

Hubert Schmidbaur und Werner Wolfsberger

Isostere metallorganische Verbindungen, V¹⁾

Die Thermolyse von Komplexen der *N*-Silyl-phosphinimine mit Organometall-Verbindungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

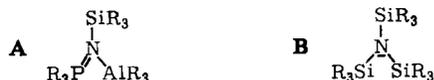
(Eingegangen am 5. Oktober 1966)



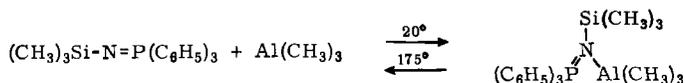
N-Trimethylsilyl-triphenylphosphinimin und Triphenylaluminium bzw. -gallium bilden 1:1-Koordinationsverbindungen der Formeln **2a** und **2b**. Diese Verbindungen spalten oberhalb 210 bzw. 180° intramolekular Benzol zu den Heterocyclen **3a** und **3b** ab, die zwei neue anorganische Fünfringsysteme enthalten.



Aus *N*-Trialkylsilyl-triorganophosphiniminen $R_3Si-N=PR_3$ und Trialkylaluminium entstehen stabile 1:1-Komplexe, deren anorganisches Skelett dem der Triorganosilyl-amine isoelektronisch ist¹⁾:



Die bisher beschriebenen Vertreter dieser Verbindungsklasse, in denen anstelle der Aluminiumatome auch Gallium- oder Indiumatome enthalten sein können, waren an den Silicium- und Metallatomen ausschließlich mit aliphatischen, an den Phosphoratomen auch mit aromatischen Resten abgesättigt. Diese Verbindungen zerfallen bei hohen Temperaturen – in Umkehrung der Bildungsreaktion – in die Ausgangskomponenten, ohne daß dabei Nebenreaktionen zu beobachten sind, z. B.:

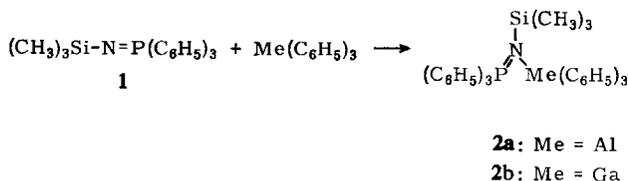


Um die Abhängigkeit der Beständigkeit der Verbindungen des Typs A von Substituenten weiter zu ergründen, haben wir auch Komplexe des Phosphinimins **1** mit Triphenylaluminium und -gallium dargestellt. Beim Studium der thermischen Stabilität dieser Substanzen sind wir auf eine neuartige Thermolysereaktion gestoßen, über die hier berichtet wird.

¹⁾ IV. Mittel.: H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. 100, 1000 (1967), vorstehend.

Reaktion von Trimethylsilyl-triphenylphosphinimin (1) mit Triphenyl-aluminium und -gallium

Beim Erhitzen äquimolarer Mengen von **1** mit $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bzw. $\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Benzol auf 80° entstehen in guten Ausbeuten die jeweils entsprechenden 1:1-Koordinationsverbindungen **2a** und **2b**:



2a und **2b** sind farblose kristalline Verbindungen, die in reiner Form im Gegensatz zu den Ausgangsmaterialien kaum noch luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Sie lösen sich gut in heißem Benzol und lassen sich daraus umkristallisieren. In Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff sind sie nur sehr wenig löslich. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen sichern die Zusammensetzung.

Die *NMR-Spektren* von **2a** und **2b** zeigen je ein Singulett der Trimethylsilylgruppe (^1H - C - ^{29}Si -Satelliten) und ein Multiplett im Bereich aromatisch gebundener Protonen. Die Flächenverhältnisse der Signale stimmen mit den berechneten Zahlenwerten überein (Tab. 1, Versuchsteil). Die *IR-Spektren* sind, wie leicht einzusehen, verhältnismäßig kompliziert und wurden zunächst nur als „Paßbilder“ verwendet. Einige typische Banden des Silylrestes, die $\nu\text{P}=\text{N}$ -Schwingung und einige Phenylschwingungen konnten zugeordnet werden.

Thermolyse der Komplexe

Beim Erhitzen der Verbindungen **2a** und **2b** im Schmelzpunktsröhrchen wurde am bzw. kurz oberhalb des Schmelzpunkts Zersetzung unter Gasentwicklung und eine nachfolgende Wiederverfestigung der Schmelze beobachtet. Eine Nachprüfung dieses thermischen Verhaltens unter Verwendung größerer Substanzmengen ergab, daß das bei der Zersetzungstemperatur gasförmige Nebenprodukt in beiden Fällen *Benzol* darstellt. Es kann in den kälteren Teilen der Apparatur auskondensiert und IR- sowie NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Die Rekristallisation der wieder erstarrten Schmelzen von **2a** und **2b** lieferte jeweils neues kristallines Material von nunmehr höherem Schmelzpunkt.

Diese durch Thermolyse (neben Benzol) erhaltenen Produkte **3a** und **3b** sind in ihren Eigenschaften von **2a** und **2b** deutlich verschieden (Tab. 1, Versuchsteil). Ihre durch Analyse und Molgewicht ermittelte Zusammensetzung errechnet sich auch aus der Summenformel von **2a** bzw. **2b**, wenn man davon C_6H_6 abzieht. Die Ausbeuten an **3a** und **3b** belaufen sich, bezogen auf diesen Vorgang, auf über 80 bzw. 90%.

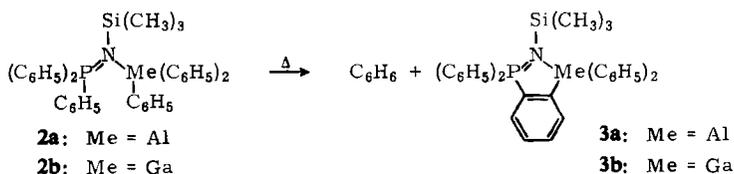
Im *NMR-Spektrum* findet man für **3a** und **3b** wiederum je ein Singulett, das nun aber gegenüber dem der zugehörigen Ausgangsverbindung stark nach höheren Magnetfeldstärken verschoben ist. Die Multiplettsignale unterscheiden sich von denen bei **2a** und **2b** durch ihre Feinstruktur. Die Flächenverhältnisse von Multiplett und Singulett haben von **2a** nach **3a** und von **2b** nach **3b** abgenommen und beweisen eine Verringerung der Zahl der aromatischen Protonen bei gleicher Zahl von aliphatischen Protonen. Auch dieser Befund ist zahlenmäßig in Übereinstimmung mit der Annahme, daß je ein Molekül **2** ein Molekül Benzol abspaltet.

Die *IR-Spektren* von **3a** und **3b** zeigen gegenüber denen von **2a** und **2b** bei fast unverändertem „Gesamteindruck“ einige charakteristische Unterschiede, die offenbar vor allem die Natur der Phenylkerne betreffen (Phenylschwingungen) (Tab. 2, Versuchsteil).

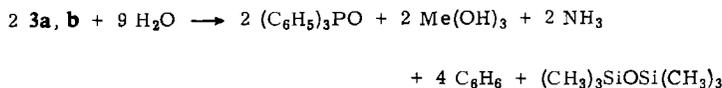
Hydrolytischer Abbau: Die Verbindungen **3a** und **3b** werden von kaltem Wasser nur sehr langsam hydrolysiert. Von verdünnten Säuren werden sie jedoch in der Hitze rasch abgebaut und liefern dabei Triphenylphosphinoxid, Aluminium- bzw. Galliumhydroxid, Ammoniak, Benzol, Hexamethyldisiloxan.

$(C_6H_5)_3PO$ wurde durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum qualitativ nachgewiesen, $Al(OH)_3$ bzw. $Ga(OH)_3$ nach Schwarzenbach²⁾ komplexometrisch erfaßt, NH_3 nach Ulsch³⁾ titriert und C_6H_6 sowie $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert. Die NMR-Signale in den Spektren der beiden zuletzt genannten Verbindungen wiesen Flächenverhältnisse auf, die die Anwesenheit von 4 Moll. Benzol neben einem Mol. Hexamethyldisiloxan ergaben.

Alle genannten Befunde lassen sich zwanglos mit den nachstehend formulierten Strukturvorschlägen **3a** und **3b** erklären:



2a und **2b** eliminieren offenbar je ein Mol. Benzol unter Ausbildung neuartiger fünfgliedriger Ringsysteme. Die Ergebnisse des hydrolytischen Abbaus lassen sich auf der Basis dieser Formeln dann wie folgt darstellen:



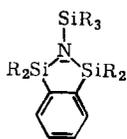
Es besteht Grund zu der Annahme, daß die eindeutige Polarisierung der $\delta^+Al-C^{\delta-}$ -Bindung die Ablösung eines Phenyl-Anions ermöglicht, welches unter Mitnahme

²⁾ G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, S. 85, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1957.

³⁾ G. Jander und K. F. Jahr, Maßanalyse, Bd. 221/221a, S. 158, Sammlung Göschen.

eines Protons aus einer *ortho*-Position eines phosphorständigen Phenylrestes die Molekel als Benzol verläßt. Dabei wird eine neue Al—C-Bindung zu dem *ortho*-C-Atom der phosphorständigen Phenylgruppe geschlossen. Eine *ortho*-Phenylengruppierung übernimmt nun die Brückenfunktion zwischen Aluminium und Phosphor. Diese Brücke wird bei der nachfolgenden Hydrolyse nur an der Al—C-Bindung heterolytisch aufgespalten, so daß die Phenylengruppe dabei wieder in eine der drei Phenylgruppen des Phosphors zurückverwandelt wird (Triphenylphosphinoxid). Die Ringschlußreaktion entspricht damit einer *Metallierung* der Triphenylphosphin-Gruppe durch Triphenylaluminium.

Die fünfgliedrigen Ringsysteme in den Verbindungen **3a** und **3b** werden beherrscht von den eingangs erwähnten anorganischen Strukturelementen **A**, die zu dem der Trisilylamine **B** isoelektronisch sind. Aus den in der vorhergehenden Arbeit genannten



Gründen kann angenommen werden, daß die Fünfringsysteme planar gebaut sind. Nur aus dieser geometrischen Anordnung ergeben sich maximale Stabilisierungsmöglichkeiten durch ($p \rightarrow d$) π -Mehrfachbindungsanteile an dem zugrunde liegenden σ -Gerüst. Leider ist eine entsprechende isostere Siliciumverbindung nebenstehender Formel

bisher noch nicht beschrieben worden. Ein Beweis für die Planarität der Ringgerüste in **3a**, **b** sowie in diesen Isosteren wäre nur durch Röntgenstrukturanalyse zu erbringen.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, sind wir für die großzügige Förderung zu großem Dank verpflichtet. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die meisten Versuche mußten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt werden. Lösungsmittel und Geräte waren dementsprechend vorgetrocknet. *Molekulargewichtsbestimmungen* wurden osmometrisch oder kryoskopisch an benzolischen Lösungen durchgeführt. Die *NMR-Spektren* wurden in einem Varian A 60 Spektrometer bei 60 MHz gemessen. Zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen wurden in der Hitze gesättigte Lösungen der Substanzen in Tetrachlorkohlenstoff sofort nach dem Abkühlen vermessen, noch bevor die meist stark verzögerte Kristallisation einsetzte. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan. Die relativen Flächen der Signale wurden an Lösungen der Substanzen in Hexadeuterobenzol bestimmt, wo ausreichende Löslichkeiten zu erzielen waren. Die *IR-Spektren* wurden in einem Perkin Elmer Infracord Spektrometer 337 im Natriumchloridbereich aufgenommen. Die Substanzen lagen als Nujolsuspensionen zwischen Natriumchloridplatten vor. In den tabellarischen Aufstellungen werden nur die hier interessierenden Bereiche von 7.5 bis 15 μ berücksichtigt. *Triphenylaluminium*⁴⁾ und *-gallium*⁵⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt. **1** ist nach einer Vorschrift von *Birkofer* und *Ritter* zugänglich⁶⁾.

4) G. Wittig und D. Wittenberg, Liebigs Ann. Chem. **606**, 13 (1957).

5) H. Gilman und R. G. Jones, J. Amer. chem. Soc. **62**, 980 (1940).

6) L. Birkofer und A. Ritter, Angew. Chem. **77**, 425 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 417 (1965).

Darstellung der Addukte 2a und 2b: 3.56 g $Al(C_6H_5)_3$ (13.8 mMol) wurden zusammen mit 4.8 g **1** (13.8 mMol) in 27 ccm Benzol in der Hitze solange gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war. Beim Abkühlen und längeren Stehenlassen fiel ein kristalliner Niederschlag, der nach Einengen der Mutterlauge noch vermehrt wurde. Nach Trocknen i. Vak. lagen 8.2 g **2a** (81%) vor. Dieses ließ sich durch Umkristallisieren aus Benzol, nötigenfalls unter beträchtlichen Substanzverlusten, weiter reinigen.

Ähnlich entstehen aus 4.7 g $Ga(C_6H_5)_3$ (15.5 mMol) und 5.5 g **1** (15.5 mMol) in 30 ccm Benzol 6.77 g **2b** (67%). Physikalische Daten und Analysen s. Tab. 1, IR-Daten Tab. 2.

Darstellung von 3a und 3b: 3.0 g **2a** (4.9 mMol) wurden im Kolben einer kleinen Destillationsapparatur langsam auf 235° erhitzt, bis eine klare Schmelze entstand. Dabei destillierten 0.4 g Benzol in die Vorlage (3.7 mMol = 76%). Die beim Abkühlen wieder auskristallisierte Schmelze wurde aus Benzol umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle mußten bei 80°/1 Torr 2 Stdn. scharf getrocknet werden, bis sie laut IR- und NMR-Spektrum wirklich benzolfrei waren. Reinausb. 2.2 g (82%). **3a** kristallisiert offenbar mit Kristallbenzol, da bei der Entfernung des letzteren am vorher makrokristallinen Material Verwitterungserscheinungen zu beobachten waren. Eine Röntgenuntersuchung an diesen verwitterten Einkristallen zeigte, daß diese nur noch amorphes Material darstellten.

Aus 4.0 g **2b** (6.1 mMol) entstanden analog schon bei 180° 3.2 g **3b** (5.6 mMol = 91%). Physikalische Daten und Analysen s. Tab. 1, IR-Daten Tab. 2.

Tab. 1. Schmelzpunkte, NMR-Daten, Mol.-Gewichte und Analysen der Verbindungen **2a**, **2b**, **3a** und **3b**

		2a	2b	3a	3b
Schmp.		202–212° (Zers.)	175–176°	222–224°	202–204°
NMR					
[Hz]	δ C ₆ H ₅	–1.0	+3.4	+13.2	+17.0
	δ C ₆ H ₅	–410 bis –470	–413 bis –460	–420 bis –480	–424 bis –479
relative	Ber.	3.33 : 1	3.33 : 1	2.67 : 1	2.67 : 1
Flächen	Gef.	3.45 : 1	3.42 : 1	2.70 : 1	2.67 : 1
Summenformel		C ₃₉ H ₃₉ AlNPSi	C ₃₉ H ₃₉ GaNPSi	C ₃₃ H ₃₃ AlNPSi	C ₃₃ H ₃₃ GaNPSi
Mol.-Gew.	Ber.	607.8	650.5	529.7	572.4
	Gef.	596 ^{a)}	— ^{b)}	520, 515, 509 ^{a)}	557 ^{a)}
Analyse					
	C	Ber. 77.31 Gef. 76.15	72.01 71.92	74.92 74.94	69.24 69.42
	H	Ber. 6.47 Gef. 6.59	6.04 5.83	6.24 6.22	5.81 5.39
	N	Ber. 2.30 Gef. 2.74	2.15 2.20	2.64 2.96	2.45 2.55
	Me	Ber. 4.44 Gef. 4.40	10.72 10.61	5.10 5.20	12.18 12.26

^{a)} Osmometrisch.

^{b)} Zersetzung im Osmometer.

Tab. 2. IR-Banden der Verbindungen 2a, 2b, 3a und 3b

2a	2b	3a	3b	Zuordnung
1312 s	1314 s	1312 ss	1315 ss	$\delta\text{CH}_3\text{Si}$
1269 m	1267 m	1266 s	1264 s	
1256 st	1254 st	1250 st	1250 st	
1190 s	1186 s	1188 s	1184 s	
1163 ss	1164 ss	1156 ss	1161 s	$\beta\text{-CH}$
1154 ss	1155 ss	1143 ss	1151 ss 1130 m	
1106 sst	1108 sst	1107 sst 1099 st	1111 sst 1103 st	
1081 Sch	1081 m	1081 st	1076 sst	
1075 m	1075 m	1075 st	1070 Sch	
1033 sst	1024 sst	1053 sst 1036 sst 1021 st	1040 st 1026 m	
1017 sst	1046 sst			$\nu\text{P}=\text{N}$
997 sst	1000 st	999 st	999 m	Phenylring- pulsation
976 Sch	978 Sch	976 ss	980 Sch	
966 Sch	970 ss	960 ss	954 ss	
935 ss	932 ss	948 ss	934 ss	$\gamma\text{-CH}$
917 ss	915 ss	933 ss	914 ss	
899 ss	899 ss			
		877 Sch	880 Sch	
		855 Sch	856 Sch	
842 sst	851 sst 841 sst	844 sst	841 sst	$\rho_1\text{CH}_3\text{Si}$
781 st	778 st	788 st	778 sst	
752 st	755 st	759 m	759 st	$\rho_2\text{CH}_3\text{Si}$
740 Sch	742 m	749 m	749 st	
733 st	730 sst	743 m	739 sst	
726 st	720 st	730 m	735 Sch	
720 st		725 s 719 Sch	728 st	
702 st	705 sst	706 st	706 sst	
691 Sch	693 Sch	694 m	696 st	
676 st	677 m	676 st 669 Sch	678 m 670 Sch	$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$

Hydrolytischer Abbau von 3a: 2.5 g **3a** wurden in 25 ccm CCl_4 suspendiert, mit 75 ccm dest. Wasser und 50 ccm konz. *Salzsäure* versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das anfangs trübe zweiphasige Gemisch klärte sich in der Hitze völlig, um dann beim Abkühlen wieder trüb zu werden. Die organische Phase wurde abgetrennt und die Wasserphase mit wenig CCl_4 ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden nach Trocknen i. Vak. in eine

Falle umkondensiert und so vom darin gelösten $(C_6H_5)_3PO$ getrennt. Letzteres zeigte aus Benzol den Schmp. $155-156^\circ$ (Lit.⁷⁾: 156°). Die CCl_4 -Lösung wies im NMR-Spektrum die Signale von *Hexamethyldisiloxan* und *Benzol* auf ($\delta_{CH_3} = -3.5$ Hz, $\delta_{C_6H_6} = -437$ Hz gegen i. St. TMS). Die Flächen der NMR-Signale verhielten sich wie 1.28:1 (ber. 1.33:1 für 4 Moll. Benzol pro 1 Mol. Siloxan). Im IR-Spektrum (kapillare Flüssigkeit) fanden sich die typischen Banden dieser Substanzen. In der wäßr. Lösung ließ sich, nach Abfiltrieren des restlichen, in CCl_4 nicht aufgenommenen $(C_6H_5)_3PO$, NH_3 und Al^{3+} in üblicher Weise qualitativ nachweisen. Zur quantitativen Bestimmung der letzteren wurde in einer anderen Probe ohne Zusatz von CCl_4 hydrolysiert, Benzol und Siloxan verkocht und NH_3 nach *Ulsch*, Al^{3+} nach *Schwarzenbach* titrimetrisch erfaßt (Tab. 1).

⁷⁾ *H. Staudinger* und *J. Meyer*, *Helv. chim. Acta* **2**, 644 (1919).