

Hubert Schmidbaur und Gerhard Jonas

Isostere metallorganische Verbindungen, VIII¹⁾

Lithium-triorganophosphinimide

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 15. Oktober 1966)



Die Reaktion von Methylolithium mit Trimethylphosphinimonium-azid führt zu Lithium-trimethylphosphinimid $\text{Li}-\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (**3**). Aus Triäthyl- und Triphenylphosphinimin entstehen analog Lithium-triäthyl- bzw. Lithium-triphenylphosphinimid (**1**, **2**). Diese Verbindungen sind Isostere der entsprechenden Lithium-triorganosilanolate $\text{Li}-\text{O}-\text{SiR}_3$. Durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan, -german und -stannan konnten *N*-Trimethylsilyl-, *N*-Trimethylgermanyl- und *N*-Trimethylstannyl-triorganophosphinimine $(\text{CH}_3)_3\text{Me}-\text{N}=\text{PR}_3$ (**7–15**) erhalten werden ($\text{Me} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$), die wegen der Isosteriebeziehung zu den Hexaorganodisiloxanen, -germanosiloxanen und -stannosiloxanen $(\text{CH}_3)_3\text{Me}-\text{O}-\text{SiR}_3$ von Interesse sind. — Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die IR- und NMR-Spektren der Verbindungen werden beschrieben und vergleichend diskutiert.



Triorganophosphinimine (**A**) stellen eine zu den Triorganosilanolen (**B**) isostere Verbindungsklasse dar.



Die Chemie der Phosphinimine ist gegenüber der der Silanole noch verhältnismäßig jung und wurde erst durch Appel und Hauss²⁾ sowie von Birkofer und Mitarbb.³⁾ erschlossen. Bisher wurden aber offenbar noch keine Versuche zur Darstellung von Alkali-Derivaten der Phosphinimine unternommen. Alkali-triorganophosphinimide sind ihrerseits Isostere der Alkali-triorganosilanolate.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über isostere metallorganische Verbindungen haben wir uns im Anschluß an Studien über Silanole⁴⁾ und Metallsilanolate⁵⁾ jetzt auch den Phosphinimininen und Metall-phosphinimiden zugewendet. Beide Verbin-

¹⁾ VII. Mittell.: H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967).

²⁾ R. Appel und A. Hauss, Chem. Ber. 93, 405 (1960); 95, 2225 (1962).

³⁾ L. Birkofer und S. M. Kim, Chem. Ber. 97, 2100 (1964); L. Birkofer, A. Ritter und S. M. Kim, ebenda 96, 2750, 3099 (1963).

⁴⁾ H. Schmidbaur, Chem. Ber. 97, 830 (1964).

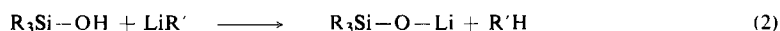
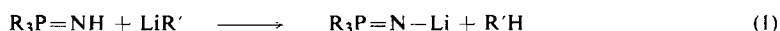
⁵⁾ H. Schmidbaur, J. A. Perez-Garcia und H. S. Arnold, Z. anorg. allg. Chem. 328, 105 (1964); H. Schmidbaur und S. Waldmann, Angew. Chem. 76, 753 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 696 (1964).

dungstypen konnten als Ausgangsmaterialien zur Synthese neuartiger Organometallphosphinimide, die ihrerseits Isostere der in den letzten Jahren eingehend untersuchten Organometall-silanolate (Heterosiloxane)⁶⁾ darstellen, eine wichtige Rolle spielen.

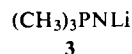
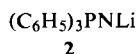
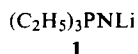
Lithium-triorganophosphinimide

1. Darstellung

Von den vielen Möglichkeiten zur Synthese von Alkali-silanolaten lassen sich nur wenige mit Erfolg auf das Gebiet der Alkali-phosphinimide übertragen. Am aussichtsreichsten erschien von vornherein eine Umsetzung von freien Phosphiniminen mit Alkylmetall-Verbindungen, die der von Silanolen mit Alkylmetall-Verbindungen gleichzusetzen ist⁷⁾:



Wir haben dieses Verfahren an den Beispielen Triäthyl- und Triphenylphosphinimin erprobt und unsere Erwartungen bestätigt gefunden. Beim Einsatz von Methyl-lithium wird schon bei Raumtemperatur Methan entwickelt und aus dem Reaktionsgemisch lassen sich 67% Lithium-triäthyl- (1) und 61% Lithium-triphenylphosphinimid (2) isolieren.



Dieses Syntheseprinzip (Gl. 1) ist an die Verfügbarkeit von freien Phosphiniminen R_3PNH gebunden. Da diese jedoch nicht in allen Fällen darstellbar sind, haben wir noch nach einem anderen Verfahren gesucht, das auch für das noch nicht bekannte Grundglied der Reihe ($\text{R} = \text{CH}_3$) brauchbar sein sollte⁸⁾ *).

Wir fanden eine Möglichkeit zur Synthese von Lithium-trimethylphosphinimid (3) in der Umsetzung von leicht darstellbaren Trimethylphosphinimoniumsalzen⁹⁾ mit Methyl-lithium in Diäthyläther. Unter Methanentwicklung wird hierbei ein äquimolares Gemisch an Lithiumazid und dem gesuchten Produkt gewonnen ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$):



Eine völlige Abtrennung des als Nebenprodukt gebildeten LiN_3 bereitet Schwierigkeiten, ist aber auch für die meisten Zwecke nicht erforderlich (s. u.).

Versuche zur Darstellung von R_3PNLi -Verbindungen durch Spaltung von leicht zugänglichen *N-Silyl*-phosphiniminen³⁾ verliefen *nicht* in der gewünschten Weise

* *Anm. b. d. Korr. (15.2.67)*: Inzwischen ist auch $(\text{CH}_3)_3\text{PNH}$ synthetisiert worden⁷⁾, Schmp. 59°. Seine Metallierung verläuft ebenso glatt wie die der höheren Homologen.

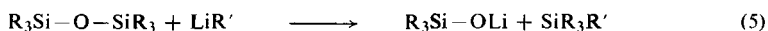
6) *H. Schmidbaur*, *Angew. Chem.* **77**, 206 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 201 (1965); *H. Schmidbaur* und *F. Schindler*, *Chem. Ber.* **99**, 2178 (1966); *Angew. Chem.* **77**, 865 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 876 (1965); *J. organometall. Chem.* **2**, 466 (1964); *F. Schindler*, *H. Schmidbaur* und *U. Krüger*, *Angew. Chem.* **77**, 866 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 876 (1965).

7) *H. Schmidbaur*, unveröffentlicht.

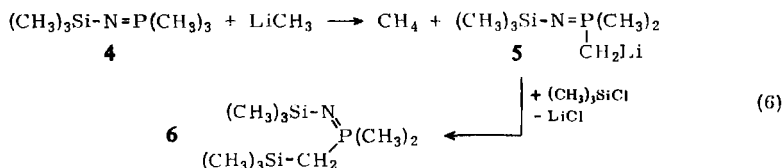
8) *H. Schmidbaur* und *G. Jonas*, unveröffentlicht.

9) *H. Staudinger* und *E. Hauser*, *Helv. chim. Acta* **4**, 869 (1921).

(Gl. (4)). Die Umsetzungen, denen im Prinzip die Siloxanspaltungsreaktion nach Gl. (5) entspricht¹⁰⁾, weichen einer Si—N-Spaltung durch Metallierung der Trimethylphosphingruppierung aus:



Aus *N*-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin (4) und Methyllithium entsteht ein Metallierungsprodukt 5, dessen Konstitution durch die Reaktion mit Trimethylchlor-silan zu 6 nachgewiesen werden kann.



2. Eigenschaften

Die Verbindungen 1 und 2 sind farblose, feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, die in unpolaren organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich sind. In Diäthyläther und Benzol, worin die Verbindungen wenigstens zum Teil löslich sind, läßt sich mit ihnen jedoch gut eine Reihe von doppelten Umsetzungen durchführen, bei denen das Gleichgewicht durch die noch geringere Löslichkeit der Lithiumhalogenide ganz auf die rechte Seite verschoben wird. Für solche Umsetzungen ist es meist nicht notwendig, die Verbindungen 1—3 zu isolieren. Die Ausbeuten sind sogar bei einer Durchführung als Eintopfreaktion meist günstiger als bei einer intermediären Isolierung der Lithiumphosphinimide. (Ähnlich wird auch oft bei Synthesen mit Silanolaten und Germanolaten verfahren¹¹⁾.) Die Eigenschaften von reinem 3 können noch nicht angegeben werden, da es immer nur als Gemisch mit Lithiumazid anfiel und als solches weiterverarbeitet wurde.

N-Triorganometall-triorganophosphinimine, $\text{R}_3\text{Me}-\text{N}=\text{PR}'_3$

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Isostere haben wir bisher u. a. die folgenden isoelektronischen Verbindungsklassen (C—G) in die Betrachtungen mit einbezogen:

$\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}_3^{6)}$	C	$\text{R}_3\text{Me}-\text{O}-\text{SiR}_3^{6)}$	H
$\text{R}_3\text{Al}-\text{O}-\text{PR}_3^{12)}$	D		
$\text{R}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PR}_3^{13)}$	E	$\text{R}_3\text{Me}-\text{N}=\text{PR}_3$	I
$\text{R}_3\text{Al}-\text{F}-\text{SiR}_3^{14)}$	F		
$\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{PR}_3^{15)}$	G		

¹⁰⁾ Vgl. die Literaturzusammenstellung bei C. Eaborn, S. 270 f., *Organosilicon Compounds*, Butterworth London 1960.

¹¹⁾ I. c.¹⁰⁾, S. 271 f.

¹²⁾ F. Schindler, H. Schmidbaur und G. Jonas, *Chem. Ber.* **98**, 3345 (1965).

¹³⁾ H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **100**, 1000 (1967).

¹⁴⁾ H. Schmidbaur und H. F. Klein, *Angew. Chem.* **78**, 750 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 726 (1966).

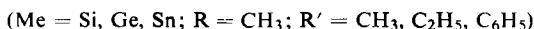
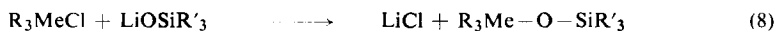
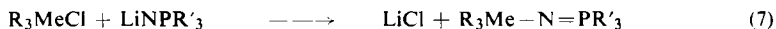
¹⁵⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, unveröffentlicht.

Es war nun wünschenswert, die an Silyl-phosphiniminen **E** erhaltenen Ergebnisse durch Angaben über bisher unbekannte Germanyl- und Stannyl-phosphinimine (**I**, Me = Ge, Sn) zu ergänzen. Diese Resultate konnten dann zu den Befunden an entsprechenden Germano- und Stannosiloxanen⁶⁾ (**H**, Me = Ge, Sn) in Beziehung gesetzt werden. **H** und **I** sind jeweils wieder isoelektronisch bzw., bei gleichem Me, isoster.

Von den Verbindungen des Typs **I** war für Me = Ge bisher nur ein Vertreter beschrieben¹⁶⁾. Nachdem jetzt Lithium-triorganophosphinimide in der angegebenen Weise gut zugänglich sind, lassen sich diese Germanyl- und auch die Stannyl-phosphinimine nach einem einfachen und allgemein anwendbaren Verfahren darstellen. Der einzig bisher gangbare Weg zu dieser Verbindungsgruppe war der über die Umsetzung von Triorganophosphinen mit Triorganosilyl- bzw. -germanyl-aziden gewesen. Er ist nicht allgemein anwendbar^{3,17)}.

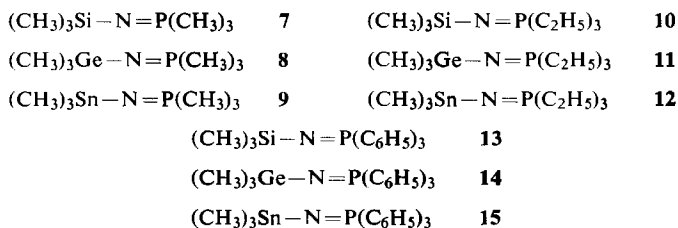
1. Darstellung

Bei den Umsetzungen der Lithium-triorganophosphinimide **1–3** mit Trimethylchlorosilan, -german und -stannan entstehen in allen Fällen die gewünschten *N*-Triorganometall-triorganophosphinimine nach der allgemeinen Gleichung (7):



Dieses Verfahren entspricht ganz demjenigen, das beim Einsatz von Silanolaten anstelle der Phosphinimide zu den isosteren Heterosiloxanen **H** führt⁶⁾ (8).

Im einzelnen wurden die folgenden Vertreter der Reihe erhalten:



Von diesen Verbindungen wurden **7**, **10** und **13** schon früher aus Trimethylsilylazid und den entsprechenden Triorganophosphinen synthetisiert³⁾. **8** und **11** konnten in unserem Laboratorium inzwischen ebenfalls nach diesem zweiten Verfahren, nämlich ausgehend von Trimethylgermanylazid und Trimethyl- bzw. Triäthylphosphin, dargestellt werden¹⁸⁾. Die Eigenschaften der Produkte stimmen jeweils befriedigend überein. Die aus LiNP(CH₃)₃/LiN₃-Gemischen dargestellten Verbindungen **7–9** müssen sehr sorgfältig gereinigt werden, weil das Rohprodukt immer etwas Trimethylmetallazid enthält, was nur durch vorsichtige Destillation ganz zu entfernen ist. Eine Kontrolle durch IR- und NMR-Spektren ist angebracht.

¹⁶⁾ W. T. Reichle, Inorg. Chemistry 3, 402 (1964).

¹⁷⁾ J. S. Thayer, Organometall. Chem. Reviews 1, 157 (1966).

¹⁸⁾ H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, unveröffentlicht.

2. Eigenschaften

Die Verbindungen **7–12** stellen bei Raumtemperatur farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten dar, die ausnahmslos ohne Zersetzung destillierbar sind. **13–15** bilden farblose, zerfließliche Kristalle mit definierten Schmelzpunkten, die sich erst oberhalb 250° langsam zersetzen. **7–15** sind in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln gut bzw. sehr gut löslich. Mit viel Wasser tritt rasch Totalhydrolyse zu Triorganophosphinoxid, Ammoniak und Trimethylmetall-hydroxid bzw. -oxid ein. Erwartungsgemäß verläuft die Hydrolyse bei den Zinn- und Germaniumverbindungen am schnellsten ab. — Die physikalischen Konstanten aller Verbindungen finden sich in der Tab. 3 im Versuchsteil.

3. NMR-Spektren

Von Lösungen der Verbindungen **7–15** in Tetrachlorkohlenstoff wurden hochauflösende Kernresonanzspektren (¹H) aufgenommen (Tab. 1).

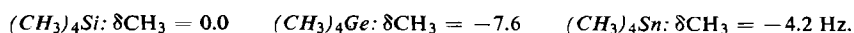
Tab. 1. NMR-Daten der Verbindungen **7–15** (alle Werte in Hz bei 60 MHz, CCl₄-Lösungen, Tetramethylsilan als innerer Standard, ca. 30°)

	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\delta\text{CH}_3\text{Me}$	+6.4	-7.5	-3.5	+6.1	-8.0	-6.0	+5.2	-2.0	+3.2
$\delta\text{CH}_3\text{P}$	-80.8	-80.5	-80.0	—	—	—	—	—	—
$\delta\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}$	—	—	—	-62.6	-63.5	-63.5	—	—	—
$\delta\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}$	—	—	—	-88.0	-88.5	-88.5	—	—	—
$\delta\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$	—	—	—	—	—	—	-432 -408	-433	-437
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$	12.4	12.5	12.5	10.5	10.2	10.5	—	—	—
$J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^{31}\text{P})$	—	—	—	16.6	16.0	16.0	—	—	—
$J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})$	—	—	—	7-8	7-8	7-8	—	—	—
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{119,117}\text{Sn})$	—	—	56.5 53.5	—	—	55.1	—	—	55.0 53.2
Integral- verhältnis	Ber. 1:1 Gef. 1.03:1	1:1 1:1.03	1:1 1:1.06	1.67:1 1.65:1	1.67:1 1.66:1	1.67:1 1.71:1	1.67:1 1.72:1	1.67:1 1.70:1	1.67:1 1.65:1

Die Spektren von **7**, **10** und **13** sind bereits diskutiert¹³⁾. Diese Daten sind aber hier für Vergleichszwecke nochmals von Interesse.

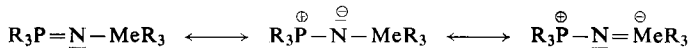
Zahl, Multiplizität und Integralverhältnisse der Signale in den einzelnen Spektren beweisen Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen. **7–9** zeigen das Dublett der (CH₃)₃P-Gruppe und das Singulett der (CH₃)₃Me-Gruppe, von denen letzteres bei **9** von ¹H-C-^{119,117}Sn-Satelliten begleitet ist. (Das gleiche gilt für die Singuletts in den Spektren von **12** und **15**.) **10–12** weisen für die (C₂H₅)₃P-Gruppe je ein A₃B₂X-Multipllett auf und für **13–15** findet sich anstelle dieser Signalgruppe das erwartete Phenylmultipllett.

Die δ - und J -Werte zeigen in den Reihen **7–9**, **10–12** und **13–15** folgende Regelmäßigkeiten: Während die Veränderungen an den R₃P-Gruppen in Abhängigkeit vom Heteroatom Me sowohl für die Kopplungskonstanten wie auch für die chemischen Verschiebungen so gering sind, daß sie im allgemeinen die Fehlergrenzen der Messungen nicht übersteigen, alternieren die $\delta\text{CH}_3\text{Me}$ -Werte deutlich innerhalb der drei Gruppen. Dieser unstete Verlauf in der Sequenz Si—Ge—Sn ist dem bei den einfachen Tetramethylmetall-Verbindungen (CH₃)₄Me vergleichbar:



Auffallenderweise sind jedoch die $\delta\text{CH}_3\text{Me}$ -Werte für **7–15** gegenüber jenen für $(\text{CH}_3)_4\text{Me}$ durchwegs nach *höheren* Feldstärken verschoben. Diese Zunahme der Abschirmung der $(\text{CH}_3)_3\text{Me}$ -Gruppe beim Ersatz einer Methylgruppe gegen eine Phosphinimin-Gruppe widerspricht der einfachen Elektronegativitätsbeziehung $\text{C} < \text{N}$ und gibt einen Hinweis auf einen offenbar komplizierteren Bindungsmechanismus, als er durch die üblichen einfachen Formeln für **E** und **I** ausgedrückt werden kann.

Ein Versuch der Interpretation muß wieder⁶⁾ davon ausgehen, daß die positive Verschiebung bei den Siliciumverbindungen **7**, **10** und **13** innerhalb der Reihen **7–9**, **10–12** und **13–15** jeweils mit Abstand am größten ist. Nach Maßgabe derzeit gültiger Vorstellungen vom Mechanismus der $(\text{p} \rightarrow \text{d})\pi$ -Wechselwirkung ist ja speziell für die Siliciumverbindungen ein maximaler Effekt zu erwarten, wenn man für die zugrunde liegenden σ -Bindungen zusätzliche π -Bindungsanteile annehmen will. Diese Mehrfachbindungen können in den $(\text{CH}_3)_3\text{Me}$ -Gruppierungen der Verbindungen **7–15** im Sinne der folgenden Grenzformeln zu einer erheblichen Erhöhung der Elektronendichte führen:



Nach Überlegungen über Radienverhältnisse und relative Lage der Energieniveaus von d- und p-Orbitalen sollte bei den Germanium- und Zinnverbindungen der letzten Grenzform für eine sinnvolle Beschreibung des Bindungszustands der Moleküle eine weit geringere Bedeutung zukommen als bei den Siliciumverbindungen. Die $\delta\text{CH}_3\text{Me}$ -Werte der Phosphinimin-Verbindungen scheinen dies ebenso zu bestätigen wie die entsprechenden Daten bei den isosteren Heterosiloxanen **H**.

4. Infrarotspektren

Von den Verbindungen **7–15** wurden IR-Spektren im Bereich von 1400–400/cm aufgenommen und nach Möglichkeit zugeordnet (Tab. 2). Die Bereiche oberhalb und unterhalb der angegebenen Grenzen waren im Rahmen dieser Arbeit nicht von näherem Interesse.

Im Prinzip stimmten Zahl und Lage der Banden in allen Spektren gut mit der geforderten Konstitution R_3PNMeR_3 überein.

Die Schwingungen der R_3P - und R_3Me -Gruppierungen zeigen nur geringe Abhängigkeit von der Natur des Elements Me und sind für gegebenes Me oder R weitgehend lagekonstant.

Deutlichere Abstufungen weisen erwartungsgemäß nur die Schwingungen der Brücke $\text{P}=\text{N}-\text{Me}$ auf, von denen $\nu\text{P}=\text{N}$ in allen Fällen mit Sicherheit zuzuordnen war. $\nu\text{Me}-\text{N}$ entzog sich für $\text{Me} = \text{Sn}$ der Beobachtung, da es vermutlich unterhalb der 400/cm-Grenze zu liegen kommt.

$\nu\text{P}=\text{N}$ verschiebt sich, ähnlich wie $\nu\text{Si}-\text{O}$ in den Heterosiloxanen, mit zunehmender Masse Me gleichmäßig nach kleineren Wellenzahlen. Die Lage der Bande ist überdies abhängig von den Resten R am Phosphoratom. $\nu\text{Si}-\text{N}$ und $\nu\text{Ge}-\text{N}$ erscheinen als schwache Banden im langwelligen Bereich der Spektren.

Tab. 2. IR-Daten der Verbindungen 7–15 (in cm^{-1} , Flüssigkeiten kapillar zwischen KBr, Festsubstanzen in Nujol)

7	8	9		10	11	12	
1313 sst	1303 st	1299 st	$\delta\text{CH}_3\text{P}$	1310 sst	1210 st	1170 sst	$\nu\text{P}=\text{N}$
1286 sst	1288 st	1282 st		1259 Sch	1240 m	1193 sst	$\delta\text{CH}_3\text{Me}$
1259 Sch	1247 st	1197 sst	$\delta\text{CH}_3\text{Me}$	1241 sst			
1241 sst	1238 st				1095	1090 s	
1286 sst	1195 sst	1170 sst	$\nu\text{P}=\text{N}$	1045 m	1040 m	1040 m	$\nu\text{C}-\text{C}$
	1100 ss	1044 ss		1025 m	1020 s	1020 s	
				1010 s	1008 s	1006 s	
969 m	947 Sch			997 s	996 s		
932 sst	930 sst	926 st	$\rho\text{CH}_3\text{P}$	865 sst	815 s	765 st	$\rho\text{CH}_3\text{Me}$
849 sst	852 m	848 m	$\rho\text{CH}_3\text{P}$	826 sst			
826 sst	842 m	841 m		775 st	770 m	769 m	νPC_3
849 sst	814 sst	757 sst	$\rho\text{CH}_3\text{Me}$	760 st	755 m	718 st	$\rho\text{CH}_3\text{Me}$
747 st	748 m	710 m	$\rho\text{CH}_3\text{Me}$	750 st			
	730 m			720 s	715 m		νPC_3
720 m	712 m	723 m	νPC_3	671 m		718 m	νMeC_3
671 m	679 m	666 m	νPC_3	616 m			νMeC_3
671 m	588 sst	518 sst	νMeC_3	538 s			$\nu\text{Si}-\text{N}$
631 st	568 st	505 Sch	νMeC_3				
556 s	539 s	—	$\nu\text{Me}-\text{N}$				
		13	14	15			
		1315 sst	1180 st	1170 st	$\nu\text{P}=\text{N}$		
		1302 sst					
		1238 st	1240 m	1190 st	$\delta\text{CH}_3\text{Me}$		
		1181 s	1178 m	1180 s			
		1157 s	1160 s	1158 s	$\beta\text{C}-\text{H}$		
		1067 s	1050 s	1050 s			
		1026 s	1024 s	1021 s			
		1109 sst	1110 sst	1105	$\beta\text{C}-\text{H}$		
		998 s	995 s	995 s	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Ring-Deformation}$		
		859 sst	825 st	765 st	$\rho\text{CH}_3\text{Me}$		
		827 sst					
		749 st	755 m	715 m	$\rho\text{CH}_3\text{Me}$		
		712 sst	715 st	715 st	$\gamma\text{C}-\text{H}$		
		694 sst	695 sst	695 sst			
		676 Sch			νMeC_3		
		617 s			νMeC_3		

Dem Institutsdirektor, 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 Experimente mußten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt werden. Lösungsmittel und Geräte waren dementsprechend vorgetrocknet. Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen und Spektren wurden wie in den vorhergehenden Arbeiten¹⁾ angegeben angefertigt.

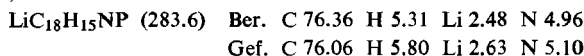
Trimethylphosphinimonium-azid: Zu einer Lösung von 0.36 Mol *Stickstoffwasserstoffsäure* in 150 ccm Diäthyläther werden 13.7 g *Trimethylphosphin* (0.18 Mol) unter magnetischem Rühren und Kühlen mit Eiswasser langsam zugetropft. Es tritt heftige Stickstoffentwicklung ein und das $[(\text{CH}_3)_3\text{PNH}_2]/\text{N}_3$ wird als farbloser Niederschlag abgeschieden. Nach Filtrieren, Nachwaschen mit Äther und Trocknen i. Vak. werden 14.8 g Rohprodukt (85%) vom Schmp. 134–137° erhalten. Das Präparat kann ohne weitere Reinigung für die hier beschriebenen Umsetzungen verwendet werden.

Lithium-trimethylphosphinimid (3): 5.1 g des vorstehenden Salzes (38 mMol) werden in 25 ccm Äther suspendiert und langsam mit einer Lösung von 76 mMol *Methylithium* in 50 ccm Äther versetzt. Es setzt sofort Gasentwicklung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 24 Stdn. bei Raumtemp. weitergerührt. Die erhaltene Suspension von

$\text{LiNP}(\text{CH}_3)_3$ und LiN_3 kann nun als solche weiterverwendet werden. Versuche zur Trennung der beiden Komponenten durch Filtration und Extraktion mit Benzol, Äther und ihren Gemischen führten nicht zur völligen Isolierung von $\text{LiNP}(\text{CH}_3)_3$. Dabei traten auch starke Ausbeuteverluste ein.

Lithium-triäthylphosphinimid (1): 6.9 g *Triäthylphosphinimin*³⁾ in 50 ccm Äther werden allmählich mit der äquiv. Menge *Methylithium* versetzt (55 mMol in 25 ccm Äther). Unter Gasentwicklung bildet sich ein farbloser Niederschlag, der durch Einengen i. Vak. noch vermehrt wird. Nach Filtrieren und Trocknen i. Vak. hinterbleiben 4.85 g **1** (67%) vom Schmp. 134–137°. $\text{LiC}_6\text{H}_{15}\text{NP}$ (139.2) Ber. Li 5.04 N 10.05 Gef. Li 5.13 N 9.85

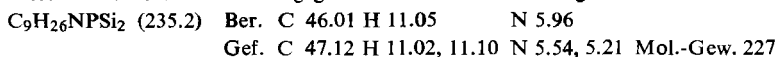
Lithium-triphenylphosphinimid (2) wird in gleicher Weise wie **1** aus 11.6 g *Triphenylphosphinimin*³⁾ (41.8 mMol) und 45 mMol *Methylithium* dargestellt. Ausb. 7.2 g (61%), Schmp. 214–219° (Zers.).



*Versuch zur Spaltung von N-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin (4)*¹⁵⁾ mit *Methylithium*: 7.23 g $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (44.3 mMol) werden in wenig Äther gelöst und mit einer Lösung von 49 mMol LiCH_3 in 28 ccm Äther versetzt. Unter Gasentwicklung fällt ein weißer Niederschlag aus, der in der Umkehrfritte abgetrennt und i. Vak. getrocknet wird. Rohausb. 3.4 g (45%). Dieses Metallierungsprodukt (**5**) wird zur Identifizierung in 20 ccm Äther suspendiert und mit 2.18 g *Trimethylchlorosilan* (20 mMol) umgesetzt. Der weiße Niederschlag verändert sich sichtlich, es tritt Selbsterwärmung ein. Es wird noch eine Stde. weitergerührt und dann abfiltriert. Aus dem Filtrat können durch Vakuumdestillation 3.7 g Destillat gewonnen werden (79%, bez. auf das Lithiumsalz), Sdp.₁₁ 93–94°.

NMR: $\delta = -81$ Hz (Dublett mit $J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P}) = 12.2$ Hz), $\delta = -59$ Hz (Dublett mit $J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P}) = 14.5$ Hz), $\delta = +6$ Hz (Singulett) und $\delta = -10$ Hz (Singulett), Flächenverhältnis 6:2:9:9. Die beiden Singulets sind von $^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ -Satelliten begleitet. Dieses Spektrum ist, auch hinsichtlich der relativen Signallagen, nur mit der Formel $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**6**) vereinbar.

IR: 2950 sst, 2890 s, 1405 m, 1320 st, 1295 sst, 1245 sst, 930 sst, 860 sst, 750 m, 720 m, 670 s, 630 s. Diese Banden sind mit der angegebenen Formel in Einklang.



Darstellung der N-Triorganometall-triorganophosphinimine: Zur Synthese der Verbindungen **7–15** kann eine allgemeine Vorschrift gegeben werden, die zusammen mit den Zahlenangaben in Tab. 3 eine Nacharbeitung der Versuche ermöglicht.

Das in der oben beschriebenen Weise dargestellte *Lithium-triorganophosphinimid* bzw. dessen Gemisch mit Lithiumazid wurde ohne vorherige Isolierung in Diäthyläther mit der entsprechenden Menge des *Trimethylmetallchlorids* versetzt. Die jeweiligen Mengen werden dabei auf das in die Eintopfreaktion eingesetzte Phosphinimonium-azid bzw. Phosphinimin bezogen. Unter Selbsterwärmung verändert sich der Niederschlag der Suspension. Es wird noch 1–2 Stdn. weitergerührt; dann läßt man absitzen. Nach Filtrieren in der Umkehrfritte, Nachwaschen des Niederschlags mit etwas Äther und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. können **7–12** durch fraktionierte Destillation i. Vak. gewonnen werden. **13–15** werden besser durch Umkristallisation gereinigt. Auch hier ist eine Destillation aber im Prinzip möglich. Für **7–9** ist langsame Destillation über eine wirksame Kolonne oder über eine Drehbandkolonne zu empfehlen, da sich nur so das nebenher gebildete Trimethylmetallazid entfernen läßt.

Zur Identifizierung der bekannten Verbindungen 7^{3,15)}, 8¹⁸⁾, 10³⁾ und 13³⁾ dienten deren Schmp. bzw. Sdp. und ihre IR- und NMR-Spektren. 9, 11, 12, 14 und 15 wurden analysiert. In benzolischen Lösungen wurden kryoskopisch Molekulargewichte bestimmt (Tab. 4).

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von 7–15

	(CH ₃) ₃ MeCl			Phosphinimin			Methyl-	Ausb.		Schmp.	Sdp./Torr
	g	mMol	Me	g	mMol	*)	lithium mMol	g	mMol		
7	3.9	35.5	Si	4.75	35.5	A	71	2.5	43.2	3–4°	57°/11
8	5.9	38.1	Ge	5.1	38.1	A	76.2	4.3	54.2	—	69–70°/12
9	9.0	44.7	Sn	6.0	44.7	A	89.5	5.9	51.7	—	88–89°/11
10	2.5	22.9	Si	2.8	20.8	B	22.9	2.7	57.2	—	88–89°/11
11	3.8	24.9	Ge	3.0	22.6	B	24.9	3.0	48.3	—	55–57°/0.5
12	3.3	16.5	Sn	2.0	15.0	B	15.5	2.6	53.3	—	73–74°/0.5
13	1.63	15.0	Si	3.8	13.6	C	15.0	2.4	45.8	75–76°	162–164°/0.5
14	2.8	18.0	Ge	4.5	16.4	C	18.0	2.5	38.8	78–80°	164°/0.1
15	3.25	16.3	Sn	4.1	14.8	C	16.3	2.9	45.3	85–86°	172–176°/0.5

*) A = [(CH₃)₃PNH₂]₃N₃

B = (C₂H₅)₃PNH

C = (C₆H₅)₃PNH

Tab. 4. Analysen und Molgewichte der Verbindungen 9, 11, 12, 14 und 15

Summenformel		9	11	12	14	15
		C ₆ H ₁₈ NPSn	C ₉ H ₂₄ GeNP	C ₉ H ₂₄ NPSn	C ₂₁ H ₂₄ GeNP	C ₂₁ H ₂₄ NPSn
Mol.-Gew.	Ber.	254.6	249.6	295.7	393.6	439.7
	Gef.	252	238	289	386	420
C	Ber.	28.31	43.32	36.59	64.10	57.31
	Gef.	29.05	43.11	36.29	62.52	57.74
H	Ber.	7.06	9.61	8.12	6.10	5.45
	Gef.	7.50	9.52	7.90	5.73	5.45
N	Ber.	5.49	5.60	4.73	3.57	3.18
	Gef.	5.11	5.25	4.81	3.66	3.10

[436/66]