

Jörg Lorberth, Heinz Krapf und Heinrich Nöth

Organozinn-azide und Organozinn-phosphinimine

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

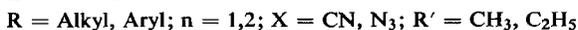
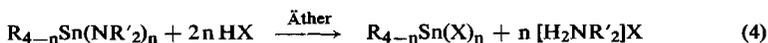
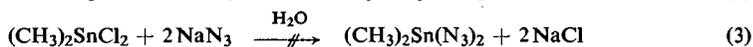
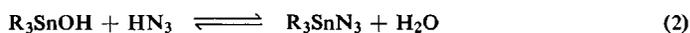
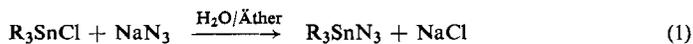
(Eingegangen am 9. Mai 1967)

Die Spaltung der Zinn-Stickstoff-Bindung in Organozinn-dialkylamiden $R_{4-n}Sn(NR'_2)_n$ [$R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9$; $R' = CH_3, C_2H_5$; $n = 1, 2$] mit Stickstoffwasserstoff in wasserfreien Lösungsmitteln führt zu Organozinn-aziden $R_{4-n}Sn(N_3)_n$, deren Reaktionen, insbesondere mit Phosphinen PX_3 ($X = n-C_4H_9, C_6H_5, OCH_3, N(CH_3)_2$) mitgeteilt werden. Die ersten Vertreter von *N*-Organozinn-phosphinimininen $X_3P=N-SnR_3$ werden beschrieben und die PMR-Spektren der erhaltenen Verbindungen diskutiert.

Wie eine kürzlich erschienene Übersicht¹⁾ über Organometall-azide lehrt, stellen die Azide der IV. Hauptgruppe des Periodensystems über die Hälfte aller bisher dargestellten und untersuchten Verbindungen dieser Art dar. Besonders eingehend wurden die Silyl-azide $R_{4-n}Si(N_3)_n$ ²⁾ studiert, wie gerade Silicium in dieser Gruppe das einzige Element ist, von dem Verbindungen mit allen Azidierungsgraden n bekannt sind.

Darstellung der Organozinn-azide

Organozinn-azide des Typs R_3SnN_3 ($R = CH_3, n-C_4H_9, C_6H_5, C_6H_5-CH_2, o-H_3C-C_6H_4, p-H_3C-C_6H_4, (C_6H_5)C(CH_3)_2-CH_2$) wurden erstmals 1961 beschrieben¹⁾; während jedoch für die Synthese von Silyl-aziden zahlreiche präparative Möglichkeiten bestehen, wurden Stannyl-azide bisher nur nach (1) dargestellt. Die Beschränkung auf diese einzige Methode und die unzulängliche Kenntnis der chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen dürften wohl dafür verantwortlich sein, daß bisher nur der Verbindungstyp R_3SnN_3 beschrieben wurde. Zwar sind diese Verbindungen auch nach (2) zugänglich, wengleich die leicht erfolgende Hydrolyse der Stannyl-azide (Umkehr der Reaktion (2)) ihre Gewinnung erschwert und die Reaktion (3) in wäßriger Lösung verhindert³⁾.



¹⁾ J. S. Thayer, *Organometal. chem. Rev.* **1**, 157–178 (1966).

²⁾ N. Wiberg und B. Neruda, *Chem. Ber.* **99**, 740 (1966).

³⁾ E. G. Rochow, D. Seyferth und A. C. Smith jr., *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3099 (1953).

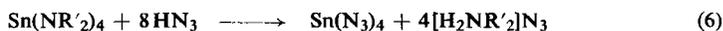
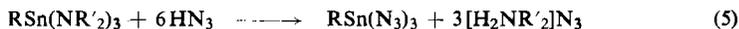
Wir fanden nun, daß sich Organozinn-dialkylamide⁴⁾ in wasserfreier, ätherischer Lösung nahezu quantitativ mit Pseudohalogenwasserstoffen wie HCN^{5,6)} oder HN₃ gemäß (4) zu den entsprechenden Organozinn-pseudohalogeniden umsetzen. Tab. 1 gibt Auskunft über die auf diesem Wege dargestellten Organozinn-azide, deren Reinheit außer durch Analyse auch durch Aufnahme der Protonenresonanzspektren (Tab. 6) gesichert wurde*).

Tab. 1. Eigenschaften der nach (4) dargestellten Organozinn-azide

Azid		Eigenschaften	Schmp.	Sdp./Torr	Lit.-Daten ¹⁾
(CH ₃) ₃ SnN ₃	1	farblose, sublimierbare Krist.	115–117°		120–121°
(CH ₃) ₂ Sn(N ₃) ₂	2	farbl. Pulver, lösl. in Pyridin, DMF ^{a)}	151–153°, Zers.		
(C ₂ H ₅) ₃ SnN ₃	3	farbl. Kristalle	37–39°	63–65°/1	
(C ₂ H ₅) ₂ Sn(N ₃) ₂	4	farbl. Pulver, lösl. in Pyridin, DMF	134–137°, Zers.		
(n-C ₄ H ₉) ₃ SnN ₃	5	farbl. Flüssigkeit		126°/1	118–120°/0.18
(n-C ₄ H ₉) ₂ Sn(N ₃) ₂	6	farbl. Kristalle	63–65°	170–180°/0.1	
(C ₆ H ₅) ₃ SnN ₃	7	farbl. Pulver, lösl. in CH ₂ Cl ₂ , Pyridin	118–120°		115–116°

a) Dimethylformamid.

Wie bei der Darstellung der Organozinn-cyanide⁶⁾ versagte die neue Methode auch bei Versuchen, Zinn-azide mit mehr als zwei Azidgruppen im Molekül, d. h. Organozinn-triazide oder das Zinn-tetraazid nach (5) bzw. (6) darzustellen.



Bei den Reaktionen nach (5) und (6) fielen mikrokristalline, farblose Pulver wechselnder Zusammensetzung an; sie enthielten alle noch Dialkylamin, wahrscheinlich in Form von [R₂NH₂]₃N₃⁶⁾.

Eigenschaften und Reaktionen der Organozinn-azide

Die Organozinn-mono- und -diazide sind, nach unserer bisherigen Erfahrung, gefahrlos in kleinen Mengen zu handhaben und über ihren Siede- bzw. Schmelzpunkt hinaus stabil; die Zersetzung scheint langsam und kontrolliert zu verlaufen, obwohl dieser Aspekt nicht quantitativ verfolgt wurde. Bringt man jedoch die Azide unmittelbar mit der Flamme in Berührung, so erfolgt, besonders im Fall der Diazide, äußerst brisante Zersetzung, d. h. mit zunehmendem Azidierungsgrad scheint die Neigung zum explosiven Zerfall der Organozinn-azide zuzunehmen.

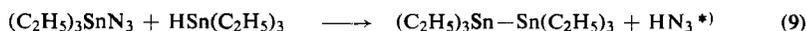
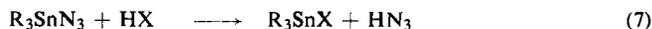
*) Eine eingehende Diskussion dieser PMR-Spektren erfolgt an anderer Stelle.

4) K. Jones und M. F. Lappert, *Organometal. chem. Rev.* **1**, 67–92 (1966).

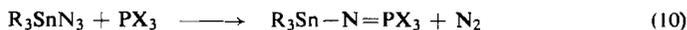
5) J. Lorberth, *Chem. Ber.* **98**, 1201 (1965).

6) J. Lorberth, *Dissertat.*, Univ. München 1965.

Die Sn—N-Bindung zeigt nicht nur in den Zinn-amiden, sondern auch in den Zinn-aziden eine bemerkenswerte chemische Reaktivität; protonenaktive Reagenzien HX (X = Halogen, OH, OR etc.) spalten die Sn—N-Bindung gemäß (7); für den Fall X = OH entspricht dies einer Umkehr der Bildung von Organozinn-aziden nach (2). Mit Organozinn-hydriden erfolgt, in Analogie zu der von Neumann et al.⁷⁾ beschriebenen Reaktion (8), Kondensation nach (9) z. B. zu Hexaäthyl-distannan und HN₃; letzteres ist aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.



Wie organische⁸⁾ und metallorganische Azide, z. B. Silyl-azide^{9,10)}, reagieren auch die Organozinn-azide mit tertiären Phosphinen quantitativ unter Abspaltung eines Mols Stickstoff und Bildung eines Phosphinimins gemäß (10), allerdings erst unter sehr drastischen Reaktionsbedingungen **). Dieser Befund steht in einem gewissen Widerspruch zu der Auffassung, wonach die Stabilität bei den Organometall-aziden der IV. Hauptgruppe vom Si zum Pb hin abnehmen soll¹⁾.



Nach Versagen aller „weichen“ Methoden — Stehenlassen der Reaktionspartner in inerten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur oder mehrtägiges Rückflußkochen, die lediglich zur Wiedergewinnung der Ausgangsprodukte führten — wurde schließlich im evakuierten Bombenrohr bei 160° in 24–62 Stdn. die Umsetzung (10) erzwungen. Phosphin wurde dabei im Überschuß (als Lösungsmittel) eingesetzt, und nur im Fall des Triphenylphosphins wurde mit stöchiometrischen Mengen gearbeitet, um Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zu vermeiden. Die nach (10) erzielten Ausbeuten sowie Eigenschaften der N-Organozinn-phosphinimine sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Reaktionen mit P(C₆H₅)₃, P(n-C₄H₉)₃ und P[N(CH₃)₂]₃ verliefen glatt und wie erwartet; die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden durch Molekulargewichtsbestimmung, Analysendaten und PMR-Spektren eindeutig charakterisiert.

*) Die Umkehrung von Reaktion (9) könnte ein weiterer Weg zu Organozinn-aziden sein, da bekanntlich HCl die Sn—Sn-Bindung zum Stannan und Stannylnchlorid spaltet.

***) *Anm. b. d. Korr.* (18. 8. 67): *W. Lehn*, *Inorg. Chem.* **6**, 1061 (1967), fand unabhängig von uns die Reaktion (10) von (C₆H₅)₃SnN₃ mit PR₃ oberhalb von 160°.

7) *W. P. Neumann* und *B. Schneider*, *Angew. Chem.* **76**, 891 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 751 (1964).

8) *H. Staudinger* und *E. Hauser*, *Helv. chim. Acta* **4**, 861 (1921); *L. Horner* und *A. Gross*, *Liebigs Ann. Chem.* **591**, 117 (1955).

9) *N. Wiberg*, *F. Raschig* und *R. Sustmann*, *Angew. Chem.* **74**, 388, 716 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 551 (1963).

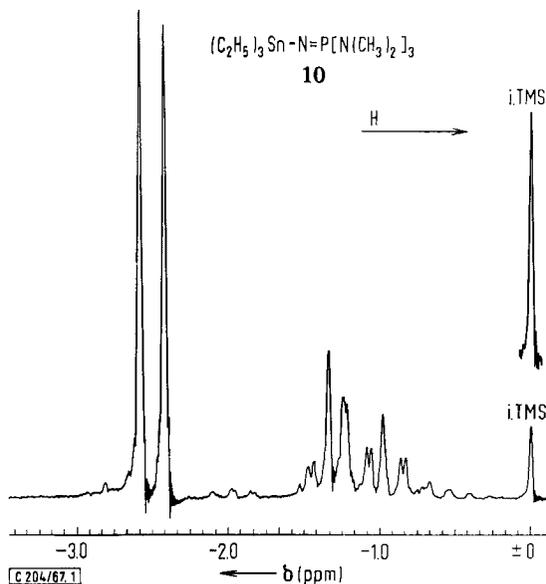
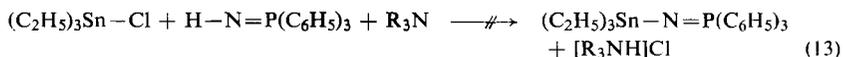
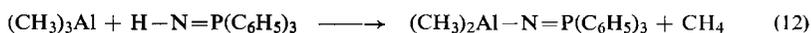
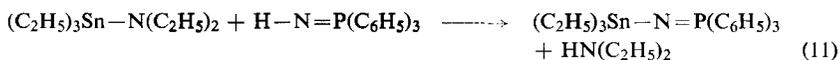
10) *L. Birkofer* und *A. Ritter*, *Angew. Chem.* **77**, 414 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 417 (1965).

Tab. 2. Eigenschaften der nach (10) dargestellten *N*-Organozinn-phosphinimine

Verbindung		Eigenschaften	Sdp. _{0,1}	% Ausb.
$(C_2H_5)_3Sn-N=P(C_6H_5)_3$	8	farbl. Kristalle	49–52° ^{a)} 180–182°	50–70
$(C_2H_5)_3Sn-N=P(n-C_4H_9)_3$	9	farbl. Flüssigk.	101–105°	80
$(C_2H_5)_3Sn-N=P[N(CH_3)_2]_3$	10	farbl. Flüssigk.	81–84°	80
$(n-C_4H_9)_3Sn-N=P(n-C_4H_9)_3$	11	farbl. Flüssigk.	162–165°	70
$(n-C_4H_9)_3Sn-N=P[N(CH_3)_2]_3$	12	farbl. Flüssigk.	138–140°	70

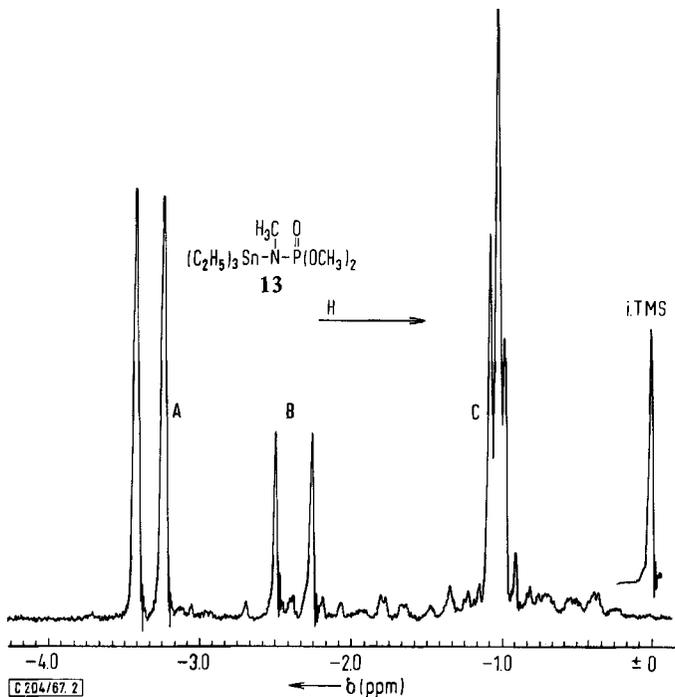
a) Schmp.

Unabhängig vom Reaktionsweg (10) wurde die Struktur von $(C_2H_5)_3Sn-N=P(C_6H_5)_3$ (**8**) durch Synthese aus Triphenylphosphinimin und Triäthylzinn-diäthylamid nach (11) gesichert; diese Umsetzung stellt eine Variante der von Schmidbauer et al.¹¹⁾ beschriebenen Darstellungsmethode (12) für Phosphinimin-Derivate der III. Hauptgruppe dar. Ein Syntheseversuch nach (13) verlief erfolglos.

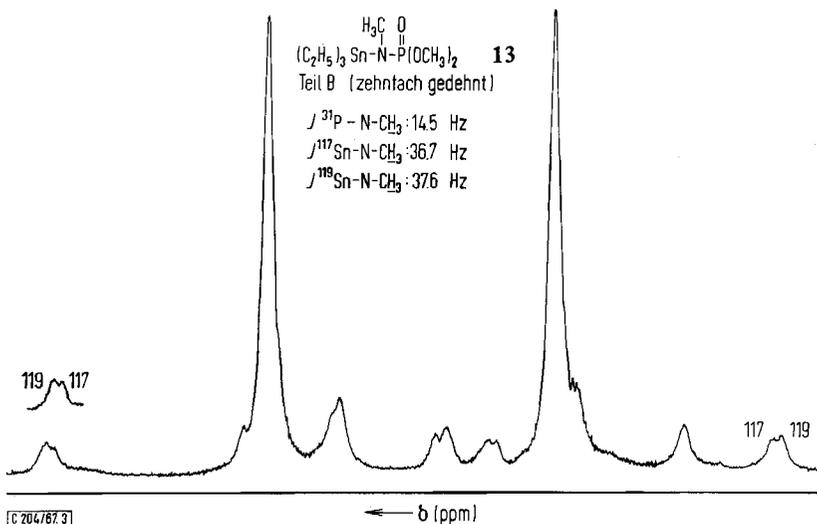


Abbild. 1–3. PMR-Spektren (10proz. Lösung in Benzol, TMS als innerer Standard)
1. von $(C_2H_5)_3Sn-N=P[N(CH_3)_2]_3$ (**10**)

¹¹⁾ H. Schmidbauer, G. Kuhr und U. Krüger, Angew. Chem. 77, 866 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 877 (1965).

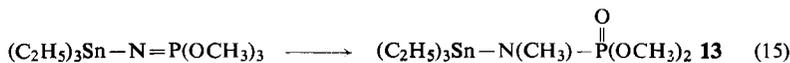
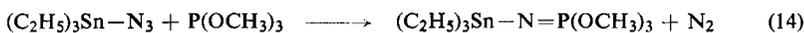


2. von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ (**13**), Flächenintegrale A : B : C = 6 : 3 : 15



3. von **13**, s. Abbild. 2; Teil B aus Abbild. 2 zehnfach gedehnt. Die „long-range“ Spin-Spin-Kopplung $J^{117,119}\text{Sn}-\text{N}-\text{CH}_3$ liegt in der erwarteten Größenordnung $J^{117}\text{Sn}-\text{N}-\text{CH}_3: 36.7 \text{ [Hz]}$, $J^{119}\text{Sn}-\text{N}-\text{CH}_3: 37.6 \text{ [Hz]}$

Die Umsetzung mit $P(OCH_3)_3$ bereitete insofern eine Überraschung, als unter den Reaktionsbedingungen neben der Abspaltung von Stickstoff eine Alkylierung am Phosphinimin-Stickstoff zu (Triäthylstannyl-methyl-amido)-dimethylphosphat (**13**) nach (14,15) erfolgte.



Der Übergang vom dreibindigen zum fünfbindigen Phosphor scheint hier die treibende Kraft dieser an die *Arbusov*-Umlagerung erinnernden Reaktion zu sein.

Die Struktur dieser Verbindung sichert eindeutig das PMR-Spektrum. Wie aus den Abbild. 1–3 und einem Vergleich der Zahlenwerte in Tab. 3 hervorgeht, ist die Zuordnung der Signale A, B und C in Abbild. 2 nur mit der Struktur **13** und nicht mit der eines *N*-Triäthylstannyl-trimethoxy-phosphinimins vereinbar, für das neben dem $(C_2H_5)_3Sn$ -Multipllett nur ein Dublett der $POCH_3$ -Gruppe zu erwarten wäre.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J in [Hz], gemessen an 10proz. Lösungen der Verbindungen in Benzol mit TMS als innerem Standard. Nach niederen Feldstärken H werden negative Werte angegeben

Verbindung	δ_{NCH_3} $J^{31}P-NCH_3$	δ_{OCH_3} $J^{31}P-OCH_3$	$J^{117}Sn-NCH_3$	$J^{119}Sn-NCH_3$
$P[N(CH_3)_2]_3$	-146.5 9.0	—	—	—
$P(OCH_3)_3$	—	-197.5 10.5	—	—
$(C_2H_5)_3Sn-N=P[N(CH_3)_2]_3$ 10	-150.5 9.5	—	—	—
$(C_2H_5)_3Sn-N(CH_3)-\overset{O}{\parallel}P(OCH_3)_2^a$ 13	-142.5 14.5	-199.5 10.5	36.7	37.6
$(C_2H_5)_3Sn-N(CH_3)_2$	-136.0	—	35.3	37.0

^{a)} Farbl. Flüssigkeit, Sdp._{0,1} 72–74°.

Die chemischen Eigenschaften der Organozinn-phosphinimine gleichen denen bekannter kovalenter Zinn-Stickstoff-Verbindungen^{4,6)}. Von den Reaktionstypen – Additions- und Substitutionsreaktionen – wurden bisher nur einige Repräsentativumsetzungen (16–18) mit elektrophilen Agentien durchgeführt. So lieferte die Einwirkung von HCl auf **8** neben $(C_2H_5)_3SnCl$ noch Amino-triphenyl-phosphoniumchlorid, während Methyljodid zu Triäthylzinn-jodid und Dimethylamino-triphenyl-phosphoniumjodid führte. Die Alkoholyse von **8** verläuft hingegen nach (18).



Beschreibung der Versuche *)

Ausgangsmaterialien: *Organozinn-dialkylamide*⁴⁾, *Triäthylzinn-hydrid*¹²⁾, *Triphenylphosphinimin*¹⁰⁾, *Tris(dimethylamino)-phosphin*¹³⁾ und *Stickstoffwasserstoff*¹⁴⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. *Triphenylphosphin*, *Tri-n-butylphosphin* und *Trimethoxyphosphin* waren handelsübliche Produkte und wurden durch Kristallisation bzw. Destillation vor Gebrauch gereinigt.

Die *C,H,N-Analysen* wurden vom Instituts-Mikrolabor ausgeführt; die *Zinn-Bestimmung* erfolgte bei den Aziden durch vorsichtige Solvolyse mit einem 1:1-Wasser/Äthanol-Gemisch, Verreiben aller flüchtigen Anteile, Oxydation mit Brom oder Oleum pur., Veraschen zu SnO₂ und Glühen bis zur Gewichtskonstanz bei 1100°. Bei den Organozinn-phosphiniminen, in denen Zinn und Phosphor gleichzeitig vorliegen, war diese Methode nicht anwendbar. Mol.-Gew.-Bestimmungen wurden kryoskop. in Benzol nach *Beckmann* vorgenommen.

Die *PMR-Spektren* fertigte ein A 60 Kernresonanzspektrometer der Firma Varian, Palo Alto, von 10proz. Lösungen mit TMS als innerem Standard. Bei geringer Löslichkeit diente Pyridin als Lösungsmittel. Die Angaben der chemischen Verschiebung δ beziehen sich auf das TMS-Signal in Hz, wobei nach niederen Feldstärken negative Werte angegeben werden.

Alle Umsetzungen erfolgten in einer Atmosphäre von Reinststickstoff unter Feuchtigkeitsausschluß. Schmp. und Sdp. sind unkorrigiert angegeben.

Organozinn-azide: Die Darstellung der Organozinn-azide sei am Beispiel des *Triäthylzinn-azids* beschrieben. 35.5 g (0.122 Mol) *Triäthylzinn-diäthylamid* werden unter Rühren mittels Magnetrührer und unter Methanol/Trockeneis-Kühlung tropfenweise mit überschüss. wasserfreier, ätherischer *Stickstoffwasserstoff*-Lösung versetzt. Der HN₃-Gehalt der Lösungen wurde vorher durch Titration nach *Feigl* zu etwa 15 Gew.-% bestimmt. Während des Zutropfens fällt festes *Diäthylammonium-azid* aus. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur kommen; Äther und überschüss. HN₃ werden in eine Falle und das Ammoniumsalz bei 50° i. Ölpumpenvak. an einen Kühlfinger kondensiert. Nach 3 Stdn. sind alle flüchtigen Produkte entfernt. Danach wird der Rückstand i. Vak. fraktioniert destilliert. Ausb. 20.5 g *Triäthylzinn-azid* (3) (65%), Schmp. 37–39°, Sdp.₁ 63–65°.

Fällt das Organozinn-azid wie bei den Diaziden in fester Form an, so muß es zur vollständigen Entfernung des Diäthylammonium-azids mehrere Tage bei ca. 50° i. Hochvak. belassen werden. Die bei analogen Ansätzen erzielten Ausbeuten und die physikal. Eigenschaften von R_{4-n}Sn(N₃)_n sind in Tab. 1, Angaben der Protonenresonanzspektren in Tab. 6, die analytischen Resultate in Tab. 4 zu finden.

Tab. 4. Analysendaten von Organozinn-aziden

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysenwerte				
		C	H	N	Sn	
Dimethylzinn-diazid (2)	C ₂ H ₆ N ₆ Sn (204.7)	Ber.	10.3	2.57	36.0	51.0
		Gef.	11.0	3.02	35.3	50.3
Triäthylzinn-azid (3)	C ₆ H ₁₅ N ₃ Sn (247.8)	Ber.	29.0	6.05	16.9	48.0
		Gef.	29.1	6.15	17.1	47.1
Diäthylzinn-diazid (4)	C ₄ H ₁₀ N ₆ Sn (260.8)	Ber.	18.4	3.84	32.2	45.6
		Gef.	19.2	4.19	30.9	47.9
Dibutylzinn-diazid (6)	C ₈ H ₁₈ N ₆ Sn (316.8)	Ber.	30.3	5.67	26.5	37.5
		Gef.	30.8	5.90	24.7	36.7

*) Die Experimente wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt.

12) R. K. Ingham, S. D. Rosenberg und H. Gilman, *Chem. Reviews* **60**, 459 (1960).

13) A. B. Burg und P. J. Slota jr., *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1107 (1958).

14) *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer), 2. Aufl., Bd. I, S. 425, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

Reaktionen von Triäthylzinn-azid mit protonenaktiven Reagenzien: 3.5 g Triäthylzinn-azid (14.2 mMol) wurden jeweils mit einem Überschuß an a) Wasser, b) äther. HCl und c) absol. Äthanol versetzt, einige Zeit bei Raumtemperatur gerührt und anschließend i. Vak. destilliert. Das Verschwinden der Azid-Absorptionsbande $\nu_{as}N_3$ im IR-Spektrum der erhaltenen Flüssigkeiten zeigte den vollständigen Umsatz an; die Sdp. der Reaktionsprodukte Hexäthyl-distannoxan¹²⁾ (Sdp.₁₀ 100°), Triäthylzinn-chlorid¹²⁾ (Sdp.₁₀ 90°) und Triäthylzinn-äthoxid¹⁵⁾ (Sdp._{0.1} 45°) stimmen mit Literaturdaten überein.

Umsetzung von Triäthylzinn-azid mit Triäthylzinn-hydrid: 3.7 g (14.9 mMol) Triäthylzinn-azid in wenig absol. Äther werden tropfenweise und unter Rühren mit einem geringen Überschuß an Triäthylzinn-hydrid versetzt. Die Reaktion verläuft bei diesen Stoffmengen ohne merkliche Wärmetönung. Nach 1stdg. Rückflußkochen werden die flüchtigen Bestandteile des Gemisches bei Raumtemp. i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert. Die Ausb. an Hexäthyl-distannan¹²⁾ betrug 5 g (77%). Sdp.₁₀ 142° (Lit.: Sdp.₁₁ 145°).

Umsetzung von Trialkylzinn-aziden mit tertiären Phosphinen: Die Darstellung der Trialkylzinn-phosphinimine sei am Beispiel der Reaktion von Triäthylzinn-azid mit Tris(dimethylamino)-phosphin geschildert.

5.0 g (18.0 mMol) Triäthylzinn-azid werden zusammen mit 15 ccm Tris(dimethylamino)-phosphin (13.4 g, 106 mMol, 6facher Überschuß) in ein genügend großes und starkwandiges Carius-Rohr eingebracht, mit flüss. Stickstoff eingefroren und i. Hochvak. abgeschmolzen. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 62 Std. auf 160° erhitzt. Man läßt abkühlen und sammelt nach Öffnen des Rohres i. Hochvak. den entbundenen Stickstoff mittels einer Töpler-Apparatur; es hatten sich 16.0 mMol (93%) gebildet. Das flüssige Reaktionsgemisch wird anschließend i. Hochvak. fraktioniert destilliert; in ca. 80proz. Ausb. wird *N*-Triäthylstannyl-tris(dimethylamino)-phosphinimin (10) isoliert, Sdp._{0.1} 81–84°. Die bei den weiteren Umsetzungen erzielten Ausbb. sind zusammen mit den physikal. Eigenschaften in Tab. 2, protonenresonanzspektroskop. Angaben in Tab. 6, die analyt. Ergebnisse in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5. Analysendaten der erhaltenen Trialkylzinn-phosphinimine

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysenwerte			
			C	H	N	
<i>N</i> -Triäthylstannyl-triphenylphosphinimin (8)	C ₂₄ H ₃₀ NPSn	Ber.	482.2	59.8	6.22	2.9
		Gef.	465	60.2	6.2	3.0
<i>N</i> -Triäthylstannyl-tributylphosphinimin (9)	C ₁₈ H ₄₂ NPSn	Ber.	422.2	51.1	9.95	3.3
		Gef.	393	52.2	10.00	2.9
<i>N</i> -Triäthylstannyl-tris(dimethylamino)-phosphinimin (10)	C ₁₂ H ₃₃ N ₄ PSn	Ber.	383.1	37.6	8.62	14.6
		Gef.	382	37.4	8.64	14.8
<i>N</i> -Tributylstannyl-tributylphosphinimin (11)	C ₂₄ H ₅₄ NPSn	Ber.	506.3	57.0	10.75	2.7
		Gef.	531	56.8	9.80	1.9
<i>N</i> -Tributylstannyl-tris(dimethylamino)-phosphinimin (12)	C ₁₈ H ₄₅ N ₄ PSn	Ber.	467.2	46.3	9.60	12.0
		Gef.	455	45.6	10.12	11.0
(Triäthylstannyl-methyl-amido)-dimethylphosphat (13)	C ₉ H ₂₄ NO ₃ PSn	Ber.	343.9	31.4	6.90	4.6
		Gef.	325	32.0	6.63	4.2

8 aus Triäthylzinn-diäthylamid und Triphenylphosphinimin (Gl. 11): 8.6 g (31 mMol) Triäthylzinn-diäthylamid wurden in einem Kölbchen unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und 4.4 g (16 mMol) Triphenylphosphinimin in kleinen Portionen zugegeben. Anschließend wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, entstandenes Diäthylamin und überschüss. Triäthylzinn-

¹⁵⁾ J. Lorberth und M.-R. Kula, Chem. Ber. 97, 3444 (1964).

diäthylamid wurden i. Vak. entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Bei Sdp._{0.1} 180° destillierten 6.1 g (50%) **8**, Schmp. 49–52°, dessen ¹H-Kernresonanzspektrum mit dem oben beschriebenen Produkt übereinstimmte.

Tab. 6. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J in [Hz] von Organozinn-aziden und -phosphiniminen

Verbindung	LM *)	Sn—CH ₃	$J^{117}\text{Sn-CH}_3$ $J^{119}\text{Sn-CH}_3$
(CH ₃) ₃ SnN ₃ 1	B	—4.0	56.0 58.5
(CH ₃) ₂ Sn(N ₃) ₂ 2	Pyr	—70.5	90.0 94.5
Verbindung	LM *)	Sn—CH ₂ CH ₃ Sn—CH ₂ CH ₃	$J^{117}\text{Sn-CH}_2\text{CH}_3$ $J^{119}\text{Sn-CH}_2\text{CH}_3$
(C ₂ H ₅) ₃ SnN ₃ 3	B	—69.0 —61.0	86.5 90.0
	Pyr	—83.0 —83.0	92.5 96.0
(C ₂ H ₅) ₂ Sn(N ₃) ₂ 4	Pyr	—102.0 —79.0	95.0 102.0
(C ₂ H ₅) ₃ Sn—N=P(C ₆ H ₅) ₃ ** 8	T	—69.0 —42.0	76.0 80.5
(C ₂ H ₅) ₃ Sn—N=P[N(CH ₃) ₂] ₃ 10	B	—80.5 —55.5	74.0 78.0
(C ₂ H ₅) ₃ Sn—N(CH ₃)— $\overset{\text{O}}{\parallel}$ P(OCH ₃) ₂ 13	B	—61.0 —61.0	82.5 86.5

*) Lösungsmittel: B = Benzol, Pyr = Pyridin, T = Tetrachlorkohlenstoff.

***) $\delta\text{P-C}_6\text{H}_5 = -440.5$ Hz.

Umsetzung von *N*-Triäthylstannyl-triphenylphosphinimin (**8**) mit elektrophilen Agenzien

a) *Reaktion mit ätherischem, wasserfreiem HCl*: Eine ätherische Lösung von ca. 4 g (8.6 mMol) **8** wurde mit einem Überschuß an äther. *HCl* versetzt. Die Reaktion verlief exotherm, daher ist Kühlung zu empfehlen; der gebildete, farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig absol. Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Das Produkt erwies sich identisch mit *Amino-triphenyl-phosphoniumchlorid*¹⁶⁾, Schmp. 236–237°. Aufarbeitung des äther. Filtrats ergab *Triäthylzinn-chlorid*¹²⁾, Sdp.₁₀ 90°.

b) *Reaktion mit Methyljodid*: Es wurde analog zu a) gearbeitet. Der während des Zutropfens gebildete Niederschlag erwies sich gemäß dem PMR-Spektrum als *Dimethylamino-triphenyl-phosphoniumjodid*, Schmp. 220–225° (nicht umkrist.). Das Filtrat ergab nach Destillation *Triäthylzinn-jodid*¹²⁾, Sdp.₈ 94°.

c) *Reaktion mit absol. Methanol*: Versuchsführung analog a) bzw. b); die Reaktionsprodukte waren *Triphenylphosphinimin*¹⁰⁾, Schmp. 127–128°, und *Triäthylzinn-methoxid*¹⁵⁾, Sdp._{0.1} 37°.

16) R. Appel und A. Hauss, Chem. Ber. **93**, 405 (1960).