

Hubert Schmidbaur und Werner Wolfsberger

Über die Reaktion von Methylstannyl- und Methylgermanylaziden mit Phosphinen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 29. November 1967)

Die Umsetzung von Trimethylstannylazid mit Trimethyl-, Triäthyl- und Triphenylphosphin führt *nicht* zu *N*-Trimethylstannyl-iminotriorganophosphoranen, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{N}=\text{PR}_3$, da vor Erreichen der Reaktionstemperatur ersteres zu Tetramethylstannan und Dimethylstannyl-diazid disproportioniert. $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ reagiert dann mit R_3P weiter zu den *N*-Dimethylazidostannyl-iminotriorganophosphoranen, $(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{Sn}-\text{N}=\text{PR}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$). Trimethylgermanylazid und Dimethylgermanyl-diazid liefern mit Trimethylphosphin dagegen ohne Komplikationen die *N*-Methylgermanyl-iminophosphorane $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{Ge}-\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}[-\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$.

Die neuere Literatur dokumentiert bis in die jüngste Zeit^{1,2)} ein lebhaftes Interesse an Organometallaziden³⁻¹⁰⁾ und ihren Reaktionen mit Phosphinen. In Anbetracht der Fülle des Materials über Silylazide^{3,7)} sind die Angaben über analoge Germanyl- und Stannylazide aber immer noch recht unvollständig¹⁻⁶⁾.

Ausgehend von Überlegungen an isosteren und isoelektronischen Systemen¹¹⁾ hatten wir uns im Zusammenhang mit Arbeiten über die komplexbildenden Eigenschaften von Iminophosphoranen¹²⁾ ebenfalls mit Stannyl- und Germanylderivaten dieser Verbindungen zu befassen. Neben den einfachen Trialkylmetall-iminophosphoranen waren für uns vor allem die Bis-phosphoranylidenamino-metall-dialkyle

¹⁾ J. Lorberth, H. Krapf und H. Nöth, Chem. Ber. 100, 3511 (1967).

²⁾ W. L. Lehn, Inorg. Chem. 6, 1061 (1967).

³⁾ Eine Übersicht bis 1966 gibt J. S. Thayer, Organometall. chem. Reviews [Amsterdam] 1, 157 (1966).

⁴⁾ W. T. Reichle, Inorg. Chem. 3, 402 (1964).

⁵⁾ H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber. 100, 1120 (1967); Angew. Chem. 79, 413 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. 6, 449 (1967).

⁶⁾ N. T. Srivastava und S. N. Bhattacharya, J. inorg. nuclear Chem. 28, 1480 (1966).

⁷⁾ N. Wiberg und B. Neruda, Chem. Ber. 99, 740 (1966).

⁸⁾ N. Wiberg, W.-Ch. Joo und H. Henke, Inorg. nuclear Chem. Letters 3, 267 (1967).

⁹⁾ J. Müller und K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 348, 261 (1966).

¹⁰⁾ H. Müller und K. Dehnicke, J. organometall. Chem. 10, P1 (1967).

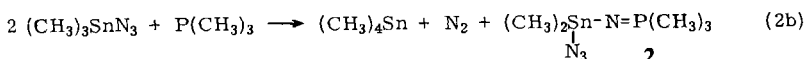
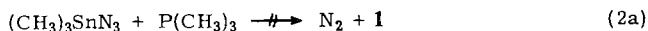
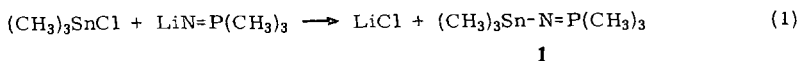
¹¹⁾ H. Schmidbaur, Allg. und prakt. Chem. (Wien) 18, 138 (1967).

¹²⁾ H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. 100, 1000, 1016 (1967); H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und H. Kröner, ebenda 100, 1023 (1967).

von Interesse, da sich hier temperaturabhängige Valenzisomerisierungen beobachten lassen^{13,14}). Da die Synthesversuche nicht in allen Fällen in der erwarteten Weise verliefen, wird hier darüber berichtet.

Trimethylstannylazid und Triorganophosphine

N-Trimethylstannyl-iminotrimethylphosphoran (**1**) wurde erstmals aus Trimethylchlorstannan und *N*-Lithium-iminotrimethylphosphoran dargestellt (Gl. (1))⁵). Beim Versuch, **1** auch aus $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ zu synthetisieren (Gl. (2a)), gelangten wir jedoch nicht zu diesem Produkt, sondern erhielten Tetramethylstannan und *N*-Dimethylazidostannyl-iminotrimethylphosphoran (**2**) (Gl. (2b)).



Dieser Reaktionsverlauf überrascht deshalb, weil Umsetzungen gemäß Gl. (2a) mit Triäthyl-, Tributyl- und Triphenylstannylazid ohne Komplikationen möglich waren^{1,2}). Ein Verlauf nach Gl. (2b) scheint jedoch für *Trimethylstannylazid* typisch zu sein, da auch mit Triäthyl- und Triphenylphosphin nur die „Halbazide“ **3** und **4** erhalten wurden.

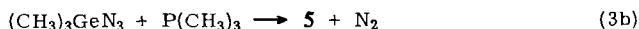
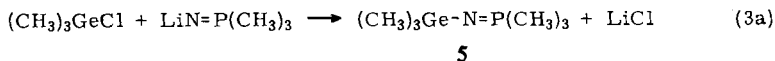


Die Reaktion nach Gl. (2b) läßt sich durch die Tatsache erklären, daß die Disproportionierung von R_3SnN_3 zu $\text{R}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ und R_4Sn für $\text{R} = \text{CH}_3$ früher einsetzt als für $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_4H_9 oder C_6H_5 . Das mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$ im Gleichgewicht stehende $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ wird vom Phosphin laufend verbraucht und in **2**, **3** oder **4** übergeführt.

Die Umsetzung der zweiten Azidogruppe mit dem noch unverbrauchten Phosphin konnte bei Temperaturen bis 200° auch im Autoklaven nicht beobachtet werden. Der nucleophile Angriff scheint daher beträchtlich erschwert zu sein. (Oberhalb ~200° beginnen unkontrollierte Zersetzungs Vorgänge.)

Trimethylgermanylazid und Trimethylphosphin

N-Trimethylgermanyl-iminotrimethylphosphoran (**5**), das wie **1** erstmals ausgehend von $\text{LiN}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (und Trimethylchlorgerman) erhalten worden war (Gl. (3a))⁵), ist aus $(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$ und $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ohne Schwierigkeiten darstellbar (Gl. (3b)). **5** kann so in hohen Ausbeuten und sehr rein isoliert werden.



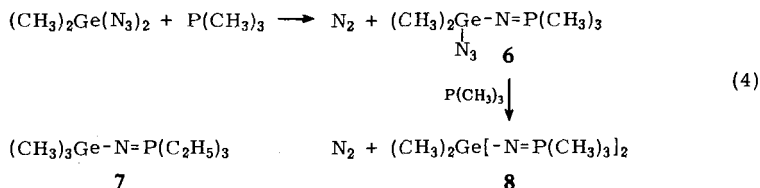
¹³ H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Angew. Chem. **79**, 411 (1967), Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 448 (1967).

¹⁴ H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und K. Schwirten, unveröffentlicht.

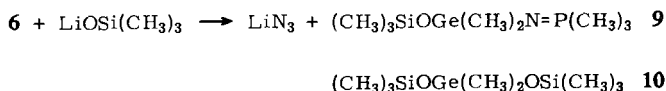
Weder Tetramethylgerman noch ein „Halbazid“ $(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{GeNP}(\text{CH}_3)_3$ (**6**), sind als Nebenprodukte nachweisbar. Aus $(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$ und Triäthylphosphin ist entsprechend auch ein *N*-Trimethylgermanyli-minotriäthylphosphoran (**7**) erhältlich.

Dimethylgermanyldiazid und Trimethylphosphin

Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{N}_3)_2$ mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ liefert in erster Stufe unter Stickstoffentwicklung ein *N*-Dimethylazidogermanyl-iminotrimethylphosphoran (**6**), das in seiner Zusammensetzung ganz der Zinnverbindung **2** und einer zugehörigen Siliciumverbindung¹³⁾ entspricht. Auch spektroskopische Daten machen diese Analogie deutlich. **6** liefert bei der Einwirkung von weiterem Phosphin unter schärferen Bedingungen erneut Stickstoff und das Bis-trimethylphosphoranylidendimethylgerman (**8**):



Aus **6** und Lithiumtrimethylsilanolat entsteht unter Lithiumazid-Abspaltung ein *N*-[Trimethylsiloxy-dimethyl-germany]-iminotrimethylphosphoran (**9**). Diese Reaktion dient u. a. als Strukturbeweis für **6**. **9** ist ein Isosteres von **8** und dem schon länger bekannten Bis-trimethylsiloxy-dimethylgerman (**10**)¹⁵⁾.



Über das komplexbildende Verhalten von **1**, **5** und **7**—**9** wird an anderer Stelle berichtet¹⁴⁾.

Beschreibung der Versuche

N-Dimethylazidostannyl-iminotriorganophosphorane **2**—**4**: Trimethylstannylazid¹⁶⁾ und das entsprechende Phosphin wurden entweder im Bombenrohr (**2**) oder in einem Rundkolben (**3**, **4**) innig vermischt und nach dem Abschmelzen bzw. dem Verschließen mit Rückflußkühler und Blasenähler langsam erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung einsetzte. Diese Temperatur (Tab. 1) wurde bis zum Ende der Gasentwicklung beibehalten. Nach dem Abkühlen wurden die leicht flüchtigen Bestandteile abdestilliert, die erhaltenen Feststoffe mit Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid gewaschen und schließlich i. Vak. getrocknet. Ansätze und Ausbeuten enthält die Tab. 1, physikalische Daten die Tab. 2.

Unter den leicht flüchtigen Nebenprodukten fanden sich unverbrauchtes Phosphin und Tetramethylstannan, die IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert wurden.

¹⁵⁾ H. Schmidbaur und H. Hussek, J. organomet. Chem. **1**, 235 (1964).

¹⁶⁾ J. G. A. Luyten, M. J. Jansen und G. J. M. van der Kerk, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 202 (1962).

N-Trimethylgermanyl-iminotrimethyl(äthyl)phosphoran **5** und **7**: $(CH_3)_3GeN_3^{3,17)}$ und $P(CH_3)_3$ wurden in einen Autoklaven gegeben und langsam hochgeheizt (Tab. 1). Bei 130° begann das Manometer Druckentwicklung anzuzeigen. Es wurde noch 1 Stde. auf 140–150° gehalten und dann abgekühlt. Bei der Destillation wurden 79% **5** erhalten. Sdp.₁₂ 69–71°.

Tab. 1. Ansätze und Ausbeuten für die Darstellung von **2–5** und **7**

M	$(CH_3)_3MN_3$		R	PR_3		Reaktions- -temp.	-dauer (Stdn.)	Produkt		
	g	mMol		g	mMol			Ver- bindung	g %	Ausb.
Sn	3.0	15	CH ₃	1.2	16	170°	2	2	1.3	63
Sn	8.7	42	C ₂ H ₅	5.0	42	130–180°	4	3	4.5	58
Sn	1.95	9.5	C ₆ H ₅	2.5	9.5	200°	2	4	1.4	63
Ge	11.43	71.6	CH ₃	6.6	86.9	130–150°	2	5	11.7	79
Ge	7.7	48.2	C ₂ H ₅	5.7	48.2	140°	2	7	10.7	89

In einem 100-ccm-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurde $(CH_3)_3GeN_3$ vorgelegt und $P(C_2H_5)_3$ tropfenweise zugegeben. Die Stickstoffentwicklung verlief bei einer Reakt.-Temp. von ca. 140° sehr zügig. Die Destillation ergab bei 57–58°/0.9 Torr 89% **7**.

N-Dimethylazidogermanyl-iminotrimethylphosphoran (**6**) und *Bis*-trimethylphosphoranyliden-amino-dimethyl-german (**8**): In einem 100-ccm-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit Blasenähler wurden 15.14 g *Dimethylgermanyldiazid*^{3,18)} (81 mMol) langsam mit 7.8 g *Trimethylphosphin* (102 mMol) versetzt. Zum Anspringen der Reaktion wurde kurz erwärmt. Die unter Selbsterwärmung und *Stickstoffentwicklung* angelaufene Umsetzung muß durch Kühlung (!) gemäßigt werden. Nachdem die Hälfte des Phosphins zugegeben war, fiel eine farblose Festsubstanz aus. Nun wurden durch den Kühler 80 ccm Äther zugegeben, die den Niederschlag auflösten. Nach Beendigung der Phosphinzugabe erhitzte man noch 1½ Stdn. unter Rückfluß und ließ dann abkühlen. Hierbei schieden sich farblose Kristalle ab, die nach dem Waschen mit Äther i. Vak. getrocknet wurden. Zur Reinigung kann i. Vak. sublimiert werden. Reinausb. 15.85 g **6** (83%).

In einem 100-ccm-Autoklaven wurden unter Stickstoffschutz 12.0 g **6** (51 mMol) und 5.4 g $P(CH_3)_3$ (72 mMol) im Ölbad langsam auf 130° erwärmt. Bei 110° setzte die Reaktion ein und der Druck stieg rasch von 1 auf 4 atü an. Nach 2 Stdn. wurde ein Höchstdruck von 14 atü erreicht. Nach weiteren 1.5 Stdn. wurde abgekühlt und über Nacht stehengelassen. Der Autoklaveninhalt wurde in 25 ccm CH₂Cl₂ gelöst und nach Überführung in eine Destillationsapparatur i. Vak. getrocknet. Rohausb. 14.3 g **8** (99%). Dieses Produkt ist löslich in CH₂Cl₂, Benzol und Äther. Durch Destillation erhielt man bei 72–75°/10⁻² Torr 4.3 g **8** (33%). Der Rest des Materials polymerisierte unter den Bedingungen der Destillation. Dieses Polymerisat sublimiert dann erst ab 140°/10⁻² Torr in Form farbloser, glasartiger Kristalle vom Zers.-P. 170–175°. Die analytische Zusammensetzung blieb dabei nahezu unverändert (Tab. 2). In den IR-Spektren fanden sich hier jedoch Banden, die auf end- und brückenständige $(CH_3)_3P=N$ -Gruppierungen hinweisen (Tab. 4). Monomeres **8** weist nur IR-Banden für koordinativ unbeanspruchte Iminophosphoran-Gruppen auf.

N-[Trimethylsiloxy-dimethyl-germanyl]-iminotrimethylphosphoran (**9**): In einem 100-ccm-Rundkolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurde zu einer Suspension von 3.16 g (13.6 mMol) **6** in 30 ccm Äther eine Lösung von 1.34 g *Lithiumtrimethylsilanolat* (13.8 mMol) in 15 ccm Äther gegeben, während magnetisch gerührt wurde. Der fein ausfallende Lithiumazidniederschlag wurde in einer Umkehrfritte abgetrennt und das Filtrat i. Vak. vom Äther befreit. Die Destillation in einer Mikroapparatur lieferte 2.61 g **9** (68%) vom Sdp._{0.2} 41–42°.

¹⁷⁾ J. Ruidisch und M. Schmidt, J. organomet. Chem. **1**, 493 (1964).

Tab. 2. Physikalische Konstanten, Analysenwerte und Molekulargewichte der Verbindungen 2-9

Verbindung	2	3	4	5	6	7	8 ^{c)}	8 ^{d)}	9
Schmp.	238-242° (Zers.)	218-224° (Zers.)	225-230° (Zers.)	-	87-89°	-	9-10°	170-175° (Zers.)	-12 bis -10°
Sdp./Torr	-	-	-	69-70°/12	80-85°/0.1a)	55-57°/0.5	72-75°/10 ⁻²	140°/10 ^{-2a)}	41-42°/0.2
Summenformel	C ₆ H ₁₅ N ₄ PSn	C ₃ H ₂₁ N ₄ PSn	C ₂₀ H ₂₁ N ₄ PSn	C ₃ H ₁₈ GeNP	C ₅ H ₁₅ GeN ₄ P	C ₉ H ₂₄ GeNP	C ₈ H ₂₄ GeN ₂ P ₂	C ₈ H ₂₄ GeN ₂ P ₂	C ₈ H ₂₄ GeNOPSi
Mol.-Gew.	Ber. 280.9	323.0	467.1	207.8	234.8	249.6	282.8	282.8	281.9
	b) 21.38	b) 29.75	b) 51.43	198	236	238	b) 272.6	b) 33.97	285
C	Gef. 20.42	28.80	51.27	34.68	25.58	43.32	33.97	33.97	34.08
	Ber. 5.38	6.55	4.53	8.73	6.44	9.61	8.55	8.55	8.58
H	Gef. 5.30	6.43	4.54	8.92	6.69	9.52	8.24	7.91	9.11
	Ber. 19.95	17.35	12.00	6.74	23.87	5.60	9.91	9.91	4.97
N	Gef. 19.58	17.39	11.59	6.55	23.75	5.25	9.56	9.23	5.38

a) sublimiert. b) schwer löslich. c) Monomeres. d) Polymeres Sublimat.

Tab. 3. NMR-Daten der Verbindungen 3, 5--9a,b)

Verbindung Lösungsmittel Standard TMS	3 CH ₂ Cl ₂ ext.	5 ⁵⁾ CCl ₄ int.	6 CH ₂ Cl ₂ ext.	7 ⁵⁾ CCl ₄ int.	8 ^{c)} CH ₂ Cl ₂ ext.	9 CH ₂ Cl ₂ ext.
δ CH ₃ Ge, Sn	-50.8	-7.5	-35.0	-8.0	-14.2	-21.5
δ CH ₃ P	---	-80.5	-93.5	---	-85.5	-88.0
δ CH ₃ CH ₂ P	-69.0	---	---	-63.5	---	---
δ CH ₃ CH ₂ P	-121.0	---	---	-88.5	---	---
δ CH ₃ Si	---	---	---	---	---	-3.8
<i>J</i> (HCCH)	8	---	---	8	---	---
<i>J</i> (HCP)	11.8	12.5	12.9	10.2	12.4	12.8
<i>J</i> (HCCP)	17.1	---	---	16.0	---	---
<i>J</i> (HCSn)	72.5/76.0	---	---	---	---	---

a) 2 und 4 sind zu schwer löslich.

b) Alle Werte in Hz bei 60 MHz.

c) Lösliches Monomeres.

Tab. 4. IR-Daten der Verbindungen 2--4 sowie 6, 8 und 9a)

Verbindung	$\nu(\text{P}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$
2	1053 ^{d)}	2050
3	1054 ^{d)} 1042 ^{d)}	2055
4	1043 ^{d)} 1033 ^{d)}	2055
6	1040 ^{d)}	2005
8 ^{b)}	1170 ^{e)}	---
8 ^{c)}	1178 ^{e)} 1035 ^{d)}	---
9	1192 ^{e)}	---

a) Für 5 und 7 siehe 1.c.5); b) Monomeres; c) Polymeres Sublimat; d) vermutlich brückenbildende bzw.

e) endständige R₃P=N-Gruppen.

[522/67]