   | Li(1)#1-C(1)          | 2,294(4)    |
| N(1)-Li(2)            | 1,982(10)          | 2,000(10)   | N(2)-Li(2)#1          | 2,004(4)    |
| Li(2)-N(2)#1          | 1,991(10)          | 2,000(10)   | Li(2)-N(1)            | 2,009(4)    |
| Li(1)-O(1E)           | 1,967(10)          | 1,999(11)   | Li(1)-O(1E)           | 1,944(5)    |
| S(1)-N(1)             | 1,656(4)           | 1,647(4)    | S(1)-N(2)             | 1,6432(18)  |
| S(1)-N(2)             | 1,652(4)           | 1,657(5)    | S(1)-N(1)             | 1,6481(18)  |
| N(1)-Li(1)            | 2,070(11)          | 2,070(11)   | N(2)-Li(1)            | 2,082(4)    |
| N(2)-Li(1)            | 2,075(10)          | 2,089(10)   | N(1)-Li(1)            | 2,094(4)    |
| Li(1)-Li(2)           | 2,649(13)          | 2,643(14)   | Li(1)-Li(2)#1         | 2,649(5)    |
| Li(1)-Li(2)#1         | 2,661(13)          | 2,682(14)   | Li(1)-Li(2)           | 2,632(6)    |
| Li(2)-Li(2)#1         | 2,710(18)          | 2,698(18)   | Li(2)-Li(2)#1         | 2,723(8)    |
| N(1)-C(11)            | 1,483(7)           | 1,478(7)    | N(2)-Si(2)            | 1,7197(18)  |
| N(2)-C(21)            | 1,483(6)           | 1,490(6)    | N(1)-Si(1)            | 1,7187(18)  |
| Bindungswinkel (°)    |                    |             | Bindungswinkel (°)    |             |
| Li(2)-C(1)-Li(2)#1    | 69,5(4)            | 69,3(4)     | Li(2)-C(1)-Li(2)#1    | 69,60(16)   |
| C(1)-Li(2)-C(1)#1     | 110,5(4)           | 110,7(4)    | C(1)-Li(2)-C(1)#1     | 110,40(16)  |
| S(1)-C(1)-Li(1)#1     | 144,9(4)           | 145,3(4)    | S(1)-C(1)-Li(1)#1     | 144,43 (16) |
| N(1)-Li(2)-N(2)#1     | 176,9(5)           | 176,5(6)    | N(1)-Li(2)-N(2)#1     | 176,7(2)    |
| N(1)-S(1)-N(2)        | 103,8(2)           | 104,0(2)    | N(1)-S(1)-N(2)        | 104,84(9)   |
| Li(2)-Li(1)-Li(2)#1   | 61,4(4)            | 60,9(4)     | Li(2)-Li(1)-Li(2)#1   | 62,08(17)   |
| Li(1)-Li(2)-Li(1)#1   | 118,6(4)           | 119,1(4)    | Li(1)-Li(2)-Li(1)#1   | 117,92(17)  |
| Li(1)-Li(2)-Li(2)#1   | 59,5(4)            | 58,8(4)     | Li(1)-Li(2)-Li(2)#1   | 59,28(17)   |
| Li(1)#1-Li(2)-Li(2)#1 | 59,1(4)            | 60,3(4)     | Li(1)#1-Li(2)-Li(2)#1 | 58,65(17)   |

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° der C,N-Dilithiumverbindungen  $\{\text{Li}_2[(\text{H}_2\text{C}-\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_2 \cdot \text{Et}_2\text{O})]_2$  **24** und  $\{\text{Li}_2[(\text{H}_2\text{C}-\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O})]_2$  **25**.

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome. **24**: #-x, -y, -z;  
**25**: #1-x, -y,-z.

### 3.4.4 C,N-Distannyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)-S-methylen-sulfinimidamide

Bekanntlich lassen sich aus den Kristallstrukturen eines Stoffes keine oder nur vage Aussagen über seine Struktur in Lösung und damit zusammenhängend über chemische Verhaltensweisen ableiten. Im Falle der als C,N-Dilithium-Spezies formulierten Verbindungen **24** und **25** würde das bedeuten, daß bei ihrer Metathese mit Elementchloriden, zum Beispiel von **25** mit Chlororganylsilanen oder -stannanen nach Gleichung 42, nicht zwangsläufig C,N-bis(element)-substituierte Sulfinimidamide **26**, **27** oder **28**, sondern auch die hierzu isomeren Formen **M** mit N,N'-Bis(element)-Substitution entstehen könnten. Zur Überprüfung des bereits von R. Steffens [49] erkannten Sachverhalts wurden von mir eine Reihe von Reaktionen von **25** mit den Chloriden  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  und  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  durchgeführt und die Reaktionsprodukte NMR-spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. In diesem Zusammenhang interessierte auch die Frage, ob aufgrund intra- oder intermolekularer  $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen Sn-Koordinationen mit Koordinationszahlen größer vier auftreten.



**26:** R = Me, E = Sn, **27:** R = Ph, E = Sn; **28:** R = Me, E = Si

Die gewünschten Verbindungen wurden durch Reaktion nach Gleichung 42 nach Eindampfen der Reaktionslösungen als farbloser Festkörper (**27**) bzw. gelbrote Flüssigkeiten (**26**, **28**) in Ausbeuten von 60-93% erhalten. Ihre Zusammensetzung und (monomere) Formelmass ist durch die Ergebnisse der Elementaranalyse, kryoskopische Molmassenbestimmung und die Ergebnisse der Massenspektrometrie gesichert.

Belege für das Vorliegen von Konstitutionen mit C,N-Elementbindung und gegen eine alternative Formel **M** mit äquivalenten  $\text{R}_3\text{E}$ -Gruppen in Lösung geben das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Bis(trimethylstannyl)-Derivats **26**, in dem zwei Singulets der relativen

Intensität 1:1 für die  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Protonen registriert werden. Beweisend für das Vorliegen einer  $\text{Me}_3\text{Sn-CH}_2\text{S}$ -Atomsequenz ist zudem das Signal der S- $\text{CH}_2$ -Gruppe, das von zwei zur  $^1\text{HC}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung gehörigen Satellitenpaaren flankiert ist ( $^2J = 41/43$  Hz). Gleiches gilt für die S- $\text{CH}_2$ -Gruppe der Bis(triphenylstannyl)-Verbindung **27** ( $^2J = 44/47$  Hz). In den  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren von **26** und **27** werden jeweils zwei Signale registriert (**26**:  $\delta^{119}\text{Sn} = -153$  ppm,  $-133$  ppm; **27**:  $\delta^{119}\text{Sn} = 26,28$  ppm,  $-25,58$  ppm). Die  $\delta$ -Werte der chemischen  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebungen stehen im Einklang mit den Ergebnissen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und legen nahe, daß beide Sn-Atome Tetrakoordination besitzen.

Abschließend sei noch angemerkt, daß neben den hier vorgestellten Reaktionen von **28** mit Chlorsilanen und -stannanen auch präparative Anwendungen in der organischen Synthesechemie von Interesse sein dürften, da C,N-Dilithiumsulfonimidamide in Analogie zu den C,N-Dilithiumsulfonamiden  $\text{Li}_2[\text{RHC-S(O)NR}]$  [51] mit Carbonylen in *Wittig*-analoger Reaktion zu Olefinen reagieren [56].

### Röntgenstrukturanalyse von **27**

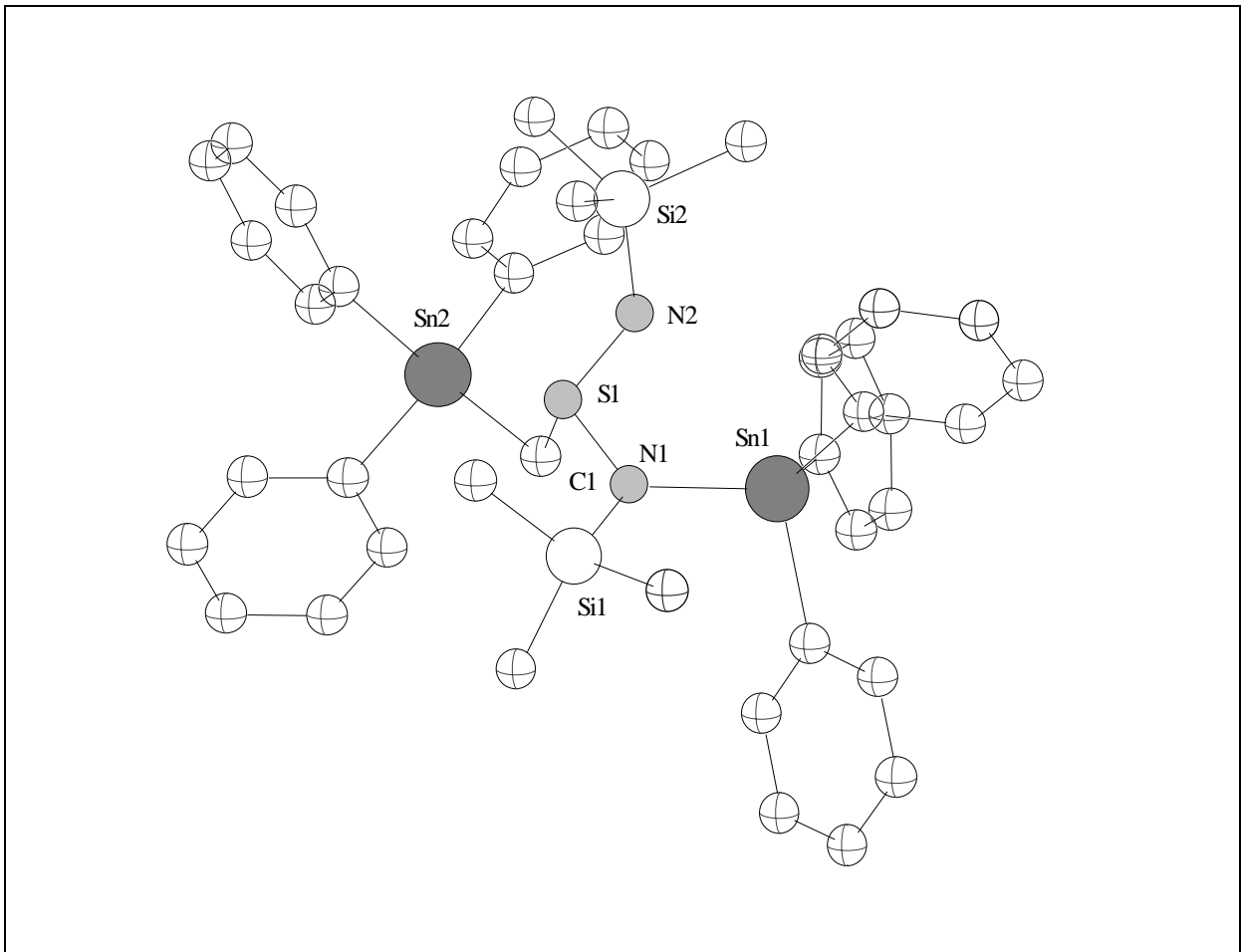
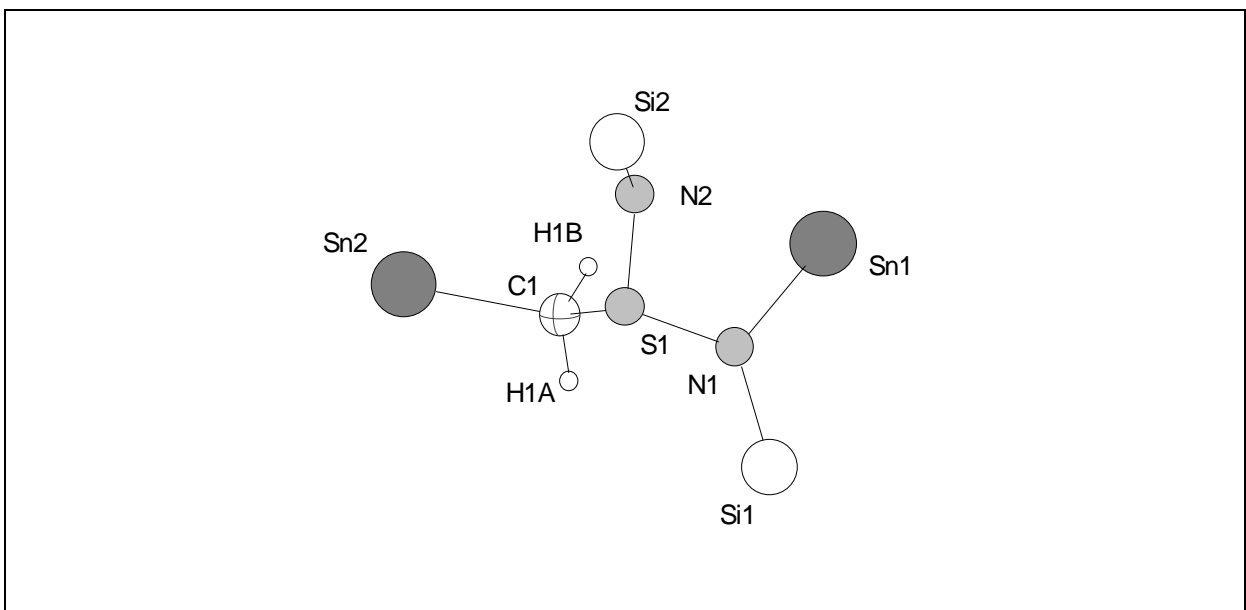
Zur Röntgenstrukturanalyse verwertbare Einkristalle von **27** wurden durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhalten und auf einem Nonius Kappa-CCD-Diffraktometer bei 123 K vermessen. Die kristallographische Daten und Angaben zur Strukturlösung sind in Kapitel 5, Tabelle 25, ausgewählte Bindungslängen und  $\angle$ -winkel in Tabelle 27 und 28, und die Atomkoordinaten in Tabelle 26 aufgeführt.

**27** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit der Elementarzelle  $a = 9,5269(1)\text{Å}$ ,  $b = 33,8573(3)\text{Å}$ ,  $c = 13,5647(1)\text{Å}$ ;  $\beta = 101,52(0)^\circ$  und  $Z = 4$ . Die aus den NMR-Daten ( $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) prognostizierte Struktur wird durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse voll bestätigt. Nach dieser enthält **27** zwei Zinnatome in Tetrakoordination, die durch Bindung der Zinnatome Sn1 und Sn2 an je drei Phenylgruppen und das Atom N1 bzw. an das C1-Atom der Methylengruppe entsteht [ $d(\text{Sn1-N1}) = 2,091(0)\text{Å}$ ;  $d(\text{Sn2-C1}) = 2,167(1)\text{Å}$ ]. Gegen höhere Koordinationszahlen am Atom Sn1 sprechen zudem die Abstände  $d(\text{Sn1-N2}) = 3,1097(16)\text{Å}$  und  $d(\text{Sn1-S1}) = 3,168(1)\text{Å}$ , die im Bereich der *van-der-Waals*-Abstände liegen (3,65 bzw. 3,80 Å). Gleiches gilt für das Atom Sn2, dessen Abstände zu  $d(\text{Sn2-N1}) =$

4,1682(1),  $d(\text{Sn2-N2}) = 3,750(2)$  und  $d(\text{Sn2-S1}) = 3,310\text{\AA}$  bestimmt wurden (Abbildung 5a und 5b; vergl. hierzu auch die Diskussion zur Kristallstruktur von Spiroverbindung **23c**, S. 45)

Die S-N-Bindungslängen im  $\text{SN}_2$ -Strukturteil unterscheiden sich erwartungsgemäß mit  $d(\text{S1-N1}) = 1,665(0)\text{\AA}$  und  $d(\text{S1-N2}) = 1,569(0)\text{\AA}$  um ca.  $0,1\text{\AA}$ , entsprechend einem  $\text{SN}_2$ -Bindungssystem mit lokalisierter S-N-Einfach- und S-N-Doppelbindung.

Die Valenzwinkel an den Atomen Sn1 und Sn2 liegen im Bereich von  $115 - 113^\circ$  und entsprechen somit näherungsweise dem „Tetraederwinkel“. Gleiches gilt für die tetra-koordinierte Methylengruppe, für die der H-C-H-Winkel zum Beispiel zu  $107^\circ$  und der Winkel S1-C1-Sn2 zu  $113^\circ$  bestimmt wurden. Die Winkel C1-S1-N2 und N1-S2-N2 im  $\text{H}_2\text{CSN}_2$ -Strukturteil betragen  $104$  bzw.  $106^\circ$ .

Abbildung 5a: Molekülstruktur von **27** im KristallAbbildung 5b: Molekülgerüst von **27** im Kristall. Die in zweiter Sphäre befindlichen Organyl-Reste  $C_6H_5$  und  $CH_3$  sind zu besseren Übersicht nicht gezeichnet.

|           | Bindungslängen [Å] |           | Bindungslängen [Å] |
|-----------|--------------------|-----------|--------------------|
| N1-Sn1    | 2,091(0)           | N2-Si2    | 1,735(0)           |
| N2-Sn1    | 3,110(1)           | N1-Si1    | 1,762(1)           |
| N1-S1     | 1,665(0)           | C1-S1     | 1,796(0)           |
| N2-S1     | 1,569(0)           | Sn2-C1    | 2,167(1)           |
|           | Bindungswinkel [°] |           | Bindungswinkel [°] |
| N1-S1-N2  | 105,89(0)          | Si1-N1-S1 | 117,53(0)          |
| N2-S1-C1  | 103,68(0)          | Si2-N2-S1 | 121,76(0)          |
| Sn2-C1-S1 | 112,98(0)          | Sn1-N1-S1 | 127,76(0)          |
| Sn1-N1-S1 | 114,53(0)          | N1-S1-C1  | 101,33(0)          |

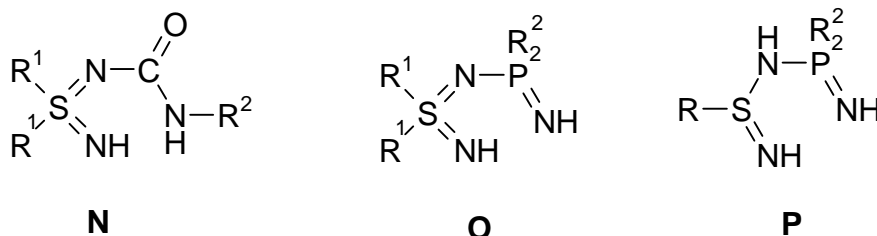
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **27**



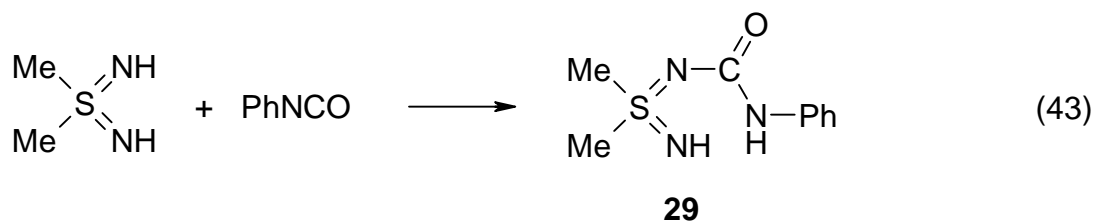
### 3.5 N-funktionalisierte 1,3-Amin-Imin-Verbindungen des Schwefels

#### 3.5.1 Allgemeines

Die geglückte Erstsynthese per-NH-funktionalisierter 1,3-Amin-Imin-Verbindungen des Kohlenstoffs und des Phosphors (s. Kap. 3.1 und Kap. 3.2) und ihre Derivatisierung zu neuartigen Stannaheterocyclen ermunterte zu dem Versuch, auch 1,3-Amin-Imin-Verbindungen des Schwefels zu synthetisieren und zur Herstellung offenkettiger und cyclischer Zinn-Stickstoffverbindungen heranzuziehen. Als geeignete und attraktive „Modellsbstanzten“ kamen zum Beispiel die von den S,S-Diorganylsulfodiimiden ableitbaren Derivate **N** und **O** sowie das Sulfinamidimid-Derivat **P** in Betracht.

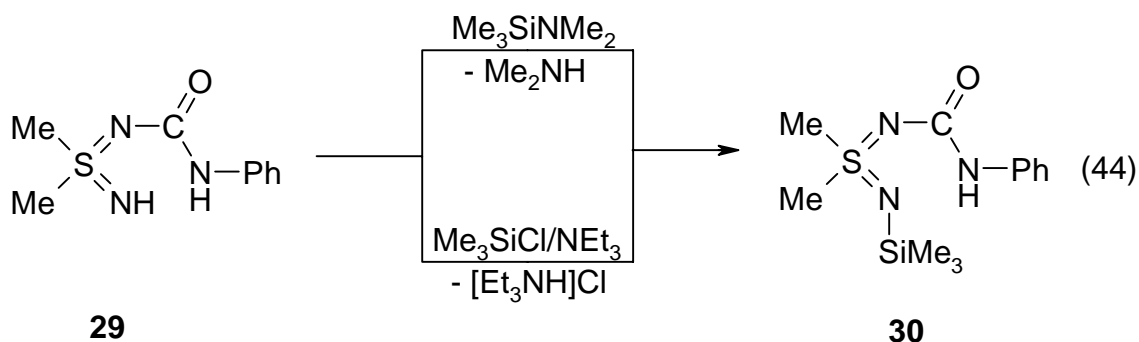


NH-funktionalisierte Carbamoyl-diorganylsulfodiimide **N** wurden erstmals von Haake [57] und Clarenz [58] nahezu gleichzeitig und unabhängig voneinander beschrieben, Verbindungen des Typs **O** und **P** harrten noch der Erstsynthese. Von den zur Herstellung von **N** und **O** als Ausgangsverbindung benötigten  $\lambda^6$ -Schwefelimiden hat sich das erstmals 1964 synthetisierte S,S-Dimethylsulfodiimid,  $\text{Me}_2\text{S}(\text{NH})_2$  [59], als präparativ ungewöhnlich vielseitig verwendbares Synthon zur Herstellung einer Vielzahl organischer und elementorganischer Verbindungen mit  $\lambda^6$ - $\text{SN}_2$ -Strukturelement erwiesen. Sein synthetisches Potential, insbesondere zur Heterocyclensynthese folgt aus der Reaktivität beider NH-Funktionen, die sowohl zur NH-Substitution als auch zu Additionsreaktionen herangezogen werden können [57,60]. Heterokumulene, wie zum Beispiel Phenylisocyanat oder Phenylisothiocyanat, reagieren mit Dimethylsulfodiimid unter Addition, wobei in Abhängigkeit von der Art des Heterokumulens Mono- oder auch Diaddukte isolierbar sind. Bei der 1:1-Umsetzung von Dimethylsulfodiimid mit Phenylisocyanat erhält man dabei nach Gleichung 43 das N-Carbamoyl-Derivat **29**.



Formal entsteht hierbei aus einer 1,1-Diimin-Verbindung ein 1,3-Amin-Imin-Derivat, das aufgrund seiner zwei NH-Funktionen weitere Derivatisierungen erlaubt und damit auch zur Synthese neuartiger Heterocyclen mit  $\lambda^6\text{S-N}_2$ -Ringbaustein nutzbar wäre. In Fortsetzung vorab geschildeter Experimente zur Stannylierung N,N'-difunktionalisierter 1,3-Amin-Imin-Verbindungen des Kohlenstoffs und des Phosphors (Kap. 3.1 und Kap. 3.2) wurden nun eine Reihe von Silylierungs- und Stannylierungsexperimenten am Beispiel des N(Phenylcarbamoyl)-S,S-dimethylsulfodiimids **29** durchgeführt und die Reaktionsprodukte charakterisiert.

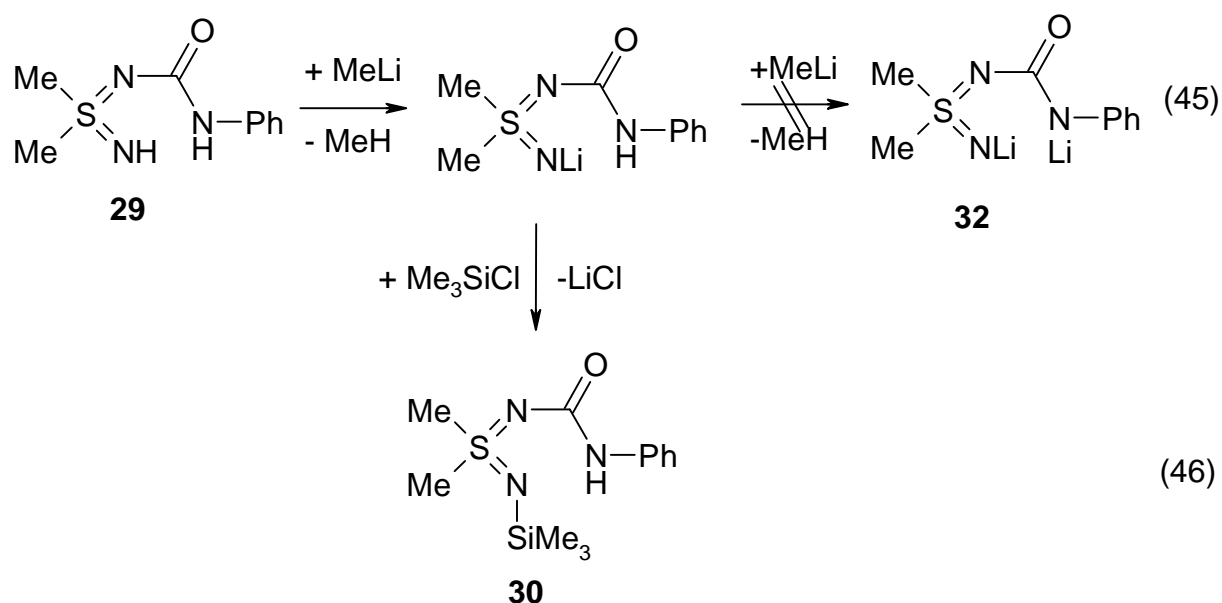
### 3.5.2 Reaktion von N(Phenylcarbamoyl)-S,S-dimethylsulfodiimid mit Aminotrimethylsilanen und Chlortrimethylsilan



Zur N-Silylierung wurde **29** in Acetonitril bei Raumtemperatur mit der doppelt molaren Menge an  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  versetzt und mehrere Stunden erwärmt. Nach Eindampfen der Reaktionslösung verbleibt ein farbloser Feststoff, der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und durch das Massenspektrum als das *Monosilylierungsprodukt* **30** identifiziert wurde. Die gleiche Verbindung entsteht ebenfalls, wenn **29** und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure zur Reaktion gebracht werden (Gl.(44)). Die Zweitsilylierung gelingt nicht, auch wenn **29** mit oben angeführten Silylierungsreagentien im Überschuß zur Reaktion gebracht wird. Dagegen liefert die Umsetzung von **29** mit Chlortrimethylsilan in Gegenwart

mit Triethylamin nach längeren Reaktionszeiten bei höheren Temperaturen ein Substanzgemisch aus **30** neben geringen Mengen des (gewünschten) N,N'-bis(silylierten) Carbamoyl-Derivats **31**, auf dessen Auftrennung wegen ähnlicher Lösungseigenschaften sowie der Tatsache, daß letzteres auf anderem Wege leicht und analysenrein zugänglich ist (s.S. 62), verzichtet wurde.

In weiteren Experimenten wurde nun versucht, **29** durch Umsetzung mit Lithiummethyl im Stoffmengenverhältnis 1:2 nach Gleichung 45 in sein N,N'-Dilithio-Derivat **32** zu überführen, um dieses dann durch Metathese mit Me<sub>3</sub>SiCl zum N,N'-bis-silylierten Carbamoyl-Derivat zu derivatisieren.



Es zeigte sich, daß bei der Einwirkung von zwei Äquivalenten Lithiummethyl auf in Ether suspendiertem **29** nur *ein* Äquivalent Methan in Freiheit gesetzt wird, die Metallierung also nur ein Monolithium-Salz liefert. In Übereinstimmung hiermit erhält man bei der Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Me<sub>3</sub>SiCl entsprechend Gleichung 46 lediglich das Mono-Silyl-Derivat **30**.

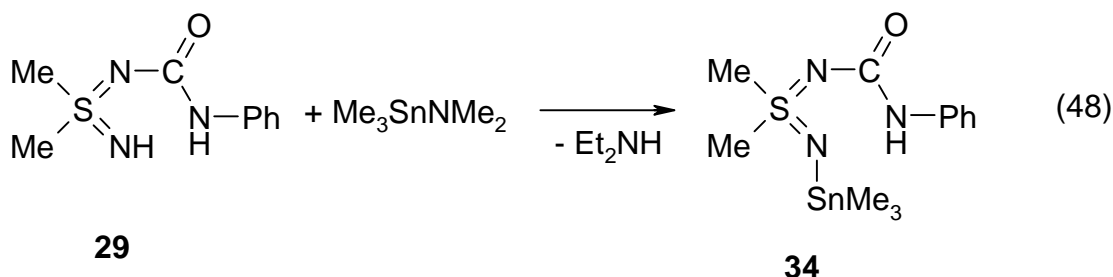
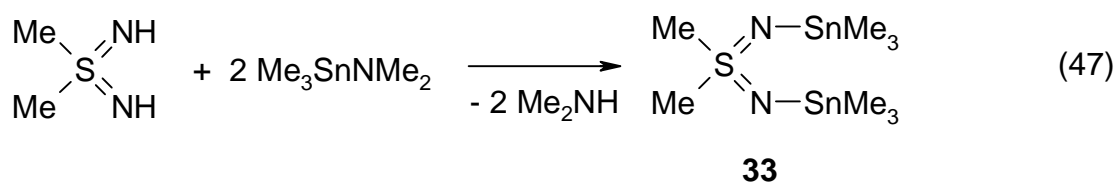
Gegenstand abschließender Untersuchungen war der Versuch, die NH-Funktion von **30** durch Reaktion mit Lithiummethyl zu metallieren und durch nachfolgende Derivatisierung mit Me<sub>3</sub>SiCl zum N,N'-bis(silylierten) Carbamoyl-Derivat **31** (s.S.62, Gl.(50)) zu gelangen. Die 1:1-Umsetzung verläuft bei Raumtemperatur rasch unter Freisetzung von einem Äquivalent Methan. Bei der anschließenden Metathese mit Me<sub>3</sub>SiCl entsteht nach dem Ergebnis der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie jedoch nicht die gewünschte Verbindung **31**, sondern ein Gemisch

aus unterschiedlich silyl-substituierten Carbamoylsulfodiimiden. Das Auftreten mehrerer Signale im Verschiebungsbereich des S-Methyl-Signals weist darauf hin, daß die Lithiierung offenbar auch unter Deprotonierung der S-Methylgruppen verläuft, so daß neben N-Si- auch C-Si-Bindungsknüpfung eintritt. Unter Substitution der S-Methylprotonen verlaufende Reaktionen wurden auch bei anderen Umsetzungen von S,S-Dimethylsulfodiimiden beobachtet, zum Beispiel bei der Metathese des Dikaliumsulfodiimids  $\text{Me}_2\text{S}(\text{NK})_2$  mit Alkyl- und Acylhalogeniden [61].

Zusammensetzung und Konstitution von **30** ergeben sich zunächst aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, in dem die Lage und Intensität der integrierten Signale mit der angegebenen Formel übereinstimmen. Wie die chemische Verschiebung im Bereich von  $\delta \approx 7,0$  ppm für das austauschfähige NH-Proton zeigt, ist dieses bemerkenswert acid. - Im hochaufgelösten Massenspektrum (Elektronenstoß-Ionisation) entspricht der Peak der höchsten Massenzahl dem Molekül-Ion  $\text{M}^+$  (gef.  $m/e = 283,1171$ ; dev. 0.3 mmu). Aufgrund des Fragmentierungsmusters ist für **30** die angegebene S-Imino-silyl-Konstitution zu favorisieren und eine Konstitution mit einer an den NPh-Rest gebundenen Trimethylsilyl-Rest wenig wahrscheinlich.

### 3.5.3 Reaktion von N(Phenylcarbamoyl)-S,S-dimethylsulfodiimid mit Diethylamino-trimethylstannan

Zur Sn-N-Bindungsknüpfung an **29** wurde auf die zuvor bereits mehrfach beschriebene Transaminierung mit Aminostannanen zurückgegriffen (Alkylchlorstannane  $\text{R}_n\text{SnCl}_{(4-n)}$  ( $n = 1, 2$  oder  $3$ ) reagieren - im Unterschied zu den homologen Chlorsilanen - mit NH-Verbindungen nicht unter HCl-Kondensation, sondern unter Addukt-Bildung). Die reversible Reaktion verläuft in der Weise, daß das höher siedende Amin (Imin) den niedriger siedenden Aminrest vom Aminostannan verdrängt. Durch Abdestillieren der leichter flüchtigen Aminkomponente kann die Gleichgewichtslage der Reaktion praktisch vollständig auf die Produktseite gelenkt werden, wie zum Beispiel bei der Transaminierung von S,S-Dimethylsulfodiimid mit zwei Äquivalenten Dimethylamino-trimethylstannan nach Gl.(47). N,N'-Bis(trimethylstannyl)-dimethylsulfodiimid **33** entsteht dabei in nahezu quantitativer Ausbeute [62].

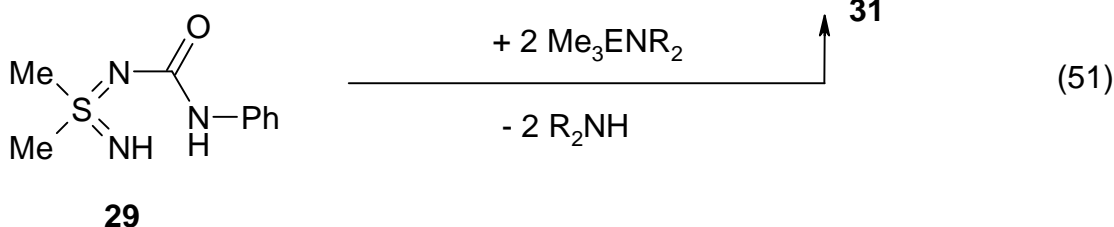
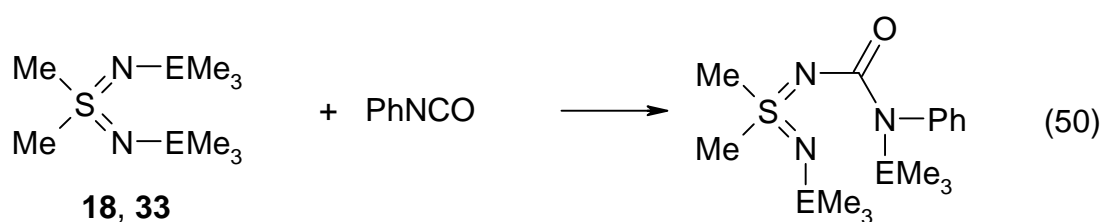
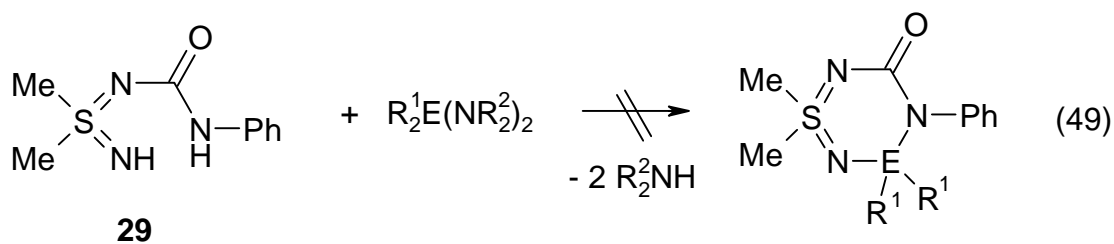


Zur N-Stannylierung von **32** wurde dieses nun mit  $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$  im Stoffmengenverhältnis 1:2 in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Nach Eindampfen der Reaktionslösung verbleibt ein farbloses Öl, das nach Digerieren mit wenig *n*-Hexan einen farblosen Feststoff ergibt. Nach dem Ergebnis des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und in Übereinstimmung mit dem hochaufgelösten Massenspektrum verläuft die Reaktion - in Analogie zur Reaktion nach Gleichung 44 - wiederum unter Substitution nur eines NH-Protons und Bildung des *Monostannyl*-Derivats **34** (Gl.(48)). Auch hier scheint das nicht substituierbare NH-Proton eine beträchtliche Acidität zu besitzen ( $\delta = 6,9 - 7,0$  ppm).

### Diskussion der Ergebnisse

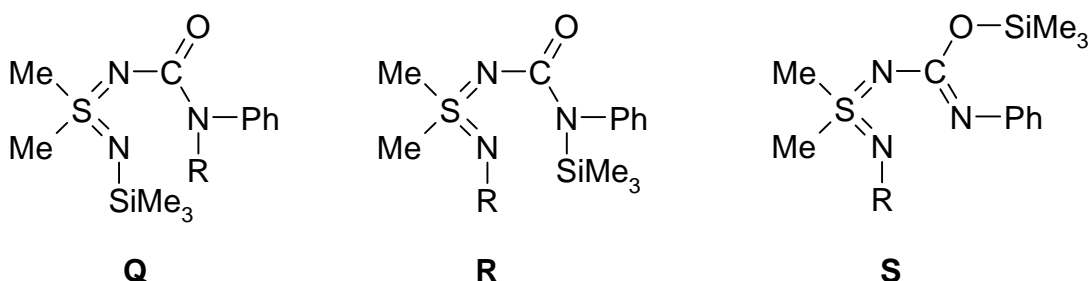
Der Verlauf der Reaktionen nach Gleichungen 44 und 48 zu mono-N-substituierten Produkten **30** bzw. **34** war enttäuschend, da die für eine Ringschlußreaktion erforderliche N,N'-Bis-Substitution, zum Beispiel durch Reaktion von **29** mit Diorganyldiaminosilanen oder -diaminostannanen nach Gleichung 49, nicht verifiziert werden konnte. In der Tat wiesen die bei der Reaktion von **29** mit Dichlordimethylsilan in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase erhaltenen Reaktionsgemische darauf hin, daß **29** auch hier nur unter Substitution *eines* NH-Protons reagiert. Der Befund ist überraschend, da auf anderem Wege durchaus die Synthese N,N'-bis-silylierter und N,N'-bis-stannylierter Derivate von **29** gelingt. Wie Hänssgen [4] und Kuna [63] erstmals nachwiesen, reagiert **33** mit Phenylisocyanat nach Gleichung 50 und unter Bildung eines Monoadditionsproduktes **31**. Dessen Konstitution entspricht einer Verbindung, die auch durch (nicht realisierbare) N,N'-Distannylierung von **29** nach Gleichung 51 erhältlich wäre. Auch N,N'-Bis(trimethylsilyl)dimethylsulfodiimid **18** reagiert nach eigenen Untersuchungen mit Phenylisocyanat unter Einschlebung in eine Si-N-Funktion und Bildung des N,N'-Bis-Silyl-Derivats **31**, dessen Zusammensetzung und

Konstitution durch das hochaufgelöste Massenspektrum sowie durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie belegt ist.



**18, 31: E = Si; 33: E = Sn**

Röntgenstrukturanalysen von **30** und **31** (s. folgendes Kapitel) wurden durchgeführt, um unter anderem zu klären, welche der möglichen isomeren Formen **Q**, **R** oder **S** im Kristall realisiert ist. Des weiteren sollten die Strukturanalysen Anhaltspunkte darüber liefern, ob das Ausbleiben von Zweitsubstitutionen an **30** als Folge sterischer Belastung kinetisch bedingt ist, zum Beispiel durch sterische Abschirmung nucleophiler Zentren am O- und/oder N-Atom der N-Phenylcarbamoylgruppierung.



### Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **30** und **31**

Zur Strukturaufklärung der Verbindungen **30** und **31** wurden Einkristalle aus *n*-Hexan gezüchtet und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen (Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3m). Die kristallographischen Daten sowie Angaben zur Strukturlösung und Verfeinerung sind in Tabelle 29, Bindungslängen und -winkel in den Tabellen 31/32 und die Atomkoordinaten in Tabelle 30 aufgeführt..

Verbindung **30** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 8,7664(4)$ ,  $b = 8,1930(3)$ ,  $c = 21,0830(11)\text{\AA}$ ;  $\beta = 95,292(2)^\circ$  und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Je zwei Moleküle sind über zwei lineare N-H-O - Wasserstoffbrücken assoziiert (Abb. 6 und 7). Als deren Folge ist die CO-Bindungslänge der Carbamoylfunktion mit  $d_{C=O} = 1,2476(16)\text{\AA}$  um ca.  $0,04\text{\AA}$  gegenüber „normalen“ C=O-Bindungslängen nur geringfügig aufgeweitet. Die Trimethylsilylgruppe ist an das (N1)-Atom der S-Imino-Funktion der Sulfodiimid-Struktureinheit gebunden, wie bereits aus den Ergebnissen der Massenspektrometrie prognostiziert (s.o.). Die S(1)-N(2)-Bindungslänge ist mit  $1,5878(11)\text{\AA}$  verglichen mit den S-N-Bindungen des „freien“ Dimethylsulfodiimids ( $d_{S-N} = 1,533(2)\text{\AA}$ ) [64] etwas aufgeweitet, und die S(1)-N(1)-Bindungen ist mit  $1,4976(11)\text{\AA}$  etwas verkürzt. Das C1-Atom der Phenylcarbamoyl-Gruppierung und das Si1-Atom des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Restes sind zueinander *cis*-ständig, eine Konfiguration, die wegen fehlender sterischer Hinderung die Zweitsubstitution am N3-Atom durchaus zulassen sollte. Auch Ringschlußreaktionen über die Schlüsselatome N1 und N3 - die freie Drehbarkeit um die N2-C1-Bindungsachse vorausgesetzt - wären denkbar. Die im Kristall durch Assoziation über Wasserstoffbrückenbindung „erzwungene“, für einen Ringschluß gegebenenfalls ungünstige Konformation (Abb.7) sollte sich hierbei nicht störend auswirken, da **30** in Lösung in die Einzelkomponenten dissoziiert (Molmasse kryoskopisch in Benzol: ber. 283,4; gef.: 326,0). Die Überlegungen und Befunde legen nahe, daß das Ausbleiben der Zweitsubstitution an **30** nicht kinetisch, sondern thermodynamisch bedingt ist.

Verbindung **31** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 6,2436(3)$ ,  $b = 14,3135(5)$ ,  $c = 22,7409(7)\text{\AA}$ ;  $\beta = 95,325,2(2)^\circ$  und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eine Trimethylsilylgruppe ist an das (N1)-Atom der S-Imino-Funktion der Sulfodiimid-Struktureinheit gebunden, die zweite an das N3-Atom der Carbamoyl-Gruppe (Abb. 8). Ebenso wie bei Verbindung **30** sind das S1-Atom der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -

Gruppe und das C1-Atom der Carbamoylgruppe *cis*-ständig. Die S-N-Bindungslängen der Sulfodiimidgruppierung entsprechen weitgehend denen von Verbindung **30**.

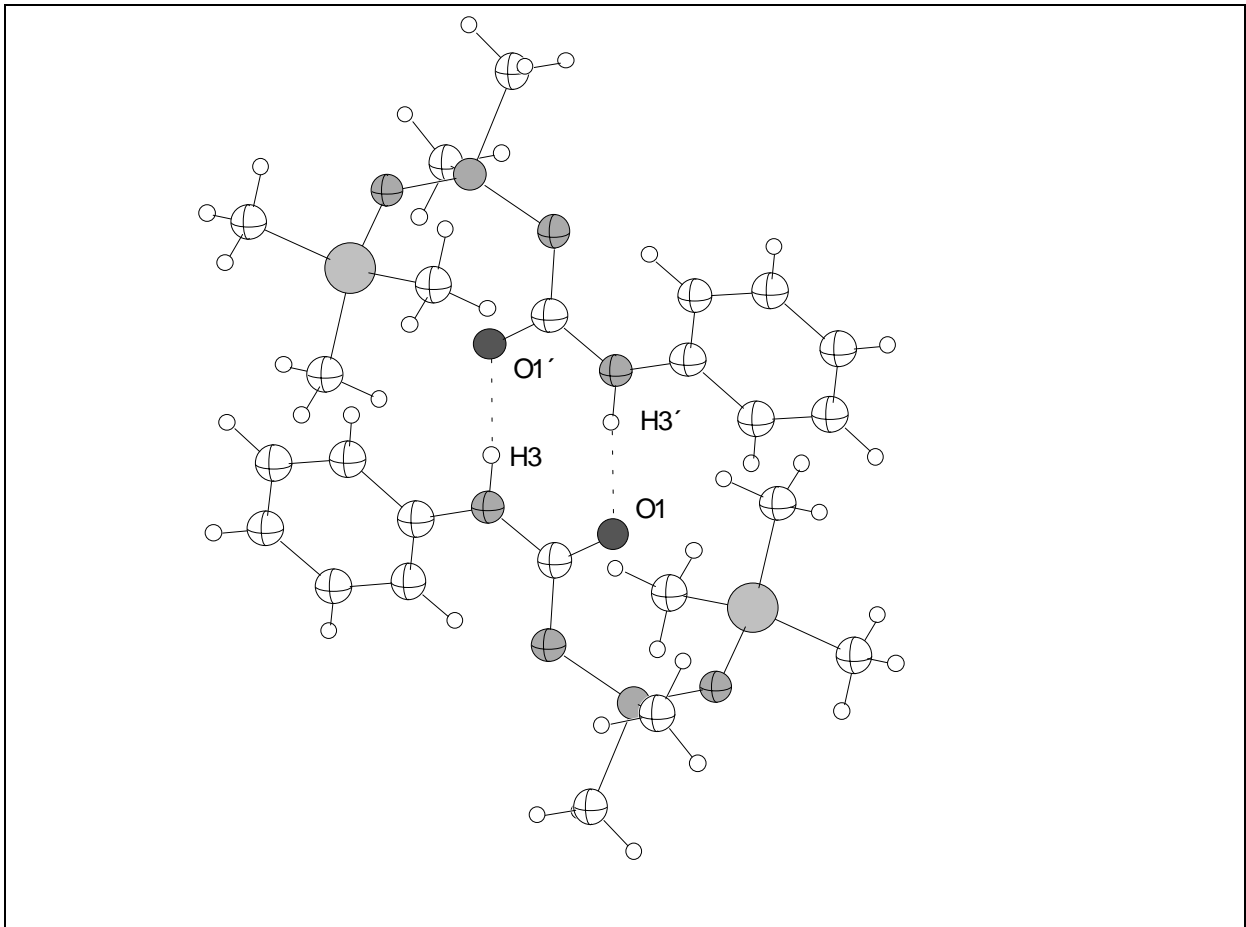


Abbildung 6: Molekülstruktur von **30** als Dimer im Kristall mit Bezeichnung der Wasserstoffbrückenbindungen bildenden Atome.

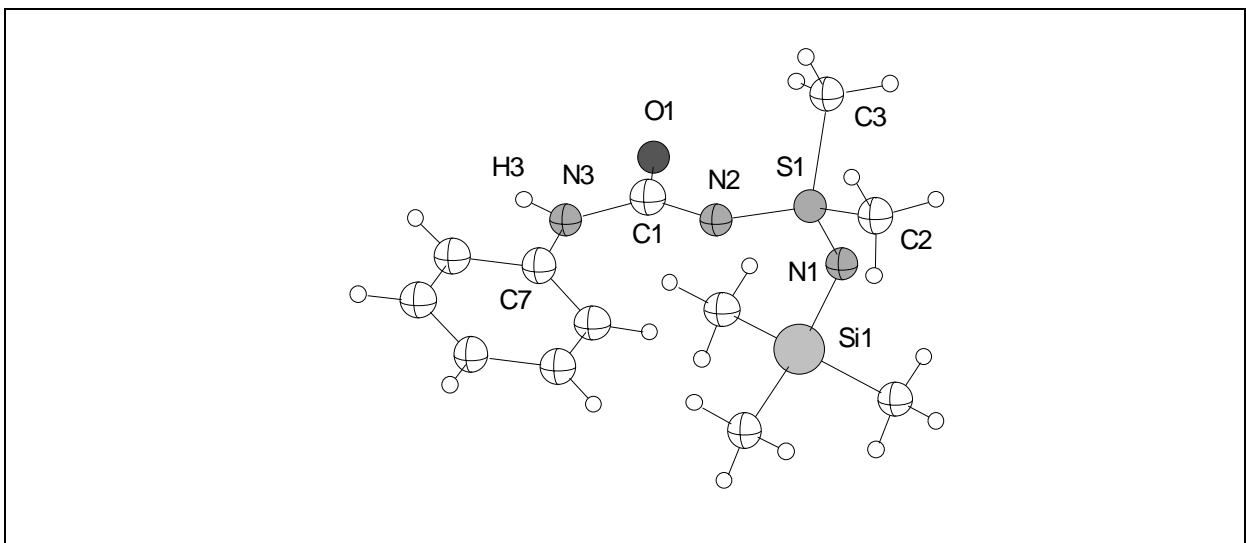
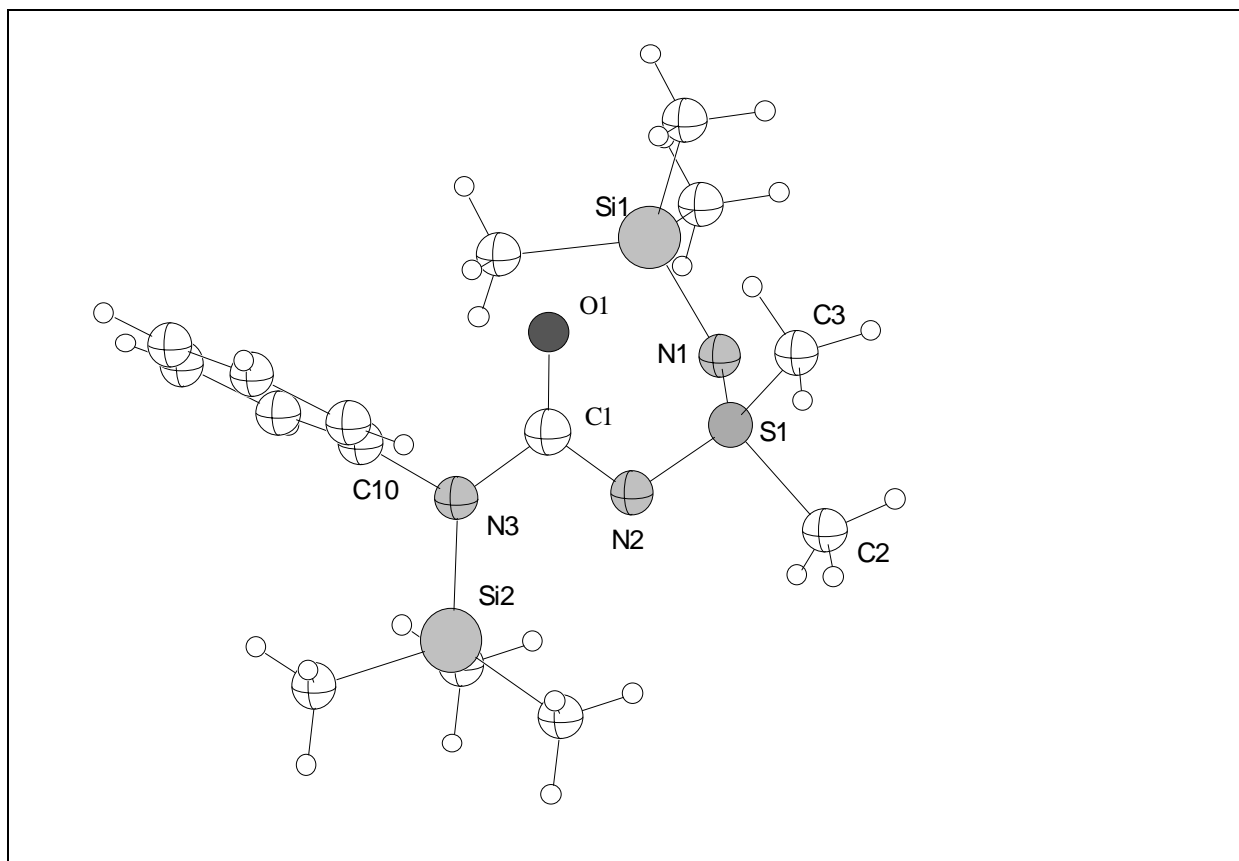


Abbildung 7: Molekülstruktur von **30** als monomere Einheit im Kristall



|                | Bindungslängen [Å] |                 | Bindungslängen [Å] |  |
|----------------|--------------------|-----------------|--------------------|--|
| S(1)-N(1)      | 1,4976(11)         | N(2)-C(1)       | 1,3700(16)         |  |
| S(1)-N(2)      | 1,5878(11)         | N(3)-C(1)       | 1,3676(17)         |  |
| Si(1)-N(1)     | 1,7320(12)         | O(1)-C(1)       | 1,2476(16)         |  |
|                | Bindungswinkel [°] |                 | Bindungswinkel [°] |  |
| N(1)-S(1)-N(2) | 121,75(6)          | N(1)-S(1)-C(2)  | 110,78(7)          |  |
| N(2)-S(1)-C(2) | 99,74(6)           | N(1)-S(1)-C(3)  | 109,52(7)          |  |
| N(2)-S(1)-C(3) | 111,35(6)          | S(1)-N(1)-Si(1) | 135,67(8)          |  |

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **30**Abbildung 8: Molekülstruktur von **31** im Kristall

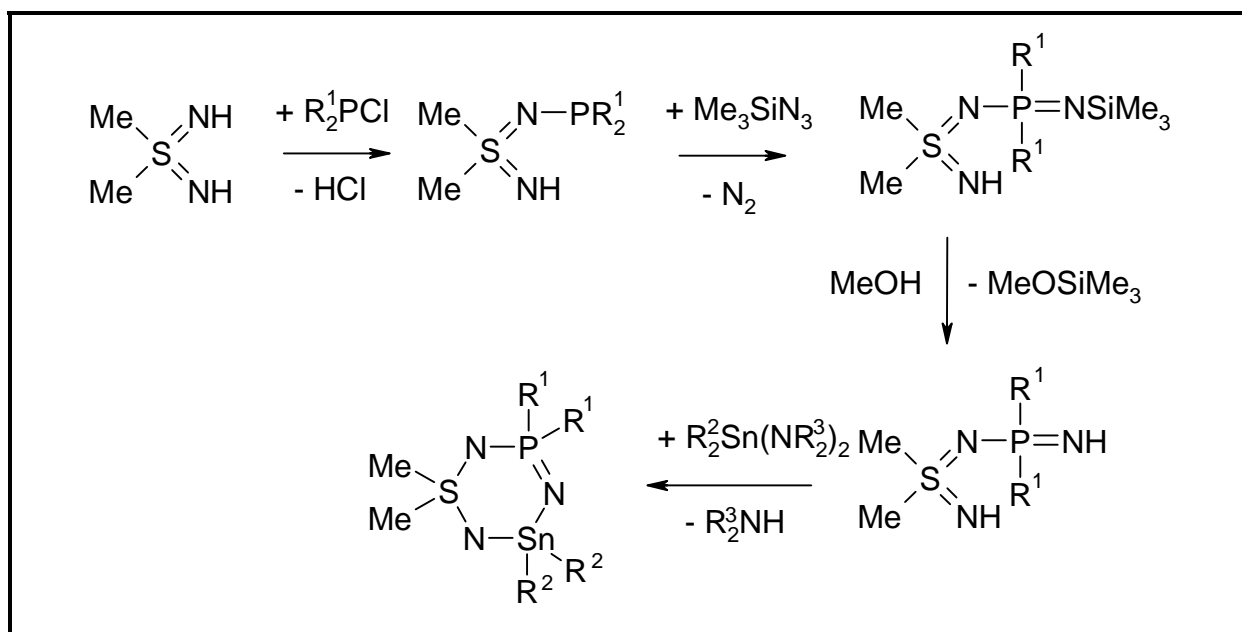
|                | Bindungslängen [Å] |                 | Bindungslängen [Å] |
|----------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| N(1)-S(1)      | 1.5005(14)         | C(1)-N(2)       | 1.378(2)           |
| N(1)-Si(1)     | 1.7178(14)         | C(1)-N(3)       | 1.3909(19)         |
| N(2)-S(1)      | 1.5781(13)         | O(1)-C(1)       | 1.2258(18)         |
| N(3)-Si(2)     | 1.7756(13)         | N(3)-C(10)      | 1.4347(19)         |
|                | Bindungswinkel [°] |                 | Bindungswinkel [°] |
| O(1)-C(1)-N(2) | 126.63(14)         | S(1)-N(1)-Si(1) | 136.08(9)          |
| O(1)-C(1)-N(3) | 122.37(14)         | C(1)-N(2)-S(1)  | 115.82(11)         |
| N(2)-C(1)-N(3) | 111.00(13)         | N(1)-S(1)-N(2)  | 121.56(8)          |

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **31**

### 3.6 N(P,P-diorganyliminophosphoranyl)-substituierte S,S-Dimethylsulfodiimide und Dimethylsulfoximide

Zur Herstellung 1,3-di-NH-funktionalisierter N(Iminophosphoranyl)-sulfodiimide und ihrer Derivatisierung zu neuartigen, sechsgliedrigen Stannaheterocyclen bot sich folgende, in Schema 5 skizzierte, Synthesestrategie an:

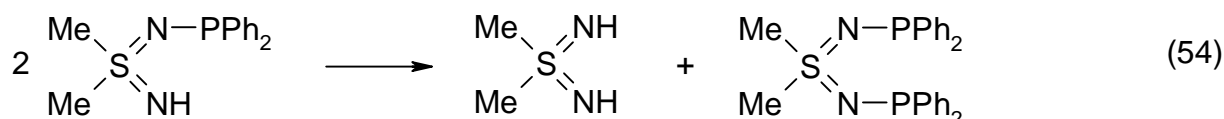
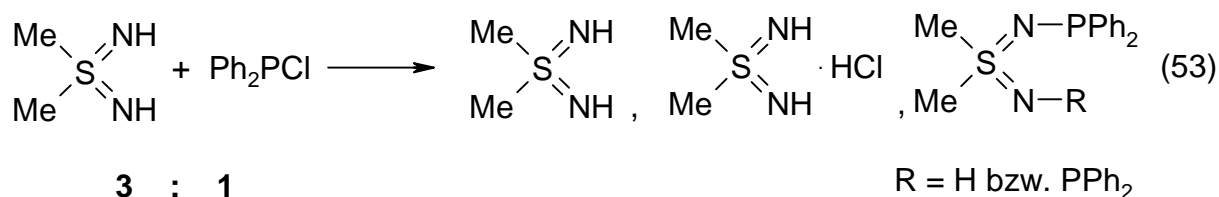
1. Phosphinierung von S,S-Dimethylsulfodiimid durch Reaktion mit Chlordiorganylphosphinen im Stoffmengenverhältnis 1 : 1, ggf. in Gegenwart einer Hilfsbase.
2. Acidosilylierung des entstehenden N(diorganylphosphino)-S,S-dimethylsulfodiimids mit Trimethylsilylazid zum N-silylierten N(Iminophosphoranyl)-sulfodiimid.
3. Methanolyse des N-silylierten N(Iminophosphoranyl)-sulfodiimids zum „freien“, di-NH-funktionalisierten N(Iminophosphoranyl)-sulfodiimid.
4. Transaminierung des N(Iminophosphoranyl)-sulfodiimids mit Diaminostannanen  $R^2_2Sn(NR^3)_2$  zu sechsgliedrigen Stannaheterocyclen mit endocyclischer -Sn-N=S=N-P=N-Heteroatomsequenz.



Schema 5. Geplante Syntheseroute zur Herstellung von Stannaheterocyclen mit N(Iminophosphoranyl)-sulfodiimid-Ringgerüst.

Versuche zur Herstellung der als Ausgangsverbindung benötigten *mono*-N-phosphino-substituierten Dimethylsulfodiimide  $Me_2S(NH)NPR^1_2$  wurden erstmals von F. Knoll [65] unternommen. Ausgehend von Chlordiphenylphosphin und Dimethylsulfodiimid im

Stoffmengenverhältnis 1:3 wurden bei der Reaktion in Dichlormethan neben (gewünschtem) N-Phosphino-dimethylsulfodiimid noch Stoffgemische aus nicht umgesetzten Sulfodiimid, Sulfodiimidhydrochlorid neben beträchtlichen Mengen N,N'-Bis(phosphino)-sulfodiimid (25%) erhalten (Gl.(53)). Die Auftrennung des Reaktionsgemisches ist sehr aufwendig und liefert das N-Phosphino-dimethylsulfodiimid in nur spärlicher Ausbeute. Von Nachteil ist ferner, daß dieses unter „härteren“ Bedingungen unter Bildung von Dimethylsulfodiimid und N,N'-Bis(phosphino)-sulfodiimid dismutiert (Gl.(54)):

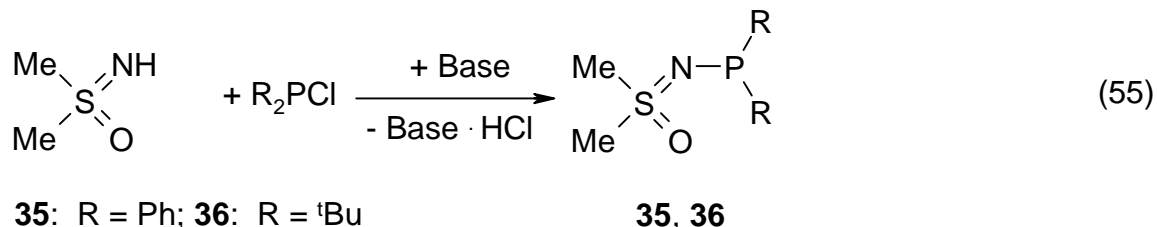


Eigene Bemühungen, durch Variation der Versuchsbedingungen und Änderung der eingesetzten Ausgangskomponenten [Verwendung von N,N'-bis-silyliertem Sulfodiimid  $\text{Me}_2\text{S}(\text{NSiMe}_3)$  anstelle von  $\text{Me}_2\text{S}(\text{NH})_2$ , Ersatz von  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  durch das (sterisch gehinderte)  ${}^t\text{Bu}_2\text{PCl}$ ] führten ebenfalls zu nicht auftrennbaren Stoffgemischen aus Mono- und Diposphino-sulfodiimiden. Zwar gelingt die Azidosilylierung beider Komponenten im Reaktionsgemisch, Versuche zur Auftrennung der entstehenden Mono-N-iminophosphoranyl- und N,N'-Bis(iminophosphoranyl)-sulfodiimide scheiterten jedoch auch hier wegen ähnlicher Lösungseigenschaften.

Die mit großem Optimismus begonnenen, aber bereits im ersten Reaktionsschritt gescheiterten Bemühungen, nach Schema 5 zu neuartigen Stannaheterocyclen zu gelangen, führten zu dem Entschluß, zumindest die Reaktionsschritte zwei bis vier im Hinblick auf ihre Realisierbarkeit zu überprüfen. Als zum Dimethylsulfodiimid isoelektronisches Schwefel(VI)-imid bot sich hier das Dimethylsulfoximid,  $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NH}$ , an, das aufgrund seiner Monofunktionalität mit Chlordiorganylphosphinen nur zu Monophosphino-Derivaten reagieren konnte.

Zur Durchführung der Reaktion wurde Dimethylsulfoximid mit Chlordiorganylphosphinen  $\text{R}^1_2\text{PCl}$  ( $\text{R}^1 = \text{Ph}$  oder  ${}^t\text{Bu}$ ) in Gegenwart einer Hilfsbase nach Gleichung 55 umgesetzt. Nach

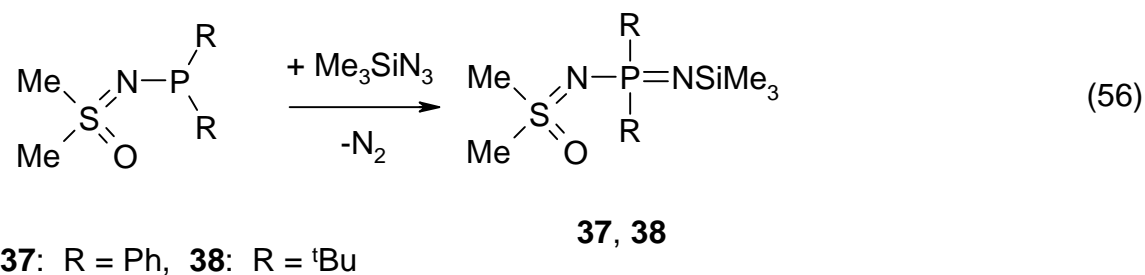
dem Ergebnis der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie, in denen jeweils nur ein Signal für das  $\lambda^3\text{P}$ -Atom auftritt (**35**:  $\delta = 36,8$  ppm; **36**:  $\delta = 83,3$  ppm) verlaufen die Kondensationen nebenproduktfrei.



Während die Art der Hilfsbasen (z.B. Triethylamin oder das ebenfalls als Stickstoffbase reagierende Dimethylsulfoximid) wenig Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder die Ausbeute haben, hängen diese nachhaltig von der Natur des Organylrestes am Phosphor ab. So verläuft die Reaktion mit Diphenylchlorphosphin nach Gleichung 55 bei 20°C praktisch spontan ab, während das sterisch gehinderte Di-*tert*-butyl-chlorphosphin erst nach nach längeren Reaktionszeiten unter höherer Temperatur (24 h/75°C) vollständig abreagiert.

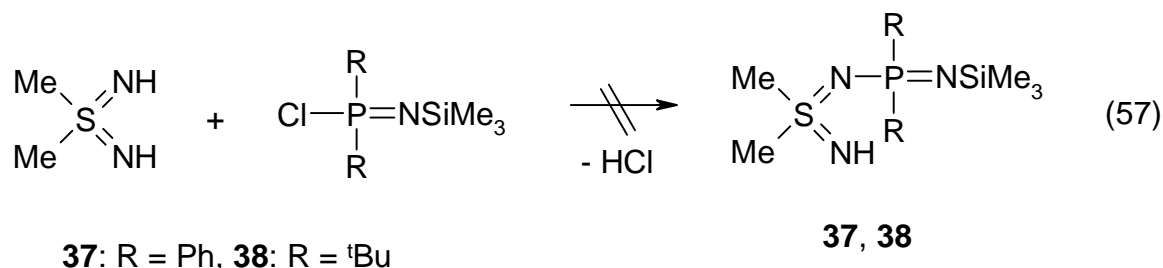
Die EI-Massenspektren bestätigen die aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren abgeleitete Identität von **35** und **36**; beide Verbindungen zeigen als Peak der höchsten Massenzahl das dem Molekül-Ion zuzuordnende Ion  $\text{M}^+$  [**35**:  $m/e = 277$  (100%); **36**:  $m/e = 237$  (26%)].

Der durch Schema 5 vorgegebene, *zweite* Reaktionschritt, die Azidosilylierung von **35** bzw. **36** mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , wurde in Benzol nach Gleichung 56 mit äquimolaren Mengen  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  unter identischen Bedingungen (6h/80°C) durchgeführt. Wunschgemäß entstanden dabei die Iminophosphoranyl-Derivate **37** und **38**, die in Ausbeuten von 95% (**37**) bzw. 61% (**38**) isoliert werden konnten.

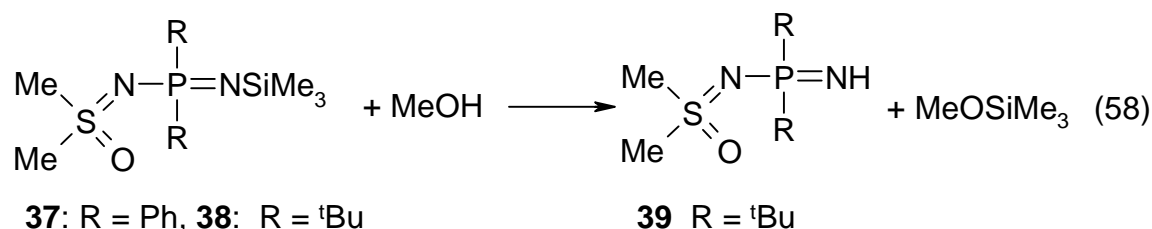


Die NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) von **37** und **38** stehen mit den angegebenen Konstitutionen im Einklang: In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren entsprechen die integrierten Signale den zu erwartenden Protonenverhältnissen, und in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wird jeweils ein Singulett in einem für  $\lambda^5\text{P}$ -Atome charakteristischen Bereich chemischer Verschiebung beobachtet (**37**:  $\delta = -5,0$  ppm; **38**:  $\delta = 30$  ppm). In den EI-Massenspektren treten als Peaks der höchsten Massenzahl jeweils die Fragment-Ionen  $(\text{M} - \text{Me})^+$  auf.

Ergänzende Versuche, **37** und **38** in einem Einstufenprozeß durch Umsetzung von Dimethylsulfoximid mit N-silylierten Chlordiorganyl-iminophosphoranen  $\text{R}_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  oder  $^t\text{Bu}$ ) nach Gleichung 57 herzustellen, mißlingen, da die Komponenten auch bei höheren Temperaturen, langen Reaktionszeiten und in Gegenwart von Hilfsbasen nicht beziehungsweise nicht in gewünschter Weise reagieren. Das *tert*-Butyl-Derivat verhält sich auch unter „harten“ Bedingungen vollkommen inert, beim Phenyl-Derivat finden Umsilylierungen, jedoch keine Chlorwasserstoff-Kondensationen statt (vergl. hierzu auch S.26: „Exkurs: P-Halogen-N-silyl-iminophosphorane“).

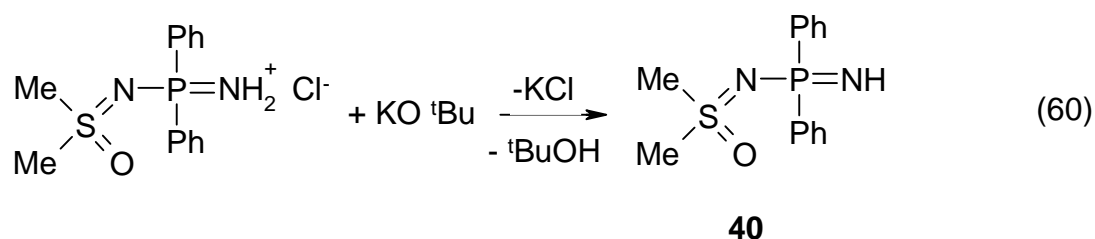
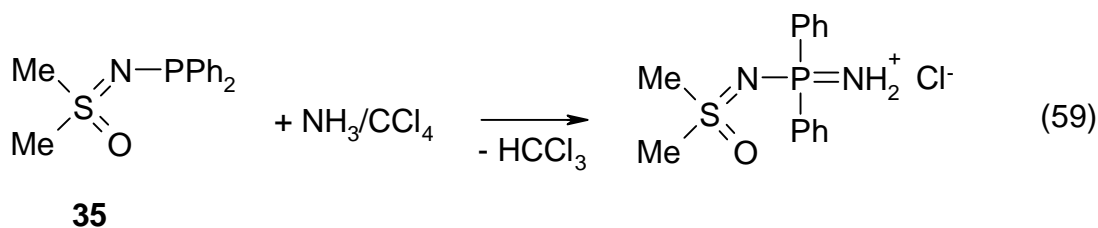


Gegenüber der solvolytischen Spaltung der Si-N-Bindung (Reaktionsschritt 3 nach Schema 5) zeigen **37** und **38** sehr unterschiedliche Verhaltensweisen. Während das Di-*tert*-butyl-Derivat **38** rasch und nahezu quantitativ nach Gleichung 58 zur gewünschten NH-Verbindung **39** methanolisiert wird, ist die korrespondierende *Diphenyl*verbindung **37** gegenüber Solvolyseeinflüssen erstaunlich inert.

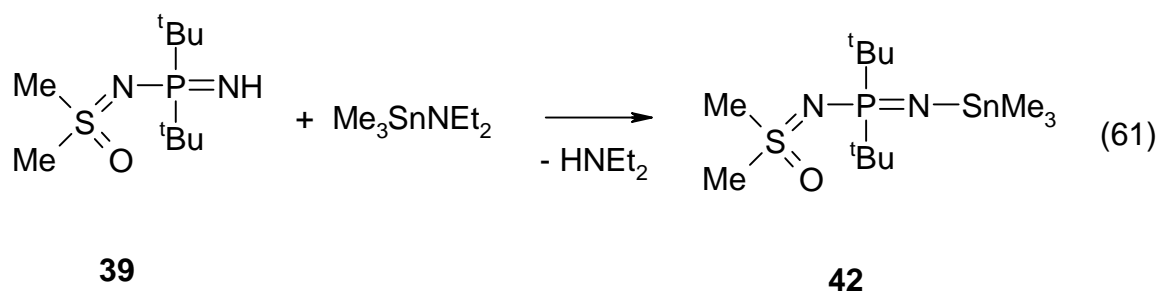


So gelingen solvolytische Si-N-Bindungsspaltungen erst unter Bedingungen, unter denen auch P-N-Bindungsbruch eintritt. Ein vergleichbares Verhalten wurde bereits bei der Alkoholyse des in Kapitel 3.2 beschriebenen N-Silyl-*diphenyl*phosphazens **10** beobachtet.

Phenylverbindung **40** wurde daher auf einem alternativen Syntheseweg nach Appel *et al.* [66] durch Umsetzung von **35** im Dreikomponentensystem Phosphin/Tetrachlormethan/Ammoniak in Form seines Hydrochlorids isoliert und dieses durch Deprotonierung mit Kalium-*tert*-butylat in die freie Base **40** überführt (Gl.59,60). Die Identität von **39** und **40** ist durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie gesichert.



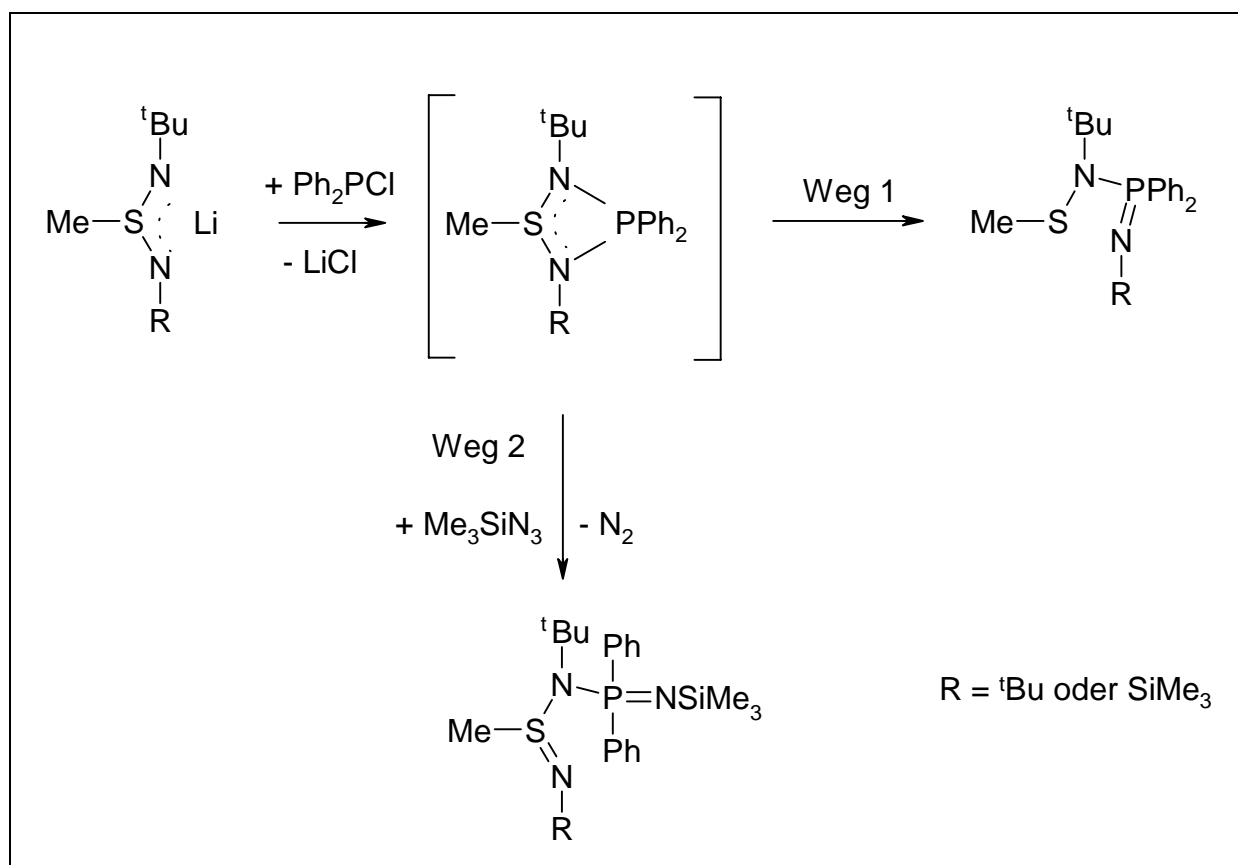
Der *vierte* und letzte Reaktionsschritt nach Schema 5, die Transaminierung mit Aminostannanen, verläuft im Falle der Di-*tert*-butylverbindung **39** problemlos (Gl.(61)). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **42** stimmen Lage und relative Intensitäten der integrierten Signale mit der angegebenen Formel überein ( $(\text{CH}_3)_2\text{S} : (^t\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P} : (\text{CH}_3)_3\text{Sn} = 6 : 18 : 9$ ), und die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\delta = 35$  ppm ist einem  $\lambda^5\text{-P}$ -Atom zuzuordnen. Dagegen führt die entsprechende Transaminierung mit **40** zu einem Gemisch verschiedener Komponenten, die sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch das Auftreten mehrerer Signale im Bereich von  $\delta \approx 20$  ppm bemerkbar machen. Angesichts dieser Ergebnisse wird man bei erneuten Versuchen, Stannaheterocylen nach Schema 5 herzustellen, zweckmäßig mit *N-Dialkylphosphino*-Derivaten des Dimethyl-S,S-sulfodiimids operieren.



### 3.7 Reaktionen von N-Lithiumsulfonimidamiden mit Chlordiorganylphosphinen: Versuche zur Herstellung von N(P,P-diorganylphosphino)-sulfonimidamiden

#### 3.7.1 Einführung

Bereits in Kapitel 3.4.1 wurde darauf hingewiesen, daß Lithiumsulfonimidamide (Lithiumsulfonimidine) mit Metallchloriden und Chloriden nichtmetallischer Elemente unter Erhalt oder unter Veränderung des Sulfonimidinat-Gerüsts  $[R^1S(NR^2)NR^3]^-$  reagieren können. Zu letzterem Reaktionstyp gehört die Umsetzung von Lithium-*methylsulfonimidamiden*  $Li[MeS(N^tBu)NR^2]$  ( $R^2 = ^tBu$  oder  $SiMe_3$ ) mit Chlordiorganylphosphinen, die unter S-P-„Redox-Transiminierung“ N(Iminophosphoranyl)-sulfensäureamide ergibt (Weg 1 in Schema 6). Zur Herstellung der gewünschten N(Iminophosphoranyl)-sulfonimidamide mußte daher Reaktionsweg 1 unterdrückt oder zumindest zugunsten des Reaktionswegs 2 eingeschränkt werden.



Schema 6. Reaktion von Lithium-methylsulfonimidamiden mit Chlordiphenylphosphin



Inter- oder intramolekulare Imintransferreaktion von Schwefel(IV)- oder Schwefel(VI)-imiden auf Verbindungen mit Nichtmetallatomen der fünften oder sechsten Hauptgruppe, z.B. der Art  $\lambda^6\text{S}^1 + \text{S} \rightarrow \lambda^2\text{S}^1 + \lambda^4\text{S}$  [4] oder  $\lambda^4\text{S} + \lambda^3\text{P} \rightarrow \lambda^2\text{S} + \lambda^5\text{P}$  [43] wurden mehrfach in unserem Arbeitskreis beobachtet und gelegentlich auch präparativ genutzt [82]. Nach bislang gemachten Erfahrungen verlaufen die Reaktionen mit moderater Geschwindigkeit ab und werden zudem maßgeblich vom elektronischen Charakter und sterischen Anspruch der Organylsubstituenten am Imin-Donormolekül bestimmt. Auf diesen Erfahrungen aufbauend, bestand die Hoffnung, durch folgende Veränderungen von Ausgangsprodukten und Reaktionsbedingungen die Umsetzung in Richtung des gewünschten Reaktionswegs 2 zu lenken.

*1. Ersatz der Methylgruppe am  $\lambda^4\text{S}$ -Atom des Sulfinimidamids durch eine Phenylgruppe: Der -M-Effekt des Aromaten sollte die Elektronendichte am S-Atom erniedrigen und damit zusammenhängend auch sein Imin-Transferpotential.*

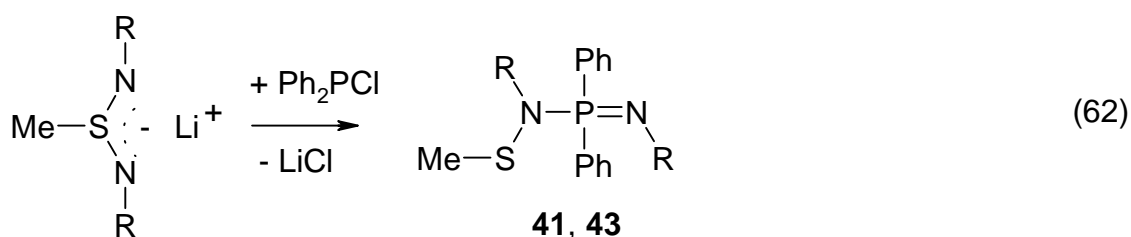
*2. Einführung sterisch anspruchsvoller Organylsubstituenten am Phosphor (z.B.  $^t\text{Bu}$  anstelle von Ph) zur kinetischen Blockade inter- oder intramolekularer Umlagerungen.*

*3. Arbeiten in verdünnten Lösungen, um die Reaktionsgeschwindigkeit im Falle intermolekularen Imintransfers zu verlangsamen.*

### **3.7.2 Reaktion von S-Phenyl(N,N'-di-*tert*-butyl)-sulfinimidamid mit Chlordiorganylphosphinen**

Unter Beachtung vorab dargelegter Überlegungen und Befunde wurde Lithium-S-phenyl-N,N'-di-*tert*-butylsulfinimidamid durch Addition von Lithiumphenyl an N,N'-di-*tert*-butyldiimid hergestellt und dieses *in situ* mit äquimolaren Mengen einer Lösung von Di-*tert*-butylchlorphosphin in Benzol versetzt. Auch nach mehrstündigem Rühren im Temperaturbereich um 80°C bildet sich kein Niederschlag von LiCl, und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung findet sich nur ein einziges, zum Edukt  $^t\text{Bu}_2\text{PCl}$  gehörendes Singulett. Die Ausgangskomponenten lassen sich somit auch unter Bedingungen, die im Grenzbereich ihrer thermischen Stabilität liegen, nicht zur Reaktion bringen. Das Ausbleiben der Metathese dürfte auf die Anhäufung raumfüllender *tert*-Butylgruppen zurückzuführen sein, die den nucleophilen Angriff der Sulfinamidinat-Komponente an das P-Atom des Chlorphosphins verhindert.

Andersartig verläuft die entsprechende Reaktion mit (sterisch anspruchlosem) Chlordiphenylphosphin, bei der die Ausgangskomponenten bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen ( $-30^{\circ}$  bis  $20^{\circ}\text{C}$ ) und in wesentlich kürzerer Zeit vollständig abreagieren. Nach Abtrennung vom Lithiumchlorid, Eindampfen der Reaktionslösung und Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol erhält man einen farblosen, kristallinen Feststoff (Schmp.  $153^{\circ}\text{C}$ ). Die NMR-Diagnose liefert folgenden Befund: Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Multipletts der Phenylprotonen und zwei Singulets für die *tert*-Butylprotonen im für 1:1-Umsetzungen zu fordernden Protonenverhältnis von  $3(\text{C}_6\text{H}_5) : ^t\text{C}_4\text{H}_9 : ^t\text{C}_4\text{H}_9 = 15 : 9 : 9$ . Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet man ein Singulett in einem auf  $\lambda^5\text{P}$ -Verbindungen hinweisenden Bereich chemischer Verschiebung von  $\delta = -4,68$  ppm (das homologe, erstmals von Hänssgen et al. [43] synthetisierte S-Methylderivat besitzt eine chemische Verschiebung  $\delta(^{31}\text{P}) = 1,40$  ppm). Danach verlaufen die Reaktionen von Lithiosulfinimidamiden mit Chlordiphenylphosphin in beiden Fällen unter Imintransfer, wobei nach Gleichung 62 das N(Iminophosphoranyl)-*methansulfensäure*-amid **41** bzw. das N(Iminophosphoranyl)-*benzolsulfensäure*-amid **43** gebildet werden. Da die chemischen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen valenzisomerer Phosphorverbindungen nicht immer signifikant sind und eine Entscheidung zugunsten eines bestimmten Valenzzustandes nicht mit Gewißheit erlauben, wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an Verbindung **41** durchgeführt, die das Vorliegen eines Moleküls mit N(Iminophosphoranyl)-sulfensäure-amid-Konstitution bestätigte. Die als Vorläufer zur Synthese von N(Iminophosphoranyl)-sulfinimidamiden benötigten N(P,P-diorganylphosphino)-sulfinamidimide sind demnach - zumindest in den untersuchten Fällen - nicht isolierbar.



**41:** R = Me

**43:** R = Ph

### Röntgenstrukturanalyse von **41**

Zur Durchführung der Strukturanalyse wurden Einkristalle aus Diethylether gewonnen und bei 123 K vermessen (Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3m). Die Messung erfolgte bei 123 K. Verbindung **41** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr.14) mit der Elementarzelle  $a = 9,9521(3)\text{\AA}$ ,  $b = 21,1245(7)\text{\AA}$ ,  $c = 10,2770(3)\text{\AA}$ ;  $\beta = 92,361(2)^\circ$ ;  $Z = 4$ . Weitere kristallographische Daten und Angaben zur Strukturlösung sind in Kapitel 5, Tabelle 37, Bindungslängen und –winkel in den Tabellen 39/40 und die Atomkoordinaten und die anisotropen Temperaturfaktoren in Tabelle 38 angegeben. Eine Reihe ausgewählter Bindungslängen und -winkel gibt Tabelle 8.

Im Molekül **41** (Abb. 9) ist das P1-Atom angenähert tetraedrisch von zwei Phenylgruppen und zwei Stickstoffatomen umgeben. Da die sperrige *tert*-Butyl-iminogruppe am Phosphor den größten Raum benötigt, sind die Valenzwinkel N(1)-P(1)-X mit  $109,9(1)^\circ$ ,  $113,0(1)^\circ$  und  $117,4(1)^\circ$  gegenüber dem idealen Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$  geringfügig aufgeweitet, während alle anderen Valenzwinkel am Phosphor mit  $104,4(1)^\circ$ ,  $105,1(1)^\circ$  und  $106,1(1)^\circ$  darunter liegen. Das Schwefelatom S1 ist mit der N2-<sup>t</sup>Bu-Gruppe und einer Methylgruppe verknüpft, und die N1-<sup>t</sup>Bu-Gruppe ist mit dem Atom P1 verbunden. Die Bindungslänge P1-N1 von  $1,537(2)\text{\AA}$  entspricht einer P-N-Doppelbindung, wie sie entsprechend auch bei anderen Iminoverbindungen mit  $\lambda^5\text{P}$ -Atomen vorkommen [83]. Die P1-N2-Bindungslänge entspricht mit  $d = 1,689(2)\text{\AA}$  einer P-N-Einfachbindung.

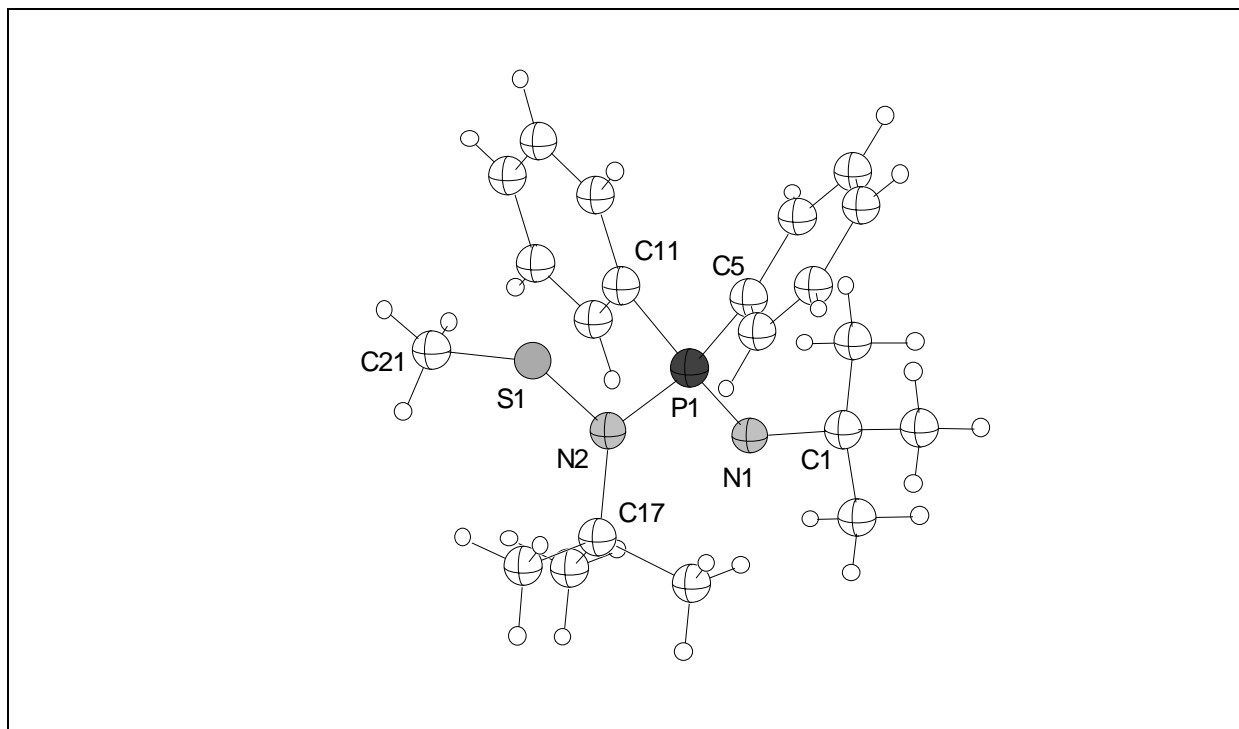


Abbildung 9: Molekülstruktur von N(Iminophosphoranyl)-methansulfensäureamid **41** im Kristall.

|                     | Bindungslänge (Å)  |                     | Bindungslänge (Å)  |
|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| P(1) – N(1)         | 1,537(2)           | N(1) – C(1)         | 1,456(3)           |
| P(1) – N(2)         | 1,689(2)           | N(2) – C(17)        | 1,520(3)           |
| P(1) – C(5)         | 1,817(2)           | N(2) – S(1)         | 1,697(2)           |
| P(1) – C(11)        | 1,830(2)           | S(1) – C(21)        | 1,808(3)           |
|                     |                    |                     |                    |
|                     | Bindungswinkel (°) |                     | Bindungswinkel (°) |
| N(1) – P(1) – N(2)  | 109,89(10)         | N(1) – P(1) – C(5)  | 117,36(11)         |
| C(1) – N(1) – P(1)  | 134,13(16)         | N(1) – P(1) – C(11) | 113,03(11)         |
| P(1) – N(2) – S(1)  | 112,33(11)         | N(2) – P(1) – C(11) | 105,08(10)         |
| P(1) – N(2) – C(17) | 125,62(14)         | C(5) – P(1) – C(11) | 106,05(10)         |
| N(2) – P(1) – C(5)  | 104,42(10)         | N(2) – S(1) – C(21) | 105,93(11)         |

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **41**

## **4. Experimenteller Teil**

### **4.1 Besondere Arbeitsbedingungen**

Die Darstellung der hydrolyse- und/oder oxidationsempfindlichen Substanzen erfolgte in vakuumdichten Glasapparaturen, die vor Reaktionsbeginn ausgeheizt und anschließend mit über Phosphor(V)-oxid getrocknetem Inertgas (Argon 4.6 der Firma Air Produkt GmbH, Hattingen) gefüllt wurden. Die Apparaturen waren hierbei mit einem Quecksilberüberdruckventil verbunden.

Die Substanzzugabe und notwendige Änderungen der Apparaturen wurden jeweils im Argongegenstrom durchgeführt und hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten sowie kleine Lösungsmittelmengen in Einwegspritzen dosiert und gehandhabt. Die Reinigung, Trocknung und Aufbewahrung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach literaturbekannten Vorschriften [67, 68, 69].

### **4.2 Analytische Bestimmungsmethoden und Geräte**

#### **Schmelzpunkte:**

Die Schmelzpunkte der Verbindungen wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren mit einem Gerät der Firma Büchi, Flawil, Schweiz bestimmt.

#### **<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:**

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit Spektrographen der Typen EM 360 (Firma Varian Associates, California, USA), UMD AMX 300 (Firma Bruker, Schweiz) bei Feldsweep und externem Protonenlock aufgenommen. Die Messungen erfolgen bei 60 bzw. 300 MHz. Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten bezüglich Tetramethylsilan als internem Standard ( $\delta = 0$  ppm) und die Kopplungskonstanten J in Hertz angegeben.

**<sup>31</sup>P-NMR-Spektren:**

<sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden mit einem Spektrographen des Typs AMX 300 (Firma Bruker, Schweiz) mit PFT-Aufnahmetechnik unter Protonenbreitbandentkopplung aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei 121,42 MHz, jeweils in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, falls kein anderes Lösungsmittel angegeben ist. Als externer Standard diente 85-prozentige *ortho*-Phosphorsäure.

**<sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren:**

<sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren wurden mit einem Spektrographen des Typs AMX 300 (Firma Bruker, Schweiz) mit PFT-Aufnahmetechnik aufgenommen. Diese Messungen erfolgten bei 111,92 MHz, jeweils in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, falls kein anderes Lösungsmittel angegeben ist. Als externer Standard diente Tetramethylstannan.

**Massenspektren:**

Massenspektren wurden mit den Gerätetypen Kratos A.E.I. MS-50 mit Online-Datenverarbeitung DS 50 und VG-Masslab 12-250, im Regelfall nach der Stoßionisationsmethode im Direkteinlaßverfahren gemessen. Die Massenangaben zinnhaltiger Fragmente beziehen sich stets auf des Nuklid <sup>120</sup>Sn, falls nicht anders angegeben. In der Regel werden nur die Peaks mit der höchsten Intensität angegeben bzw. die Massenzahlen der für die entsprechende Verbindung charakteristischen Fragment-Ionen. Die Angabe der Intensität erfolgt in Prozent bezogen auf das Signal der größten Intensität.

**Elementaranalysen:**

Elementaranalysen wurden vom Analytischen Laboratorium des Kekulé-Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn sowie vom Mikroanalytischen Laboratorium der Fa. Egmont Pascher, Oberwinter, durchgeführt.

**Röntgenstrukturanalysen:**

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit den automatischen Vierkreisdiffraktometern CAD-4 MACH3 und Kappa-CCD der Firma Enraf-Nonius durchgeführt.

### 4.3 Ausgangsverbindungen

Handelsprodukte:

|                                      |                        |
|--------------------------------------|------------------------|
| Chlordiphenylphosphin                | (Merck-Eurolab)        |
| Chlor-di- <i>tert</i> -butylphosphin | (Acros)                |
| Chlortrimethylsilan                  | (Merck-Eurolab)        |
| Chlortriphenylstannan                | (Acros)                |
| Hexamethyldisilazan                  | (Merck-Eurolab)        |
| <i>iso</i> -Propanol                 | (Merck-Eurolab)        |
| Kalium- <i>tert</i> -butylat         | (Merck-Eurolab)        |
| Methanol                             | (Merck-Eurolab)        |
| Methylithium                         | (Chemetall-Gesellsch.) |
| <i>n</i> -Butyllithium               | (Chemetall-Gesellsch.) |
| Phenylisocyanat                      | (Acros)                |
| Phenyllithium                        | (Acros)                |
| Schwefeldichlorid                    | (Merck-Eurolab)        |
| Tetrachlorstannan                    | (Acros)                |
| Trimethylaminhydrochlorid            | (Acros)                |
| Trimethylsilylazid                   | (Acros)                |

Weitere Ausgangsverbindungen, die nicht im Handel erhältlich waren, wurden im Labor dargestellt. Sie sind nachstehend mit den Literaturstellen angegeben, aus denen das zu ihrer Darstellung verwendete Verfahren entnommen werden kann.

2,2,4-Triphenyl-N,N,N'-tris(trimethylsilyl)-2-phospha-1,3,5-triaza-1,4-pentadien [70]

2H-1,1-Dimethyl-3,5-diphenyl-2,4,6,1-triazasilixin [26]

Bis-diethylamino-dimethylstannan [71]

Diethylaminotrimethylstannan [71]

Dimethylsulfodiimid [59]

Dimethylsulfoximid [72]

Lithium-N,N'-bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimid [73]

Lithium-N,N'-di-*tert*-butylschwefeldiimid [73]

N,N'-Bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimid [74]

N,N'-Di-*tert*-butylschwefeldiimid [75]

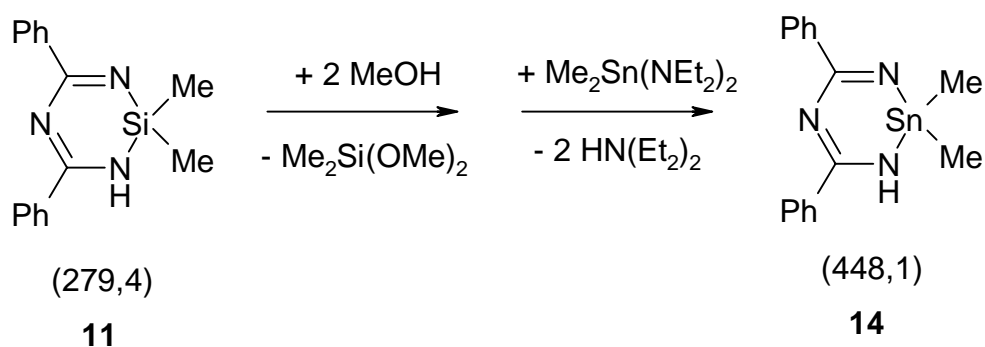
N-Phenylcarbamoyl-S,S-dimethylsulfodiimid [57, 58]

N-Trimethylsilylamino-di-*tert*-butylphosphin [76]

P,P-Di-*tert*-butyl-aminophosphin [76]

#### 4.4 Synthesen

##### 2H-1,1-Dimethyl-3,5-diphenyl-2,4,6,1-triazastannixin (14)



1,60 g (5,70 mmol) des Silaheterocyclus **11** werden in 10 ml Benzol suspendiert, die Suspension auf 60°C erwärmt und anschließend 0,37 g (11 mmol) Methanol hinzugegeben. Es entsteht eine homogene Lösung. Nach 15-minütigem Rühren bei 60°C werden nach Erwärmen auf 80°C 1,70 g (5,70 mmol) Bis(diethylamino)-dimethylstannan hinzugegeben. Das Reaktionsprodukt fällt beim Abkühlen auf Raumtemperatur als kristalliner, farbloser Niederschlag aus.

Schmelzpunkt: 162°C

Ausbeute: 2,0 g (77%)

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>Sn · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (448,15)

<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0,11 0,59 (m, 6H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7,40 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [Solvensaddukt]), 7,49-8,00 (m, 10H, N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Elementaranalyse:

C 48,89% (berechnet 51,89)

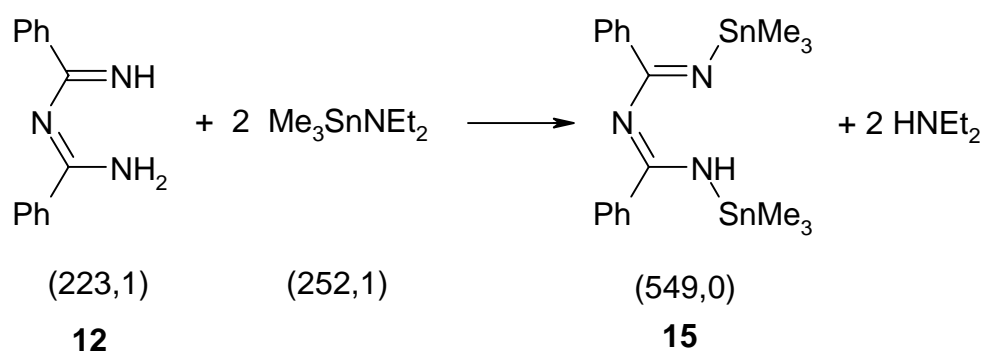
H 4,73% (4,59)

N 10,97% (11,35)



In den Massenspektren (EI, FAB) treten lediglich nicht zuzuordnende Brückstück-Ionen auf. Die Durchführung kryoskopischer und dampfdruckosmometrischer Molmassebestimmungen scheitert an der geringen Löslichkeit der Verbindung. Die rasche thermische Zersetzung in Lösung bereits bei Raumtemperatur verhinderte auch die Züchtung von Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse. Analogiegründe legen jedoch das Vorliegen einer zum Silaheterocyclus [26] analogen Sechsringkonstitution nahe.

### 1,5-Bis-(trimethylstannyl)-2,4-diphenyl-1,3,5-triaza-1,3-pentadien (15)



Zu einer Suspension von 0,70 g (3,15 mmol) **12** in 15 ml Benzol werden 2,50 g (10,0 mmol) N,N-Diethylamino-trimethylstannan getropft, wobei eine homogene Lösung entsteht. Nach einer Stunde Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert. Als Rückstand verbleibt das Reaktionsprodukt als gelbes Öl.

Ausbeute: 1,3 g (78%)

C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> (549,05)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0,32 (s, 18H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7,37-7,94 (m, 10H, Ph)

<sup>119</sup>Sn (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 121,2

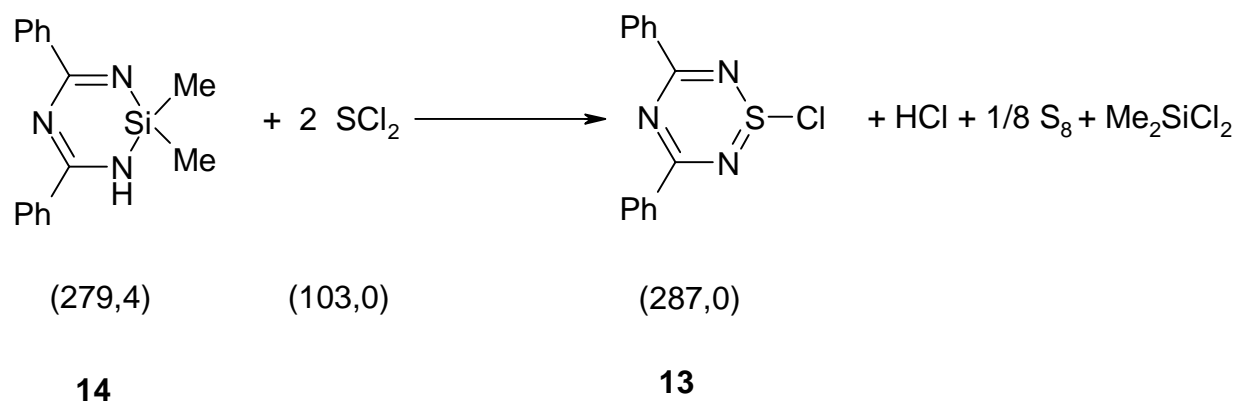
Elementaranalyse:

C 43,38 %, 44,18% (berechnet 43,75)

H 5,36%, 5,42% (5,28)

N 7,88%, 7,67% (7,65)

Das EI-Massenspektrum liefert lediglich Rearrangement-Fragmenten zuzuordnende Peaks.

**1-Chloro-3,5-Diphenyl-1,2,4,6-thiatriazin (13)**

0,30 g (1,0 mmol) des Silaheterocyclus **14** werden in 10 ml Acetonitril gelöst und 0,10 ml Schwefeldichlorid in 20 ml Acetonitril hinzugegeben. Das Gemisch wird über Nacht gerührt und danach die Lösung vom Reaktionsprodukt, das in Form gelber Nadeln, vermischt mit Schwefel ausfällt, abdekantiert.

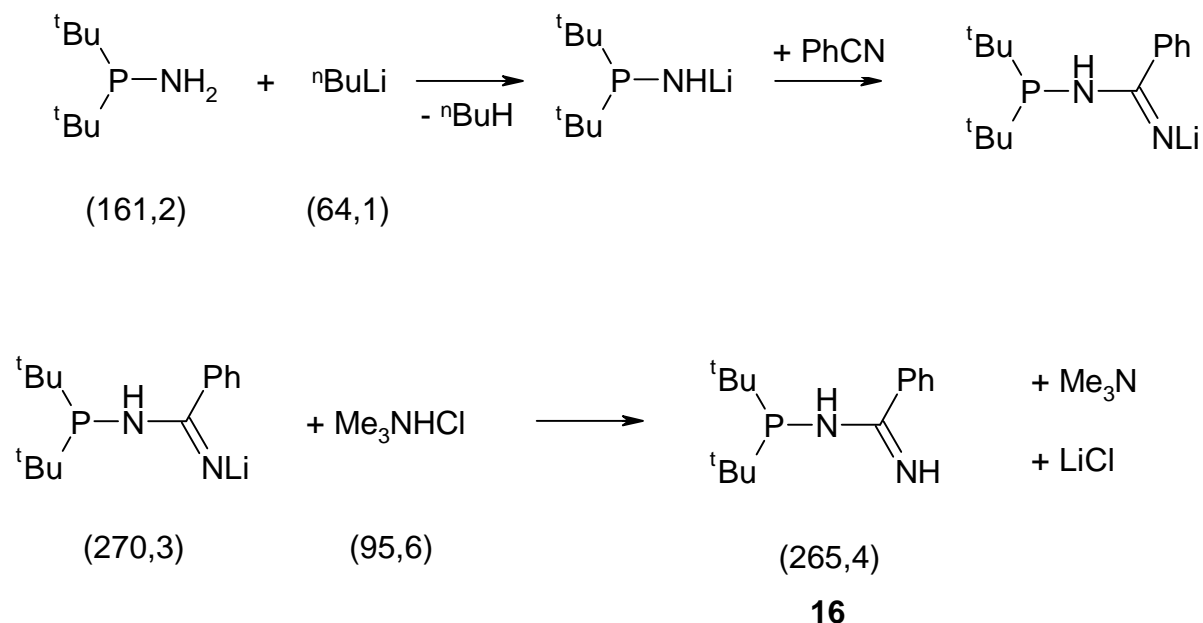
Schmelzpunkt: 155-162°C (Z.) [Literatur 162-167 °C] [77]

Ausbeute: 0,31g (96%, bezogen auf die Menge an Ringverbindung und elementarem Schwefel gemäß obiger Reaktionsgleichung)

$C_{14}H_{10}N_3ClS$  (287,0)

Massenspektrum:

$m/e = 252 \quad 6,3 \% \quad (M - Cl)^+$

**N-Di-*tert*-butylphosphino-benzamidin (16)**

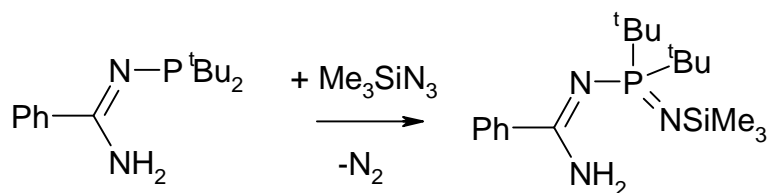
2,50 g (15,5 mmol) P,P-Di-*tert*-butylaminophosphin werden in 10 ml Ether gelöst und auf 0°C gekühlt. Nun werden 10,1 ml *n*-Butyllithium (15,5 mmol) hinzugegeben, und die Lösung noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei 0°C werden darauf 1,60 g (15,5 mmol) Benzotrinitril hinzugefügt und drei weitere Stunden gerührt. Nach Zugabe von 1,50 g (15,5 mmol) Trimethylaminhydrochlorid in fester Form rührt man noch fünf Stunden bei Raumtemperatur. Nach zwei Tagen wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid abdekantiert und die Reaktionslösung zur Trockene eingedampft. Das Produkt bleibt als gelb-braunes Öl zurück.

Ausbeute: 3,25 g (79,5%)

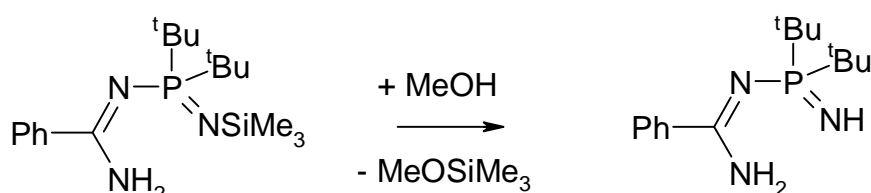
C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>P (265,4)

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1,13-1,40 (m, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7,21-7,90 (m, 5H, Ph),

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 63,5

**2,2-Di-*tert*-butyl-2-phospha-1,3,5-triaza-1,4-pentadien (17)**

(265,4)



(279,1)

**17**

Zu 1,32 g (8,2 mmol) P,P-di-*tert*-Butyl-aminophosphin in 10 ml Ether werden unter Rühren bei 0°C 5,4 ml (8,2 mmol) *n*-Butyllithium zugetropft. Man rührt zwei Stunden bei Raumtemperatur, kühlt erneut auf 0°C und tropft dann eine Lösung von 0,85 g (8,2 mmol) Benzonitril in 5 ml Ether hinzu. Während fünf Stunden Rühren bildet sich ein farbloser Niederschlag, und die Lösung färbt sich rotbraun. Zur Suspension werden dann unter Rühren 0,78 g (8,2 mmol) Trimethylaminhydrochlorid in Substanz zugegeben. Nach einer Stunde wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid abgetrennt, die Lösung zu Trockene eingedampft und die verbleibende Kristallmasse in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Man versetzt die Lösung mit 2,0 ml Trimethylsilylazid und kocht zehn Stunden unter Rückfluß. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt, die Lösung zur Trockene eingedampft und der verbleibende Rückstand mit 3,0 ml Methanol versetzt. Nach vier Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird im Vakuum zur Trockene eingedampft. Als Rückstand verbleibt **17** als blaßgelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 123° C

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>P (279,1)<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7,25 - 8,05 (m, 5H, Ph), 4,67 (s, 3H, NH), 1,33 (d, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 55,8

Massenspektrum in Hochauflösung:

$[^{12}\text{C}_{15}^1\text{H}_{26}^{14}\text{N}_3^{31}\text{P}_1]$  Masse: 279,1858 mu (Dev. = 0,6 mmu)

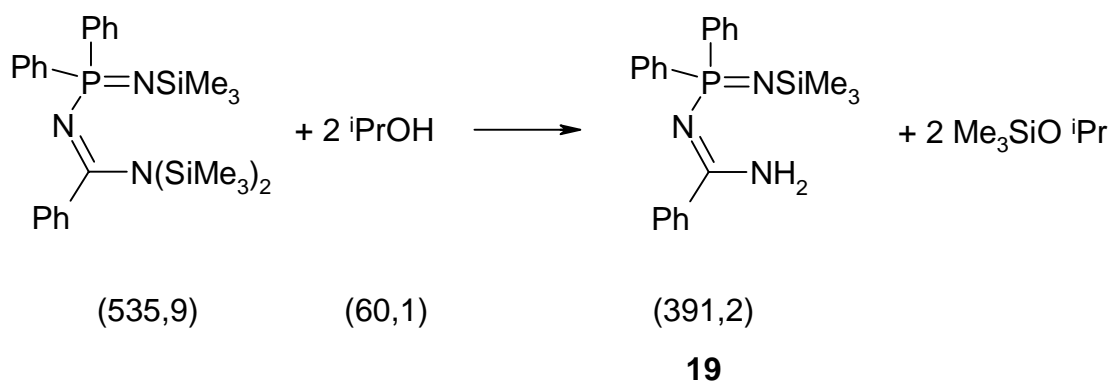
Elementaranalyse:

C 61,14% (berechnet 64,49)

H 9,72 (9,38)

N 14,14 (15,04)

### 2,2,4-Triphenyl-N-trimethylsilyl-2-phospha-1,3,5-triaza-1,4-pentadien (19)



0,50 g (0,93 mmol) 2,2,4-Triphenyl-N,N'-tris(trimethylsilyl)-2-phospha-1,3,5-triaza-1,4-pentadien werden mit 2 ml Isopropanol versetzt. Die Suspension wird 12 Stunden gerührt, wobei der Festkörper in Lösung geht und eine farblose Lösung entsteht. Nach Eindampfen der Reaktionslösung im Vakuum verbleibt das Produkt als farbloser, pastöser Rückstand.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{PSi}$  (391,2)

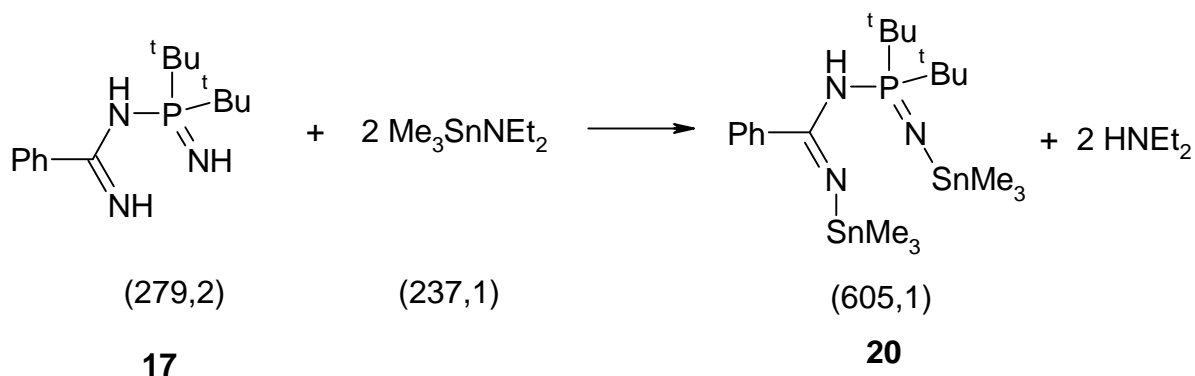
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7,13\text{-}8,15$  (m, 15H,Ph), 0,46 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3,63$

Massenspektrum in Hochauflösung:

$[^{12}\text{C}_{22}^1\text{H}_{26}^{14}\text{N}_3^{31}\text{P}_1^{28}\text{Si}_1]$  Masse: 391,1641 mu (Dev. = -0,7 mmu)

**2,2-Di-*tert*-butyl-1,5-bis(trimethylstannyl)-4-phenyl-2-phospha-1,3,5-triaza-1,4-pentadien (20)**



0,38 g (1,36 mmol) 2,2-Di-*tert*-butyl-4-phenyl-2-phospha-1,3,5-triaza-1,4-pentadien **17** werden in 10 ml Benzol gelöst und 0,97 g (4,08 mmol) Diethylaminotrimethylstannan in Substanz hinzuge tropft. Nach zwei-stündigem Rühren bei 60°C wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Reaktionsprodukt verbleibt als öliger Rückstand.

Ausbeute: 0,70 g (84%)

$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{PSn}_2$  (605,1)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0,25 - +0,48$  (m, 18H,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,0 - 1,4 (m, 18H,  $^t\text{Bu}$ ), 7,02-7,78 (m, 5H, Ph)

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 42,9$

Massenspektrum:

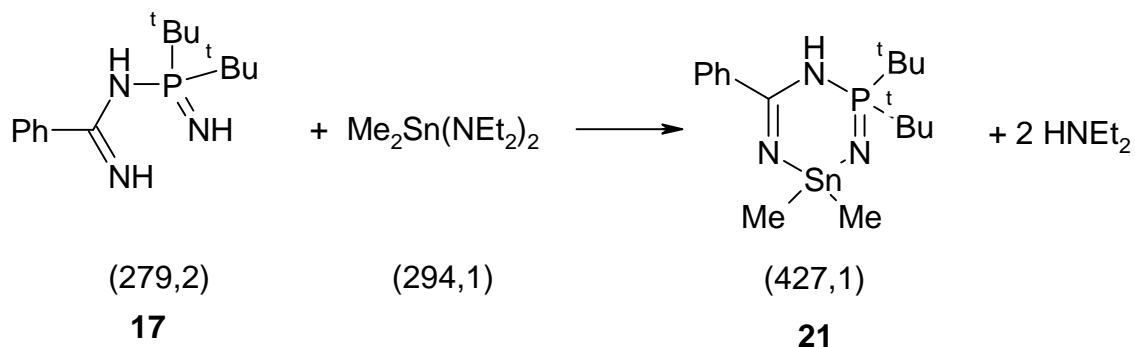
|             |      |   |
|-------------|------|---|
| $m/e = 428$ | 52 % | $[\text{M} - \text{Sn}(\text{CH}_3)_4]^+$ |
| $m/e = 329$ | 100% | $[\text{MeSn-N-P-N-SnMe}]^+$              |

Elementaranalyse:

C 41,24 %, 41,46% (berechnet 41,70)

H 6,98%, 7,12% (7,00)

N 6,87%, 7,06% (6,95)

**3H-1,1-Dimethyl-3,3-di-*tert*-butyl-5-phenyl-2,4,6,3,1-triazaphosphastannixin (21)**

0,67 g (2,40 mmol) 2,2-Di-*tert*-butyl-4-phenyl-2-phospha-1,3,5-triaza-1,4-pentadien **17** werden in 4 ml Benzol suspendiert. Hierzu gibt man 0,71 g (2,40 mmol) Bis(diethylamino)-dimethylstannan, worauf **17** vollständig in Lösung geht. Nachdem die Lösung vier Stunden bei 60°C gerührt wurde, wird das Lösungsmittel auf die Hälfte eingengt, worauf der Heterocyclus **21** als farbloser Niederschlag ausfällt.

Schmelzpunkt.: 250°C

Ausbeute: 0,5g (50%)

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>PSn (427,1)

<sup>1</sup>H-NMR (Solvolysespektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CD<sub>3</sub>OD): δ = 0,55 (s, 6H, SnMe<sub>2</sub>), 1,12 1,16 (2s, 18H, <sup>t</sup>Bu), 7,14- 7,75 (m, 5H, Ph)

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 48,6

<sup>119</sup>Sn-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -235

Massenspektrum:

|           |      |                                      |
|-----------|------|--------------------------------------|
| m/e = 428 | 1 %  | M <sup>+</sup>                       |
| m/e = 370 | 100% | (M - <sup>t</sup> Bu) <sup>+</sup>   |
| m/e = 314 | 58%  | (M - 2 <sup>t</sup> Bu) <sup>+</sup> |

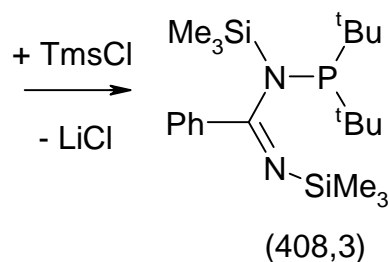
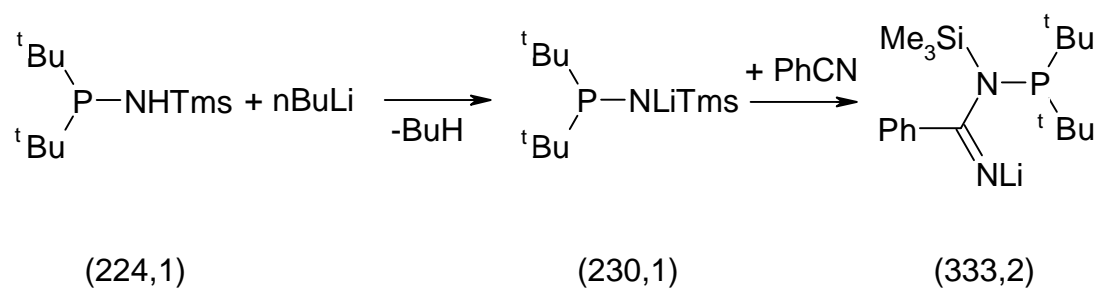
Massenspektrum in Hoचाуflösung:

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>PSn - <sup>t</sup>Bu

[<sup>12</sup>C<sub>13</sub> <sup>1</sup>H<sub>21</sub> <sup>14</sup>N<sub>3</sub> <sup>31</sup>P<sub>1</sub> <sup>116</sup>Sn<sub>1</sub>] Masse: 366,0485 mu (Dev. = -0,6 mmu)

Elementaranalyse:

|   |                 |                   |
|---|-----------------|-------------------|
| C | 45,65 %, 45,33% | (berechnet 47,92) |
| H | 7,58%, 7,44%    | (7,10)            |
| N | 8,92%, 8,95%    | (9,86)            |

**N-Di-*tert*-butylphosphino-N,N'-Bis(trimethylsilyl)-benzamidin**

1,80 g (8,00 mmol) N-Trimethylsilylamino-di-*tert*-butylphosphin werden in 8 ml Diethylether gelöst und bei 0°C 4,80 ml *n*-Butyllithium (1,8-molar in *n*-Hexan) hinzugetropft. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in 10 ml Dimethoxyethan aufgenommen. Bei 0°C werden nun 0,80 g (8,0 mmol) Phenylisocyanat in 5 ml Dimethoxyethan hinzugetropft und bei Raumtemperatur vier Stunden gerührt. Die Lösung wird mit 0,85 g (8,0 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt, weitere fünf Stunden gerührt und darauf durch Abdekantieren vom Niederschlag befreit. Nach Eindampfen der Lösung im Vakuum bei Raumtemperatur erhält man das Reaktionsprodukt als farbloses Öl.

Ausbeute: 1,8 g (57%)

$\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{PSi}_2$  (408,3)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0,31$  0,36 (2s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1,17 1,21 (2s, 18H,  $^t\text{Bu}$ ) 6,7-7,6 (m, 5H, Ph)

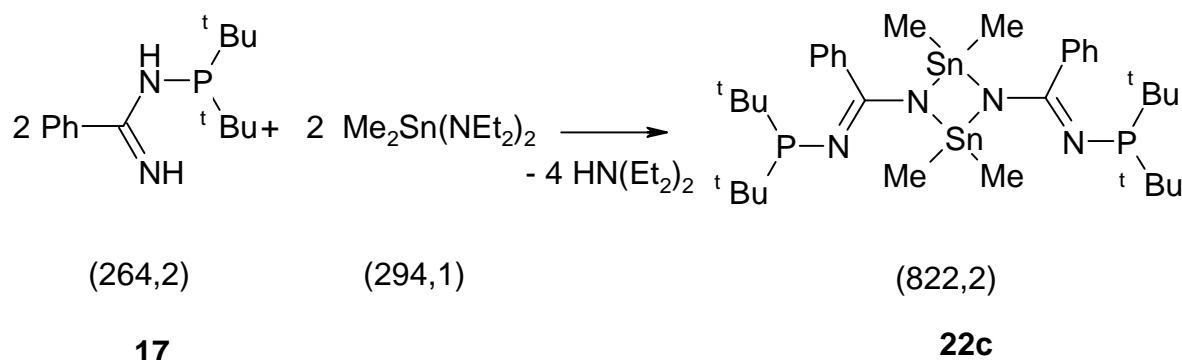
$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 78,4$

Massenspektrum:

$m/e = 393 \quad 3 \% \quad (\text{M} - \text{Me})^+$   
 $m/e = 176 \quad 100 \% \quad (\text{M} - \text{SiMe}_3\text{NP}^t\text{Bu}_2)^+$



**1,3-Bis[(N-di-*tert*-butylphosphino)-iminobenzoyl]-2,2,4,4-tetramethyl-1,3,2,4-diazadistannetidin (22c)**



Zu 0,56 g (2,10 mmol) N-Di-*tert*-butylphosphino-benzamidin **17** in 6 ml *n*-Hexan werden 0,70 g (2,10 mmol) Bis(diethylamino)dimethylstannan, gelöst in 8 ml Hexan, bei Zimmertemperatur hinzugegeben. Man rührt zwei Tage bei 50-60°C und lagert anschließend eine Woche bei 3°C im Kühlschrank. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum erhält man das Reaktionsprodukt in Form farbloser Kristalle.

Schmelzpunkt: 180°C

Ausbeute: 0,72 g (84%)

C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (822,16)

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0,42 (s, 6H, SnMe<sub>2</sub>), 0,99 1,23 (2s, 18H, <sup>t</sup>Bu), 7,12-7,35 (m, 5H Ph)

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 82,95

Massenspektrum:

m/e = 429    6%    (<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PNC(Ph)-NSnMe<sub>2</sub>N)<sup>+</sup>

m/e = 265    100%    (Ph-C(NH<sub>2</sub>)NHP <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sup>+</sup>

Elementaranalyse:

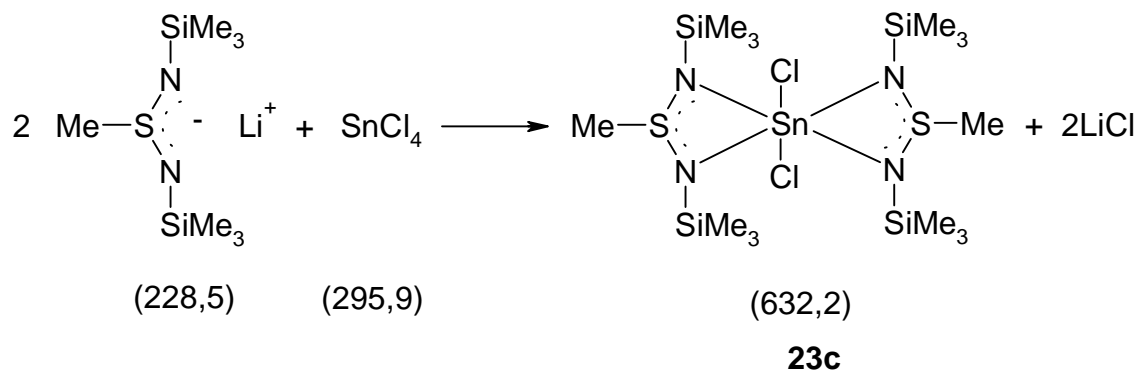
C 47,94 %, 48,37% (berechnet 49,67)

H 7,03%, 7,08% (7,11)

N 8,09%, 8,27% (6,81)

Kristallographische Daten: Strukturdiskussion s. Theoretischer Teil, S. 34; Strukturdaten s. Kapitel 5, S.107.

**4,4-Dichlor-2,6-dimethyl-1,3,5,7-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3,5,7,2,6,4-tetrazadithiastannaspiro[3.3]heptan (23c)**



2,28 g (10,0 mmol) Lithium-N,N'-bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimid in 30 ml Diethylether werden auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu der Lösung werden langsam 1,30 g (5,0 mmol) Tetrachlorstannan hinzugegeben. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid abdekantiert und die nun homogene Lösung drei Tage im Kühlschrank bei  $3^\circ\text{C}$  gelagert. Es bilden sich farblose Kristalle, die zur Reinigung aus Dimethoxyethan umkristallisiert werden.

Schmelzpunkt:  $151^\circ\text{C}$

Ausbeute: 2,40 g (76%)

$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_4\text{Sn}$  (632,2)

$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_4\text{Sn} \cdot 2 \text{DME}$  (722,71)

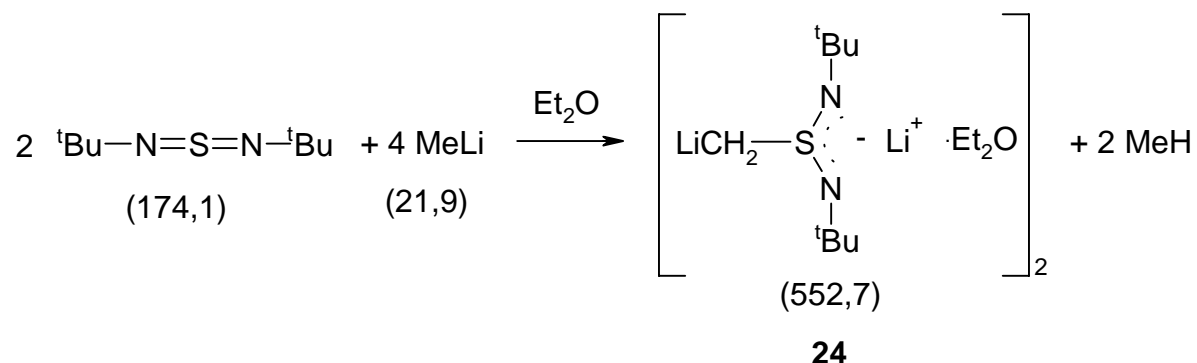
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0,23, 0,39, 0,42$  (3s 36 H  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );  $2,34, 2,52$  (2s 6H  $\text{SCH}_3$ )

$^{119}\text{Sn-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -463, -486$

Massenspektrum:

|           |        |   |
|-----------|--------|---|
| m/e = 617 | 21,6 % | (M - Me) <sup>+</sup>                       |
| m/e = 411 | 90%    | (M - Me-S(NTms) <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> |
| m/e = 221 | 23,3%  | (Me-S(NTms) <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>     |
| m/e = 73  | 100%   | (SiMe <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>           |

Kristallographische Daten: Strukturdiskussion s. Theoretischer Teil, S. 42; Strukturdaten s. Kapitel 5, S.112

**Bis[C,N-dilithium-N,N'-bis(*tert*-butyl)-S-methylen-sulfinimidamid-etherat] (24)**

1,74 g (10 mmol) N,N'-Di-*tert*-butylschwefeldiimid werden in 12 ml Diethylether gelöst und bei  $-26^\circ\text{C}$  11,2 ml (20 mmol) einer 1,8-molaren Lösung von Lithiummethyl in Diethylether unter Rühren zugetropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur, rührt weitere drei Stunden und engt auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein. Nach Stehen über Nacht bei  $-26^\circ\text{C}$  werden die ausgefallenen, farblosen Kristalle isoliert und bei  $0^\circ\text{C}/1\text{mbar}$  getrocknet.

Schmelzpunkt:  $130\text{-}140^\circ\text{C}$  (Z.)

Ausbeute: 2,54 g (92%)

$\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (552,7)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{D}_8\text{-Toluol}$ ;  $80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1,11$  (t, 12H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 1,26–1,46 (36H,  $^t\text{Bu}$ ); 2,50, 2,58 (2s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ); 3,34 (q, (8H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ).

Massenspektrum:

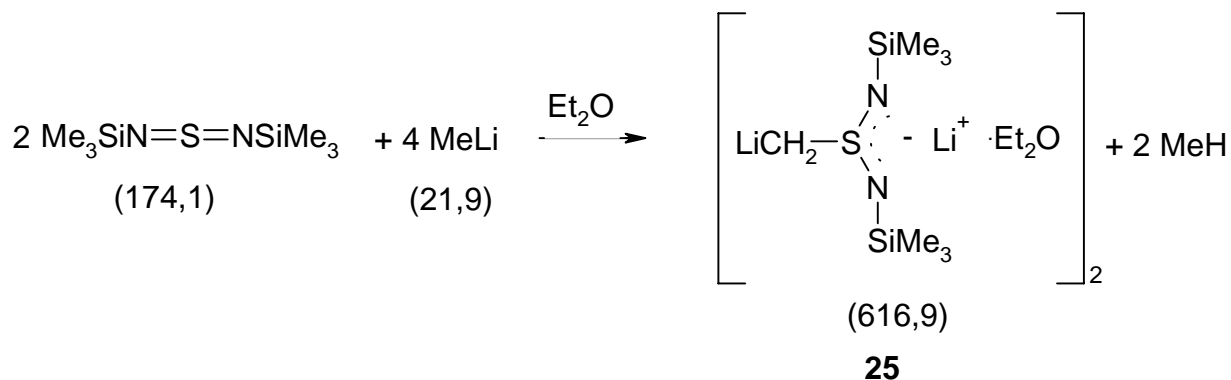
|             |       |   |
|-------------|-------|---|
| $m/e = 203$ | 2,5%  | $(M/2 + 1)^+$ (monomer ohne Solvatether)              |
| $m/e = 189$ | 5,7%  | $(\text{CH}_2\text{-S}(\text{N}^t\text{Bu})_2 + 1)^+$ |
| $m/e = 174$ | 47,1% | $(\text{S}(\text{N}^t\text{Bu})_2)^+$                 |
| $m/e = 117$ | 46,1% | $(\text{N-S-N-}^t\text{Bu})^+$                        |

Elementaranalyse:

N 10,27            (berechnet 10,14)

S 11,80            (11,60)

Kristallographische Daten: Strukturdiskussion s. Theoretischer Teil, S. 48; Strukturdaten siehe Kapitel 5, S.115.

**Bis[C,N-dilithium-N,N'-bis(trimethylsilyl)-S-methylen-sulfinimidamid-etherat] (25)**

2,06 g (10 mmol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimid werden in 12 ml Diethylether gelöst und bei  $-26^\circ\text{C}$  20 mmol einer 1,8-molaren Lösung Metyllithium in Diethylether unter Rühren zugetropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur, rührt weitere drei Stunden und engt auf die Hälfte des Ursprungsvolumens ein. Nach Stehen über Nacht bei  $-26^\circ\text{C}$  werden die ausgefallenen, blaßgelben Kristalle isoliert und bei  $0^\circ\text{C}/1 \text{ mbar}$  getrocknet.

Schmelzpunkt.:  $130\text{-}150^\circ\text{C}$  (Z.)

Ausbeute: 1,48 g (48%)

$\text{C}_{22}\text{H}_{60}\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}_4$  (616,89)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{D}_8\text{-Toluol}$ ;  $80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0,22\text{-}0,28$  (36H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 1,10 (t, 12H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ); 2,38, 2,40 (2s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-S}$ ); 3,33 (q, (8H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ )).

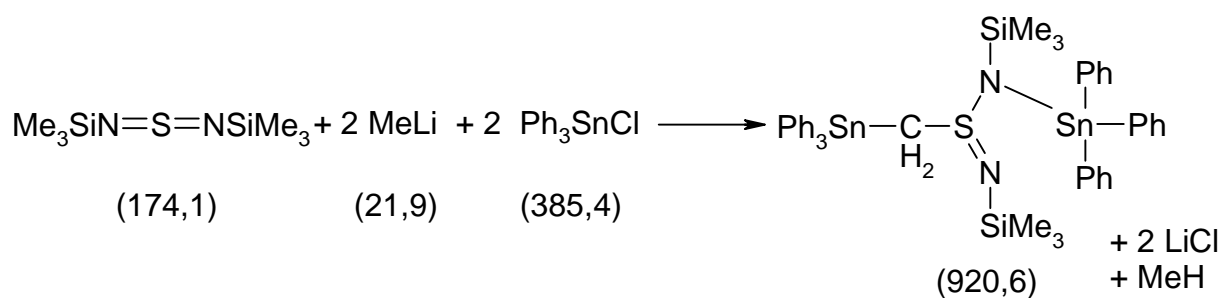
Massenspektrum:

|             |      |   |
|-------------|------|---|
| $m/e = 220$ | 4,3% | $(\text{CH}_2\text{-S}(\text{NTms})_2)^+$ |
| $m/e = 206$ | 100% | $(\text{S}(\text{NTms})_2)^+$             |

Elementaranalyse:

|         |                  |
|---------|------------------|
| N 8,78  | (berechnet 9,09) |
| S 10,70 | (10,39)          |

Kristallographische Daten: Strukturdiskussion s. Theoretischer Teil, S. 48; Strukturdaten s. Kapitel 5, S.121.

**C,N-Bis(triphenylstannyl)-N,N'-bis(trimethylsilyl)-S-methylen-sulfinimidamid (27)****27**

2,06 g (10 mmol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimid werden mit 20 mmol Methyllithium, wie unter **25** beschrieben, zur Reaktion gebracht. Die Lösung wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühren 7,71 g (20 mmol) Chlortriphenylstannan als Feststoff hinzugegeben. Man erwärmt auf Raumtemperatur, wobei das Chlortriphenylstannan in Lösung geht und die Fällung von Lithiumchlorid einsetzt. Man rührt über Nacht, dekantiert vom Lithiumchlorid und dampft die Reaktionslösung ein. Es entsteht ein hochviskoses Öl, das bei Zugabe von *n*-Hexan zu einem kristallinen Feststoff erstarrt. Man erhält **27** als feinkristallinen, hydrolyseempfindlichen Feststoff.

Schmelzpunkt.:  $108-113^\circ\text{C}$

Ausbeute: 5,80 g (63%)

$\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{SSi}_2\text{Sn}_2$  (920,6)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0,23$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ); 3,01 (s, 2H,  $\text{SCH}_2$ ),  $^2\text{J}(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn}) = 44/47$ ; 7,21-7,96 (m, 30H,  $\text{SnPh}_3$ )

$^{119}\text{Sn-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -153$  (s);  $-133$  (s)

Massenspektum:

$m/e = 923$  3,5%  $(\text{M} + 1)^+$

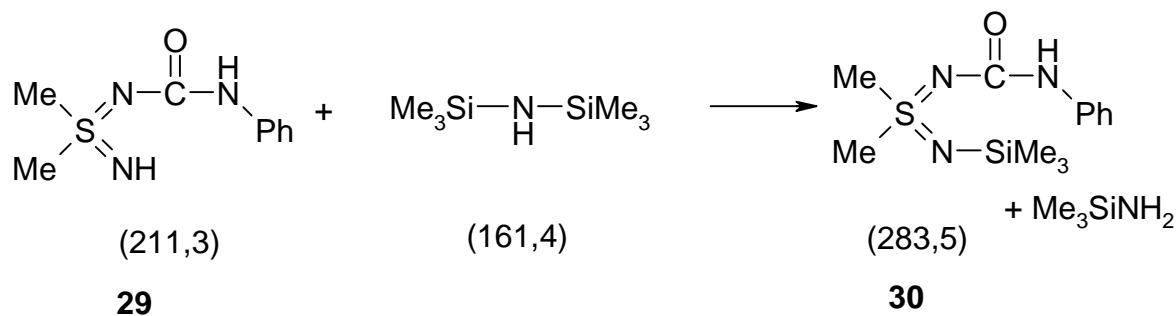
Elementaranalyse:

C 56,00 (berechnet 56,09)

H 5,56 (5,43)

N 3,08 (3,04)

Kristallographische Daten: Strukturdiskussion s. Theoretischer Teil, S. 53; Strukturdaten s. Kapitel 5, S.124.

**N-Phenylcarbamoyl-N'-trimethylsilyl-S,S-dimethylsulfodiimid (30)**

1,60 g (5,0 mmol) N-Phenylcarbamoyl-S,S-dimethylsulfodiimid **29** werden in 40 ml Acetonitril gelöst. Anschließend werden 0,50 g (3,0 mmol) Hexamethyldisilazan bei Raumtemperatur zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 4 Stunden bei 60°C gerührt, danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Man erhält **30** in Form farbloser Kristalle.

Schmelzpunkt.: 131°C

Ausbeute 1,22g (86%)

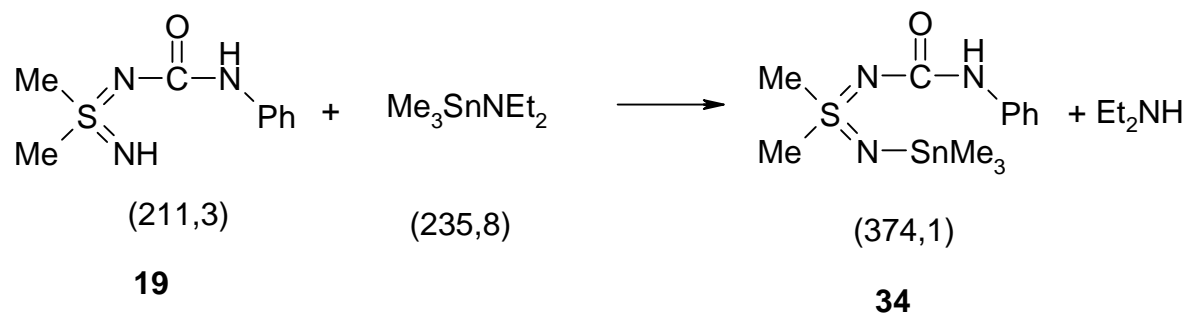
$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OSSi}$  (283,47)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0,36 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2,55 (s, 6H,  $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ), 6,73 (s, 1H, NH), 6,80-7,50 (m, 5H, Ph)

Massenspektrum:

|           |      |  |
|-----------|------|--|
| m/e = 283 | 4%   | $\text{M}^+$                             |
| m/e = 268 | 4%   | $(\text{M} - \text{CH}_3)^+$             |
| m/e = 238 | 4%   | $(\text{M} - \text{CH}_3 - \text{NH})^+$ |
| m/e = 191 | 100% | $(\text{M} - \text{NHPh})^+$             |

Kristallographische Daten: Strukturdiskussion s. Theoretischer Teil, S. 63; Strukturdaten s. Kapitel 5, S.130.

**N-Phenylcarbamoyl-N'-trimethylstannyl-S,S-dimethylsulfodiimid (34)**

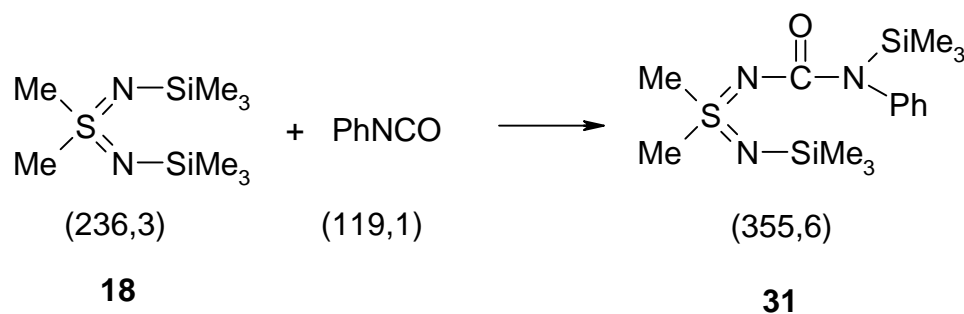
0,84 g (4,0 mmol) N-Phenylcarbamoyl-S,S-dimethylsulfodiimid **19** werden in 20 ml Diethylether gelöst. Anschließend werden 1,00 g (4,20 mmol) Diethylaminotrimethylstannan bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionslösung wird 4 Stunden bei 20°C gerührt und darauf das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es verbleibt ein farbloses Öl, das nach Digerieren mit *n*-Hexan einen farblosen Feststoff ergibt.

Schmelzpunkt.: 165°C

Ausbeute: 0,54 g (36%)

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OSSn (374,06)

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0,45 (s, 9H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2,62 (s, 6h, S-CH<sub>3</sub>), 6,95 (s, 1H, NH), 6,80-7,50 (m, 5H, Ph)

**N(N-Phenyl-N-trimethylsilylcarbamoyl)-N'-trimethylsilyl-S,S-dimethylsulfodiimid (31)**

Zu einer Lösung von 1,26 g (5,3 mmol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)-S,S-dimethylsulfodiimid in 25 ml *n*-Hexan werden 0,64 g (5,30 mmol) Phenylisocyanat, gelöst in 10 ml *n*-Hexan, bei 20°C unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch zwei Stunden gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Feststoff aus wenig *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 86°C

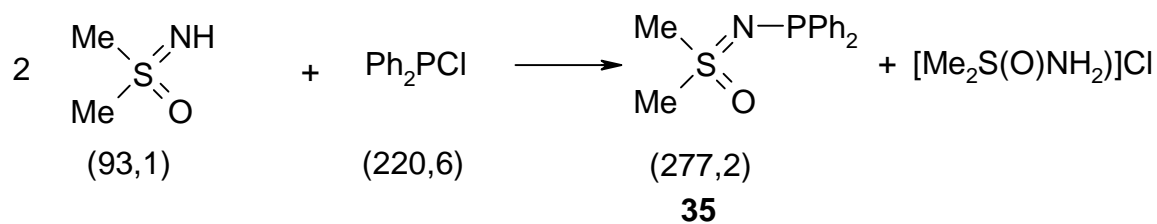
Ausbeute: 1,21 g (64%)

C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>OSSi<sub>2</sub> (355,65)

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): 0,25 (s, 9H, S=NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0,38 (s, 9H, C(O)NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2,48 (s, 6H, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7,00-7,30 (m, 5H, Ph)

Kristallographische Daten: Strukturdiskussion s. Theoretischer Teil, S. 63; Strukturdaten s. Kapitel 5, S.128.



**N-(Diphenylphosphino)-S,S-dimethylsulfoximid (35)**

Zu einer Lösung von 0,93 g (10 mmol) Dimethylsulfoximid in 10 ml Benzol werden 1,10 g (5,0 mmol) Chlordiphenylphosphin in 10 ml Benzol bei 20°C getropft. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen und filtriert das Hydrochlorid ab. Das restliche Benzol wird im Vakuum abdestilliert, wobei das Reaktionsprodukt als farbloser, kristalliner Feststoff verbleibt.

Schmelzpunkt: 94°C

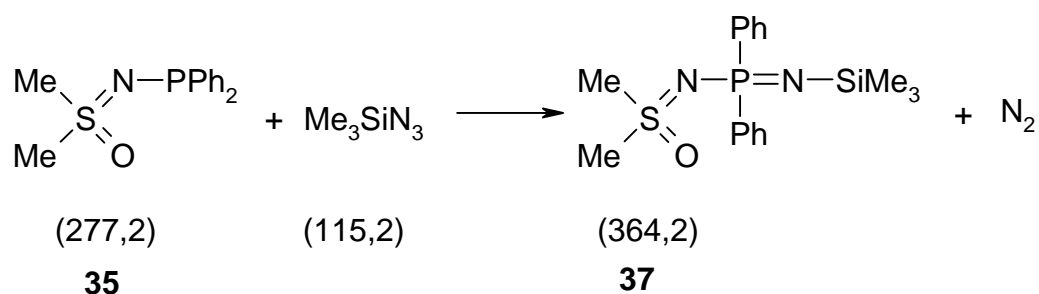
Ausbeute : 1,20 g (80,7%, bezogen auf das eingesetzte Chlorphosphin)

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NOPS}$  (277,21)

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{H}_6)$ : 36,8

Massenspektrum:

|           |      |                            |
|-----------|------|----------------------------|
| m/e = 277 | 100% | $\text{M}^+$               |
| m/e = 200 | 68 % | $(\text{M} - \text{Ph})^+$ |

**N(P,P-Diphenyl-N-trimethylsilyliminophosphoranyl)-S,S-dimethylsulfoximid (37)**

1,70 ml (11,8 mmol) Trimethylsilylazid werden zu 1,20 g (4,30 mmol) N-(Diphenylphosphino)-dimethylsulfoximid **35** in 20 ml Benzol gegeben und 6 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt als blaßgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 1,5 g (95%)

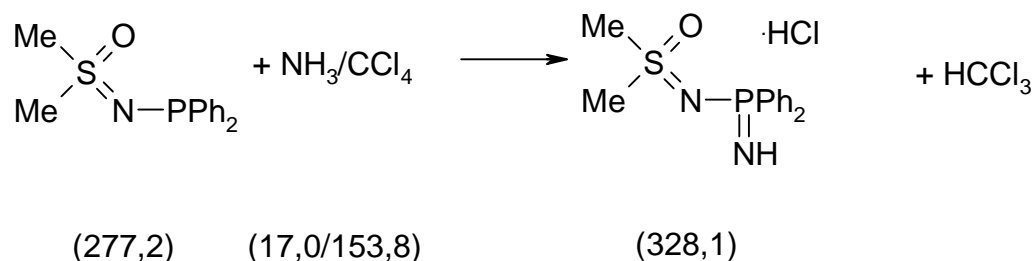
C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>OPSSi (364,26)

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0,26 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2,65 (s, 6H, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7,10-7,97 (m, 10H, Ph<sub>2</sub>P)

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -5,0

Massenspektrum:

|           |      |                                       |
|-----------|------|---------------------------------------|
| m/e = 349 | 100% | (M - Me) <sup>+</sup>                 |
| m/e = 150 | 54 % | (Ph-P-N-Si) <sup>+</sup>              |
| m/e = 93  | 6%   | (Me <sub>2</sub> -SO-NH) <sup>+</sup> |

**P,P-Diphenyl-iminophosphoranyl-S,S-dimethylsulfoximid-hydrochlorid**

50 ml Ammoniak werden bei  $-96^\circ\text{C}$  in einem 250 ml Rundkolben einkondensiert; anschließend werden 12,2 g (44 mmol) N-Diphenylphosphino-S,S-dimethylsulfoximid in 100 ml Dichlormethan hinzugegeben, danach 6,7 g Tetrachlormethan (44 mmol). Nun wird das Kältebad entfernt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zum Ausfällen des Hydrochlorids werden 50 ml Diethylether zur Lösung hinzugegeben, filtriert und das Produkt im Vakuum getrocknet.

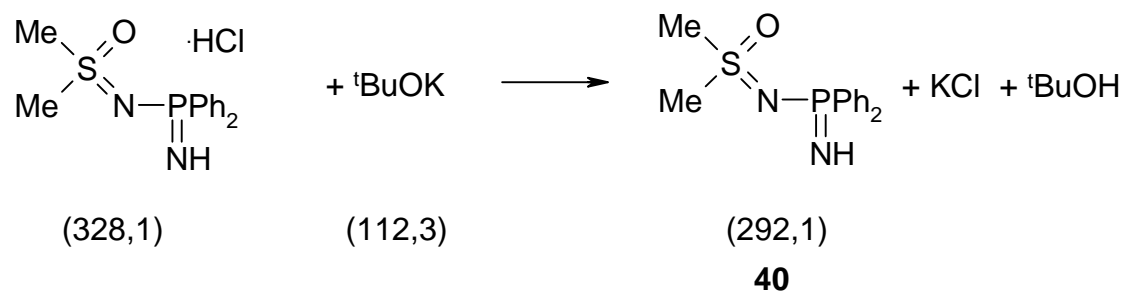
Schmelzpunkt:  $192^\circ\text{C}$

Ausbeute: 12,5 g (87,1%)

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{ClOPS}$  (328,1)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN} + \text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 3,5$  (s, 6H,  $\text{SMe}_2$ ), 7,6-8,0 (m, 10H, Ph)

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN} + \text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 23,0$

**N-(P,P-Diphenyliminophosphorano)-S,S-dimethylsulfoximin (40)**

0,57 g (1,7 mmol) P,P-Diphenyliminophosphoranyl-S,S-dimethylsulfoximin-hydrochlorid werden in 10 ml Dimethoxyethan suspendiert und 0,20 g (1,70 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 ml Dimethoxyethan hinzuge tropft. Es wird neun Stunden gerührt, dann abdekantiert und die Reaktionslösung im Vakuum eingedampft.

Ausbeute: 0,30 g (60%)

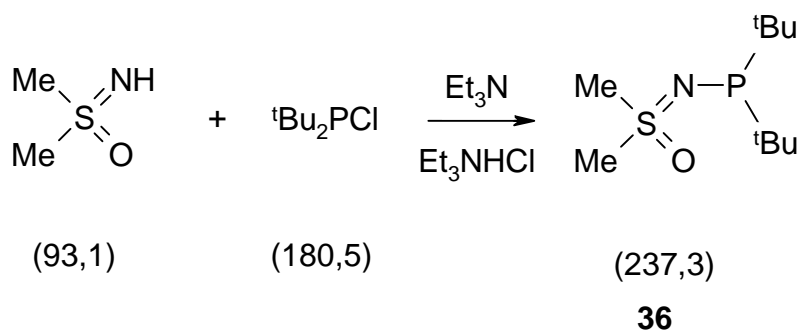
C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NOPS (292,1)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3,02 (s, 6H, SMe<sub>2</sub>), 3,84 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7,4-7,9 (m, 10H, Ph)

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 19,4

Massenspektrum:

|           |      |                       |
|-----------|------|-----------------------|
| m/e = 291 | 38 % | (M - 1) <sup>+</sup>  |
| m/e = 277 | 25%  | (M - Me) <sup>+</sup> |
| m/e = 215 | 100% | (M - Ph) <sup>+</sup> |

N-(Di-*tert*-butylphosphino)-S,S-dimethylsulfoximid (36)

Zu einer Lösung von 0,93 g (10 mmol) Dimethylsulfoximid und 30 ml Triethylamin in 20 ml Benzol werden 1,80 g (10 mmol) Di-*tert*-butylchlorphosphin in 10 ml Benzol bei 20°C hinzugegeben. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 24 Stunden auf 75°C, läßt abkühlen und filtriert das gebildete Triethylaminhydrochlorid ab. Lösungsmittel und nicht umgesetztes Triethylamin werden im Vakuum abgezogen. Das Reaktionsprodukt verbleibt als farbloser Festkörper.

Schmelzpunkt: 46°C

Ausbeute: 0,70 g (36 %)

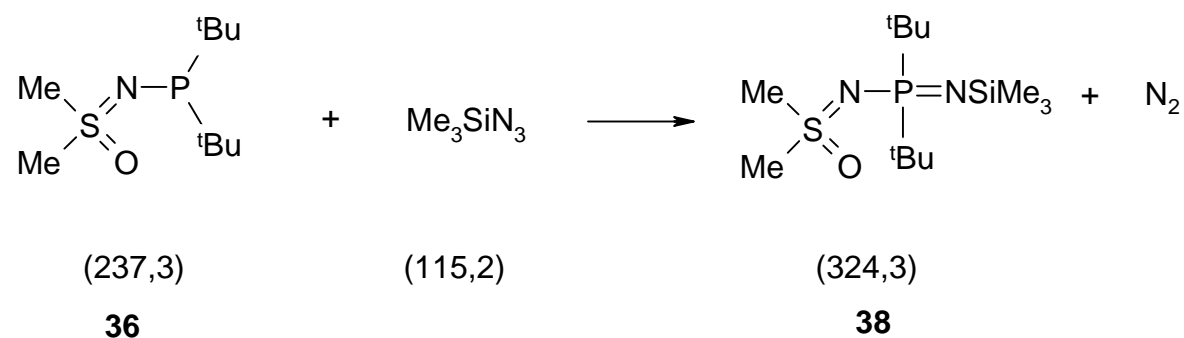
C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>NOPS (237,34)

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): 1,18 1,22 (2s, 18H, <sup>t</sup>Bu), 2,38 (s, 6H, S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): 83,3

Massenspektrum:

|           |      |                                      |
|-----------|------|--------------------------------------|
| m/e = 237 | 26 % | M <sup>+</sup>                       |
| m/e = 124 | 100% | (Me <sub>2</sub> SONPH) <sup>+</sup> |

**N(P,P-Di-*tert*-butyl-N-trimethylsilyliminophosphoranyl)-S,S-dimethylsulfoximid (38)**

Zu 0,70 g (2,95 mmol) N(Di-*tert*-butylphosphino)-S,S-dimethylsulfoximid in 20 ml Benzol werden 1,50 ml (14,8 mmol) Trimethylsilylazid getropft und 6 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel und das überschüssige Trimethylsilylazid im Vakuum abdestilliert, wobei das gewünschte Iminophosphoran als gelbes Öl verbleibt.

Ausbeute: 0,59g (61,2%)

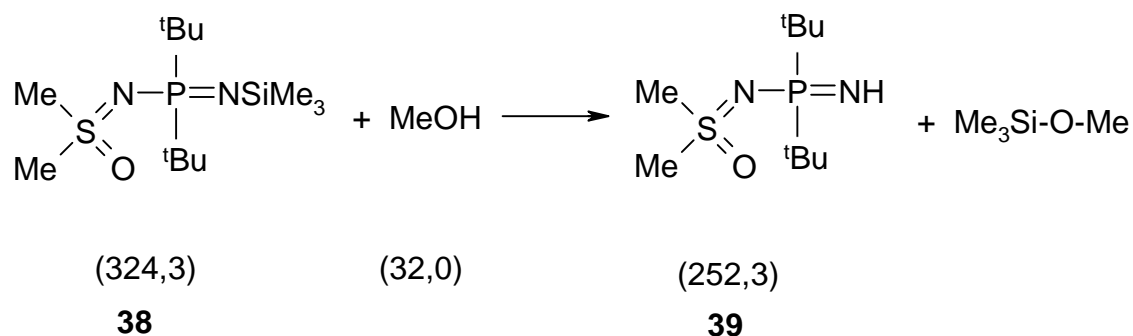
C<sub>13</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>SSiOP (324,32)

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ = 0,31 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,21 1,26 (2s, 18H, <sup>t</sup>Bu), 2,45 (s, 6H, S(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ = 30,1

Massenspektrum:

|           |      |  |
|-----------|------|--|
| m/e = 309 | 12%  | (M - Me) <sup>+</sup>                  |
| m/e = 139 | 100% | (Me <sub>2</sub> SONHPMe) <sup>+</sup> |

**N(P,P-Di-*tert*-butyl-aminophosphoranyl)-S,S-dimethylsulfoximid (39)**

Zu 0,59 g (1,80 mmol) N-(P,P-Di-*tert*-butyl-N-trimethylsilyliminophosphoranyl)S,S-dimethylsulfoximin werden 3,0 ml Methanol (74 mmol) zugegeben. Nach einer Stunde ist die Solvolyse beendet. Das überschüssige Methanol wird abdestilliert. Als Rückstand verbleibt nach Waschen mit wenig Benzol das NH-funktionalisierte Iminophosphoran **39** als gelber Feststoff.

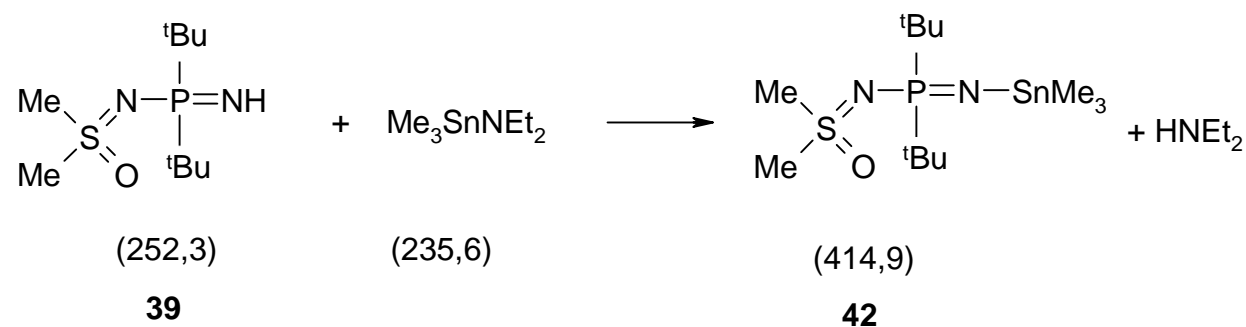
Ausbeute: 0,42 g (91%)

C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>OPS (252,34)

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : δ = 1,25 1,30 (2s, 18H, <sup>t</sup>Bu), 2,65 (s, 6H S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 26,9

**N(N'-Trimethylstannyl-P,P-di-*tert*-butyl-iminophosphoranyl)-S,S-dimethylsulfoximid (42)**



Zu 0,42 g (1,70 mmol) N(P,P-Di-*tert*-butyl-aminophosphoranyl)-S,S-Dimethylsulfoximid in 10 ml Benzol wird bei 20°C 0,39 g N,N-Diethylamino-trimethylstannan in 10 ml Benzol hinzugegeben und über Nacht gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt das N-stannylierte Iminophosphoran als farbloses und hydrolyseempfindliches Öl.

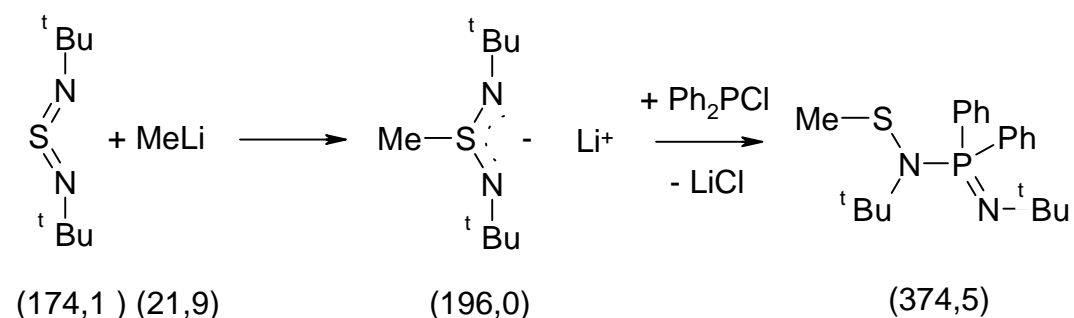
Ausbeute: 0,38 g (55%)

C<sub>13</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>SSnOP (414,90)

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0,30 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,23 1,28 (2s, 18H, <sup>t</sup>Bu), 2,56 (s, 6H; S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
<sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>117/119</sup>Sn) = 53, 56 Hz

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 35,0



**N,N'-Di-*tert*-butyl-P,P-diphenyl-N-methylthio-aminoiminophosphoran (41)****41**

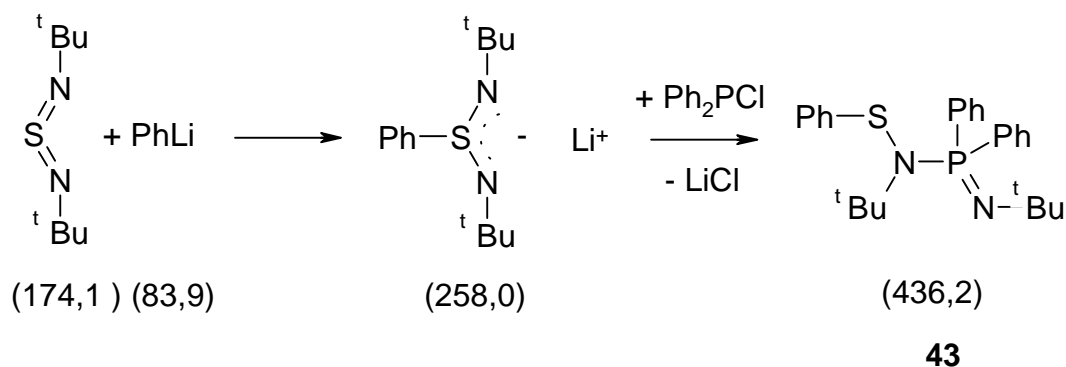
Bei  $-30^\circ\text{C}$  werden zu 0,88 g (5,10 mmol) N,N'-Di-*tert*-butylschwefeldiimid in 10 ml Diethylether 2,80 ml einer 1,8-molaren Methyllithiumlösung in Ether zugetropft. Nach zwei Stunden tropft man hierzu eine Lösung von 1,12 g (5,10 mmol) Diphenylchlorphosphin in 10 ml Diethylether, erwärmt auf Raumtemperatur und rührt die Suspension noch 4 Stunden. Nach Abdekantieren der Lösung wird auf die Hälfte des Ursprungsvolumens eingeeengt und das Reaktionsprodukt durch Lagern im Kühlschrank bei  $3^\circ\text{C}$  zum Auskristallisieren gebracht.

$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{PS}$  (374,51)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1,05$  (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 1,45 (s, 3H, Me), 1,71 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 7,48-8,00 (m, 5H, Ph)

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -5,33$

Kristallographische Daten: Strukturdiskussion s. Theoretischer Teil, S. 75; Strukturdaten s. Kapitel 5, S.132.

**N,N'-Di-*tert*-butyl-P,P-diphenyl-N-phenylthio-aminoiminophosphoran (43)**

Bei 0°C werden zu 0,91 g (5,2 mmol) N,N'-Di-*tert*-butylschwefeldiimid in 8 ml Benzol 2,40 ml einer 2,10-molaren Phenyllithiumlösung in Ether/Hexan getropft. Nach zwei-stündigem Rühren gibt man hierzu 1,14 g (5,20 mmol) Chlordiphenylphosphin in 8 ml Benzol, erwärmt auf Raumtemperatur und rührt die Suspension noch 4 Stunden. Die Lösung wird vom Ungelösten abdekantiert, auf die Hälfte des Ursprungsvolumens eingeeengt, wobei das Reaktionsprodukt in Form farbloser Kristalle ausfällt.

Schmelzpunkt: 153°C

Ausbeute: 1,9 g (84 %)

C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>PS (436,21)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1,12 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 1,78 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 6,65-7,91 (m, 15H, Ph)

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -4,68

Massenspektrum:

|           |      |                                     |
|-----------|------|-------------------------------------|
| m/e = 436 | 1 %  | M <sup>+</sup>                      |
| m/e = 421 | 2,3% | (M - Me) <sup>+</sup>               |
| m/e = 380 | 76%  | (M <sup>+</sup> - <sup>t</sup> Bu)  |
| m/e = 200 | 100% | (Ph <sub>2</sub> PNH <sup>+</sup> ) |

Massenspektrum in Hochoauflösung:

C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>PS

[<sup>12</sup>C<sub>26</sub><sup>1</sup>H<sub>33</sub><sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>31</sup>P<sub>1</sub><sup>32</sup>S<sub>1</sub>]

Atomare Masse 436,2098 mu

(Dev. = 0.4 mmu)

**5. Kristallographische Daten****1,3-Bis[(N-di-*tert*-butylphosphino)iminobenzoyl]-2,2,4,4-tetramethyl-1,3,2,4-diazadistan-  
netidin (22c)**Tabelle 8: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturlösung für **22c**

|                                   |   |                             |
|-----------------------------------|---|-----------------------------|
| Empirical formula                 | C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> |                             |
| Formula weight                    | 822.16  |                             |
| Temperature                       | 293(2) K  |                             |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |                             |
| Crystal system                    | Triclinic   |                             |
| Space group                       | P $\bar{1}$ (Nr.2)  |                             |
| Unit cell dimensions              | a = 10.6430(3) Å  | $\alpha$ = 100.740(2) deg.  |
|                                   | b = 13.1694(4) Å  | $\beta$ = 108.242(2) deg.   |
|                                   | c = 15.4862(5) Å  | $\gamma$ = 99.4490(10) deg. |
| Volume, Z                         | 1966.95(10) Å <sup>3</sup> , 2  |                             |
| Density (calculated)              | 1.388 Mg/m <sup>3</sup>   |                             |
| Absorption coefficient            | 1.377 mm <sup>-1</sup>  |                             |
| F(000)                            | 840   |                             |
| Crystal size                      | .32 x .18 x .08 mm  |                             |
| Theta range for data collection   | 3.19 to 24.70 deg.  |                             |
| Index ranges                      | -12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18                                      |                             |
| Reflections collected             | 27072   |                             |
| Independent reflections           | 6652 [R(int) = 0.0677]  |                             |
| Absorption correction             | Multi-scan  |                             |
| Max. and min. transmission        | 1.196 and 0.881   |                             |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                   |                             |
| Data / restraints / parameters    | 6651 / 0 / 423  |                             |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.164   |                             |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0513, wR2 = 0.1015   |                             |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0759, wR2 = 0.1101   |                             |
| Largest diff. peak and hole       | 0.551 and -0.719 e.Å <sup>-3</sup>  |                             |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y,-z+2

Tabelle 9: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **22c**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

|        | x         | y         | z         | $U(\text{eq})$ |
|--------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| Sn(1)  | 396(1)    | 4609(1)   | 5995(1)   | 60(1)          |
| Sn(2)  | 4116(1)   | 714(1)    | 10518(4)  | 59(1)          |
| Sn(2X) | 4100(8)   | 871(11)   | 10146(14) | 44(3)          |
| N(1)   | -677(5)   | 5614(4)   | 5356(4)   | 63(2)          |
| C(1)   | -1170(7)  | 6339(6)   | 5811(5)   | 64(2)          |
| N(2)   | -1366(6)  | 6455(5)   | 6631(5)   | 62(2)          |
| N(2X)  | -744(30)  | 5776(23)  | 6568(22)  | 34(8)          |
| P(1)   | -944(2)   | 5551(2)   | 7233(1)   | 54(1)          |
| P(1X)  | -1497(11) | 6247(9)   | 7328(8)   | 43(4)          |
| C(2)   | -1563(8)  | 7202(6)   | 5371(6)   | 72(2)          |
| C(3)   | -756(9)   | 8238(6)   | 5767(6)   | 86(2)          |
| C(4)   | -1078(16) | 9029(9)   | 5322(12)  | 140(5)         |
| C(5)   | -2184(17) | 8791(12)  | 4511(12)  | 144(6)         |
| C(6)   | -2979(12) | 7789(11)  | 4125(9)   | 127(4)         |
| C(7)   | -2697(9)  | 6971(8)   | 4552(7)   | 93(3)          |
| C(8)   | -2673(7)  | 4757(6)   | 7093(5)   | 70(2)          |
| C(9)   | -2474(9)  | 3919(7)   | 7646(7)   | 103(3)         |
| C(10)  | -3644(9)  | 5358(7)   | 7363(8)   | 113(3)         |
| C(11)  | -3308(8)  | 4193(7)   | 6031(6)   | 107(3)         |
| C(12)  | -66(8)    | 6409(6)   | 8470(5)   | 74(2)          |
| C(13)  | -870(11)  | 6979(9)   | 8945(8)   | 162(6)         |
| C(14)  | 1063(10)  | 7254(8)   | 8427(7)   | 131(4)         |
| C(15)  | 553(14)   | 5683(9)   | 9040(8)   | 183(6)         |
| C(16)  | -385(6)   | 3025(5)   | 6025(5)   | 59(2)          |
| C(17)  | 2430(6)   | 5409(5)   | 6901(5)   | 73(2)          |
| N(1A)  | 5211(5)   | -440(4)   | 10731(5)  | 73(2)          |
| C(1A)  | 5286(8)   | -913(7)   | 11423(6)  | 79(2)          |
| N(2A)  | 4855(7)   | -749(5)   | 12163(5)  | 59(2)          |
| N(2AX) | 4582(21)  | 14(16)    | 11667(15) | 39(6)          |
| P(1A)  | 4073(2)   | 271(2)    | 12236(2)  | 49(1)          |
| P(1AX) | 4498(8)   | -174(6)   | 12752(6)  | 45(3)          |
| C(2A)  | 5845(10)  | -1888(9)  | 11429(6)  | 92(3)          |
| C(3A)  | 7299(12)  | -1706(11) | 11757(9)  | 147(5)         |
| C(4A)  | 7836(18)  | -2580(18) | 11757(14) | 229(11)        |
| C(5A)  | 3003(27)  | 3600(18)  | 8610(15)  | 224(13)        |
| C(6A)  | 5646(21)  | -3746(12) | 11153(11) | 192(8)         |
| C(7A)  | 5072(14)  | -2869(9)  | 11162(8)  | 127(4)         |
| C(8A)  | 5264(7)   | 1237(5)   | 13394(5)  | 61(2)          |
| C(9A)  | 6615(7)   | 1519(6)   | 13210(6)  | 97(3)          |
| C(10A) | 4694(9)   | 2225(6)   | 13477(6)  | 87(2)          |
| C(11A) | 5533(9)   | 872(7)    | 14281(6)  | 113(3)         |
| C(12A) | 2458(7)   | -377(5)   | 12363(5)  | 65(2)          |
| C(13A) | 2544(8)   | -768(7)   | 13237(5)  | 88(2)          |
| C(14A) | 1835(8)   | -1363(6)  | 11517(5)  | 87(2)          |
| C(15A) | 1573(8)   | 409(6)    | 12256(6)  | 87(2)          |

|        |         |         |          |       |
|--------|---------|---------|----------|-------|
| C(16A) | 1951(6) | 268(6)  | 9753(5)  | 72(2) |
| C(17A) | 4918(8) | 2406(5) | 11005(5) | 75(2) |

Tabelle 10: Bindungslängen [Å] von **22c**

|                 |           |                |           |
|-----------------|-----------|----------------|-----------|
| Sn(1)-N(1)      | 2.076(5)  | C(5)-C(6)      | 1.35(2)   |
| Sn(1)-C(16)     | 2.130(6)  | C(6)-C(7)      | 1.391(13) |
| Sn(1)-C(17)     | 2.137(6)  | C(8)-C(10)     | 1.512(10) |
| Sn(1)-N(1)#1    | 2.178(6)  | C(8)-C(9)      | 1.520(10) |
| Sn(1)-N(2X)     | 2.32(3)   | C(8)-C(11)     | 1.548(10) |
| Sn(1)-P(1)      | 2.941(2)  | C(12)-C(13)    | 1.495(11) |
| Sn(2)-Sn(2X)    | 0.64(2)   | C(12)-C(15)    | 1.510(12) |
| Sn(2)-N(1A)     | 2.075(6)  | C(12)-C(14)    | 1.525(11) |
| Sn(2)-N(2AX)    | 2.11(2)   | N(1A)-C(1A)    | 1.325(10) |
| Sn(2)-C(17A)    | 2.146(6)  | N(1A)-Sn(2X)#2 | 1.78(2)   |
| Sn(2)-C(16A)    | 2.155(6)  | N(1A)-N(2AX)   | 1.82(2)   |
| Sn(2)-N(1A)#2   | 2.252(9)  | N(1A)-Sn(2)#2  | 2.252(9)  |
| Sn(2)-P(1A)     | 2.841(6)  | C(1A)-N(2A)    | 1.357(10) |
| Sn(2)-Sn(2X)#2  | 3.277(7)  | C(1A)-C(2A)    | 1.501(12) |
| Sn(2X)-N(1A)#2  | 1.78(2)   | C(1A)-N(2AX)   | 1.58(2)   |
| Sn(2X)-N(1A)    | 2.40(2)   | N(2A)-P(1AX)   | 1.266(10) |
| Sn(2X)-Sn(2X)#2 | 3.28(2)   | N(2A)-N(2AX)   | 1.39(2)   |
| Sn(2X)-Sn(2)#2  | 3.277(7)  | N(2A)-P(1A)    | 1.695(6)  |
| N(1)-C(1)       | 1.352(9)  | N(2AX)-P(1A)   | 1.20(2)   |
| N(1)-N(2X)      | 1.87(3)   | N(2AX)-P(1AX)  | 1.77(2)   |
| N(1)-Sn(1)#1    | 2.178(6)  | P(1A)-P(1AX)   | 1.105(8)  |
| C(1)-N(2)       | 1.336(9)  | P(1A)-C(12A)   | 1.874(7)  |
| C(1)-C(2)       | 1.483(10) | P(1A)-C(8A)    | 1.908(6)  |
| C(1)-N(2X)      | 1.49(3)   | P(1AX)-C(8A)   | 1.848(10) |
| N(2)-N(2X)      | 1.20(3)   | P(1AX)-C(12A)  | 2.020(10) |
| N(2)-P(1X)      | 1.206(13) | C(2A)-C(7A)    | 1.326(13) |
| N(2)-P(1)       | 1.678(7)  | C(2A)-C(3A)    | 1.432(13) |
| N(2X)-P(1)      | 1.19(3)   | C(3A)-C(4A)    | 1.37(2)   |
| N(2X)-P(1X)     | 1.70(3)   | C(4A)-C(5A)#2  | 1.39(3)   |
| P(1)-P(1X)      | 1.178(11) | C(5A)-C(6A)#2  | 1.34(2)   |
| P(1)-C(12)      | 1.884(7)  | C(5A)-C(4A)#2  | 1.39(3)   |
| P(1)-C(8)       | 1.887(7)  | C(6A)-C(5A)#2  | 1.34(3)   |
| P(1X)-C(12)     | 1.887(13) | C(6A)-C(7A)    | 1.39(2)   |
| P(1X)-C(8)      | 2.047(13) | C(8A)-C(11A)   | 1.497(10) |
| C(2)-C(7)       | 1.390(11) | C(8A)-C(10A)   | 1.524(9)  |
| C(2)-C(3)       | 1.397(10) | C(8A)-C(9A)    | 1.552(10) |
| C(3)-C(4)       | 1.384(14) | C(12A)-C(15A)  | 1.507(10) |
| C(4)-C(5)       | 1.37(2)   | C(12A)-C(13A)  | 1.518(10) |
| C(12A)-C(14A)   | 1.544(9)  |                |           |

Tabelle 11: Bindungswinkel [°] von **22c**

|                         |            |                        |           |
|-------------------------|------------|------------------------|-----------|
| N(1)-Sn(1)-C(16)        | 127.7(2)   | C(5)-C(6)-C(7)         | 120.7(13) |
| N(1)-Sn(1)-C(17)        | 112.8(2)   | C(2)-C(7)-C(6)         | 118.4(10) |
| C(16)-Sn(1)-C(17)       | 118.6(3)   | C(10)-C(8)-C(9)        | 108.8(7)  |
| N(1)-Sn(1)-N(1)#1       | 76.9(3)    | C(10)-C(8)-C(11)       | 108.9(7)  |
| C(16)-Sn(1)-N(1)#1      | 102.8(2)   | C(9)-C(8)-C(11)        | 108.8(7)  |
| C(17)-Sn(1)-N(1)#1      | 99.5(2)    | C(10)-C(8)-P(1)        | 117.7(5)  |
| N(1)-Sn(1)-N(2X)        | 50.0(8)    | C(9)-C(8)-P(1)         | 108.6(5)  |
| C(16)-Sn(1)-N(2X)       | 111.1(8)   | C(11)-C(8)-P(1)        | 103.7(5)  |
| C(17)-Sn(1)-N(2X)       | 98.6(7)    | C(10)-C(8)-P(1X)       | 83.8(6)   |
| N(1)#1-Sn(1)-N(2X)      | 126.8(8)   | C(9)-C(8)-P(1X)        | 130.7(7)  |
| N(1)-Sn(1)-P(1)         | 71.7(2)    | C(11)-C(8)-P(1X)       | 111.4(6)  |
| C(16)-Sn(1)-P(1)        | 93.5(2)    | P(1)-C(8)-P(1X)        | 34.5(3)   |
| C(17)-Sn(1)-P(1)        | 96.0(2)    | C(13)-C(12)-C(15)      | 109.5(9)  |
| N(1)#1-Sn(1)-P(1)       | 148.36(14) | C(13)-C(12)-C(14)      | 107.1(8)  |
| N(2X)-Sn(1)-P(1)        | 22.5(8)    | C(15)-C(12)-C(14)      | 109.7(9)  |
| Sn(2X)-Sn(2)-N(1A)      | 113.4(9)   | C(13)-C(12)-P(1)       | 119.3(6)  |
| Sn(2X)-Sn(2)-N(2AX)     | 164.5(10)  | C(15)-C(12)-P(1)       | 105.3(6)  |
| N(1A)-Sn(2)-N(2AX)      | 51.6(6)    | C(14)-C(12)-P(1)       | 105.6(6)  |
| Sn(2X)-Sn(2)-C(17A)     | 75.1(9)    | C(13)-C(12)-P(1X)      | 86.9(7)   |
| N(1A)-Sn(2)-C(17A)      | 126.4(3)   | C(15)-C(12)-P(1X)      | 136.5(8)  |
| N(2AX)-Sn(2)-C(17A)     | 109.8(6)   | C(14)-C(12)-P(1X)      | 102.7(7)  |
| Sn(2X)-Sn(2)-C(16A)     | 80.2(9)    | P(1)-C(12)-P(1X)       | 36.4(4)   |
| N(1A)-Sn(2)-C(16A)      | 120.6(3)   | C(1A)-N(1A)-Sn(2X)#2   | 121.0(9)  |
| N(2AX)-Sn(2)-C(16A)     | 109.9(6)   | C(1A)-N(1A)-N(2AX)     | 57.8(8)   |
| C(17A)-Sn(2)-C(16A)     | 113.0(3)   | Sn(2X)#2-N(1A)-N(2AX)  | 177.4(9)  |
| Sn(2X)-Sn(2)-N(1A)#2    | 37.1(9)    | C(1A)-N(1A)-Sn(2)      | 122.5(6)  |
| N(1A)-Sn(2)-N(1A)#2     | 76.4(3)    | Sn(2X)#2-N(1A)-Sn(2)   | 116.2(7)  |
| N(2AX)-Sn(2)-N(1A)#2    | 127.9(6)   | N(2AX)-N(1A)-Sn(2)     | 65.3(7)   |
| C(17A)-Sn(2)-N(1A)#2    | 97.9(3)    | C(1A)-N(1A)-Sn(2)#2    | 133.5(5)  |
| C(16A)-Sn(2)-N(1A)#2    | 97.6(3)    | Sn(2X)#2-N(1A)-Sn(2)#2 | 12.6(6)   |
| Sn(2X)-Sn(2)-P(1A)      | 172.4(9)   | N(2AX)-N(1A)-Sn(2)#2   | 168.6(7)  |
| N(1A)-Sn(2)-P(1A)       | 73.9(3)    | Sn(2)-N(1A)-Sn(2)#2    | 103.6(3)  |
| N(2AX)-Sn(2)-P(1A)      | 22.4(6)    | C(1A)-N(1A)-Sn(2X)     | 136.7(7)  |
| C(17A)-Sn(2)-P(1A)      | 99.0(3)    | Sn(2X)#2-N(1A)-Sn(2X)  | 102.0(5)  |
| C(16A)-Sn(2)-P(1A)      | 98.1(2)    | N(2AX)-N(1A)-Sn(2X)    | 79.5(8)   |
| N(1A)#2-Sn(2)-P(1A)     | 150.3(2)   | Sn(2)-N(1A)-Sn(2X)     | 14.2(3)   |
| Sn(2X)-Sn(2)-Sn(2X)#2   | 84.2(12)   | Sn(2)#2-N(1A)-Sn(2X)   | 89.4(5)   |
| N(1A)-Sn(2)-Sn(2X)#2    | 29.2(4)    | N(1A)-C(1A)-N(2A)      | 132.8(8)  |
| N(2AX)-Sn(2)-Sn(2X)#2   | 80.8(8)    | N(1A)-C(1A)-C(2A)      | 120.0(7)  |
| C(17A)-Sn(2)-Sn(2X)#2   | 121.3(4)   | N(2A)-C(1A)-C(2A)      | 107.1(8)  |
| C(16A)-Sn(2)-Sn(2X)#2   | 116.5(3)   | N(1A)-C(1A)-N(2AX)     | 77.1(10)  |
| N(1A)#2-Sn(2)-Sn(2X)#2  | 47.2(5)    | N(2A)-C(1A)-N(2AX)     | 55.7(9)   |
| P(1A)-Sn(2)-Sn(2X)#2    | 103.1(6)   | C(2A)-C(1A)-N(2AX)     | 162.7(11) |
| Sn(2)-Sn(2X)-N(1A)#2    | 130.4(14)  | P(1AX)-N(2A)-C(1A)     | 152.5(8)  |
| Sn(2)-Sn(2X)-N(1A)      | 52.4(10)   | P(1AX)-N(2A)-N(2AX)    | 83.6(11)  |
| N(1A)#2-Sn(2X)-N(1A)    | 78.0(5)    | C(1A)-N(2A)-N(2AX)     | 70.4(11)  |
| Sn(2)-Sn(2X)-Sn(2X)#2   | 84.5(14)   | P(1AX)-N(2A)-P(1A)     | 40.7(4)   |
| N(1A)#2-Sn(2X)-Sn(2X)#2 | 45.9(3)    | C(1A)-N(2A)-P(1A)      | 114.6(6)  |

|                         |           |                       |           |
|-------------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| N(1A)-Sn(2X)-Sn(2X)#2   | 32.1(5)   | N(2AX)-N(2A)-P(1A)    | 44.3(9)   |
| Sn(2)-Sn(2X)-Sn(2)#2    | 95.8(12)  | P(1A)-N(2AX)-N(2A)    | 81.6(13)  |
| N(1A)#2-Sn(2X)-Sn(2)#2  | 34.6(3)   | P(1A)-N(2AX)-C(1A)    | 135(2)    |
| N(1A)-Sn(2X)-Sn(2)#2    | 43.4(2)   | N(2A)-N(2AX)-C(1A)    | 53.9(9)   |
| Sn(2X)#2-Sn(2X)-Sn(2)#2 | 11.3(3)   | P(1A)-N(2AX)-P(1AX)   | 37.8(7)   |
| C(1)-N(1)-N(2X)         | 52.1(10)  | N(2A)-N(2AX)-P(1AX)   | 45.3(8)   |
| C(1)-N(1)-Sn(1)         | 123.5(5)  | C(1A)-N(2AX)-P(1AX)   | 98.8(12)  |
| N(2X)-N(1)-Sn(1)        | 71.9(9)   | P(1A)-N(2AX)-N(1A)    | 175(2)    |
| C(1)-N(1)-Sn(1)#1       | 132.3(4)  | N(2A)-N(2AX)-N(1A)    | 99.0(13)  |
| N(2X)-N(1)-Sn(1)#1      | 174.2(10) | C(1A)-N(2AX)-N(1A)    | 45.1(7)   |
| Sn(1)-N(1)-Sn(1)#1      | 103.1(3)  | P(1AX)-N(2AX)-N(1A)   | 143.7(13) |
| N(2)-C(1)-N(1)          | 131.9(7)  | P(1A)-N(2AX)-Sn(2)    | 115.3(14) |
| N(2)-C(1)-C(2)          | 110.1(7)  | N(2A)-N(2AX)-Sn(2)    | 159(2)    |
| N(1)-C(1)-C(2)          | 118.0(6)  | C(1A)-N(2AX)-Sn(2)    | 107.7(12) |
| N(2)-C(1)-N(2X)         | 50.0(12)  | P(1AX)-N(2AX)-Sn(2)   | 153.2(13) |
| N(1)-C(1)-N(2X)         | 82.2(13)  | N(1A)-N(2AX)-Sn(2)    | 63.1(7)   |
| C(2)-C(1)-N(2X)         | 158.4(14) | P(1AX)-P(1A)-N(2AX)   | 100.5(11) |
| N(2X)-N(2)-P(1X)        | 90(2)     | P(1AX)-P(1A)-N(2A)    | 48.3(5)   |
| N(2X)-N(2)-C(1)         | 72(2)     | N(2AX)-P(1A)-N(2A)    | 54.1(10)  |
| P(1X)-N(2)-C(1)         | 159.9(8)  | P(1AX)-P(1A)-C(12A)   | 80.9(5)   |
| N(2X)-N(2)-P(1)         | 45(2)     | N(2AX)-P(1A)-C(12A)   | 131.0(10) |
| P(1X)-N(2)-P(1)         | 44.6(6)   | N(2A)-P(1A)-C(12A)    | 101.8(3)  |
| C(1)-N(2)-P(1)          | 116.3(5)  | P(1AX)-P(1A)-C(8A)    | 69.9(5)   |
| P(1)-N(2X)-N(2)         | 89(2)     | N(2AX)-P(1A)-C(8A)    | 116.0(10) |
| P(1)-N(2X)-C(1)         | 145(3)    | N(2A)-P(1A)-C(8A)     | 102.5(3)  |
| N(2)-N(2X)-C(1)         | 58.2(14)  | C(12A)-P(1A)-C(8A)    | 110.4(3)  |
| P(1)-N(2X)-P(1X)        | 43.8(11)  | P(1AX)-P(1A)-Sn(2)    | 142.8(4)  |
| N(2)-N(2X)-P(1X)        | 45.1(12)  | N(2AX)-P(1A)-Sn(2)    | 42.3(10)  |
| C(1)-N(2X)-P(1X)        | 103(2)    | N(2A)-P(1A)-Sn(2)     | 95.6(3)   |
| P(1)-N(2X)-N(1)         | 160(2)    | C(12A)-P(1A)-Sn(2)    | 121.8(2)  |
| N(2)-N(2X)-N(1)         | 104(2)    | C(8A)-P(1A)-Sn(2)     | 119.1(2)  |
| C(1)-N(2X)-N(1)         | 45.6(9)   | P(1A)-P(1AX)-N(2A)    | 91.0(7)   |
| P(1X)-N(2X)-N(1)        | 147(2)    | P(1A)-P(1AX)-N(2AX)   | 41.6(7)   |
| P(1)-N(2X)-Sn(1)        | 109(2)    | N(2A)-P(1AX)-N(2AX)   | 51.2(8)   |
| N(2)-N(2X)-Sn(1)        | 162(2)    | P(1A)-P(1AX)-C(8A)    | 75.9(5)   |
| C(1)-N(2X)-Sn(1)        | 103(2)    | N(2A)-P(1AX)-C(8A)    | 128.2(6)  |
| P(1X)-N(2X)-Sn(1)       | 153(2)    | N(2AX)-P(1AX)-C(8A)   | 94.6(8)   |
| N(1)-N(2X)-Sn(1)        | 58.1(9)   | P(1A)-P(1AX)-C(12A)   | 66.4(4)   |
| P(1X)-P(1)-N(2X)        | 92(2)     | N(2A)-P(1AX)-C(12A)   | 113.1(6)  |
| P(1X)-P(1)-N(2)         | 45.9(6)   | N(2AX)-P(1AX)-C(12A)  | 95.4(8)   |
| N(2X)-P(1)-N(2)         | 46(2)     | C(8A)-P(1AX)-C(12A)   | 106.8(5)  |
| P(1X)-P(1)-C(12)        | 71.9(6)   | C(7A)-C(2A)-C(3A)     | 120.4(10) |
| N(2X)-P(1)-C(12)        | 123.5(14) | C(7A)-C(2A)-C(1A)     | 123.6(9)  |
| N(2)-P(1)-C(12)         | 101.8(3)  | C(3A)-C(2A)-C(1A)     | 116.0(10) |
| P(1X)-P(1)-C(8)         | 80.2(6)   | C(4A)-C(3A)-C(2A)     | 117.3(14) |
| N(2X)-P(1)-C(8)         | 119.8(14) | C(3A)-C(4A)-C(5A)#2   | 121(2)    |
| N(2)-P(1)-C(8)          | 101.6(3)  | C(6A)#2-C(5A)-C(4A)#2 | 120(2)    |
| C(12)-P(1)-C(8)         | 110.2(4)  | C(5A)#2-C(6A)-C(7A)   | 120(2)    |
| P(1X)-P(1)-Sn(1)        | 139.9(6)  | C(2A)-C(7A)-C(6A)     | 121.0(14) |

|                   |           |                      |          |
|-------------------|-----------|----------------------|----------|
| N(2X)-P(1)-Sn(1)  | 48(2)     | C(11A)-C(8A)-C(10A)  | 110.6(7) |
| N(2)-P(1)-Sn(1)   | 94.0(2)   | C(11A)-C(8A)-C(9A)   | 109.5(6) |
| C(12)-P(1)-Sn(1)  | 126.1(3)  | C(10A)-C(8A)-C(9A)   | 108.4(6) |
| C(8)-P(1)-Sn(1)   | 116.4(2)  | C(11A)-C(8A)-P(1AX)  | 87.0(5)  |
| P(1)-P(1X)-N(2)   | 89.5(9)   | C(10A)-C(8A)-P(1AX)  | 133.3(6) |
| P(1)-P(1X)-N(2X)  | 44.5(11)  | C(9A)-C(8A)-P(1AX)   | 105.1(5) |
| N(2)-P(1X)-N(2X)  | 45.1(11)  | C(11A)-C(8A)-P(1A)   | 119.0(5) |
| P(1)-P(1X)-C(12)  | 71.7(6)   | C(10A)-C(8A)-P(1A)   | 105.9(5) |
| N(2)-P(1X)-C(12)  | 125.6(9)  | C(9A)-C(8A)-P(1A)    | 102.8(5) |
| N(2X)-P(1X)-C(12) | 99.0(12)  | P(1AX)-C(8A)-P(1A)   | 34.2(3)  |
| P(1)-P(1X)-C(8)   | 65.3(5)   | C(15A)-C(12A)-C(13A) | 110.8(6) |
| N(2)-P(1X)-C(8)   | 113.9(8)  | C(15A)-C(12A)-C(14A) | 110.1(6) |
| N(2X)-P(1X)-C(8)  | 91.1(11)  | C(13A)-C(12A)-C(14A) | 106.9(6) |
| C(12)-P(1X)-C(8)  | 103.6(6)  | C(15A)-C(12A)-P(1A)  | 105.8(5) |
| C(7)-C(2)-C(3)    | 120.5(8)  | C(13A)-C(12A)-P(1A)  | 118.9(5) |
| C(7)-C(2)-C(1)    | 120.2(7)  | C(14A)-C(12A)-P(1A)  | 104.1(5) |
| C(3)-C(2)-C(1)    | 119.3(8)  | C(15A)-C(12A)-P(1AX) | 131.5(6) |
| C(4)-C(3)-C(2)    | 119.1(10) | C(13A)-C(12A)-P(1AX) | 88.0(5)  |
| C(5)-C(4)-C(3)    | 119.8(13) | C(14A)-C(12A)-P(1AX) | 106.0(5) |
| C(6)-C(5)-C(4)    | 121.4(13) | P(1A)-C(12A)-P(1AX)  | 32.7(3)  |

**4,4-Dichlor-2,6-dimethyl-1,3,5,7-tetrakis(trimetylsilyl)-1,3,5,7,2,6,4-tetrazadithia-stannaspiro[3.3]heptan (23c)**

Tabelle 12: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturlösung für **23c**.

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| Empirical formula               | C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> Sn - 2 dme                 |
| Formula weight                  | 722.71   |
| Temperature                     | 123(2) K   |
| Wavelength                      | 0.71073 Å (MoK $\alpha$ )  |
| Crystal system, space group     | Monoclinic, C2/c (No.15)   |
| Unit cell dimensions            | a = 16.6431(3) Å $\alpha$ = 90 deg.<br>b = 13.2530(2) Å $\beta$ = 110.833(1) deg.<br>c = 16.9530(3) Å $\gamma$ = 90 deg. |
| Volume                          | 3494.86(10) Å <sup>3</sup>   |
| Z, Calculated density           | 4, 1.374 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient          | 1.162 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                          | 1504   |
| Crystal size                    | 0.20 x 0.10 x 0.05 mm  |
| Theta range for data collection | 2.62 to 28.30 deg.   |



|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Limiting indices                  | -22<=h<=22, -17<=k<=17, -22<=l<=22          |
| Reflections collected / unique    | 26732 / 4276 [R(int) = 0.0350]              |
| Absorption correction             | None  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Data / restraints / parameters    | 4276 / 0 / 151                              |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.078                                       |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0217, wR2 = 0.0542                   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0263, wR2 = 0.0552                   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.499 and -0.637 e.Å <sup>-3</sup>          |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y,-z+3/2 #2 -x+1/2,-y+3/2,-z+1

Tabelle 13: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **23c**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

|       | x       | y       | z        | U (eq) |
|-------|---------|---------|----------|--------|
| Sn(1) | 5000    | 4417(1) | 7500     | 13(1)  |
| Cl(1) | 4560(1) | 5715(1) | 6423(1)  | 25(1)  |
| S(1)  | 3910(1) | 3443(1) | 8258(1)  | 16(1)  |
| Si(1) | 2716(1) | 4819(1) | 6977(1)  | 18(1)  |
| Si(2) | 5545(1) | 2340(1) | 9065(1)  | 16(1)  |
| N(1)  | 3709(1) | 4204(1) | 7452(1)  | 15(1)  |
| N(2)  | 4908(1) | 3252(1) | 8380(1)  | 16(1)  |
| C(1)  | 3935(1) | 4232(1) | 9132(1)  | 23(1)  |
| C(2)  | 2416(1) | 4790(1) | 5812(1)  | 27(1)  |
| C(3)  | 2805(1) | 6137(1) | 7378(1)  | 26(1)  |
| C(4)  | 1885(1) | 4112(1) | 7264(1)  | 30(1)  |
| C(5)  | 4852(1) | 1256(1) | 9118(1)  | 28(1)  |
| C(6)  | 6362(1) | 1903(1) | 8625(1)  | 27(1)  |
| C(7)  | 6074(1) | 2898(1) | 10133(1) | 30(1)  |
| C(1D) | 4206(1) | 8353(2) | 6010(1)  | 41(1)  |
| O(1D) | 3600(1) | 7893(1) | 5291(1)  | 36(1)  |
| C(2D) | 2805(1) | 7739(1) | 5391(1)  | 34(1)  |

Tabelle 14: Bindungslängen [Å] von **23c**

|               |            |               |            |
|---------------|------------|---------------|------------|
| Sn(1)-N(1)#1  | 2.1401(12) | Si(1)-N(1)    | 1.7605(13) |
| Sn(1)-N(1)    | 2.1401(12) | Si(1)-C(2)    | 1.8571(17) |
| Sn(1)-N(2)#1  | 2.1896(12) | Si(1)-C(3)    | 1.8603(17) |
| Sn(1)-N(2)    | 2.1895(12) | Si(1)-C(4)    | 1.8717(18) |
| Sn(1)-Cl(1)#1 | 2.4242(4)  | Si(2)-N(2)    | 1.7484(13) |
| Sn(1)-Cl(1)   | 2.4242(4)  | Si(2)-C(6)    | 1.8600(17) |
| Sn(1)-S(1)    | 2.8748(4)  | Si(2)-C(7)    | 1.8624(17) |
| Sn(1)-S(1)#1  | 2.8748(4)  | Si(2)-C(5)    | 1.8645(17) |
| S(1)-N(2)     | 1.6195(12) | C(1D)-O(1D)   | 1.415(2)   |
| S(1)-N(1)     | 1.6341(13) | O(1D)-C(2D)   | 1.407(2)   |
| S(1)-C(1)     | 1.8033(16) | C(2D)-C(2D)#2 | 1.494(4)   |

Tabelle 15: Bindungswinkel [°] von **23c**

|                      |             |                     |             |
|----------------------|-------------|---------------------|-------------|
| N(1)#1-Sn(1)-N(1)    | 164.86(7)   | S(1)-Sn(1)-S(1)#1   | 126.609(15) |
| N(1)#1-Sn(1)-N(2)#1  | 67.71(5)    | N(2)-S(1)-N(1)      | 95.71(6)    |
| N(1)-Sn(1)-N(2)#1    | 101.15(5)   | N(2)-S(1)-C(1)      | 105.25(7)   |
| N(1)#1-Sn(1)-N(2)    | 101.15(5)   | N(1)-S(1)-C(1)      | 105.44(7)   |
| N(1)-Sn(1)-N(2)      | 67.71(5)    | N(2)-S(1)-Sn(1)     | 49.13(4)    |
| N(2)#1-Sn(1)-N(2)    | 90.27(7)    | N(1)-S(1)-Sn(1)     | 47.44(4)    |
| N(1)#1-Sn(1)-Cl(1)#1 | 91.98(3)    | C(1)-S(1)-Sn(1)     | 105.83(5)   |
| N(1)-Sn(1)-Cl(1)#1   | 98.77(3)    | N(1)-Si(1)-C(2)     | 109.29(7)   |
| N(2)#1-Sn(1)-Cl(1)#1 | 159.68(3)   | N(1)-Si(1)-C(3)     | 109.08(7)   |
| N(2)-Sn(1)-Cl(1)#1   | 93.63(3)    | C(2)-Si(1)-C(3)     | 111.39(8)   |
| N(1)#1-Sn(1)-Cl(1)   | 98.77(3)    | N(1)-Si(1)-C(4)     | 108.01(7)   |
| N(1)-Sn(1)-Cl(1)     | 91.98(3)    | C(2)-Si(1)-C(4)     | 108.80(8)   |
| N(2)#1-Sn(1)-Cl(1)   | 93.63(3)    | C(3)-Si(1)-C(4)     | 110.20(8)   |
| N(2)-Sn(1)-Cl(1)     | 159.68(3)   | N(2)-Si(2)-C(6)     | 107.78(7)   |
| Cl(1)#1-Sn(1)-Cl(1)  | 89.61(2)    | N(2)-Si(2)-C(7)     | 109.66(7)   |
| N(1)#1-Sn(1)-S(1)    | 135.11(3)   | C(6)-Si(2)-C(7)     | 110.67(8)   |
| N(1)-Sn(1)-S(1)      | 34.22(3)    | N(2)-Si(2)-C(5)     | 109.01(7)   |
| N(2)#1-Sn(1)-S(1)    | 101.25(3)   | C(6)-Si(2)-C(5)     | 109.42(8)   |
| N(2)-Sn(1)-S(1)      | 34.01(3)    | C(7)-Si(2)-C(5)     | 110.24(8)   |
| Cl(1)#1-Sn(1)-S(1)   | 92.984(12)  | S(1)-N(1)-Si(1)     | 123.28(8)   |
| Cl(1)-Sn(1)-S(1)     | 125.834(12) | S(1)-N(1)-Sn(1)     | 98.34(6)    |
| N(1)#1-Sn(1)-S(1)#1  | 34.22(3)    | Si(1)-N(1)-Sn(1)    | 136.31(7)   |
| N(1)-Sn(1)-S(1)#1    | 135.11(3)   | S(1)-N(2)-Si(2)     | 122.99(7)   |
| N(2)#1-Sn(1)-S(1)#1  | 34.01(3)    | S(1)-N(2)-Sn(1)     | 96.87(6)    |
| N(2)-Sn(1)-S(1)#1    | 101.25(3)   | Si(2)-N(2)-Sn(1)    | 140.15(7)   |
| Cl(1)#1-Sn(1)-S(1)#1 | 125.834(12) | C(2D)-O(1D)-C(1D)   | 111.75(14)  |
| Cl(1)-Sn(1)-S(1)#1   | 92.984(12)  | O(1D)-C(2D)-C(2D)#2 | 109.02(18)  |

Tabelle 16: Torsionswinkel [°] von **23c**

|                         |             |                          |             |
|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| N(1)#1-Sn(1)-S(1)-N(2)  | 3.75(8)     | Cl(1)-Sn(1)-N(1)-S(1)    | -172.26(5)  |
| N(1)-Sn(1)-S(1)-N(2)    | 166.70(9)   | S(1)#1-Sn(1)-N(1)-S(1)   | 91.52(6)    |
| N(2)#1-Sn(1)-S(1)-N(2)  | 73.36(9)    | N(1)#1-Sn(1)-N(1)-Si(1)  | -144.61(10) |
| Cl(1)#1-Sn(1)-S(1)-N(2) | -92.06(6)   | N(2)#1-Sn(1)-N(1)-Si(1)  | -103.34(10) |
| Cl(1)-Sn(1)-S(1)-N(2)   | 176.26(6)   | N(2)-Sn(1)-N(1)-Si(1)    | 171.00(12)  |
| S(1)#1-Sn(1)-S(1)-N(2)  | 48.20(6)    | Cl(1)#1-Sn(1)-N(1)-Si(1) | 80.66(10)   |
| N(1)#1-Sn(1)-S(1)-N(1)  | -162.95(8)  | Cl(1)-Sn(1)-N(1)-Si(1)   | -9.25(10)   |
| N(2)#1-Sn(1)-S(1)-N(1)  | -93.34(7)   | S(1)-Sn(1)-N(1)-Si(1)    | 163.01(14)  |
| N(2)-Sn(1)-S(1)-N(1)    | -166.70(9)  | S(1)#1-Sn(1)-N(1)-Si(1)  | -105.47(9)  |
| Cl(1)#1-Sn(1)-S(1)-N(1) | 101.24(6)   | N(1)-S(1)-N(2)-Si(2)     | -170.77(9)  |
| Cl(1)-Sn(1)-S(1)-N(1)   | 9.56(6)     | C(1)-S(1)-N(2)-Si(2)     | 81.50(10)   |
| S(1)#1-Sn(1)-S(1)-N(1)  | -118.50(6)  | Sn(1)-S(1)-N(2)-Si(2)    | 179.43(12)  |
| N(1)#1-Sn(1)-S(1)-C(1)  | 100.42(7)   | N(1)-S(1)-N(2)-Sn(1)     | 9.80(6)     |
| N(1)-Sn(1)-S(1)-C(1)    | -96.63(8)   | C(1)-S(1)-N(2)-Sn(1)     | -97.93(7)   |
| N(2)#1-Sn(1)-S(1)-C(1)  | 170.03(6)   | C(6)-Si(2)-N(2)-S(1)     | 150.33(9)   |
| N(2)-Sn(1)-S(1)-C(1)    | 96.67(8)    | C(7)-Si(2)-N(2)-S(1)     | -89.12(10)  |
| Cl(1)#1-Sn(1)-S(1)-C(1) | 4.61(6)     | C(5)-Si(2)-N(2)-S(1)     | 31.66(12)   |
| Cl(1)-Sn(1)-S(1)-C(1)   | -87.07(6)   | C(6)-Si(2)-N(2)-Sn(1)    | -30.56(13)  |
| S(1)#1-Sn(1)-S(1)-C(1)  | 144.87(6)   | C(7)-Si(2)-N(2)-Sn(1)    | 89.99(12)   |
| N(2)-S(1)-N(1)-Si(1)    | -176.10(9)  | C(5)-Si(2)-N(2)-Sn(1)    | -149.23(11) |
| C(1)-S(1)-N(1)-Si(1)    | -68.53(10)  | N(1)#1-Sn(1)-N(2)-S(1)   | -177.31(5)  |
| Sn(1)-S(1)-N(1)-Si(1)   | -166.03(12) | N(1)-Sn(1)-N(2)-S(1)     | -8.04(5)    |
| N(2)-S(1)-N(1)-Sn(1)    | -10.07(6)   | N(2)#1-Sn(1)-N(2)-S(1)   | -109.99(7)  |
| C(1)-S(1)-N(1)-Sn(1)    | 97.50(7)    | Cl(1)#1-Sn(1)-N(2)-S(1)  | 89.96(5)    |
| C(2)-Si(1)-N(1)-S(1)    | -138.60(9)  | Cl(1)-Sn(1)-N(2)-S(1)    | -8.75(14)   |
| C(3)-Si(1)-N(1)-S(1)    | 99.40(10)   | S(1)#1-Sn(1)-N(2)-S(1)   | -142.40(5)  |
| C(4)-Si(1)-N(1)-S(1)    | -20.38(12)  | N(1)#1-Sn(1)-N(2)-Si(2)  | 3.44(12)    |
| C(2)-Si(1)-N(1)-Sn(1)   | 61.64(12)   | N(1)-Sn(1)-N(2)-Si(2)    | 172.71(13)  |
| C(3)-Si(1)-N(1)-Sn(1)   | -60.37(12)  | N(2)#1-Sn(1)-N(2)-Si(2)  | 70.76(10)   |
| C(4)-Si(1)-N(1)-Sn(1)   | 179.85(10)  | Cl(1)#1-Sn(1)-N(2)-Si(2) | -89.29(11)  |
| N(1)#1-Sn(1)-N(1)-S(1)  | 52.38(5)    | Cl(1)-Sn(1)-N(2)-Si(2)   | 172.00(4)   |
| N(2)#1-Sn(1)-N(1)-S(1)  | 93.65(6)    | S(1)-Sn(1)-N(2)-Si(2)    | -179.25(16) |
| N(2)-Sn(1)-N(1)-S(1)    | 7.99(5)     | S(1)#1-Sn(1)-N(2)-Si(2)  | 38.35(11)   |
| Cl(1)#1-Sn(1)-N(1)-S(1) | -82.35(5)   | C(1D)-O(1D)-C(2D)-(2D)#2 | 179.59(18)  |

**Bis[C,N-dilithium-N,N'-bis(*tert*-butyl)-S-methylen-sulfinimidamid-etherat] (24)**Tabelle 17: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturlösung für **24**.

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| Empirical formula           | C <sub>26</sub> H <sub>60</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> |
| Formula weight              | 552.66   |
| Temperature                 | 123(2) K   |
| Wavelength                  | 0.71073 Å (MoK <sub>α</sub> )  |
| Crystal system, space group | Triclinic, P $\bar{1}$ (No.2)  |

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Unit cell dimensions              | a = 9.9400(10) Å $\alpha$ = 102.748(6) deg.<br>b = 11.4941(10) Å $\beta$ = 90.215(5) deg.<br>c = 16.8792(13) Å $\gamma$ = 107.846(4) deg. |
| Volume                            | 1785.1(3) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 2, 1.028 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 0.174 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 608   |
| Crystal size                      | 0.45 x 0.30 x 0.10 mm   |
| Diffractometer                    | Nonius Kappa-CCD  |
| Theta range for data collection   | 1.24 to 25.00 deg.  |
| Limiting indices                  | -10 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 20  |
| Reflections collected / unique    | 13430 / 6185 [R(int) = 0.0474]  |
| Absorption correction             | None  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 6185 / 66 / 347   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.019   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0605, wR2 = 0.1330   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0916, wR2 = 0.1459   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.357 and -0.422 e.Å <sup>-3</sup>  |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,-y+1,-z+2    #2 -x+1,-y+1,-z+1

Tabelle 18: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **24**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

|       | x         | y       | z        | U (eq) |
|-------|-----------|---------|----------|--------|
| S(1)  | 9428(2)   | 6757(1) | 9681(1)  | 28(1)  |
| C(1)  | 8219(6)   | 5319(5) | 9811(3)  | 31(1)  |
| N(1)  | 10394(5)  | 6199(4) | 8992(2)  | 29(1)  |
| C(11) | 10416(6)  | 6594(5) | 8212(3)  | 33(1)  |
| C(12) | 11162(8)  | 7999(5) | 8318(4)  | 47(2)  |
| C(13) | 11259(7)  | 5871(5) | 7668(3)  | 45(2)  |
| C(14) | 8923(7)   | 6234(7) | 7803(4)  | 58(2)  |
| N(2)  | 10438(5)  | 7179(4) | 10542(3) | 29(1)  |
| C(21) | 10564(6)  | 8439(5) | 11056(3) | 34(1)  |
| C(22) | 11435(7)  | 9501(5) | 10675(4) | 42(2)  |
| C(23) | 9116(7)   | 8602(6) | 11235(4) | 46(2)  |
| C(24) | 11342(8)  | 8508(6) | 11856(3) | 47(2)  |
| Li(1) | 11984(10) | 6598(8) | 9900(5)  | 33(2)  |
| Li(2) | 9974(11)  | 4493(8) | 9193(6)  | 35(2)  |

|        |          |          |          |          |
|--------|----------|----------|----------|----------|
| O(1E)  | 14031(4) | 7493(3)  | 9986(2)  | 38(1)    |
| C(1E)  | 14821(7) | 7697(5)  | 10744(3) | 45(2)    |
| C(2E)  | 15553(7) | 9065(6)  | 11119(4) | 59(2)    |
| C(3E)  | 14881(7) | 7553(6)  | 9301(4)  | 50(2)    |
| C(4E)  | 15168(9) | 6338(8)  | 8973(4)  | 79(3)    |
| S(2)   | 5477(2)  | 3132(1)  | 5199(1)  | 30(1)    |
| C(2)   | 6733(6)  | 4631(5)  | 5224(4)  | 33(1)    |
| N(3)   | 4416(5)  | 3566(4)  | 5866(3)  | 31(1)    |
| C(31)  | 4128(6)  | 2896(5)  | 6531(3)  | 36(1)    |
| C(32)  | 3321(8)  | 1495(6)  | 6224(4)  | 53(2)    |
| C(33)  | 5488(7)  | 3044(7)  | 7023(4)  | 57(2)    |
| C(34)  | 3196(8)  | 3508(6)  | 7085(4)  | 53(2)    |
| N(4)   | 4600(5)  | 2860(4)  | 4306(3)  | 31(1)    |
| C(41)  | 4709(7)  | 1756(5)  | 3685(3)  | 37(1)    |
| C(42)  | 6238(7)  | 1760(6)  | 3597(4)  | 55(2)    |
| C(43)  | 3851(7)  | 506(5)   | 3876(4)  | 48(2)    |
| C(44)  | 4108(8)  | 1866(6)  | 2884(4)  | 55(2)    |
| Li(3)  | 2959(10) | 3346(9)  | 4921(6)  | 38(2)    |
| Li(4)  | 5054(11) | 4630(8)  | 4188(6)  | 38(2)    |
| O(2E)  | 867(4)   | 2597(4)  | 4955(2)  | 51(1)    |
| C(5E)  | -70(13)  | 3205(11) | 5311(7)  | 43(2) a) |
| C(6E)  | -790(30) | 2700(30) | 6017(16) | 61(3) a) |
| C(7E)  | 227(15)  | 1271(9)  | 4534(7)  | 59(3) a) |
| C(8E)  | -70(20)  | 1213(16) | 3649(7)  | 72(3) a) |
| C(5E') | 288(13)  | 3442(11) | 5558(7)  | 43(2) b) |
| C(6E') | -930(30) | 2660(20) | 5936(17) | 61(3) b) |
| C(7E') | -176(14) | 2027(12) | 4247(6)  | 59(3) b) |
| C(8E') | 230(20)  | 987(15)  | 3693(8)  | 72(3) b) |

a) s.o.f. = 0.50 b) s.o.f. = 0.50

Tabelle 19: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von **24**

|              |           |              |           |
|--------------|-----------|--------------|-----------|
| S(1)-N(2)    | 1.652(4)  | S(2)-C(2)    | 1.783(6)  |
| S(1)-N(1)    | 1.656(4)  | S(2)-Li(3)   | 2.639(10) |
| S(1)-C(1)    | 1.780(6)  | S(2)-Li(4)#2 | 2.762(9)  |
| S(1)-Li(1)   | 2.632(10) | S(2)-Li(4)   | 2.791(10) |
| S(1)-Li(2)   | 2.769(9)  | C(2)-Li(3)#2 | 2.318(11) |
| S(1)-Li(2)#1 | 2.783(9)  | C(2)-Li(4)#2 | 2.330(11) |
| C(1)-Li(1)#1 | 2.311(10) | C(2)-Li(4)   | 2.412(12) |
| C(1)-Li(2)   | 2.372(11) | C(2)-H(2A)   | 0.98(4)   |
| C(1)-Li(2)#1 | 2.384(12) | C(2)-H(2B)   | 0.98(4)   |
| C(1)-H(1A)   | 0.98(4)   | N(3)-C(31)   | 1.478(7)  |
| C(1)-H(1B)   | 0.99(3)   | N(3)-Li(4)#2 | 2.000(10) |
| N(1)-C(11)   | 1.483(7)  | N(3)-Li(3)   | 2.070(11) |
| N(1)-Li(2)   | 1.982(10) | C(31)-C(33)  | 1.528(9)  |
| N(1)-Li(1)   | 2.070(11) | C(31)-C(34)  | 1.530(8)  |
| C(11)-C(12)  | 1.526(8)  | C(31)-C(32)  | 1.531(8)  |
| C(11)-C(13)  | 1.526(8)  | N(4)-C(41)   | 1.490(6)  |
| C(11)-C(14)  | 1.531(9)  | N(4)-Li(4)   | 2.000(10) |

|               |           |               |           |
|---------------|-----------|---------------|-----------|
| N(2)-C(21)    | 1.483(6)  | N(4)-Li(3)    | 2.089(10) |
| N(2)-Li(2)#1  | 1.991(10) | C(41)-C(44)   | 1.522(8)  |
| N(2)-Li(1)    | 2.075(10) | C(41)-C(42)   | 1.526(9)  |
| C(21)-C(24)   | 1.527(8)  | C(41)-C(43)   | 1.534(8)  |
| C(21)-C(23)   | 1.530(8)  | Li(3)-O(2E)   | 1.999(11) |
| C(21)-C(22)   | 1.536(8)  | Li(3)-C(2)#2  | 2.318(11) |
| Li(1)-O(1E)   | 1.967(10) | Li(3)-Li(4)   | 2.643(14) |
| Li(1)-C(1)#1  | 2.311(10) | Li(3)-Li(4)#2 | 2.682(14) |
| Li(1)-Li(2)   | 2.649(13) | Li(4)-N(3)#2  | 2.000(10) |
| Li(1)-Li(2)#1 | 2.661(13) | Li(4)-C(2)#2  | 2.330(11) |
| Li(2)-N(2)#1  | 1.991(10) | Li(4)-Li(3)#2 | 2.682(14) |
| Li(2)-C(1)#1  | 2.384(12) | Li(4)-Li(4)#2 | 2.698(18) |
| Li(2)-Li(1)#1 | 2.661(13) | Li(4)-S(2)#2  | 2.762(9)  |
| Li(2)-Li(2)#1 | 2.710(18) | O(2E)-C(5E)   | 1.392(9)  |
| Li(2)-S(1)#1  | 2.783(9)  | O(2E)-C(7E)   | 1.468(9)  |
| O(1E)-C(1E)   | 1.435(6)  | O(2E)-C(7E')  | 1.470(10) |
| O(1E)-C(3E)   | 1.436(6)  | O(2E)-C(5E')  | 1.490(9)  |
| C(1E)-C(2E)   | 1.503(8)  | C(5E)-C(6E)   | 1.524(12) |
| C(3E)-C(4E)   | 1.498(9)  | C(7E)-C(8E)   | 1.505(12) |
| S(2)-N(3)     | 1.647(4)  | C(5E')-C(6E') | 1.503(14) |
| S(2)-N(4)     | 1.657(5)  | C(7E')-C(8E') | 1.507(11) |

Tabelle 20: Bindungswinkel [°] von **24**

|                      |          |                      |          |
|----------------------|----------|----------------------|----------|
| N(2)-S(1)-N(1)       | 103.8(2) | C(2)-S(2)-Li(3)      | 106.2(3) |
| N(2)-S(1)-C(1)       | 99.6(2)  | N(3)-S(2)-Li(4)#2    | 45.8(3)  |
| N(1)-S(1)-C(1)       | 99.8(2)  | N(4)-S(2)-Li(4)#2    | 94.3(3)  |
| N(2)-S(1)-Li(1)      | 52.0(2)  | C(2)-S(2)-Li(4)#2    | 56.9(3)  |
| N(1)-S(1)-Li(1)      | 51.8(2)  | Li(3)-S(2)-Li(4)#2   | 59.5(3)  |
| C(1)-S(1)-Li(1)      | 106.3(3) | N(3)-S(2)-Li(4)      | 93.0(2)  |
| N(2)-S(1)-Li(2)      | 93.4(2)  | N(4)-S(2)-Li(4)      | 45.0(2)  |
| N(1)-S(1)-Li(2)      | 45.0(2)  | C(2)-S(2)-Li(4)      | 58.8(3)  |
| C(1)-S(1)-Li(2)      | 58.1(3)  | Li(3)-S(2)-Li(4)     | 58.2(3)  |
| Li(1)-S(1)-Li(2)     | 58.7(3)  | Li(4)#2-S(2)-Li(4)   | 58.1(3)  |
| N(2)-S(1)-Li(2)#1    | 44.9(2)  | S(2)-C(2)-Li(3)#2    | 145.3(4) |
| N(1)-S(1)-Li(2)#1    | 93.5(2)  | S(2)-C(2)-Li(4)#2    | 83.2(3)  |
| C(1)-S(1)-Li(2)#1    | 58.1(3)  | Li(3)#2-C(2)-Li(4)#2 | 69.3(4)  |
| Li(1)-S(1)-Li(2)#1   | 58.8(3)  | S(2)-C(2)-Li(4)      | 81.9(3)  |
| Li(2)-S(1)-Li(2)#1   | 58.4(3)  | Li(3)#2-C(2)-Li(4)   | 69.0(4)  |
| S(1)-C(1)-Li(1)#1    | 144.9(4) | Li(4)#2-C(2)-Li(4)   | 69.3(4)  |
| S(1)-C(1)-Li(2)      | 82.3(3)  | S(2)-C(2)-H(2A)      | 105(3)   |
| Li(1)#1-C(1)-Li(2)   | 69.2(3)  | Li(3)#2-C(2)-H(2A)   | 94(3)    |
| S(1)-C(1)-Li(2)#1    | 82.5(3)  | Li(4)#2-C(2)-H(2A)   | 156(3)   |
| Li(1)#1-C(1)-Li(2)#1 | 68.7(3)  | Li(4)-C(2)-H(2A)     | 89(3)    |
| Li(2)-C(1)-Li(2)#1   | 69.5(4)  | S(2)-C(2)-H(2B)      | 103(3)   |
| S(1)-C(1)-H(1A)      | 106(3)   | Li(3)#2-C(2)-H(2B)   | 99(3)    |
| Li(1)#1-C(1)-H(1A)   | 96(3)    | Li(4)#2-C(2)-H(2B)   | 91(3)    |
| Li(2)-C(1)-H(1A)     | 91(3)    | Li(4)-C(2)-H(2B)     | 159(3)   |
| Li(2)#1-C(1)-H(1A)   | 158(3)   | H(2A)-C(2)-H(2B)     | 109(5)   |
| S(1)-C(1)-H(1B)      | 105(3)   | C(31)-N(3)-S(2)      | 115.5(3) |

|                      |          |                      |          |
|----------------------|----------|----------------------|----------|
| Li(1)#1-C(1)-H(1B)   | 95(3)    | C(31)-N(3)-Li(4)#2   | 134.6(4) |
| Li(2)-C(1)-H(1B)     | 158(3)   | S(2)-N(3)-Li(4)#2    | 98.0(3)  |
| Li(2)#1-C(1)-H(1B)   | 90(3)    | C(31)-N(3)-Li(3)     | 124.9(5) |
| H(1A)-C(1)-H(1B)     | 107(5)   | S(2)-N(3)-Li(3)      | 89.7(3)  |
| C(11)-N(1)-S(1)      | 115.8(3) | Li(4)#2-N(3)-Li(3)   | 82.4(4)  |
| C(11)-N(1)-Li(2)     | 129.8(4) | N(3)-C(31)-C(33)     | 111.9(5) |
| S(1)-N(1)-Li(2)      | 98.7(3)  | N(3)-C(31)-C(34)     | 105.5(4) |
| C(11)-N(1)-Li(1)     | 130.9(4) | C(33)-C(31)-C(34)    | 109.1(5) |
| S(1)-N(1)-Li(1)      | 89.2(3)  | N(3)-C(31)-C(32)     | 112.7(5) |
| Li(2)-N(1)-Li(1)     | 81.6(4)  | C(33)-C(31)-C(32)    | 109.0(5) |
| N(1)-C(11)-C(12)     | 112.2(4) | C(34)-C(31)-C(32)    | 108.5(5) |
| N(1)-C(11)-C(13)     | 105.3(4) | C(41)-N(4)-S(2)      | 115.4(4) |
| C(12)-C(11)-C(13)    | 108.8(5) | C(41)-N(4)-Li(4)     | 127.1(4) |
| N(1)-C(11)-C(14)     | 111.7(5) | S(2)-N(4)-Li(4)      | 99.1(4)  |
| C(12)-C(11)-C(14)    | 109.9(5) | C(41)-N(4)-Li(3)     | 135.4(5) |
| C(13)-C(11)-C(14)    | 108.8(5) | S(2)-N(4)-Li(3)      | 88.8(3)  |
| C(21)-N(2)-S(1)      | 115.8(4) | Li(4)-N(4)-Li(3)     | 80.5(4)  |
| C(21)-N(2)-Li(2)#1   | 131.7(4) | N(4)-C(41)-C(44)     | 105.5(5) |
| S(1)-N(2)-Li(2)#1    | 99.2(3)  | N(4)-C(41)-C(42)     | 112.6(5) |
| C(21)-N(2)-Li(1)     | 128.2(4) | C(44)-C(41)-C(42)    | 108.9(5) |
| S(1)-N(2)-Li(1)      | 89.1(3)  | N(4)-C(41)-C(43)     | 112.2(5) |
| Li(2)#1-N(2)-Li(1)   | 81.7(4)  | C(44)-C(41)-C(43)    | 109.5(5) |
| N(2)-C(21)-C(24)     | 105.1(4) | C(42)-C(41)-C(43)    | 108.1(5) |
| N(2)-C(21)-C(23)     | 112.2(5) | O(2E)-Li(3)-N(3)     | 123.5(5) |
| C(24)-C(21)-C(23)    | 108.9(5) | O(2E)-Li(3)-N(4)     | 137.8(5) |
| N(2)-C(21)-C(22)     | 112.1(4) | N(3)-Li(3)-N(4)      | 77.5(4)  |
| C(24)-C(21)-C(22)    | 109.1(5) | O(2E)-Li(3)-C(2)#2   | 104.6(4) |
| C(23)-C(21)-C(22)    | 109.4(5) | N(3)-Li(3)-C(2)#2    | 104.7(4) |
| O(1E)-Li(1)-N(1)     | 132.5(5) | N(4)-Li(3)-C(2)#2    | 103.8(4) |
| O(1E)-Li(1)-N(2)     | 127.6(5) | O(2E)-Li(3)-S(2)     | 145.9(5) |
| N(1)-Li(1)-N(2)      | 77.9(4)  | N(3)-Li(3)-S(2)      | 38.6(2)  |
| O(1E)-Li(1)-C(1)#1   | 105.5(4) | N(4)-Li(3)-S(2)      | 38.9(2)  |
| N(1)-Li(1)-C(1)#1    | 104.6(4) | C(2)#2-Li(3)-S(2)    | 108.4(4) |
| N(2)-Li(1)-C(1)#1    | 104.1(4) | O(2E)-Li(3)-Li(4)    | 147.3(5) |
| O(1E)-Li(1)-S(1)     | 145.5(4) | N(3)-Li(3)-Li(4)     | 88.5(4)  |
| N(1)-Li(1)-S(1)      | 39.0(2)  | N(4)-Li(3)-Li(4)     | 48.3(3)  |
| N(2)-Li(1)-S(1)      | 38.9(2)  | C(2)#2-Li(3)-Li(4)   | 55.6(3)  |
| C(1)#1-Li(1)-S(1)    | 108.9(4) | S(2)-Li(3)-Li(4)     | 63.8(3)  |
| O(1E)-Li(1)-Li(2)    | 144.3(5) | O(2E)-Li(3)-Li(4)#2  | 134.5(5) |
| N(1)-Li(1)-Li(2)     | 47.7(3)  | N(3)-Li(3)-Li(4)#2   | 47.7(3)  |
| N(2)-Li(1)-Li(2)     | 88.0(4)  | N(4)-Li(3)-Li(4)#2   | 87.4(4)  |
| C(1)#1-Li(1)-Li(2)   | 57.0(3)  | C(2)#2-Li(3)-Li(4)#2 | 57.1(3)  |
| S(1)-Li(1)-Li(2)     | 63.2(3)  | S(2)-Li(3)-Li(4)#2   | 62.5(3)  |
| O(1E)-Li(1)-Li(2)#1  | 139.0(5) | Li(4)-Li(3)-Li(4)#2  | 60.9(4)  |
| N(1)-Li(1)-Li(2)#1   | 88.4(4)  | N(4)-Li(4)-N(3)#2    | 176.5(6) |
| N(2)-Li(1)-Li(2)#1   | 47.8(3)  | N(4)-Li(4)-C(2)#2    | 106.3(5) |
| C(1)#1-Li(1)-Li(2)#1 | 56.5(3)  | N(3)#2-Li(4)-C(2)#2  | 74.0(3)  |
| S(1)-Li(1)-Li(2)#1   | 63.4(3)  | N(4)-Li(4)-C(2)      | 72.9(4)  |
| Li(2)-Li(1)-Li(2)#1  | 61.4(4)  | N(3)#2-Li(4)-C(2)    | 103.7(4) |

|                       |           |                       |           |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| N(1)-Li(2)-N(2)#1     | 176.9(5)  | C(2)#2-Li(4)-C(2)     | 110.7(4)  |
| N(1)-Li(2)-C(1)       | 73.7(3)   | N(4)-Li(4)-Li(3)      | 51.2(3)   |
| N(2)#1-Li(2)-C(1)     | 104.7(4)  | N(3)#2-Li(4)-Li(3)    | 128.7(5)  |
| N(1)-Li(2)-C(1)#1     | 104.9(4)  | C(2)#2-Li(4)-Li(3)    | 55.1(3)   |
| N(2)#1-Li(2)-C(1)#1   | 73.1(3)   | C(2)-Li(4)-Li(3)      | 89.9(4)   |
| C(1)-Li(2)-C(1)#1     | 110.5(4)  | N(4)-Li(4)-Li(3)#2    | 126.6(5)  |
| N(1)-Li(2)-Li(1)      | 50.6(3)   | N(3)#2-Li(4)-Li(3)#2  | 49.9(3)   |
| N(2)#1-Li(2)-Li(1)    | 127.2(5)  | C(2)#2-Li(4)-Li(3)#2  | 90.7(4)   |
| C(1)-Li(2)-Li(1)      | 90.3(4)   | C(2)-Li(4)-Li(3)#2    | 53.8(3)   |
| C(1)#1-Li(2)-Li(1)    | 54.4(3)   | Li(3)-Li(4)-Li(3)#2   | 119.1(4)  |
| N(1)-Li(2)-Li(1)#1    | 127.7(5)  | N(4)-Li(4)-Li(4)#2    | 88.8(5)   |
| N(2)#1-Li(2)-Li(1)#1  | 50.5(3)   | N(3)#2-Li(4)-Li(4)#2  | 88.4(5)   |
| C(1)-Li(2)-Li(1)#1    | 54.3(3)   | C(2)#2-Li(4)-Li(4)#2  | 56.8(4)   |
| C(1)#1-Li(2)-Li(1)#1  | 89.8(4)   | C(2)-Li(4)-Li(4)#2    | 53.9(4)   |
| Li(1)-Li(2)-Li(1)#1   | 118.6(4)  | Li(3)-Li(4)-Li(4)#2   | 60.3(4)   |
| N(1)-Li(2)-Li(2)#1    | 88.9(4)   | Li(3)#2-Li(4)-Li(4)#2 | 58.8(4)   |
| N(2)#1-Li(2)-Li(2)#1  | 88.1(5)   | N(4)-Li(4)-S(2)#2     | 143.0(5)  |
| C(1)-Li(2)-Li(2)#1    | 55.5(3)   | N(3)#2-Li(4)-S(2)#2   | 36.19(19) |
| C(1)#1-Li(2)-Li(2)#1  | 55.1(4)   | C(2)#2-Li(4)-S(2)#2   | 39.9(2)   |
| Li(1)-Li(2)-Li(2)#1   | 59.5(4)   | C(2)-Li(4)-S(2)#2     | 102.0(3)  |
| Li(1)#1-Li(2)-Li(2)#1 | 59.1(4)   | Li(3)-Li(4)-S(2)#2    | 92.9(3)   |
| N(1)-Li(2)-S(1)       | 36.25(19) | Li(3)#2-Li(4)-S(2)#2  | 58.0(3)   |
| N(2)#1-Li(2)-S(1)     | 141.4(4)  | Li(4)#2-Li(4)-S(2)#2  | 61.5(3)   |
| C(1)-Li(2)-S(1)       | 39.57(19) | N(4)-Li(4)-S(2)       | 35.9(2)   |
| C(1)#1-Li(2)-S(1)     | 102.5(3)  | N(3)#2-Li(4)-S(2)     | 140.6(5)  |
| Li(1)-Li(2)-S(1)      | 58.1(3)   | C(2)#2-Li(4)-S(2)     | 103.3(4)  |
| Li(1)#1-Li(2)-S(1)    | 91.9(3)   | C(2)-Li(4)-S(2)       | 39.2(2)   |
| Li(2)#1-Li(2)-S(1)    | 61.1(3)   | Li(3)-Li(4)-S(2)      | 58.0(3)   |
| N(1)-Li(2)-S(1)#1     | 141.5(5)  | Li(3)#2-Li(4)-S(2)    | 91.4(4)   |
| N(2)#1-Li(2)-S(1)#1   | 35.9(2)   | Li(4)#2-Li(4)-S(2)    | 60.4(4)   |
| C(1)-Li(2)-S(1)#1     | 102.4(3)  | S(2)#2-Li(4)-S(2)     | 121.9(3)  |
| C(1)#1-Li(2)-S(1)#1   | 39.3(2)   | C(5E)-O(2E)-C(7E)     | 115.8(8)  |
| Li(1)-Li(2)-S(1)#1    | 91.8(4)   | C(5E)-O(2E)-C(7E')    | 87.3(8)   |
| Li(1)#1-Li(2)-S(1)#1  | 57.8(3)   | C(7E)-O(2E)-C(7E')    | 50.1(7)   |
| Li(2)#1-Li(2)-S(1)#1  | 60.5(3)   | C(5E)-O(2E)-C(5E')    | 20.2(8)   |
| S(1)-Li(2)-S(1)#1     | 121.6(3)  | C(7E)-O(2E)-C(5E')    | 130.5(8)  |
| C(1E)-O(1E)-C(3E)     | 114.0(5)  | C(7E')-O(2E)-C(5E')   | 107.5(7)  |
| C(1E)-O(1E)-Li(1)     | 117.9(4)  | C(5E)-O(2E)-Li(3)     | 127.1(7)  |
| C(3E)-O(1E)-Li(1)     | 124.1(4)  | C(7E)-O(2E)-Li(3)     | 117.0(7)  |
| O(1E)-C(1E)-C(2E)     | 112.9(5)  | C(7E')-O(2E)-Li(3)    | 126.2(7)  |
| O(1E)-C(3E)-C(4E)     | 111.7(5)  | C(5E')-O(2E)-Li(3)    | 111.1(6)  |
| N(3)-S(2)-N(4)        | 104.0(2)  | O(2E)-C(5E)-C(6E)     | 113.9(10) |
| N(3)-S(2)-C(2)        | 99.5(3)   | O(2E)-C(7E)-C(8E)     | 108.0(9)  |
| N(4)-S(2)-C(2)        | 100.3(3)  | O(2E)-C(5E')-C(6E')   | 109.5(10) |
| N(3)-S(2)-Li(3)       | 51.7(3)   | O(2E)-C(7E')-C(8E')   | 109.3(9)  |
| N(4)-S(2)-Li(3)       | 52.3(3)   |                       |           |



**Bis[C,N-dilithium-N,N'-bis(trimethylsilyl)-S-methylen-sulfinimidamid-etherat] (25)**Tabelle 21: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturlösung für **25**

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>22</sub> H <sub>60</sub> Li <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>    |
| Formula weight                    | 616.98  |
| Temperature                       | 123(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å (MoKα)  |
| Crystal system, space group       | Monoclinic, C2/c (No.15)  |
| Unit cell dimensions              | a = 23.8414(15) Å    α = 90 deg.<br>b = 10.0746(5) Å    β = 109.064(3) deg.<br>c = 17.4544(10) Å    γ = 90 deg. |
| Volume                            | 3962.5(4) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 4, 1.034 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 0.277 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 1344  |
| Crystal size                      | 0.35 x 0.15 x 0.05 mm   |
| Diffractometer                    | Nonius Kappa CCD  |
| Theta range for data collection   | 2.39 to 28.28 deg.  |
| Limiting indices                  | -31 ≤ h ≤ 31, -12 ≤ k ≤ 12, -23 ≤ l ≤ 23  |
| Reflections collected / unique    | 17277 / 4607 [R(int) = 0.0581]  |
| Completeness to theta = 28.28     | 93.5 %  |
| Absorption correction             | None  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 4607 / 36 / 170   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.069   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0519, wR2 = 0.1474   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0761, wR2 = 0.1575   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.749 and -0.615 e.Å <sup>-3</sup>  |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z

Tabelle 22: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **25**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

|        | x       | y       | Z        | U (eq)   |
|--------|---------|---------|----------|----------|
| S(1)   | 821(1)  | 5069(1) | 1259(1)  | 26(1)    |
| C(1)   | 112(1)  | 4360(2) | 1100(1)  | 30(1)    |
| Li(1)  | 802(2)  | 6017(4) | -156(2)  | 33(1)    |
| Li(2)  | 200(2)  | 3817(4) | -186(2)  | 33(1)    |
| O(1E)  | 1204(2) | 7170(3) | -702(2)  | 41(1) a) |
| C(1E)  | 997(3)  | 8544(6) | -900(4)  | 74(1) a) |
| C(2E)  | 703(4)  | 8562(8) | -1844(4) | 99(2) a) |
| C(3E)  | 1772(2) | 6983(5) | -825(4)  | 51(1) a) |
| C(4E)  | 1778(4) | 5623(7) | -1190(5) | 74(1) a) |
| O(1E') | 1274(2) | 6587(3) | -807(2)  | 41(1) a) |
| C(1E') | 1422(3) | 7928(5) | -926(4)  | 74(1) a) |
| C(2E') | 878(4)  | 8720(7) | -1351(6) | 99(2) a) |
| C(3E') | 1342(2) | 5675(5) | -1376(3) | 51(1) a) |
| C(4E') | 1982(3) | 5401(8) | -1289(5) | 74(1) a) |
| N(1)   | 1016(1) | 4296(2) | 552(1)   | 27(1)    |
| Si(1)  | 1669(1) | 3416(1) | 868(1)   | 27(1)    |
| C(11)  | 2337(1) | 4506(3) | 1126(2)  | 43(1)    |
| C(12)  | 1659(1) | 2281(3) | 18(2)    | 43(1)    |
| C(13)  | 1743(1) | 2357(3) | 1779(2)  | 44(1)    |
| N(2)   | 632(1)  | 6569(2) | 897(1)   | 28(1)    |
| Si(2)  | 925(1)  | 7897(1) | 1517(1)  | 37(1)    |
| C(21)  | 1691(1) | 8313(3) | 1551(2)  | 70(1)    |
| C(22)  | 434(1)  | 9339(3) | 1090(2)  | 70(1)    |
| C(23)  | 957(2)  | 7620(4) | 2586(2)  | 97(2)    |

a) s.o.f.= 0.50

Tabelle 23: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von **25**

|               |            |               |            |
|---------------|------------|---------------|------------|
| S(1)-N(2)     | 1.6432(18) | Li(2)-Li(1)#1 | 2.649(5)   |
| S(1)-N(1)     | 1.6481(18) | Li(2)-Li(2)#1 | 2.723(8)   |
| S(1)-C(1)     | 1.771(2)   | Li(2)-S(1)#1  | 2.778(4)   |
| S(1)-Li(1)    | 2.634(4)   | O(1E)-C(3E)   | 1.450(5)   |
| S(1)-Li(2)    | 2.776(4)   | O(1E)-C(1E)   | 1.473(6)   |
| S(1)-Li(2)#1  | 2.778(4)   | C(1E)-C(2E)   | 1.565(7)   |
| C(1)-Li(1)#1  | 2.294(4)   | C(3E)-C(4E)   | 1.513(6)   |
| C(1)-Li(2)    | 2.384(5)   | O(1E')-C(3E') | 1.401(5)   |
| C(1)-Li(2)#1  | 2.387(5)   | O(1E')-C(1E') | 1.428(6)   |
| C(1)-H(1A)    | 0.983(16)  | C(1E')-C(2E') | 1.497(7)   |
| C(1)-H(1B)    | 1.009(15)  | C(3E')-C(4E') | 1.510(6)   |
| Li(1)-O(1E')  | 1.930(5)   | N(1)-Si(1)    | 1.7187(18) |
| Li(1)-O(1E)   | 1.944(5)   | Si(1)-C(11)   | 1.866(2)   |
| Li(1)-N(2)    | 2.082(4)   | Si(1)-C(12)   | 1.866(2)   |
| Li(1)-N(1)    | 2.094(4)   | Si(1)-C(13)   | 1.875(3)   |
| Li(1)-C(1)#1  | 2.294(4)   | N(2)-Si(2)    | 1.7197(18) |
| Li(1)-Li(2)   | 2.632(6)   | N(2)-Li(2)#1  | 2.004(4)   |
| Li(1)-Li(2)#1 | 2.649(5)   | Si(2)-C(21)   | 1.857(3)   |
| Li(2)-N(2)#1  | 2.004(4)   | Si(2)-C(22)   | 1.861(3)   |

|              |          |             |          |
|--------------|----------|-------------|----------|
| Li(2)-N(1)   | 2.009(4) | Si(2)-C(23) | 1.864(3) |
| Li(2)-C(1)#1 | 2.387(5) |             |          |

Tabelle 24: Bindungswinkel [°] von **25**

|                      |            |                       |            |
|----------------------|------------|-----------------------|------------|
| N(2)-S(1)-N(1)       | 104.84(9)  | N(1)-Li(2)-Li(1)      | 51.53(13)  |
| N(2)-S(1)-C(1)       | 100.47(10) | C(1)-Li(2)-Li(1)      | 90.16(16)  |
| N(1)-S(1)-C(1)       | 100.32(10) | C(1)#1-Li(2)-Li(1)    | 54.15(13)  |
| N(2)-S(1)-Li(1)      | 52.23(11)  | N(2)#1-Li(2)-Li(1)#1  | 50.89(13)  |
| N(1)-S(1)-Li(1)      | 52.62(11)  | N(1)-Li(2)-Li(1)#1    | 126.6(2)   |
| C(1)-S(1)-Li(1)      | 105.98(11) | C(1)-Li(2)-Li(1)#1    | 53.93(13)  |
| N(2)-S(1)-Li(2)      | 94.03(10)  | C(1)#1-Li(2)-Li(1)#1  | 89.69(16)  |
| N(1)-S(1)-Li(2)      | 45.76(10)  | Li(1)-Li(2)-Li(1)#1   | 117.92(17) |
| C(1)-S(1)-Li(2)      | 58.37(11)  | N(2)#1-Li(2)-Li(2)#1  | 87.98(19)  |
| Li(1)-S(1)-Li(2)     | 58.15(12)  | N(1)-Li(2)-Li(2)#1    | 88.75(19)  |
| N(2)-S(1)-Li(2)#1    | 45.48(10)  | C(1)-Li(2)-Li(2)#1    | 55.24(15)  |
| N(1)-S(1)-Li(2)#1    | 94.86(10)  | C(1)#1-Li(2)-Li(2)#1  | 55.16(15)  |
| C(1)-S(1)-Li(2)#1    | 58.38(11)  | Li(1)-Li(2)-Li(2)#1   | 59.28(17)  |
| Li(1)-S(1)-Li(2)#1   | 58.54(12)  | Li(1)#1-Li(2)-Li(2)#1 | 58.65(17)  |
| Li(2)-S(1)-Li(2)#1   | 58.71(14)  | N(2)#1-Li(2)-S(1)     | 141.03(19) |
| S(1)-C(1)-Li(1)#1    | 144.43(16) | N(1)-Li(2)-S(1)       | 35.99(8)   |
| S(1)-C(1)-Li(2)      | 82.39(13)  | C(1)-Li(2)-S(1)       | 39.24(8)   |
| Li(1)#1-C(1)-Li(2)   | 68.94(14)  | C(1)#1-Li(2)-S(1)     | 102.43(15) |
| S(1)-C(1)-Li(2)#1    | 82.42(13)  | Li(1)-Li(2)-S(1)      | 58.23(11)  |
| Li(1)#1-C(1)-Li(2)#1 | 68.38(15)  | Li(1)#1-Li(2)-S(1)    | 91.14(14)  |
| Li(2)-C(1)-Li(2)#1   | 69.60(16)  | Li(2)#1-Li(2)-S(1)    | 60.69(13)  |
| S(1)-C(1)-H(1A)      | 102.8(15)  | N(2)#1-Li(2)-S(1)#1   | 35.77(8)   |
| Li(1)#1-C(1)-H(1A)   | 98.2(16)   | N(1)-Li(2)-S(1)#1     | 141.90(19) |
| Li(2)-C(1)-H(1A)     | 160.1(15)  | C(1)-Li(2)-S(1)#1     | 102.41(15) |
| Li(2)#1-C(1)-H(1A)   | 91.8(14)   | C(1)#1-Li(2)-S(1)#1   | 39.20(8)   |
| S(1)-C(1)-H(1B)      | 108.8(13)  | Li(1)-Li(2)-S(1)#1    | 91.45(15)  |
| Li(1)#1-C(1)-H(1B)   | 94.6(13)   | Li(1)#1-Li(2)-S(1)#1  | 58.01(11)  |
| Li(2)-C(1)-H(1B)     | 94.9(13)   | Li(2)#1-Li(2)-S(1)#1  | 60.59(14)  |
| Li(2)#1-C(1)-H(1B)   | 160.0(13)  | S(1)-Li(2)-S(1)#1     | 121.29(14) |
| H(1A)-C(1)-H(1B)     | 101.4(19)  | C(3E)-O(1E)-C(1E)     | 110.3(4)   |
| O(1E')-Li(1)-N(2)    | 139.4(2)   | C(3E)-O(1E)-Li(1)     | 129.0(3)   |
| O(1E)-Li(1)-N(2)     | 122.9(2)   | C(1E)-O(1E)-Li(1)     | 119.6(4)   |
| O(1E')-Li(1)-N(1)    | 121.2(2)   | O(1E)-C(1E)-C(2E)     | 104.9(5)   |
| O(1E)-Li(1)-N(1)     | 136.1(2)   | O(1E)-C(3E)-C(4E)     | 108.6(4)   |
| N(2)-Li(1)-N(1)      | 77.31(14)  | C(3E')-O(1E')-C(1E')  | 115.2(4)   |
| O(1E')-Li(1)-C(1)#1  | 103.1(2)   | C(3E')-O(1E')-Li(1)   | 116.6(3)   |
| O(1E)-Li(1)-C(1)#1   | 104.6(2)   | C(1E')-O(1E')-Li(1)   | 125.9(4)   |
| N(2)-Li(1)-C(1)#1    | 105.37(18) | O(1E')-C(1E')-C(2E')  | 111.2(6)   |
| N(1)-Li(1)-C(1)#1    | 106.12(19) | O(1E')-C(3E')-C(4E')  | 113.4(5)   |
| O(1E')-Li(1)-Li(2)   | 131.2(2)   | S(1)-N(1)-Si(1)       | 116.80(10) |
| O(1E)-Li(1)-Li(2)    | 147.9(2)   | S(1)-N(1)-Li(2)       | 98.25(14)  |
| N(2)-Li(1)-Li(2)     | 88.87(17)  | Si(1)-N(1)-Li(2)      | 131.87(15) |
| N(1)-Li(1)-Li(2)     | 48.71(13)  | S(1)-N(1)-Li(1)       | 88.65(13)  |
| C(1)#1-Li(1)-Li(2)   | 57.47(14)  | Si(1)-N(1)-Li(1)      | 129.56(14) |
| O(1E')-Li(1)-S(1)    | 145.6(2)   | Li(2)-N(1)-Li(1)      | 79.77(17)  |

|                      |            |                    |            |
|----------------------|------------|--------------------|------------|
| O(1E)-Li(1)-S(1)     | 144.7(2)   | N(1)-Si(1)-C(11)   | 112.75(11) |
| N(2)-Li(1)-S(1)      | 38.60(8)   | N(1)-Si(1)-C(12)   | 106.64(10) |
| N(1)-Li(1)-S(1)      | 38.72(8)   | C(11)-Si(1)-C(12)  | 109.95(12) |
| C(1)#1-Li(1)-S(1)    | 109.58(16) | N(1)-Si(1)-C(13)   | 112.91(11) |
| Li(2)-Li(1)-S(1)     | 63.62(12)  | C(11)-Si(1)-C(13)  | 107.06(12) |
| O(1E')-Li(1)-Li(2)#1 | 148.9(2)   | C(12)-Si(1)-C(13)  | 107.41(12) |
| O(1E)-Li(1)-Li(2)#1  | 134.3(2)   | S(1)-N(2)-Si(2)    | 117.99(11) |
| N(2)-Li(1)-Li(2)#1   | 48.32(12)  | S(1)-N(2)-Li(2)#1  | 98.74(14)  |
| N(1)-Li(1)-Li(2)#1   | 89.03(16)  | Si(2)-N(2)-Li(2)#1 | 131.10(15) |
| C(1)#1-Li(1)-Li(2)#1 | 57.13(13)  | S(1)-N(2)-Li(1)    | 89.17(13)  |
| Li(2)-Li(1)-Li(2)#1  | 62.08(17)  | Si(2)-N(2)-Li(1)   | 127.39(15) |
| S(1)-Li(1)-Li(2)#1   | 63.46(12)  | Li(2)#1-N(2)-Li(1) | 80.79(17)  |
| N(2)#1-Li(2)-N(1)    | 176.7(2)   | N(2)-Si(2)-C(21)   | 112.86(13) |
| N(2)#1-Li(2)-C(1)    | 104.74(19) | N(2)-Si(2)-C(22)   | 106.37(11) |
| N(1)-Li(2)-C(1)      | 72.88(14)  | C(21)-Si(2)-C(22)  | 108.66(16) |
| N(2)#1-Li(2)-C(1)#1  | 72.88(14)  | N(2)-Si(2)-C(23)   | 112.92(14) |
| N(1)-Li(2)-C(1)#1    | 105.62(18) | C(21)-Si(2)-C(23)  | 106.54(19) |
| C(1)-Li(2)-C(1)#1    | 110.40(16) | C(22)-Si(2)-C(23)  | 109.42(19) |
| N(2)#1-Li(2)-Li(1)   | 126.8(2)   |                    |            |

**C,N-Bis(triphenylstannyl)-N,N'-bis(trimethylsilyl)-S-methylen-sulfinimidamid (27)**

Tabelle 25: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturlösung für **27**

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| Empirical formula               | C <sub>43</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> S Si <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>                             |
| Formula weight                  | 920.47   |
| Temperature                     | 123(2) K   |
| Wavelength                      | 0.71073 Å (MoK <sub>α</sub> )  |
| Crystal system, space group     | Monoclinic, P2(1)/c (No.14)  |
| Unit cell dimensions            | a = 9.5269(1) Å    α = 90 deg.<br>b = 33.8573(3) Å    β = 101.518(1) deg.<br>c = 13.5647(1) Å    γ = 90 deg. |
| Volume                          | 4287.25(7) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density           | 4, 1.426 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient          | 1.300 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                          | 1864   |
| Crystal size                    | 0.30 x 0.15 x 0.04 mm  |
| Diffractometer                  | Nonius KappaCCD  |
| Theta range for data collection | 2.48 to 25.00 deg.   |
| Limiting indices                | -11 ≤ h ≤ 11, -40 ≤ k ≤ 40, -16 ≤ l ≤ 16   |
| Reflections collected / unique  | 46071 / 7446 [R(int) = 0.0388]   |
| Completeness to theta = 25.00   | 98.6 %   |

|                                      |                                       |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Absorption correction                | Empirical from multiple refl.         |
| Max. and min. transmission           | 0.8598 and 0.7917                     |
| Refinement method                    | Full-matrix least-squares on $F^2$    |
| Data / restraints / parameters       | 7446 / 0 / 451                        |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.050                                 |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | R1 = 0.0190, wR2 = 0.0480             |
| R indices (all data)                 | R1 = 0.0243, wR2 = 0.0494             |
| Largest diff. peak and hole          | 0.419 and -0.605 e. $\text{\AA}^{-3}$ |

Tabelle 26: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **27**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

|       | x       | y       | z       | U (eq) |
|-------|---------|---------|---------|--------|
| Sn(1) | 4007(1) | 866(1)  | 2976(1) | 21(1)  |
| Sn(2) | 7504(1) | 1273(1) | 6776(1) | 20(1)  |
| S(1)  | 6468(1) | 1374(1) | 4311(1) | 20(1)  |
| Si(1) | 7443(1) | 1029(1) | 2584(1) | 24(1)  |
| Si(2) | 4787(1) | 2084(1) | 4280(1) | 25(1)  |
| N(1)  | 6102(2) | 1085(1) | 3299(1) | 22(1)  |
| N(2)  | 5016(2) | 1577(1) | 4394(1) | 24(1)  |
| C(1)  | 6735(2) | 1015(1) | 5306(1) | 23(1)  |
| C(2)  | 8572(3) | 1482(1) | 2706(2) | 56(1)  |
| C(3)  | 8608(2) | 598(1)  | 3014(2) | 41(1)  |
| C(4)  | 6578(3) | 955(1)  | 1246(2) | 47(1)  |
| C(5)  | 5757(3) | 2312(1) | 3346(2) | 45(1)  |
| C(6)  | 2821(2) | 2156(1) | 3910(2) | 43(1)  |
| C(7)  | 5423(3) | 2358(1) | 5479(2) | 41(1)  |
| C(8)  | 2896(2) | 725(1)  | 4160(1) | 22(1)  |
| C(9)  | 2337(2) | 1015(1) | 4711(1) | 28(1)  |
| C(10) | 1535(2) | 907(1)  | 5421(2) | 33(1)  |
| C(11) | 1276(2) | 515(1)  | 5591(2) | 32(1)  |
| C(12) | 1795(2) | 227(1)  | 5041(2) | 31(1)  |
| C(13) | 2596(2) | 332(1)  | 4327(1) | 27(1)  |
| C(14) | 2766(2) | 1221(1) | 1819(1) | 24(1)  |
| C(15) | 1449(2) | 1081(1) | 1300(2) | 30(1)  |
| C(16) | 643(2)  | 1299(1) | 516(2)  | 36(1)  |
| C(17) | 1135(2) | 1656(1) | 252(2)  | 36(1)  |
| C(18) | 2436(2) | 1799(1) | 753(2)  | 34(1)  |
| C(19) | 3252(2) | 1582(1) | 1530(2) | 28(1)  |
| C(20) | 4343(2) | 305(1)  | 2312(1) | 24(1)  |
| C(21) | 5174(2) | 13(1)   | 2877(2) | 29(1)  |
| C(22) | 5415(2) | -346(1) | 2453(2) | 34(1)  |
| C(23) | 4838(2) | -420(1) | 1453(2) | 35(1)  |
| C(24) | 4011(2) | -135(1) | 881(2)  | 35(1)  |
| C(25) | 3768(2) | 223(1)  | 1307(2) | 30(1)  |
| C(26) | 8665(2) | 1810(1) | 6704(1) | 22(1)  |

|       |          |         |         |       |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| C(27) | 9316(2)  | 1921(1) | 5914(2) | 28(1) |
| C(28) | 10001(2) | 2283(1) | 5923(2) | 35(1) |
| C(29) | 10063(2) | 2538(1) | 6725(2) | 36(1) |
| C(30) | 9437(2)  | 2432(1) | 7519(2) | 34(1) |
| C(31) | 8734(2)  | 2073(1) | 7504(2) | 28(1) |
| C(32) | 5759(2)  | 1422(1) | 7483(1) | 22(1) |
| C(33) | 5935(2)  | 1454(1) | 8522(2) | 28(1) |
| C(34) | 4814(2)  | 1581(1) | 8961(2) | 33(1) |
| C(35) | 3515(2)  | 1683(1) | 8361(2) | 33(1) |
| C(36) | 3333(2)  | 1652(1) | 7334(2) | 35(1) |
| C(37) | 4443(2)  | 1521(1) | 6897(2) | 28(1) |
| C(38) | 9002(2)  | 869(1)  | 7631(1) | 22(1) |
| C(39) | 10407(2) | 991(1)  | 7966(2) | 28(1) |
| C(40) | 11426(2) | 735(1)  | 8487(2) | 37(1) |
| C(41) | 11051(2) | 356(1)  | 8680(2) | 46(1) |
| C(42) | 9659(3)  | 231(1)  | 8356(2) | 48(1) |
| C(43) | 8641(2)  | 485(1)  | 7836(2) | 35(1) |

Tabelle 27: Bindungslängen [Å] von **27**

|             |            |             |          |
|-------------|------------|-------------|----------|
| Sn(1)-N(1)  | 2.0915(15) | C(15)-C(16) | 1.391(3) |
| Sn(1)-C(14) | 2.1355(19) | C(16)-C(17) | 1.372(3) |
| Sn(1)-C(8)  | 2.1458(19) | C(17)-C(18) | 1.378(3) |
| Sn(1)-C(20) | 2.1542(19) | C(18)-C(19) | 1.389(3) |
| Sn(1)-N(2)  | 3.1097(16) | C(20)-C(25) | 1.392(3) |
| Sn(2)-C(26) | 2.1389(19) | C(20)-C(21) | 1.396(3) |
| Sn(2)-C(32) | 2.1390(19) | C(21)-C(22) | 1.381(3) |
| Sn(2)-C(38) | 2.1426(18) | C(22)-C(23) | 1.381(3) |
| Sn(2)-C(1)  | 2.1666(18) | C(23)-C(24) | 1.382(3) |
| S(1)-N(2)   | 1.5690(16) | C(24)-C(25) | 1.382(3) |
| S(1)-N(1)   | 1.6645(15) | C(26)-C(27) | 1.395(3) |
| S(1)-C(1)   | 1.7958(19) | C(26)-C(31) | 1.395(3) |
| Si(1)-N(1)  | 1.7618(16) | C(27)-C(28) | 1.386(3) |
| Si(1)-C(4)  | 1.854(2)   | C(28)-C(29) | 1.381(3) |
| Si(1)-C(3)  | 1.854(2)   | C(29)-C(30) | 1.378(3) |
| Si(1)-C(2)  | 1.863(2)   | C(30)-C(31) | 1.386(3) |
| Si(2)-N(2)  | 1.7351(16) | C(32)-C(37) | 1.385(3) |
| Si(2)-C(6)  | 1.855(2)   | C(32)-C(33) | 1.389(3) |
| Si(2)-C(7)  | 1.866(2)   | C(33)-C(34) | 1.391(3) |
| Si(2)-C(5)  | 1.876(2)   | C(34)-C(35) | 1.383(3) |
| C(8)-C(13)  | 1.392(3)   | C(35)-C(36) | 1.373(3) |
| C(8)-C(9)   | 1.400(3)   | C(36)-C(37) | 1.384(3) |
| C(9)-C(10)  | 1.392(3)   | C(38)-C(43) | 1.386(3) |
| C(10)-C(11) | 1.379(3)   | C(38)-C(39) | 1.387(3) |
| C(11)-C(12) | 1.377(3)   | C(39)-C(40) | 1.385(3) |
| C(12)-C(13) | 1.393(3)   | C(40)-C(41) | 1.369(3) |
| C(14)-C(19) | 1.392(3)   | C(41)-C(42) | 1.378(3) |
| C(14)-C(15) | 1.392(3)   | C(42)-C(43) | 1.381(3) |

Tabelle 28: Bindungswinkel [°] von **27**

|                   |            |                   |            |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| N(1)-Sn(1)-C(14)  | 108.70(7)  | C(12)-C(11)-C(10) | 119.7(2)   |
| N(1)-Sn(1)-C(8)   | 120.97(6)  | C(11)-C(12)-C(13) | 120.2(2)   |
| C(14)-Sn(1)-C(8)  | 113.05(7)  | C(8)-C(13)-C(12)  | 120.97(19) |
| N(1)-Sn(1)-C(20)  | 100.65(7)  | C(19)-C(14)-C(15) | 118.21(18) |
| C(14)-Sn(1)-C(20) | 107.13(7)  | C(19)-C(14)-Sn(1) | 122.25(14) |
| C(8)-Sn(1)-C(20)  | 104.68(7)  | C(15)-C(14)-Sn(1) | 119.49(15) |
| N(1)-Sn(1)-N(2)   | 55.42(5)   | C(16)-C(15)-C(14) | 120.8(2)   |
| C(14)-Sn(1)-N(2)  | 94.46(6)   | C(17)-C(16)-C(15) | 120.1(2)   |
| C(8)-Sn(1)-N(2)   | 81.19(6)   | C(16)-C(17)-C(18) | 120.14(19) |
| C(20)-Sn(1)-N(2)  | 152.58(6)  | C(17)-C(18)-C(19) | 120.1(2)   |
| C(26)-Sn(2)-C(32) | 105.96(7)  | C(18)-C(19)-C(14) | 120.75(19) |
| C(26)-Sn(2)-C(38) | 105.81(7)  | C(25)-C(20)-C(21) | 117.66(18) |
| C(32)-Sn(2)-C(38) | 113.68(7)  | C(25)-C(20)-Sn(1) | 121.60(14) |
| C(26)-Sn(2)-C(1)  | 112.51(7)  | C(21)-C(20)-Sn(1) | 120.73(14) |
| C(32)-Sn(2)-C(1)  | 110.96(7)  | C(22)-C(21)-C(20) | 121.16(19) |
| C(38)-Sn(2)-C(1)  | 107.89(7)  | C(21)-C(22)-C(23) | 120.15(19) |
| N(2)-S(1)-N(1)    | 105.89(8)  | C(22)-C(23)-C(24) | 119.6(2)   |
| N(2)-S(1)-C(1)    | 103.68(9)  | C(23)-C(24)-C(25) | 120.1(2)   |
| N(1)-S(1)-C(1)    | 101.33(8)  | C(24)-C(25)-C(20) | 121.27(19) |
| N(1)-Si(1)-C(4)   | 108.94(9)  | C(27)-C(26)-C(31) | 117.75(18) |
| N(1)-Si(1)-C(3)   | 111.49(9)  | C(27)-C(26)-Sn(2) | 125.38(14) |
| C(4)-Si(1)-C(3)   | 108.81(11) | C(31)-C(26)-Sn(2) | 116.85(14) |
| N(1)-Si(1)-C(2)   | 109.33(9)  | C(28)-C(27)-C(26) | 120.90(19) |
| C(4)-Si(1)-C(2)   | 109.56(13) | C(29)-C(28)-C(27) | 120.4(2)   |
| C(3)-Si(1)-C(2)   | 108.69(12) | C(30)-C(29)-C(28) | 119.7(2)   |
| N(2)-Si(2)-C(6)   | 104.79(9)  | C(29)-C(30)-C(31) | 120.0(2)   |
| N(2)-Si(2)-C(7)   | 113.64(9)  | C(30)-C(31)-C(26) | 121.3(2)   |
| C(6)-Si(2)-C(7)   | 107.77(11) | C(37)-C(32)-C(33) | 118.38(19) |
| N(2)-Si(2)-C(5)   | 113.40(9)  | C(37)-C(32)-Sn(2) | 119.69(14) |
| C(6)-Si(2)-C(5)   | 111.77(12) | C(33)-C(32)-Sn(2) | 121.73(14) |
| C(7)-Si(2)-C(5)   | 105.48(11) | C(32)-C(33)-C(34) | 120.73(19) |
| S(1)-N(1)-Si(1)   | 117.53(9)  | C(35)-C(34)-C(33) | 119.93(19) |
| S(1)-N(1)-Sn(1)   | 114.53(8)  | C(36)-C(35)-C(34) | 119.6(2)   |
| Si(1)-N(1)-Sn(1)  | 127.76(8)  | C(35)-C(36)-C(37) | 120.4(2)   |
| S(1)-N(2)-Si(2)   | 121.57(10) | C(36)-C(37)-C(32) | 120.88(19) |
| S(1)-N(2)-Sn(1)   | 77.59(6)   | C(43)-C(38)-C(39) | 118.36(18) |
| Si(2)-N(2)-Sn(1)  | 133.85(7)  | C(43)-C(38)-Sn(2) | 122.77(14) |
| S(1)-C(1)-Sn(2)   | 112.98(9)  | C(39)-C(38)-Sn(2) | 118.84(14) |
| C(13)-C(8)-C(9)   | 118.05(18) | C(40)-C(39)-C(38) | 120.9(2)   |
| C(13)-C(8)-Sn(1)  | 118.89(14) | C(41)-C(40)-C(39) | 120.0(2)   |
| C(9)-C(8)-Sn(1)   | 122.78(15) | C(40)-C(41)-C(42) | 119.8(2)   |
| C(10)-C(9)-C(8)   | 120.5(2)   | C(41)-C(42)-C(43) | 120.3(2)   |
| C(11)-C(10)-C(9)  | 120.5(2)   | C(42)-C(43)-C(38) | 120.6(2)   |

**N(N-Phenyl-N-trimethylsilylcarbamoyl)-N'-trimethylsilyl-S,S-dimethylsulfodiimid (31)**

Tabelle 29: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturlösung für **31**.

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C15 H29 N3 O S Si2  |
| Formula weight                    | 355.65  |
| Temperature                       | 123(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å (MoKα)  |
| Crystal system, space group       | Monoclinic, P2(1)/c (No.14)   |
| Unit cell dimensions              | a = 6.2436(3) Å    α = 90 deg.<br>b = 14.3135(5) Å    β = 95.325(2) deg.<br>c = 22.7409(7) Å    γ = 90 deg. |
| Volume                            | 2023.53(14) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 4, 1.167 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 0.283 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 768   |
| Crystal size                      | 0.20 x 0.20 x 0.10 mm   |
| Theta range for data collection   | 2.99 to 28.31 deg.  |
| Limiting indices                  | -8<=h<=8, -19<=k<=19, -30<=l<=29  |
| Reflections collected / unique    | 25633 / 4951 [R(int) = 0.0497]  |
| Absorption correction             | None  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 4951 / 0 / 199  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.985   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0377, wR2 = 0.0977   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0601, wR2 = 0.1044   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.390 and -0.306 e.Å <sup>-3</sup>  |

Tabelle 30: Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) von **31**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

|       | x       | y       | z       | U (eq) |
|-------|---------|---------|---------|--------|
| O(1)  | 4648(2) | 6993(1) | 2821(1) | 31(1)  |
| C(1)  | 3764(3) | 6390(1) | 3095(1) | 25(1)  |
| N(1)  | 2172(2) | 5676(1) | 1746(1) | 28(1)  |
| N(2)  | 3291(2) | 5491(1) | 2910(1) | 27(1)  |
| S(1)  | 3625(1) | 5271(1) | 2244(1) | 25(1)  |
| C(2)  | 3289(3) | 4053(1) | 2231(1) | 37(1)  |
| C(3)  | 6396(3) | 5397(1) | 2135(1) | 36(1)  |
| Si(1) | 1678(1) | 6767(1) | 1450(1) | 27(1)  |
| C(4)  | -174(3) | 6563(1) | 771(1)  | 37(1)  |



|       |         |         |         |       |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| C(5)  | 368(3)  | 7565(1) | 1956(1) | 40(1) |
| C(6)  | 4161(3) | 7339(1) | 1234(1) | 44(1) |
| N(3)  | 3105(2) | 6548(1) | 3654(1) | 23(1) |
| Si(2) | 1767(1) | 5696(1) | 4054(1) | 23(1) |
| C(7)  | 3475(3) | 4650(1) | 4209(1) | 32(1) |
| C(8)  | 1318(3) | 6273(1) | 4767(1) | 33(1) |
| C(9)  | -866(3) | 5373(1) | 3661(1) | 38(1) |
| C(10) | 3367(3) | 7482(1) | 3879(1) | 23(1) |
| C(11) | 5276(3) | 7762(1) | 4187(1) | 31(1) |
| C(12) | 5462(3) | 8659(1) | 4422(1) | 38(1) |
| C(13) | 3744(3) | 9267(1) | 4355(1) | 37(1) |
| C(14) | 1835(3) | 8993(1) | 4047(1) | 34(1) |
| C(15) | 1651(3) | 8101(1) | 3807(1) | 29(1) |

Tabelle 31: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von **31**

|            |            |             |            |
|------------|------------|-------------|------------|
| O(1)-C(1)  | 1.2258(18) | N(3)-C(10)  | 1.4347(19) |
| C(1)-N(2)  | 1.378(2)   | N(3)-Si(2)  | 1.7756(13) |
| C(1)-N(3)  | 1.3909(19) | Si(2)-C(7)  | 1.8529(17) |
| N(1)-S(1)  | 1.5005(14) | Si(2)-C(9)  | 1.855(2)   |
| N(1)-Si(1) | 1.7178(14) | Si(2)-C(8)  | 1.8641(16) |
| N(2)-S(1)  | 1.5781(13) | C(10)-C(11) | 1.385(2)   |
| S(1)-C(2)  | 1.7565(17) | C(10)-C(15) | 1.388(2)   |
| S(1)-C(3)  | 1.7799(18) | C(11)-C(12) | 1.392(2)   |
| Si(1)-C(6) | 1.8590(19) | C(12)-C(13) | 1.378(3)   |
| Si(1)-C(5) | 1.8639(19) | C(13)-C(14) | 1.382(3)   |
| Si(1)-C(4) | 1.8641(19) | C(14)-C(15) | 1.389(2)   |

Tabelle 32: Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **31**

|                 |            |                   |            |
|-----------------|------------|-------------------|------------|
| O(1)-C(1)-N(2)  | 126.63(14) | C(1)-N(3)-C(10)   | 116.32(12) |
| O(1)-C(1)-N(3)  | 122.37(14) | C(1)-N(3)-Si(2)   | 123.32(10) |
| N(2)-C(1)-N(3)  | 111.00(13) | C(10)-N(3)-Si(2)  | 120.09(10) |
| S(1)-N(1)-Si(1) | 136.08(9)  | N(3)-Si(2)-C(7)   | 111.26(7)  |
| C(1)-N(2)-S(1)  | 115.82(11) | N(3)-Si(2)-C(9)   | 111.31(8)  |
| N(1)-S(1)-N(2)  | 121.56(8)  | C(7)-Si(2)-C(9)   | 111.05(9)  |
| N(1)-S(1)-C(2)  | 107.89(9)  | N(3)-Si(2)-C(8)   | 104.85(7)  |
| N(2)-S(1)-C(2)  | 100.81(8)  | C(7)-Si(2)-C(8)   | 108.82(8)  |
| N(1)-S(1)-C(3)  | 112.50(8)  | C(9)-Si(2)-C(8)   | 109.33(9)  |
| N(2)-S(1)-C(3)  | 109.31(8)  | C(11)-C(10)-C(15) | 119.58(15) |
| C(2)-S(1)-C(3)  | 102.35(9)  | C(11)-C(10)-N(3)  | 120.92(15) |
| N(1)-Si(1)-C(6) | 112.35(8)  | C(15)-C(10)-N(3)  | 119.45(15) |
| N(1)-Si(1)-C(5) | 112.88(8)  | C(10)-C(11)-C(12) | 119.88(17) |
| C(6)-Si(1)-C(5) | 108.52(9)  | C(13)-C(12)-C(11) | 120.27(18) |
| N(1)-Si(1)-C(4) | 104.86(8)  | C(12)-C(13)-C(14) | 120.17(16) |
| C(6)-Si(1)-C(4) | 108.61(9)  | C(13)-C(14)-C(15) | 119.69(17) |

|                 |           |                   |            |
|-----------------|-----------|-------------------|------------|
| C(5)-Si(1)-C(4) | 109.49(9) | C(10)-C(15)-C(14) | 120.41(17) |
|-----------------|-----------|-------------------|------------|

### N-Phenylcarbamoyl-N'-trimethylsilyl-S,S-dimethylsulfodiimid (30)

Tabelle 33: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturlösung für **30**

|                                   |   |                    |
|-----------------------------------|---|--------------------|
| Empirical formula                 | C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O S Si |                    |
| Formula weight                    | 283.47  |                    |
| Temperature                       | 123(2) K  |                    |
| Wavelength                        | 0.71073 Å (MoK <sub>α</sub> )                         |                    |
| Crystal system, space group       | Monoclinic, P2(1)/n (No.14)                           |                    |
| Unit cell dimensions              | a = 8.7664(4) Å                                       | α = 90 deg.        |
|                                   | b = 8.1930(3) Å                                       | β = 95.292(2) deg. |
|                                   | c = 21.0830(11) Å                                     | γ = 90 deg.        |
| Volume                            | 1507.79(12) Å <sup>3</sup>                            |                    |
| Z, Calculated density             | 4, 1.249 Mg/m <sup>3</sup>                            |                    |
| Absorption coefficient            | 0.288 mm <sup>-1</sup>                                |                    |
| F(000)                            | 608   |                    |
| Crystal                           | 0.30 x 0.30 x 0.10 mm                                 |                    |
| Theta range for data collection   | 2.67 to 28.29 deg.                                    |                    |
| Limiting indices                  | -11 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 10, -27 ≤ l ≤ 27              |                    |
| Reflections collected / unique    | 18336 / 3684 [R(int) = 0.0321]                        |                    |
| Completeness to theta = 28.29     | 98.5 %  |                    |
| Absorption correction             | None  |                    |
| Max. and min. transmission        | 0.9718 (theor.) and 0.9187 (theor.)                   |                    |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>           |                    |
| Data / restraints / parameters    | 3684 / 1 / 166  |                    |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.047   |                    |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0314, wR2 = 0.0840                             |                    |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0413, wR2 = 0.0867                             |                    |
| Largest diff. peak and hole       | 0.246 and -0.372 e.Å <sup>-3</sup>                    |                    |

Tabelle 34: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **30**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

|       | x       | y        | Z       | U (eq) |
|-------|---------|----------|---------|--------|
| S(1)  | 4304(1) | 3138(1)  | 5950(1) | 17(1)  |
| Si(1) | 2296(1) | 503(1)   | 6397(1) | 21(1)  |
| O(1)  | 1453(1) | 4541(1)  | 5591(1) | 25(1)  |
| N(1)  | 3760(1) | 1926(1)  | 6411(1) | 22(1)  |
| N(2)  | 3567(1) | 3244(1)  | 5235(1) | 19(1)  |
| N(3)  | 1358(1) | 3767(1)  | 4565(1) | 21(1)  |
| H(3)  | 463(15) | 4281(17) | 4536(7) | 25(0)  |
| C(1)  | 2111(2) | 3867(2)  | 5161(1) | 19(1)  |
| C(2)  | 6236(2) | 2761(2)  | 5816(1) | 25(1)  |
| C(3)  | 4443(2) | 5105(2)  | 6313(1) | 28(1)  |
| C(4)  | 394(2)  | 1460(2)  | 6451(1) | 36(1)  |
| C(5)  | 2777(2) | -790(2)  | 7114(1) | 34(1)  |
| C(6)  | 2254(2) | -764(2)  | 5660(1) | 40(1)  |
| C(7)  | 1774(2) | 3045(2)  | 4001(1) | 18(1)  |
| C(8)  | 952(2)  | 3557(2)  | 3434(1) | 23(1)  |
| C(9)  | 1257(2) | 2895(2)  | 2852(1) | 25(1)  |
| C(10) | 2395(2) | 1729(2)  | 2825(1) | 25(1)  |
| C(11) | 3195(2) | 1206(2)  | 3388(1) | 23(1)  |
| C(12) | 2890(2) | 1841(2)  | 3971(1) | 21(1)  |

Tabelle 35: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von **30**

|            |            |             |            |
|------------|------------|-------------|------------|
| S(1)-N(1)  | 1.4976(11) | N(3)-C(1)   | 1.3676(17) |
| S(1)-N(2)  | 1.5878(11) | N(3)-C(7)   | 1.4071(17) |
| S(1)-C(2)  | 1.7692(14) | N(3)-H(3)   | 0.888(13)  |
| S(1)-C(3)  | 1.7828(14) | C(7)-C(12)  | 1.3943(18) |
| Si(1)-N(1) | 1.7320(12) | C(7)-C(8)   | 1.4008(18) |
| Si(1)-C(4) | 1.8547(16) | C(8)-C(9)   | 1.3900(19) |
| Si(1)-C(5) | 1.8614(15) | C(9)-C(10)  | 1.386(2)   |
| Si(1)-C(6) | 1.8672(16) | C(10)-C(11) | 1.3885(19) |
| O(1)-C(1)  | 1.2476(16) | C(11)-C(12) | 1.3854(19) |
| N(2)-C(1)  | 1.3700(16) |             |            |

Tabelle 36: Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **30**

|                 |           |                 |            |
|-----------------|-----------|-----------------|------------|
| N(1)-S(1)-N(2)  | 121.75(6) | C(1)-N(3)-C(7)  | 131.44(11) |
| N(1)-S(1)-C(2)  | 110.78(7) | C(1)-N(3)-H(3)  | 112.6(10)  |
| N(2)-S(1)-C(2)  | 99.74(6)  | C(7)-N(3)-H(3)  | 116.0(10)  |
| N(1)-S(1)-C(3)  | 109.52(7) | O(1)-C(1)-N(3)  | 118.55(12) |
| N(2)-S(1)-C(3)  | 111.35(6) | O(1)-C(1)-N(2)  | 124.87(12) |
| C(2)-S(1)-C(3)  | 101.43(7) | N(3)-C(1)-N(2)  | 116.56(12) |
| N(1)-Si(1)-C(4) | 112.54(6) | C(12)-C(7)-C(8) | 118.84(13) |
| N(1)-Si(1)-C(5) | 104.90(6) | C(12)-C(7)-N(3) | 124.91(12) |
| C(4)-Si(1)-C(5) | 109.17(8) | C(8)-C(7)-N(3)  | 116.20(12) |
| N(1)-Si(1)-C(6) | 110.24(7) | C(9)-C(8)-C(7)  | 120.61(13) |

|                 |           |                   |            |
|-----------------|-----------|-------------------|------------|
| C(4)-Si(1)-C(6) | 109.72(8) | C(10)-C(9)-C(8)   | 120.23(13) |
| C(5)-Si(1)-C(6) | 110.16(8) | C(9)-C(10)-C(11)  | 119.10(13) |
| S(1)-N(1)-Si(1) | 135.67(8) | C(12)-C(11)-C(10) | 121.25(13) |
| C(1)-N(2)-S(1)  | 114.88(9) | C(11)-C(12)-C(7)  | 119.92(13) |

**N,N'-Di-*tert*-butyl-P,P-diphenyl-N-methylthio-aminoiminophosphan (41)**

Tabelle 37: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturlösung für **41**

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula                 | C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> P S  |
| Formula weight                    | 374.51  |
| Temperature                       | 123(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å (MoK <sub>α</sub> )   |
| Crystal system, space group       | Monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n (No.14)  |
| Unit cell dimensions              | a = 9.9521(3) Å    α = 90 deg.<br>b = 21.1245(7) Å    β = 92.361(2) deg.<br>c = 10.2770(3) Å    γ = 90 deg. |
| Volume                            | 2158.73(12) Å <sup>3</sup>  |
| Z, Calculated density             | 4, 1.152 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 0.230 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 808   |
| Crystal size                      | 0.30 x 0.20 x 0.05 mm   |
| Diffractometer                    | Nonius Kappa-CCD  |
| Theta range for data collection   | 2.77 to 28.37 deg.  |
| Limiting indices                  | -13 ≤ h ≤ 13, -28 ≤ k ≤ 28, -13 ≤ l ≤ 13  |
| Reflections collected / unique    | 44402 / 5351 [R(int) = 0.0640]  |
| Absorption correction             | None  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 5351 / 0 / 226  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.066   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0574, wR2 = 0.1474   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0797, wR2 = 0.1551   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.908 and -0.449 e.Å <sup>-3</sup>  |

Tabelle 38: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **41**.  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

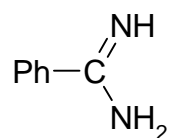
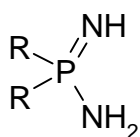
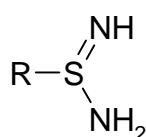
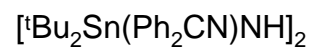
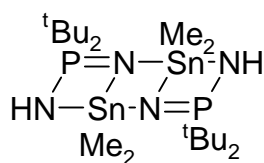
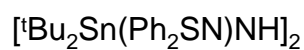
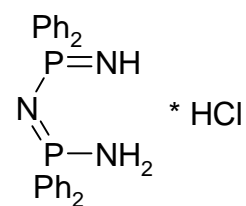
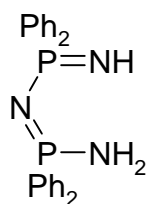
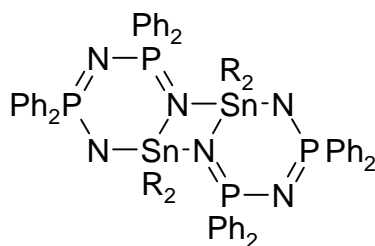
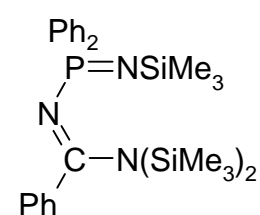
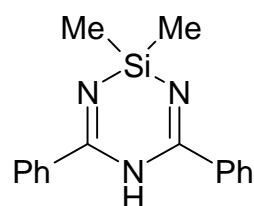
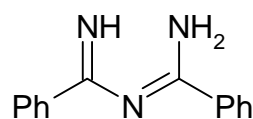
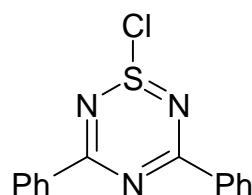
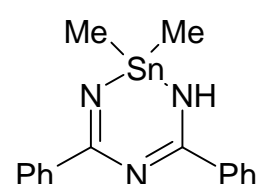
|       | x       | y       | z        | U (eq) |
|-------|---------|---------|----------|--------|
| P(1)  | 3140(1) | 5942(1) | 7482(1)  | 19(1)  |
| N(1)  | 2289(2) | 6340(1) | 8392(2)  | 23(1)  |
| N(2)  | 2785(2) | 6147(1) | 5916(2)  | 21(1)  |
| S(1)  | 3587(1) | 5681(1) | 4851(1)  | 27(1)  |
| C(1)  | 2420(2) | 6513(1) | 9763(2)  | 24(1)  |
| C(2)  | 1125(3) | 6859(1) | 10096(2) | 32(1)  |
| C(3)  | 3605(3) | 6968(1) | 10023(3) | 39(1)  |
| C(4)  | 2593(3) | 5929(1) | 10638(2) | 35(1)  |
| C(5)  | 4957(2) | 6014(1) | 7671(2)  | 20(1)  |
| C(6)  | 5648(2) | 6465(1) | 6963(2)  | 26(1)  |
| C(7)  | 6998(3) | 6581(1) | 7227(3)  | 33(1)  |
| C(8)  | 7685(2) | 6256(1) | 8221(3)  | 33(1)  |
| C(9)  | 7023(3) | 5811(1) | 8939(2)  | 30(1)  |
| C(10) | 5674(2) | 5690(1) | 8671(2)  | 26(1)  |
| C(11) | 2772(2) | 5094(1) | 7563(2)  | 22(1)  |
| C(12) | 3688(3) | 4607(1) | 7336(2)  | 28(1)  |
| C(13) | 3273(3) | 3979(1) | 7339(3)  | 35(1)  |
| C(14) | 1948(3) | 3830(1) | 7559(3)  | 36(1)  |
| C(15) | 1035(3) | 4306(1) | 7800(2)  | 30(1)  |
| C(16) | 1444(2) | 4935(1) | 7812(2)  | 25(1)  |
| C(17) | 1809(2) | 6662(1) | 5462(2)  | 24(1)  |
| C(18) | 2210(3) | 7298(1) | 6094(3)  | 33(1)  |
| C(19) | 1860(3) | 6747(1) | 3991(2)  | 33(1)  |
| C(20) | 389(2)  | 6469(1) | 5802(3)  | 34(1)  |
| C(21) | 2386(3) | 5080(1) | 4333(3)  | 35(1)  |

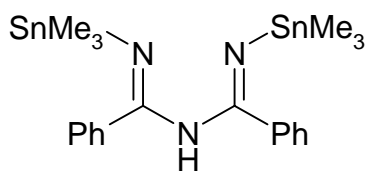
Tabelle 39: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von **41**

|            |            |             |          |
|------------|------------|-------------|----------|
| P(1)-N(1)  | 1.5376(19) | C(6)-C(7)   | 1.381(3) |
| P(1)-N(2)  | 1.6891(19) | C(7)-C(8)   | 1.387(4) |
| P(1)-C(5)  | 1.817(2)   | C(8)-C(9)   | 1.380(4) |
| P(1)-C(11) | 1.830(2)   | C(9)-C(10)  | 1.384(3) |
| N(1)-C(1)  | 1.456(3)   | C(11)-C(16) | 1.398(3) |
| N(2)-C(17) | 1.520(3)   | C(11)-C(12) | 1.401(3) |
| N(2)-S(1)  | 1.6968(19) | C(12)-C(13) | 1.389(4) |
| S(1)-C(21) | 1.808(3)   | C(13)-C(14) | 1.384(4) |
| C(1)-C(4)  | 1.532(4)   | C(14)-C(15) | 1.384(4) |
| C(1)-C(2)  | 1.533(3)   | C(15)-C(16) | 1.389(3) |
| C(1)-C(3)  | 1.537(3)   | C(17)-C(19) | 1.525(3) |
| C(5)-C(6)  | 1.398(3)   | C(17)-C(20) | 1.525(3) |
| C(5)-C(10) | 1.404(3)   | C(17)-C(18) | 1.537(3) |

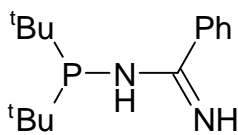
Tabelle 40: Bindungswinkel [°] von **41**

|                 |            |                   |            |
|-----------------|------------|-------------------|------------|
| N(1)-P(1)-N(2)  | 109.89(10) | C(7)-C(6)-C(5)    | 120.9(2)   |
| N(1)-P(1)-C(5)  | 117.36(11) | C(6)-C(7)-C(8)    | 120.2(2)   |
| N(2)-P(1)-C(5)  | 104.42(10) | C(9)-C(8)-C(7)    | 119.9(2)   |
| N(1)-P(1)-C(11) | 113.03(11) | C(8)-C(9)-C(10)   | 120.1(2)   |
| N(2)-P(1)-C(11) | 105.08(10) | C(9)-C(10)-C(5)   | 121.0(2)   |
| C(5)-P(1)-C(11) | 106.05(10) | C(16)-C(11)-C(12) | 118.7(2)   |
| C(1)-N(1)-P(1)  | 134.13(16) | C(16)-C(11)-P(1)  | 115.85(17) |
| C(17)-N(2)-P(1) | 125.62(14) | C(12)-C(11)-P(1)  | 125.38(18) |
| C(17)-N(2)-S(1) | 121.97(14) | C(13)-C(12)-C(11) | 120.4(2)   |
| P(1)-N(2)-S(1)  | 112.33(11) | C(14)-C(13)-C(12) | 120.2(2)   |
| N(2)-S(1)-C(21) | 105.93(11) | C(13)-C(14)-C(15) | 120.1(2)   |
| N(1)-C(1)-C(4)  | 111.7(2)   | C(14)-C(15)-C(16) | 120.2(2)   |
| N(1)-C(1)-C(2)  | 107.05(19) | C(15)-C(16)-C(11) | 120.5(2)   |
| C(4)-C(1)-C(2)  | 109.1(2)   | N(2)-C(17)-C(19)  | 109.98(19) |
| N(1)-C(1)-C(3)  | 111.3(2)   | N(2)-C(17)-C(20)  | 108.92(19) |
| C(4)-C(1)-C(3)  | 109.6(2)   | C(19)-C(17)-C(20) | 109.1(2)   |
| C(2)-C(1)-C(3)  | 108.0(2)   | N(2)-C(17)-C(18)  | 110.14(19) |
| C(6)-C(5)-C(10) | 117.9(2)   | C(19)-C(17)-C(18) | 107.3(2)   |
| C(6)-C(5)-P(1)  | 120.62(17) | C(20)-C(17)-C(18) | 111.4(2)   |
| C(10)-C(5)-P(1) | 120.75(17) |                   |            |

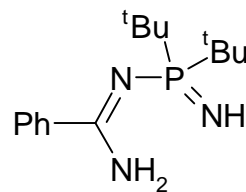
**6. Nummernschlüssel****1****2a,b****3a,b****4**a: R = <sup>t</sup>Bu; b: R = Ph**5****6****7****8****9****10****11****12****13****14**



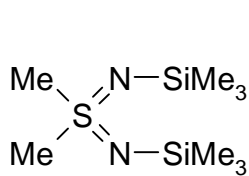
15



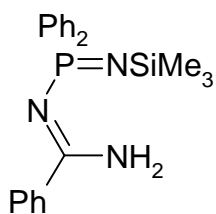
16



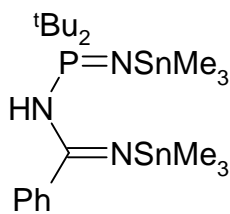
17



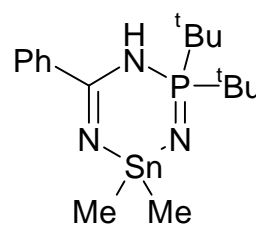
18



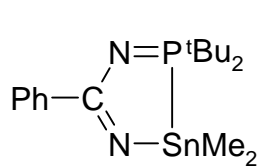
19



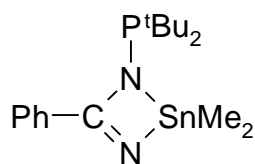
20



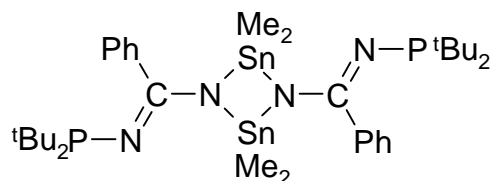
21



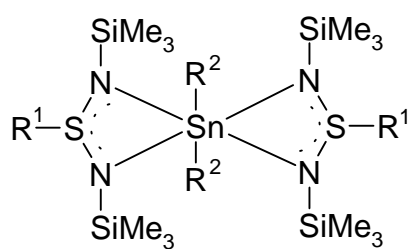
22a



22b

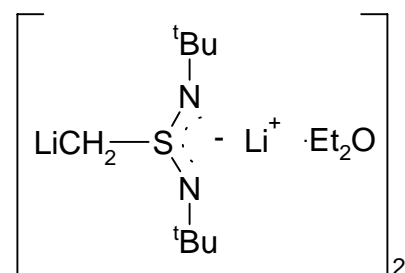


22c

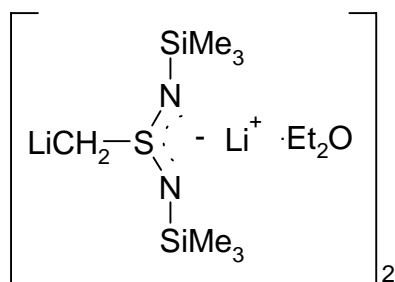


23

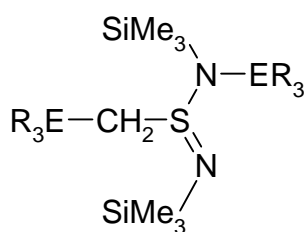
|     | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> |
|-----|----------------|----------------|
| 23a | Me             | Me             |
| b   | Ph             | Cl             |
| c   | Me             | Cl             |



24



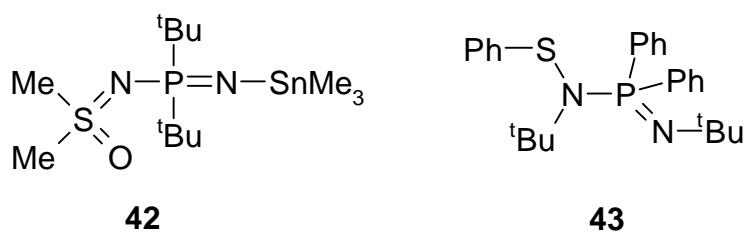
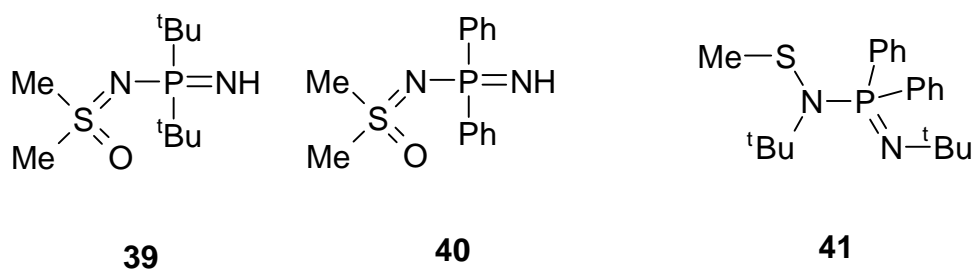
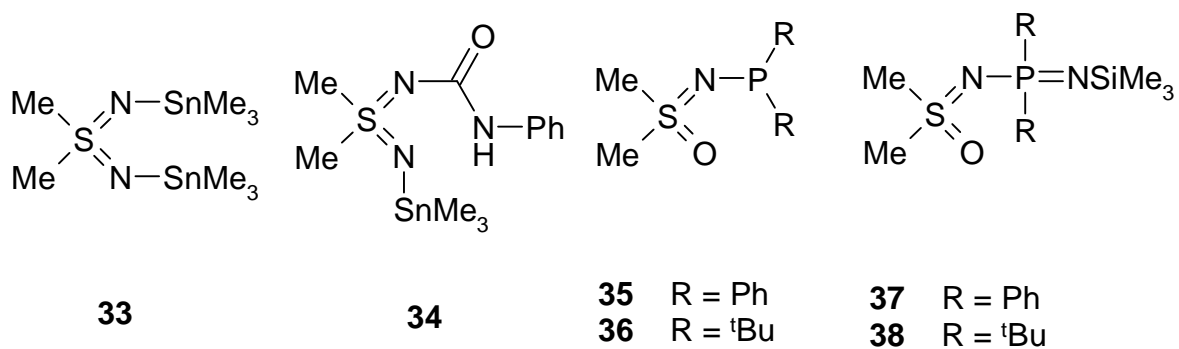
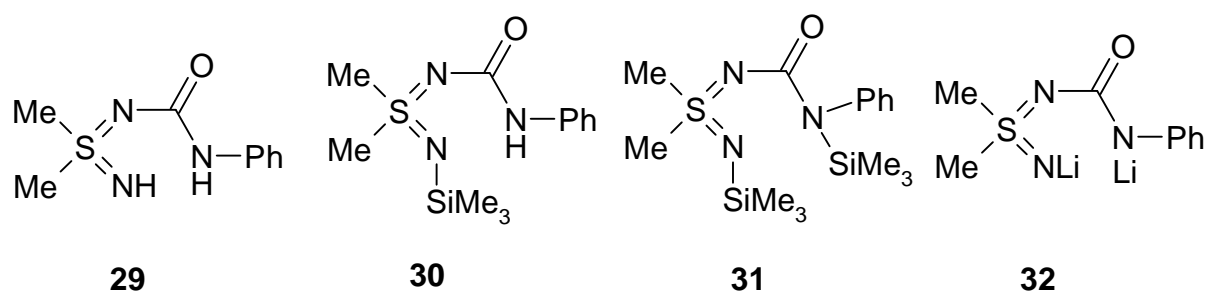
25



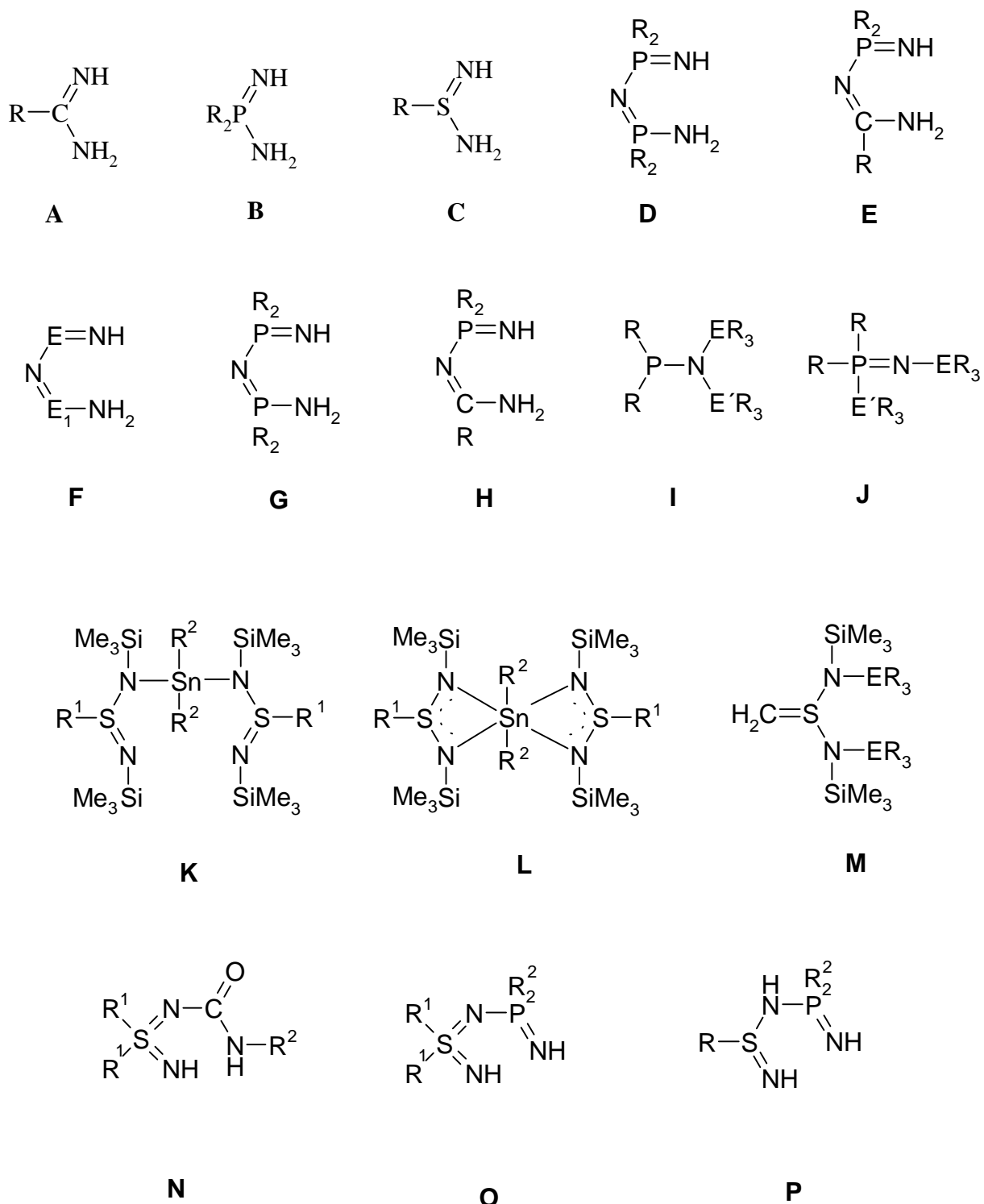
26 - 28

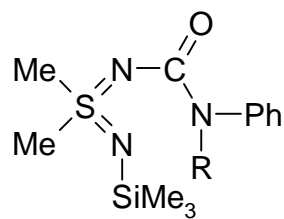
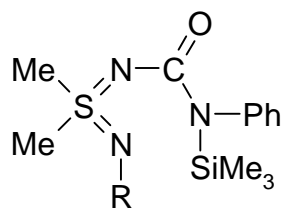
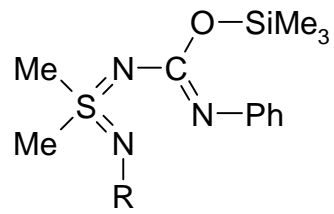
- 26: R = Me, E = Sn  
 27: R = Ph, E = Sn  
 28: R = Me, E = Si





## Alphanumerischer Schlüssel für Stoffklassen und fiktive Verbindungen



**Q****R****S**

**7. Literaturverzeichnis**

- [1] A. Kekulé: „Über die Stannaethyle“, Liebigs Ann. Chem. **1861**, 109, 190.
- [2] E. Frankland, Liebigs Ann. Chem. **1849**, 71, 171; *ibid.* **1853**, 85, 329.
- [3] W.P. Neumann: „Die Organische Chemie des Zinns“, Enke Verlag, Stuttgart **1967**.
- [4] D. Hänssgen, Habilitationsschrift, Universität Bonn, **1974**.
- [5] (a) Houben-Weyl., Bd. 11/2, S.38, Thieme **1958**; (b) Böhme, Viehe: „Iminium Salts in Organic Chemistry“, Bd. 2., New York: Wiley **1978**; Patai: „The Chemistry of Amidines and Imidates“, New York: Wiley **1975**; Sander, Karo: „Organic Functional Group Preparations“, Bd. 3, New York: Academic Press **1972**, 205-240.
- [6] K. Dehnicke, *Chemiker Zeitung* **1990**, 114, 295; O.J. Scherer, P. Hornig, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 2533.
- [7] O.J. Scherer, G. Schieder, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 4184.
- [8] R. Appel, R. Kleinstück, K.D. Ziehn, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2476.
- [9] D. Hänssgen, R. Steffens, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 919.
- [10] T. Chivers, K.S. Dhathathreyan, S.W. Liblong, T. Parks, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1305.
- [11] T. Chivers, D.D. Doxsee, M. Parver, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2238.
- [12] H. Schmidbauer, K. Schwirten, H.H. Pickel, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 564; U. Kilimann, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 35.
- [13] H.W. Roesky, K.V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G.M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 447; *Angew. Chem. Int. Edition Engl.* **1986**, 25, 447; H.W. Roesky, K.V. Katti, U. Seseke, H.-G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 847; K.V. Katti, U. Seseke, M. Witt, H.W. Roesky, *Phosphorus and Sulfur* **1987**, 30, 421; R. Herbst, K.V. Katti, H.W. Roesky, G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 1387.
- [14] A. Recknagel, M. Witt, F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, C40.
- [15] T. Chivers, S.S. Kumaravel, A. Meetsma, J.C. von de Grampel, A. van der Lee, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4591.
- [16] T. Chivers, D.D. Doxsee, J.F. Fait, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2243.
- [17] U. Doering, D. Hänssgen, M. Jansen, M. Nieger, A. Tellenbach, *Z. Anorg. allg. Chem.* **1998**, 624, 965.
- [18] H. Salz, Diplomarbeit **1990**, Inst. Anorg. Chem. der Universität Bonn.
- [19] A. Weidmann, Diplomarbeit **1989**, Inst. Anorg. Chem. der Universität Bonn.
- [20] A. Schmidpeter, J. Ebeling, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 815.

- [21] R. Appel, R. Kleinstück, K.D. Ziehn, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2476.
- [22] R. Appel, G. Saleh, *Liebigs. Ann. Chem.* **1972**, 766, 98.
- [23] U. Scholz, M. Noltemeyer, H.W. Roesky, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 937.
- [24] D.A. Peak, *J. Chem.Soc.* **1952**, 215.
- [25] P.J. Hayes, R.T. Oakley, A.W. Cordes, W.T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1346.
- [26] W. Roos, Dissertation **1999**, Inst. Anorg. Chem. der Universität Bonn.
- [27] H. Hens, Dissertation **1995**, Inst. Anorg. Chem. der Universität Bonn.
- [28] U. Doering, Dissertation **1997**, Inst. Anorg. Chem. der Universität Bonn.
- [29] P. Wisian-Neilson, R. H. Neilson, A. W. Cowley, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1460.
- [30] L. P. Filonenko, A. A. Kudryavcev, A. M. Pichuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51, 1971.
- [31] (a) R. F. Hudson, R. J. G. Searle, F. H. Devitt, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1001; R. R. Ford, M. A. Goodman, R. H. Neilson, A. K. Roy, U. G. Wettermark, P. Wisian-Neilson, *Inorg. Chem.* **1984**, 23 2063; (b) O. J. Scherer, G. Schieder, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 4184.
- [32] P. Wisian-Neilson, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1875.
- [33] L. Liesel, R. Friebe, D. Sturm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1685; hier weitere Literaturangaben.
- [34] R. H. Kratzer, K.L. Paciorek, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1767; O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2123; O. J. Scherer, W. Gläsel, *Chemiker-Ztg.* **1975**, 99, 246; Yu. Budilova, N. I. Gusar, Yu. G. Gololobov, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51, 1477; *ibid.* **1983**, 53, 285.
- [35] V.L. Foss, M.V. Gurov, Y.A. Veits, *Zh. Obshch. Khim.* **62** (1992), 116.
- [36] O.J. Scherer, G. Schieder *J.Organometal. Chem.* **1969**, 19, 315; O.J. Scherer, G. Schieder *Chem. Ber.* **1968**, 101, 4184.
- [37] T. Oster, Dissertation **1996**, Inst. Anorg. Chem. der Universität Bonn.
- [38] D. Hänssgen, T. Oster, M. Nieger, *J. Organometal. Chem.* **1996**, 59,526.
- [39] H. Puff, D. Hänssgen, N.Beckermann, A. Roloff, W. Schuh, *J. Organometal. Chem.* **1989**, 37, 373.
- [40] O.J. Scherer, R. Schmitt, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, P11.
- [41] J. Kuyper, K. Vrieze, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 64.
- [42] H.W. Roesky, B. Mainz, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 53; H.W. Roesky, A. Grünhagen, F.T. Edelman, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1365; J. Kuyper, P.C. Keijzer, K. Frieze, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 116, 1; J. Kuyper, K. Frieze, G. v. Koten, J.R. Neth, *J. Chem. Soc.* **1980**, 99, 145.

- [43] D. Hänssgen, R. Steffens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 507, 178.
- [44] D. Hänssgen, R. Plum, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1063.
- [45] H.W. Roesky, B. Müller, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, U. Scholz, G.M. Sheldrick  
*Chem. Ber.* **1988**, 121, 1403.
- [46] K. Dehnicke, *Chemiker-Zeitung* **1990**, 114, 295.
- [47] F. Pauer, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, 127; F.T. Edelmann, F. Knösel,  
F. Pauer, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 438, 1.
- [48] R. Fleischer, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 550, 173.
- [49] R. Steffens, Dissertation **1985**, Inst. Anorg. Chem. der Universität Bonn
- [50] A. Müller, B. Neumüller, K. Dehnicke, J. Magull, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*  
**1997**, 623,1306.
- [51] E.J. Corey, G.T. Kwiatkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5656, E.J. Corey, T. Durst,  
*J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5548; *ibid.* **1968**, 90, 5553.
- [52] B. Walfort, R. Bertermann, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1424.
- [53] A. Kasani, R.P.Kamalesh Babu, R. McDonald, R.G. Cavell, *Angew. Chem.* **1999**,  
111,1580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38,1483.
- [54] C.M. Ong, D.W. Stephan, *J. Am. Soc.* **1999**, 121, 2939.
- [55] D. Hänssgen, H. Hupfer, M. Nieger, M. Pfendtner, R. Steffens, *Z. Anorg. Allg. Chem.*  
**2001**, 627, 17.
- [56] P. Reuter, Dissertation **1986**, Inst. Anorg. Chem. der Universität Bonn.
- [57] M. Haake, B. Eichenhauer, *Arch. Pharmaz.* **1972**, 305, 644.
- [58] W. Clarenz, Dissertation, **1970**, Inst. Anorg. Chem. der Universität Bonn.
- [59] R. Appel, H.W. Fehlhaber, D. Hänssgen, R. Schöllhorn, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 3108.
- [60] M. Haake: *Houben-Weyl*, Organische Schwefelverbindungen, Teilband 2, 1321.
- [61] S. Rheindorf, Dissertation **1995**, Inst. Anorg. Chem. der Universität Bonn.
- [62] D. Hänssgen, R. Appel, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 3733.
- [63] J. Kuna, Diplomarbeit **1973**, Inst. Anorg. Chem. der Universität Bonn.
- [64] N.C. Webb, R.A. Gloss, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 11, 1043; H. Oberhammer, W. Zeil,  
*Z. Naturforsch.* **1969**, 24a, 1612.
- [65] F. Knoll, W. Eichenhofer, K.D. Ziehn, R. Appel, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 3623.
- [66] R. Appel, R. Kleinstück, K.D. Ziehn, F. Knoll, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 3631.
- [67] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1976**.
- [68] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. II, Thieme Verlag,  
Stuttgart **1963**.

- [69] Druckschrift Merck Nr. 25, *Molekularsiebe*, Darmstadt **1976**.
- [70] U. Scholz, M. Noltemeyer, H.W. Roesky, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 937.
- [71] K. Jones, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944; K.Jones, M.F. Lappert, *Organomet. Chem. Rev.* **1966**, 1, 67.
- [72] R. Appel, H.W. Fehlhaber, D. Hänssgen, R. Schöllhorn, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 3108.
- [73] D. Hänssgen, R. Steffens, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, 53.
- [74] O. J. Scherer, R. Wies, *Z. Naturforsch.* **1970**, 26b, 1486.
- [75] I. Ruppert, V. Bastian, R. Appel, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2329.
- [76] O.J. Scherer, G. Schieder, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 4184.
- [77] P.J. Hayes, R.T. Oakley, A.W. Cordes, W.T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1346.
- [78] A. Weidmann, Dissertation **1992**, Inst. Anorg. Chem. der Universität Bonn.
- [79] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 79.
- [80] H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 291.
- [81] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 580.
- [82] D. Hänssgen, H. Salz, S. Rheindorf, C. Schrage, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 61.
- [83] T. Klapötke, I. Tornieporth-Oetting in: „*Nichtmetallchemie*“, VCH Verlag, Weinheim **1994**.