

LEONHARD BIRKOFER und SUNG MAN KIM

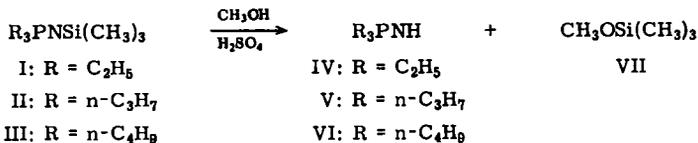
Notiz zur Darstellung von Trialkylphosphin-iminen¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 14. März 1964)

Im Gegensatz zum Triphenylphosphin-imin^{2,3)} sind Trialkylphosphin-imine bisher noch nicht beschrieben worden. Von dieser Verbindungsklasse kennt man lediglich einige Hydrochloride^{2,4)}. Nach unserer Methode zur Gewinnung des Triphenylphosphin-imins sind auch die freien Trialkylderivate bequem zugänglich.

Die aus Trialkylphosphin und Trimethylsilylazid entstehenden *N*-Trimethylsilyl-trialkylphosphin-imine lassen sich mit Methanol, das geringe Mengen konz. Schwefelsäure enthält, leicht zu den Trialkylphosphin-iminen verseifen. Auf diese Weise haben wir aus Triäthyl-, Tri-*n*-propyl- und Tri-*n*-butyl-phosphin über *N*-Trimethylsilyl-triäthyl- (I), *N*-Trimethylsilyl-tri-*n*-propyl- (II) und *N*-Trimethylsilyl-tri-*n*-butyl-phosphin-imin (III) Triäthyl- (IV), Tri-*n*-propyl- (V) und Tri-*n*-butyl-phosphin-imin (VI) erhalten. IV, V sowie VI sind farblose, sehr hydrolysenempfindliche Öle. I, II und III zeigen im IR-Spektrum bei 750/cm, 825–828/cm sowie 1235/cm Banden, die für die Si(CH₃)₃-Gruppe charakteristisch sind⁵⁾. Bei IV, V und VI fehlen diese Banden.



Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir für Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Operationen müssen unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

Darstellung der N-Trimethylsilyl-trialkylphosphin-imine: Eine Lösung von 0.1 Mol des jeweiligen *Trialkylphosphins* und 0.11 Mol *Trimethylsilylazid*⁶⁾ in 50 ccm Benzol wurde bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung (4–6 Stdn.) unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels fraktionierte man das zurückbleibende Öl i. Vak.

N-Trimethylsilyl-triäthylphosphin-imin (I), farbloses Öl, Sdp.₁₁ 89.5°; Ausb. 96%.

C₉H₂₄NPSi (205.4) Ber. N 6.82 Gef. N 6.82

- 1) XXIV. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XXIII. Mitteil.: L. BIRKOFER, A. RITTER und H.-P. KÜHLTHAU, Chem. Ber. 97, 934 [1964].
- 2) R. APPEL und A. HAUSS, Chem. Ber. 93, 405 [1960].
- 3) L. BIRKOFER, A. RITTER und S. M. KIM, Chem. Ber. 96, 3099 [1963].
- 4) H. H. SISLER, A. SARKIS, H. S. AHUJA, R. J. DRAGO und N. L. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 81, 2982 [1959].
- 5) Die für diese Gruppierung in der Literatur angegebenen Werte liegen bei 756–754/cm, 841/cm und 1250/cm; L. J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Methuen & Co. Ltd., London, New York 1959.
- 6) L. BIRKOFER, A. RITTER und P. RICHTER, Chem. Ber. 96, 2750 [1963].

N-Trimethylsilyl-tri-*n*-propylphosphin-imin (*II*), farbloses Öl, Sdp._{.11} 119°; Ausb. 98%.

C₁₂H₃₀NPSi (247.4) Ber. N 5.66 Gef. N 5.67

N-Trimethylsilyl-tri-*n*-butylphosphin-imin (*III*), farbloses Öl, Sdp._{.11} 149°; Sdp._{.0.1} 94°; Ausb. 98%.

C₁₅H₃₆NPSi (289.5) Ber. N 4.83 Gef. N 4.82

Darstellung der Trialkylphosphin-imine: 0.1 Mol von *I* bzw. *II* bzw. *III* wurden in einem 50-ccm-Kolben, der mit Tropftrichter und einer Kolonne mit absteigendem Kühler versehen war, auf etwa -20° gekühlt und dann mit 20–25 ccm Methanol, das einen Tropfen konz. Schwefelsäure enthielt, versetzt. Anschließend zog man i. Vak. (11 Torr) bei einer Badtemperatur von 25° das Methanol sowie das als Nebenprodukt anfallende *Methoxytrimethylsilan* (*VII*)⁷⁾ ab, erhöhte hierauf die Badtemperatur und fraktionierte das jeweils zurückbleibende Öl.

Triäthylphosphin-imin (IV), farbloses Öl, Sdp._{.11} 94°; Ausb. 89%.

C₆H₁₆NP (133.2) Ber. C 54.10 H 12.10 N 10.52 Gef. C 53.87 H 11.82 N 10.51

*Tri-*n*-propylphosphin-imin (V)*, farbloses Öl, Sdp._{.11} 129°; Ausb. 86%.

C₉H₂₂NP (175.3) Ber. C 61.66 H 12.66 N 7.97 Gef. C 61.39 H 12.49 N 7.75

*Tri-*n*-butylphosphin-imin (VI)*, farbloses Öl, Sdp._{.0.1} 104°; Ausb. 87%.

C₁₂H₂₈NP (217.4) Ber. C 66.30 H 12.98 N 6.44 Gef. C 66.61 H 13.03 N 6.43

⁷⁾ *VII* wurde gaschromatographisch mit Hilfe eines Vergleichspräparates, dargestellt nach R. O. SAUER, I. Amer. chem. Soc. 66, 1707 [1944], identifiziert.