

Otto J. Scherer und Gerd Schieder

Metallorganische Aminophosphine und Phosphinimine

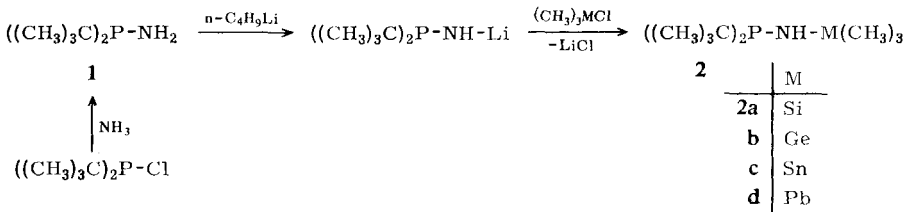
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 25. Juni 1968)

Amino-di-tert.-butyl-phosphin (**1**), dargestellt durch Ammonolyse von Chlor-di-tert.-butyl-phosphin, wird mit *n*-Butyllithium metalliert und mit Trimethylelementhalogeniden zu *N*-Organometall-aminophosphinen (**2a–d**) umgesetzt. Die isomere Phosphiniminform kann durch das ¹H-NMR- und IR-Spektrum sowie durch Oxydation mit Schwefel zu den Sulfiden **3a–c**, mit Trimethylsilylazid zum *N,N'*-Organometall-aminophosphinimin **5** sowie mit Tetrachlorkohlenstoff zu den Chlorphosphinimininen **4a–c** ausgeschlossen werden. Die Zweitmetallierung und Substitution der *N*-Organometall-aminophosphine durch Trimethylelementhalogenide ergibt *N,P*-Organometall-phosphinimine (**10a–f**), bei denen erstmals eine Phosphinimin-Isomerie auftritt. Ihre gezielte Alkoholyse erlaubt den experimentellen Nachweis einer PH → NH-Tautomerie. Für ((CH₃)₃C)₂P(=NSi(CH₃)₃)–NHSi(CH₃)₃ (**5**) kann anhand des ¹H-NMR-Spektrums ein intermolekularer Proton-Austausch nachgewiesen werden. Seine Alkoholyse ergibt quantitativ ((CH₃)₃C)₂P(=NH)–NH₂ (**15**). Trimethylsilylazid reagiert mit Amino-di-tert.-butyl-phosphin zu *N*- bzw. *N,N'*-silylierten Aminophosphinimininen (**5**, **13**) und Diamino-di-tert.-butyl-phosphoniumazid (**14**).

N-Organometall-aminophosphine

Aminophosphine R₂P–NH₂ sind bisher nur für R = CF₃¹⁾ und C₆H₅²⁾ beschrieben. Amino-di-tert.-butyl-phosphin (**1**), durch Ammonolyse³⁾ des Chlor-di-tert.-butyl-phosphins erhältlich, ist thermisch äußerst stabil. Mehrstündiges Erwärmen auf 150° führt nicht zu einer Kondensation unter Abspaltung von Ammoniak. Seine Metallierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Trimethylelementhalogeniden der Kohlenstoff-Gruppe ergibt in ausgezeichneter Ausbeute die metallorganischen Aminophosphine **2**.



¹⁾ G. S. Harris, Proc. chem. Soc. [London] **1957**, 118.

²⁾ O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber, Angew. Chem. **79**, 869 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 875 (1967).

³⁾ O. J. Scherer und G. Schieder, Angew. Chem. **80**, 83 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 75 (1968).

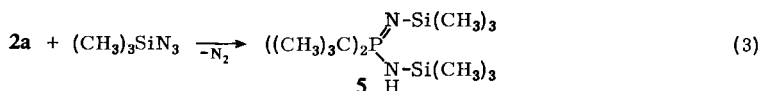
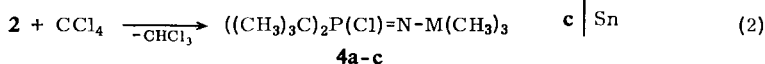
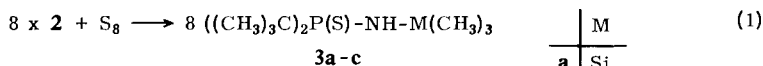
Während für die Aminophosphine **2** $J^{31}\text{PCCH}$, dessen Größenordnung den Werten in dreibindigen Phosphorverbindungen entspricht⁴), durch den Liganden M am Stickstoffatom so gut wie nicht beeinflusst wird (Tab. 1), fällt die long range-Kopplung $J^{31}\text{PNMCH}$ beim Übergang von $M = \text{Si}$ (**2a**) nach $M = \text{Sn}$ (**2c**) von 0.6 auf 0.0 Hz ab. Die Protonenresonanz-Signale von $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C(P)}$ werden beim Übergang von Silicium zu seinen schwereren Homologen in den Bereich niedrigerer Feldstärke verschoben.

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften und $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Hz) der Verbindungen **2a–2d** (in Benzol, TMS externer Standard)

Verb.	Sdp./Torr	Schmp.	$\delta(\text{CH}_3)_3\text{C(P)}$	$\delta\text{CH}_3(\text{M})$	$J^{31}\text{PCCH}$	$J^{31}\text{PNMCH}$
2a	46°/1	–4 bis –2°	–28.5	21.2	11.0	0.6
2b	46°/0.5	–6 bis –4°	–33.9	12.0	10.9	0.3
2c	61°/0.1	27–29°	–36.2	16.3	10.7	0.0
2d		33–35°	–41.2	–29.3	10.8	0.0

Kopplungskonstanten von **2c** und **2d**: $J(^{117},^{119}\text{Sn-C-H}) = 54.4/57.0$ Hz; $J(^{207}\text{Pb-C-H}) = 68.8$ Hz.

Daß die Verbindungsklasse **2** ausschließlich in der Amino- und nicht in einer isomeren Phosphinimin-Form vorliegt, wird dadurch bewiesen, daß das IR-Spektrum keine $\text{P}=\text{N}$ -Bande aufweist und die Umsetzung mit Schwefel zu **3a–c**, mit Trimethylsilylazid zu **5** und mit Tetrachlorkohlenstoff zu **4a–c** (s. unten) keine Schwierigkeiten bereitet.



Tab. 2. Physikalische Eigenschaften und $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Hz) der Verbindungen **3a–3c** (in Benzol, TMS externer Standard)

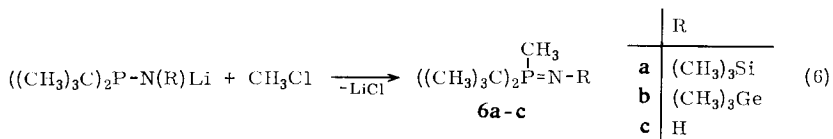
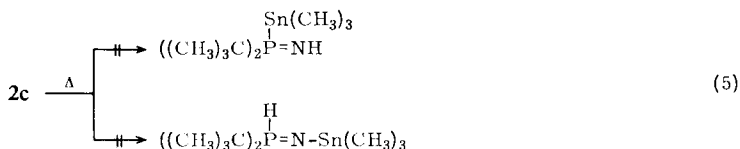
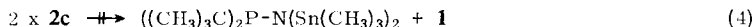
Verb.	Schmp.	$\delta(\text{CH}_3)_3\text{C(P)}$	$\delta\text{CH}_3(\text{M})$	$J^{31}\text{PCCH}$
3a	119–121°	–38.8	9.8	15.3
3b	96–98°	–36.6	6.0	15.1
3c	123–126°	–36.4	10.5	14.8

Kopplungskonstante von **3c**: $J(^{117},^{119}\text{Sn-C-H}) = 56.6/59.0$ Hz.

Beim Vergleich der Spektren von **3a–3c** mit denen ihrer Ausgangsverbindungen **2a–2c** zeigt sich, daß beim Übergang von P^{III} nach P^{V} $J^{31}\text{PCCH}$ erwartungsgemäß vergrößert wird. Im Gegensatz zu **2a** und **2b** ist bei den Schwefel-Verbindungen

⁴) z. B. G. Mavel, Progress in NMR-Spectroscopy, Bd. 1, S. 251, Pergamon Press, Oxford 1966.

3a–3c eine long range-Kopplung $J^{31}\text{PNMCH}$ über vier Bindungen hinweg nicht mehr zu beobachten. Wegen der deutlich meßbaren Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung in Benzol schreiben wir einem Vergleich der chemischen Verschiebungen beider Substanzklassen keine signifikante Aussagekraft zu. Bemerkenswert erscheint, daß **2c** bei erhöhter Temperatur nicht — wie die meisten Aminostannane mit NH-Bindung⁵⁾ — nach Gleichung (4) dismutiert.



Eine Art „Michaelis-Arbuzov-Umlagerung“ in eines der beiden möglichen Phosphinimine (Gleichung (5)) wird auch dann nicht beobachtet, wenn man **2c** 20 Stdn. auf 150° erwärmt.

Setzt man metalliertes **2a**, **2b** und **1** mit Methylchlorid um, so beobachtet man keine Substitution (wie z. B. bei **1** und $(\text{CH}_3)_3\text{MCl}$ -Verbindungen), sondern die Addition nach Gleichung (6) stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar (Eigenschaften s. unter Chlorphosphinimine).

Chlorphosphinimine

Über ihre Darstellung wurde in jüngster Zeit zusammenfassend referiert⁶⁾. Ergänzend sei noch die von *Gutmann* und Mitarbb.⁷⁾ entdeckte Spaltungsreaktion von Chlorphosphazetidinen durch Diäthylamin sowie die erstmals von *Hudson et al.*⁸⁾ studierte Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{PNHR}'$ erwähnt.

Metallorganische Chlorphosphinimine sind unbekannt. Versuche, z. B. aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ und R_3SiN_3 die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Cl})=\text{NSiR}_3$ darzustellen, führten nur zu einer Spaltung der Si–N-Bindung⁹⁾.

Die nach Gleichung (2) in ausgezeichneten Ausbeuten darstellbaren Chlorphosphinimine **4** sind destillierbare, thermisch außerordentlich stabile Flüssigkeiten. So spaltet **4a** bei 200° — selbst in Gegenwart katalytischer Mengen AlCl_3 — kein Trimethyl-

⁵⁾ *K. Jones* und *M. F. Lappert*, *J. chem. Soc. [London]* **1965** 1944.

⁶⁾ *W. Wiegräbe* und *H. Bock*, *Chem. Ber.* **101**, 1414 (1968).

⁷⁾ *V. Gutmann*, *Ch. Komenater* und *K. Utvary*, *Mh. Chem.* **96**, 836 (1965).

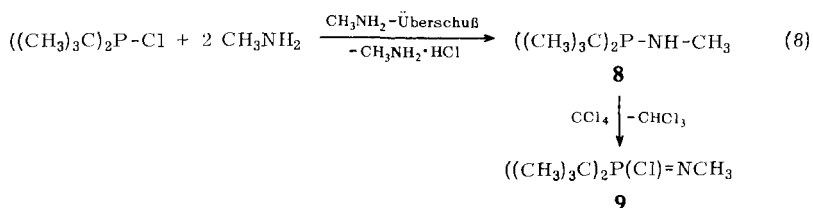
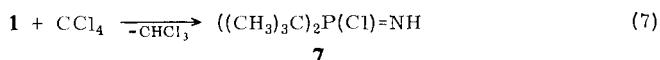
⁸⁾ *R. F. Hudson*, *R. J. G. Searle* und *F. H. Devitt*, *J. chem. Soc. [London]* **C 1966**, 1001.

⁹⁾ *R. H. Kratzer* und *K. L. Paciorek*, *Inorg. Chem.* **4**, 1767 (1965).

chlorsilan ab. Der Chlorid-Nachweis gelingt hier erst nach kurzzeitigem Erhitzen mit halbkonz. Salpetersäure.

Bei der Umsetzung von Methylamino-di-tert.-butyl-phosphin (**8**) oder **1** mit Tetra-chlorkohlenstoff bilden sich **9** bzw. das am Stickstoff unsubstituierte Chlorphosphinimin **7**.

6c (das wenig hydrolyseempfindlich ist) und das isomere Aminophosphin **8** sind nebeneinander völlig beständig.



Bei den Chlorphosphinimininen **4a–4c** erfährt $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{P})$ beim Übergang von $\text{M} = \text{Si}$ (**4a**) nach $\text{M} = \text{Sn}$ (**4c**) eine Verschiebung zu niedrigerer Feldstärke und $J^{31}\text{PCCH}$ eine geringfügige lineare Verkleinerung (Tab. 3). Die gemischt alkylsubstituierten Phosphinimine **6a**, **6b** und **6c** unterscheiden sich nur für $\delta\text{CH}_3(\text{P})$ signifikant. Während $J^{31}\text{PCCH}$ beim Übergang vom Aminophosphin **8** zum Chlorphosphinimin **9** von 11.15 auf 16.55 Hz ansteigt, wächst $J^{31}\text{PNCH}$ sogar von 12.6 auf 30.05 Hz an, was auf deutliche Hybridisierungsänderungen im P–N-System hinweist (vgl. dazu auch *Singh* und *Zimmer*¹⁰⁾).

Tab. 3. Physikalische Eigenschaften und ^1H -NMR-Daten (Hz) der Verbindungen **4a–4c**, **6a–6c** und **7–9** (in Benzol, TMS externer Standard)

Verb.	Sdp./Torr	Schmp.	$\delta(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{P})$	$\delta\text{CH}_3\text{M}(\text{N})$	$\delta\text{CH}_3(\text{N})$	$\delta\text{CH}_3(\text{P})$	$J^{31}\text{PCCH}$	$J^{31}\text{PNMCH}$	$J^{31}\text{PNCH}$	$J^{31}\text{PCH}$
4a	42°/1	–13°	–47.2	11.5			17.3	0.5		
4b	46°/0.05	4°	–49.0	0			17.0	0		
4c	70°/0.05	32–34°	–58.4	5.5			16.7	0		
6a	53°/0.5		–30.1	14.0		–23.9	13.6	0		10.5
6b	50°/0.1		–33.3	7.3		–25.4	13.5	0.3		10.3
6c	58°/0.05	6°	–31.6			–48.8	13.2			11.6
7	58°/0.05	1–2°	–54.3				16.65			
8	55°/0.01	53–55°	–35.5		–134.5		11.15		12.6	
9	65°/0.05	41–43°	–42.8		–160.0		16.55		30.05	

4c: $J(^{117}, ^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}) = 55.1/57.8 \text{ Hz}$; **7**: $\delta\text{H}(\text{N}) = -120.0 \text{ Hz}$, $J^{31}\text{PNH} = 0 \text{ Hz}$; **8**: $J^1\text{HNCH} = 5.0 \text{ Hz}$.

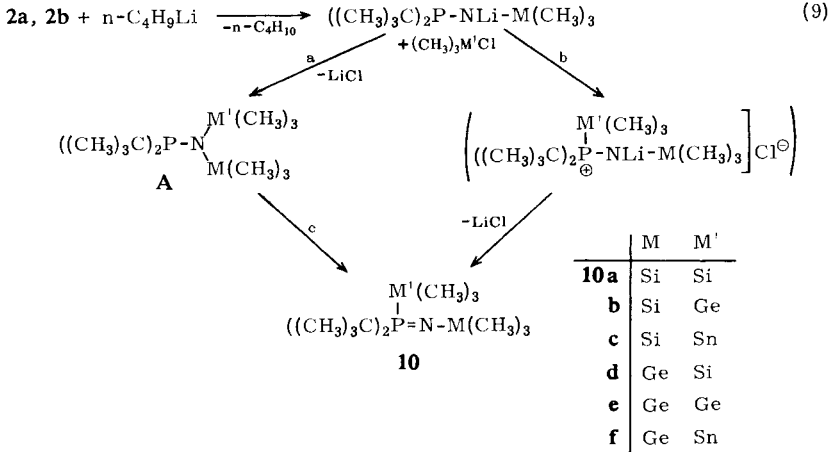
N,P-Organometall-phosphinimine

Im Gegensatz zu den in größerer Anzahl bekannt gewordenen *N*-Organometall-phosphinimininen¹⁰⁾ gibt es bis heute noch kein isolierbares *P*-Organometall-phosphinimin¹¹⁾.

¹⁰⁾ z. B. J. S. Thayer, *Organomet. Chem. Rev.* **1**, 157 (1966); G. Singh und H. Zimmer, ebenda **2**, 279 (1967).

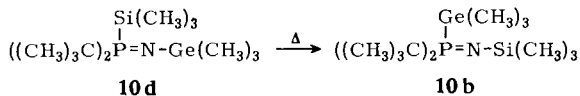
¹¹⁾ H. Schumann und A. Roth, *J. organomet. Chem.* **11**, 125 (1968).

Versucht man, die durch Metallierung von **2a** und **2b** erhaltenen „Lithiumsalze“ (Gleichung (9)) durch Trimethylelementhalogenide der Kohlenstoff-Gruppe zu substituieren, so erhält man an Stelle der Tris-organoelement-amine A die *N,P*-Organometall-phosphinimine **10**.



Diese experimentellen Tatsachen geben aber noch keine endgültige Auskunft darüber, ob **10** nicht doch über die Zwischenstufe A durch eine prinzipiell diskutierbare Amin-Imin-Umlagerung (Weg c) gebildet wird. Daß tatsächlich die Addition (Weg b) und nicht die Substitution (Weg a) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Reaktion bildet (vgl. dagegen Gleichung (13)), konnte dadurch bewiesen werden, daß zum einen bei der Umsetzung von $((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{P-NLi-Si}(\text{CH}_3)_3$ mit Trimethylchlorgerman **10b**, zum anderen aus $((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{P-NLi-Ge}(\text{CH}_3)_3$ und Trimethylchlorasilan **10d** gebildet wird. Wäre A die Zwischenstufe, so müßte in beiden Fällen das gleiche Endprodukt **10** entstehen.

Ganz reines **10d** läßt sich nicht darstellen. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält die Verbindung nach der Darstellung (ohne weitere Reinigung sowie thermische Belastung) ca. 90% des Isomeren **10d** und 10% **10b**. Bereits einmaliges Sublimieren verschiebt das Gleichgewicht zugunsten von **10b** (Anteile: ca. 75% **10d** und 25% **10b**). Eine Zweitsublimation ergibt ca. 40% **10d** und 60% **10b**. Um **10d** quantitativ in das Isomere **10b** umzuwandeln, ist mehrstündiges Erwärmen auf 120–130° erforderlich.



Ob sich **10d** inter- oder intramolekular (hierbei wäre A als Zwischenstufe zu postulieren) zu **10b** umlagert, muß dahingestellt bleiben. Möglicherweise kann die beim Silicium seinen schwereren Homologen gegenüber ausgeprägtere Tendenz zur Aus-

bildung von ($p \rightarrow d$) π -Bindungsanteilen als Triebkraft für diese Umlagerung angesehen werden. Entscheidend hierfür kann aber die günstigere Energiebilanz bei der Überführung einer Ge–N- und Si–P- in eine Si–N- und Ge–P-Bindung sein.

Sämtliche Versuche, **10a** durch Umsetzung von **2a** mit Trimethylchlorosilan ohne oder in Gegenwart von Hilfsbasen darzustellen, führten nicht zum gewünschten Erfolg.

Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Hz) der *N,P*-Organometall-phosphinimine **10** (in Benzol, TMS externer Standard)

10	$\delta(\text{CH}_3)_3\text{C(P)}$	$\delta\text{CH}_3\text{M'(P)}$	$\delta\text{CH}_3\text{M(N)}$	$J^{31}\text{PCCH}$	$J^{31}\text{PM'CH}$	$J^{31}\text{PNMCH}$
a	–35.6	13.2	16.3	12.2	2.2	0
b	–31.4	8.6	11.0	14.3	4.4	0.4
c	–29.2	16.7	17.0	15.3	2.7	0
d	–40.0	9.8	3.3	11.9	2.2	0
e	–41.8	2.7	4.8	11.7	1.4	0.45
f	–35.2	11.8	7.2	14.3	2.0	0

Kopplungskonstanten von **10c** und **10f**: $J(^{117},^{119}\text{Sn-C-H}) = 47.3/49.6$ Hz; $47.4/49.4$ Hz.

Vergleicht man die in Tab. 4 angegebenen Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen der Verbindungsklassen **10a**–**10c** ($\text{M} = \text{Si}$; $\text{M}' = \text{Si} \rightarrow \text{Sn}$) und **10d**–**10f** ($\text{M} = \text{Ge}$; $\text{M}' = \text{Si} \rightarrow \text{Sn}$), so lassen sich folgende Unterschiede feststellen: Während $J^{31}\text{PCCH}$ beim Übergang von **10a** nach **10c** kontinuierlich von 12.2 auf 15.3 Hz ansteigt, weist diese Kopplungskonstante für **10d**–**10f** einen alternierenden Gang auf. Ähnliches beobachtet man auch für die chemische Verschiebung $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C(P)}$.

$J^{31}\text{PM'CH}$ unterscheidet sich für beide Substanzklassen deutlich bei den Germaniumverbindungen. Während sie bei den drei Verbindungen **10a**–**10c** für **10b** am größten ist, trifft bei **10d**–**10f** für **10e** das Gegenteil zu. $J(^{117},^{119}\text{Sn-C-H})$ läßt bei beiden Verbindungsklassen so gut wie keinen Unterschied erkennen.

Reaktionen

Sämtliche *N,P*-Organometall-phosphinimine stellen sublimierbare Festkörper dar, deren Hydrolyseempfindlichkeit ungefähr folgender Reihenfolge entspricht:

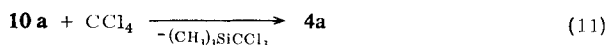
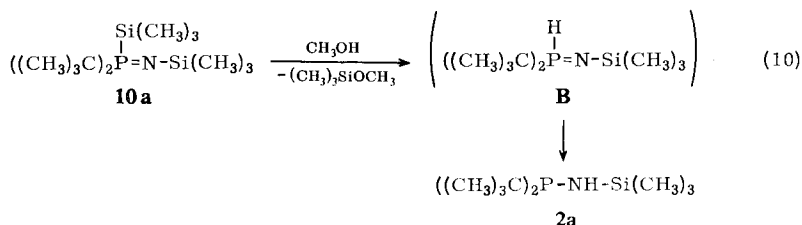


Die erhöhte Reaktivität der $\text{M}'\text{-P}$ - gegenüber der M-N -Bindung wird deutlich durch die gezielte Alkoholyse (Gleichung (10)) sowie die Umsetzung mit Tetrachlorkohlenstoff (Gleichung (11)), die in quantitativer Ausbeute das bereits nach Gleichung (2) dargestellte **4a** ergibt, veranschaulicht.

Im Rahmen seiner bahnbrechenden Untersuchungen über Phosphinimine postulierte bereits *Staudinger*¹²⁾ für die hypothetische Reaktion des Phosphins mit Phenylazid die Umlagerung eines Phosphinimins in ein Aminophosphin. Durch die Alkoholyse

¹²⁾ *H. Staudinger* und *E. Hauser*, *Helv. chim. Acta* **4**, 861 (1921).

lyse von **10a** (Gleichung (10)) ist uns jetzt der experimentelle Beweis gelungen, daß Phosphinimine des Typs **B** – zumindest im Falle unserer Modells-substanzen – instabil sind und sich in das thermodynamisch stabilere Aminophosphin-Isomere umlagern*).



N,N'-Organometall-aminophosphinimine

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(=NSi(C}_6\text{H}_5)_3)\text{-NHSi(C}_6\text{H}_5)_3$ wurde als erster Vertreter dieser Verbindungsklasse aus Triphenylsilylazid und Diphenylphosphin synthetisiert¹³). *N,N'*-Trimethylsilyl-Derivate erhält man sowohl aus Trimethylsilylazid und *N*-Trimethylsilylaminophosphinen sowie Bis-phosphino-aminen¹⁴) als auch aus Bis-trimethylsilyl-amino-alkylphosphin und Tetrachlorkohlenstoff¹⁵).

Läßt man in Analogie zur Oxydation mit Schwefel (Gleichung (1)) Trimethylsilylazid auf **2a** einwirken, dann bildet sich in ausgezeichneter Ausbeute **5**. Ähnlich wie eine andere Verbindung dieses Typs¹⁵) weist **5** im ¹H-NMR-Spektrum für die verschiedenartig gebundenen Trimethylsilyl-Gruppen je nach Konzentration ein oder zwei Signale auf (in ca. 50proz. Lösung in Benzol ein, in ca. 10proz. Benzol-Lösung zwei Signale vom Abstand 6 Hz). Erwärmt man die 10proz. Lösung auf ca. 60°, so rücken die beiden Signale zusammen (Abstand 2 Hz). Koaleszenz beider (CH₃)₃Si-Signale wird dann erreicht, wenn katalytische Mengen Methanol (nicht aber geringe Mengen Amin, wie z. B. (CH₃)₂NH) zugesetzt werden. Verwendet man an Stelle von Benzol Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, so treten sowohl in konzentrierter als auch stark verdünnter Lösung zwei (CH₃)₃Si-Signale auf, die auch beim Erwärmen oder durch Zusatz geringer Mengen Methanol nicht verschmelzen. Dies deutet darauf hin, daß hier die Wasserstoffbrückenbindung zum Lösungsmittel dem intermolekularen Proton-Austausch (Gleichung (12)) gegenüber bevorzugt ist**).

* Eine NH → PH-Tautomerisierung wurde kürzlich erstmals bei Cyclotriphosphazenen nachgewiesen: *A. Schmidpeter* und *J. Ebeling*, *Angew. Chem.* **80**, 197 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 209 (1968).

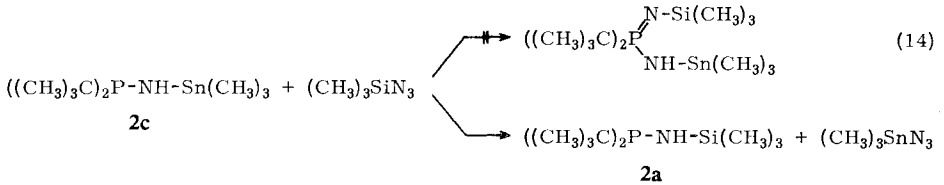
** Vgl. zu dieser Gesamtproblematik *H. Suhr*, *Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, S. 111–114, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1965.

¹³) *K. L. Paciorek* und *R. H. Kratzer*, *J. org. Chemistry* **31**, 2426 (1966).

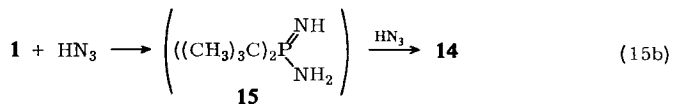
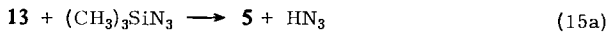
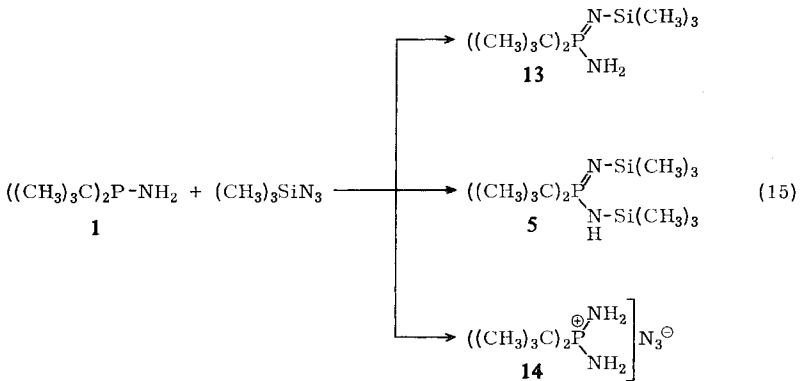
¹⁴) *O. J. Scherer* und *J. Wokulat*, *Z. anorg. allg. Chem.* **361**, 296 (1968).

¹⁵) *O. J. Scherer* und *P. Klusmann*, *Angew. Chem.* **80**, 560 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 541 (1968).

Der Pseudohalogen-Charakter des Trimethylsilylazids tritt deutlich dann in Erscheinung, wenn man es an Stelle von **2a** (Gleichung (3)) mit **2c** reagieren läßt (Gleichung (14)). Hierbei erfolgt lediglich Spaltung der Sn—N-Bindung, wie dies z. B. auch bei Trimethylchlorsilan¹⁹⁾ sowie Stickstoffwasserstoffsäure²⁰⁾ der Fall ist.



Ein überraschendes Ergebnis lieferte die Umsetzung von Amino-di-tert.-butylphosphin (**1**) mit Trimethylsilylazid (Gleichung (15)). An Stelle des erwarteten **13** erhält man ein Substanzgemisch aus **13** (ca. 50%), **5** (ca. 40%) und **14** (ca. 10%).



¹⁹⁾ O. J. Scherer, Organomet. Chem. Rev. A, **3**, 281 (1968).

²⁰⁾ J. Lorberth, H. Krapf und H. Nöth, Chem. Ber. **100**, 3511 (1967).

5 dürfte durch eine Transaminierungs-Reaktion (Gleichung (15a)) entstanden sein. Die hierbei freiwerdende Stickstoffwasserstoffsäure kann dann mit **1** — ähnlich wie R_3P -Verbindungen¹²⁾ — zum Diamino-di-tert.-butyl-phosphoniumazid (**14**) weiterreagieren (Gleichung (15b)). Daß **13** tatsächlich in der angesprochenen Isomeren-Form und nicht als $((CH_3)_3C)_2P(=NH)-NHSi(CH_3)_3$ vorliegt, konnte durch Umsetzung von **15** mit Trimethylchlorsilan bewiesen werden.

Amino-di-tert.-butyl-phosphinin (**15**)²¹⁾ — der unseres Wissens erste Vertreter eines an beiden Stickstoffatomen unsubstituierten Aminophosphinimins — entsteht bei der Alkohololyse von **5** in quantitativer, bei der Ammonolyse von **7** in ca. 10proz. Ausbeute. **15** weist im 1H -NMR-Spektrum (in Benzol und CCl_4) für die verschiedenen NH-Protonen nur ein schwach verbreitertes Signal auf. Um eine eindeutige Aussage darüber treffen zu können, ob dieser Protonen-Austausch intra- oder intermolekular (vielleicht wird er auch durch eine Spur Verunreinigung katalysiert) erfolgt, bedarf es noch der Synthese weiterer Modellsubstanzen.

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt möchten wir für die großzügige Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung danken.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das Verfahren zur Darstellung von $((CH_3)_3C)_2PCl$ ^{22, 23)} wurde in einigen wichtigen Punkten ergänzt. $(CH_3)_3SiN_3$ ²⁴⁾ stellten wir aus aktiviertem NaN_3 und Trimethylchlorsilan in Äther (6 Tage unter Rückfluß gerührt) dar.

Die 1H -NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 (60 MHz)-Spektrometer aufgenommen (wenn nicht anders angegeben an ca. 10proz. Benzol-Lösungen gegen TMS als externen Standard). Die chemischen Verschiebungen sind in Hz angegeben. Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmten mit den berechneten gut überein. δNH konnte in den meisten Fällen gar nicht oder nur ungenau zugeordnet werden. Für die IR-Spektren (Perkin-Elmer-Spektrometer Nr. 337) verwendete man, wenn nicht anders angegeben, ca. 5proz. Benzol-Lösungen zwischen KBr-Fenstern (Kompensationsküvetten). Sämtliche Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Chlor-di-tert.-butyl-phosphin: 72.9 g (3 g-Atom) Magnesium-Späne werden in 750 ccm über $CaCl_2$ getrocknetem Äther wie üblich mit 337 g (3.6 Mol) $(CH_3)_3CCl$ in die Grignard-Verbindung übergeführt (zunächst Zugabe von 25–30% des Halogenids in ca. 750 ccm Äther, dann Zutropfen des Restes in 1000 ccm Äther). Nach beendeter Zugabe wird weitere 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Dann werden 137.4 g (1 Mol) PCl_3 in 750 ccm Äther innerhalb von 2 Stdn unter Rühren so zur Grignard-Lösung getropft, daß ein kräftiger Rückfluß erhalten bleibt. Anschließend wird 2 Stdn. unter Rückfluß weitergerührt und dann über Nacht stehengelassen. Nach Filtrieren über eine G3-Fritte wird mit Äther gewaschen und fraktioniert destilliert. Ausb. 135 g (0.75 Mol = 75%), Sdp.₃ 48°, Schmp. 2–3°. — 1H -NMR: $\delta((CH_3)_3C(P))$ —40.0 Hz (d); $J^{31}PCCH$ 12.0 Hz.

Amino-di-tert.-butyl-phosphin (1): 90.3 g (0.5 Mol) *Chlor-di-tert.-butyl-phosphin* in 100 ccm Äther werden bei —50° unter starkem Rühren zu ca. 100 ccm über KOH getrocknetem

²¹⁾ Nachtrag vom 3. 7. 1968.

²²⁾ W. Voskuil und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 302 (1963).

²³⁾ H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. **99**, 1134 (1966), **100**, 692 (1967).

²⁴⁾ z. B. J. W. Connolly und G. Urry, Inorg. Chem. **1**, 718 (1962).

Ammoniak getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird filtriert, mit Äther gewaschen und fraktioniert destilliert. Ausb. 75.5 g (0.47 Mol = 94%), Sdp.₂ 33–34°, Schmp. –1 bis 1°, äußerst sauerstoffempfindliche Flüssigkeit. — ¹H-NMR: δ(CH₃)₃C(P) –32.3 Hz (d), J³¹PCCH 11.0 Hz; IR: νNH 3440 und 3340/cm.

C₈H₂₀NP (161.1) Ber. C 59.60 H 12.41 P 19.22

Gef. C 56.49 H 11.19 P 17.78 Mol.-Gew. 173

Trimethylsilylamino-di-tert.-butyl-phosphin (2a): 8.72 g \triangleq 10 ccm (54.2 mMol) **1** in 100 ccm Äther werden bei 0° mit 26 ccm (54.2 mMol) *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung metalliert. Anschließend tropft man bei 20° (exotherme Reaktion) 6.9 ccm (54.2 mMol) (CH₃)₃SiCl in 50 ccm Äther zu und erwärmt weitere 3 Stdn. unter Rückfluß. Nach Filtrieren über eine G3-Fritte wird mit Äther gewaschen und fraktioniert destilliert. Ausb. 11.3 g (48.5 mMol = 90%), Sdp.₁ 46°, Schmp. –4 bis –2°. — NMR: Tab. 1; IR: νNH 3320/cm.

C₁₁H₂₈NPSi (233.2) Ber. C 56.61 H 12.07 N 6.00

Gef. C 56.48 H 11.76 N 5.92 Mol.-Gew. 225

Trimethylgermylamino-di-tert.-butyl-phosphin (2b): Aus 8.55 g (53.3 mMol) **1**, 23.5 ccm (53.3 mMol) *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung und 8.15 g \triangleq 6.58 ccm (53.3 mMol) (CH₃)₃GeCl. Lösungsmittelmengen und Versuchsdurchführung wie bei **2a**. Ausb. 10.7 g (38.6 mMol = 72.5%), Sdp._{0.5} 46°, Schmp. –6 bis –4°. — NMR: Tab. 1; IR: νNH 3450 und 3200/cm.

C₁₁H₂₈GeNP (277.7) Ber. C 47.57 H 10.01 N 5.04

Gef. C 48.31 H 10.01 N 5.42 Mol.-Gew. 273

Trimethylstannylamino-di-tert.-butyl-phosphin (2c): Aus 7.77 g (48.3 mMol) **1**, 22.1 ccm (48.3 mMol) *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung und 9.63 g (48.3 mMol) (CH₃)₃SnCl wie bei **2a**. Ausb. 13.6 g (42.1 mMol = 87%), Sdp._{0.1} 61°, Schmp. 27–29°. — NMR: Tab. 1; IR: νNH 3450 und 3330/cm.

C₁₁H₂₈NPSn (323.8) Ber. C 40.79 H 8.64 N 4.32

Gef. C 43.70 H 8.46 N 4.61 Mol.-Gew. 309

2c lagert sich bei 20stdg. Erwärmen auf 150° im verschlossenen Kolben nicht in ein isomeres Phosphinimin um; bei 200° erfolgt Zersetzung.

Trimethylplumbylamino-di-tert.-butyl-phosphin (2d): Aus 3.08 g (19.2 mMol) **1**, 8.8 ccm (19.2 mMol) *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung und 5.5 g (19.2 mMol) (CH₃)₃PbCl, das in Äther unlöslich ist; Durchführung wie bei **2a**. Ausb. 6.9 g (16.8 mMol = 87%), Schmp. 33–35°, Zers.-P. ca. 100°. — NMR: Tab. 1; wegen der extremen Oxydations- und Hydrolyseempfindlichkeit wurde auf das IR-Spektrum verzichtet.

C₁₁H₂₈NPPb (412.3) Ber. C 32.04 H 6.78 N 3.39

Gef. C 33.80 H 7.31 N 3.58 Mol.-Gew. 402

Trimethylsilylamino-di-tert.-butyl-phosphinsulfid (3a): 4.03 g (17.3 mMol) **2a** in 20 ccm Äther werden unter kräftigem Rühren zu einer Suspension von 0.56 (17.3 mMol) Schwefel in 20 ccm Äther getropft (exotherme Reaktion). Nach Abziehen des Äthers erhält man reines **3a**. Ausb. 4.50 g (17.0 mMol = 98%), Schmp. 119–121°. — NMR: Tab. 2; IR: νNH 3350/cm.

C₁₁H₂₈NPSSi (265.3) Ber. C 49.79 H 10.55 N 5.28 S 12.09

Gef. C 50.18 H 10.68 N 5.36 S 11.92 Mol.-Gew. 259

Trimethylgermylamino-di-tert.-butyl-phosphinsulfid (3b): Aus 5.13 g (18.5 mMol) **2b** und 0.59 g (18.5 mMol) Schwefel wie bei **3a**. Ausb. 5.25 g (17.0 mMol = 92%), Schmp. 96–98°. — NMR: Tab. 2; IR: νNH 3360 und 3230/cm.

C₁₁H₂₈GeNPS (309.8) Ber. C 42.64 H 9.04 N 4.51 S 10.33

Gef. C 41.95 H 8.86 N 5.01 S 10.04 Mol.-Gew. 301

Trimethylstannylamino-di-tert.-butyl-phosphinsulfid (3c): Aus 1.4 g (4.3 mMol) **2c** und 0.138 g (4.3 mMol) Schwefel wie bei **3a**. Ausb. 1.5 g (4.2 mMol = 98%), Schmp. 123–126°. — NMR: Tab. 2; IR: ν_{NH} 3350/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{NPSSn}$ (355.9) Ber. C 37.12 H 7.84 N 3.93 S 9.02
Gef. C 38.51 H 8.22 N 3.98 S 9.32 Mol.-Gew. 340

N-Trimethylsilyl-chlor-di-tert.-butyl-phosphinimin (4a): Zu 4.07 g (17.5 mMol) **2a** in 25 ccm Äther werden unter Rühren bei 0° 15.95 g \cong 10 ccm (103 mMol) *Tetrachlorkohlenstoff* getropft (exotherme Reaktion). Versuche, den anfänglich ausfallenden Niederschlag zu isolieren, waren bis jetzt erfolglos. Reinigung durch fraktionierte Destillation. Ausb. 4.35 g (16.3 mMol = 93%), Sdp.₁ 42°, Schmp. –13 bis –12°. — NMR: Tab. 3; IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1340/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{ClNPSi}$ (267.6) Ber. C 49.35 H 10.09 Cl 13.25 N 5.23
Gef. C 49.48 H 9.84 Cl 12.86 N 5.12 Mol.-Gew. 256

Erhitzt man **4a** langsam auf 200°, so tritt keine Trimethylchlorsilan-Abspaltung (auch nicht bei Zusatz katalyt. Mengen AlCl_3) ein. Der Chlorid-Nachweis gelingt erst bei kurzzeitigem Erwärmen mit halbkonz. Salpetersäure.

N-Trimethylgermyl-chlor-di-tert.-butyl-phosphinimin (4b): Analog aus 2.13 g (7.66 mMol) **2b**, 20 ccm Äther und 7.97 g \cong 5 ccm (51.5 mMol) *Tetrachlorkohlenstoff*. Ausb. 1.8 g (5.78 mMol = 75%), Sdp._{0.05} 46°, Schmp. 4°. — NMR: Tab. 3; IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1295/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{ClGeNP}$ (312.1) Ber. C 42.33 H 8.65 N 4.48
Gef. C 42.80 H 8.40 N 4.32 Mol.-Gew. 283

N-Trimethylstannyl-chlor-di-tert.-butyl-phosphinimin (4c): Wie bei **4a** aus 2.0 g (6.2 mMol) **2c**, 20 ccm Äther und 7.97 g \cong 5 ccm (51.5 mMol) *Tetrachlorkohlenstoff*. Ausb. 2.0 g (5.6 mMol = 90%), Sdp._{0.05} 70°, Schmp. 32–34°. — NMR: Tab. 3; IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1260/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{ClNPSn}$ (358.2) Ber. C 36.86 H 7.54 N 3.96
Gef. C 35.85 H 7.77 N 4.44 Mol.-Gew. 338

Trimethylsilylamino-di-tert.-butyl-phosphin-trimethylsilylimin (5): 4.28 g (18.4 mMol) **2a** werden mit 3.7 g (32.1 mMol) *Trimethylsilylazid* 2 Stdn. unter Rückfluß bis zur Beendigung der N_2 -Entwicklung erwärmt. Ausb. 5.1 g (15.9 mMol = 87%), Sdp._{0.05} 76°, Schmp. 84 bis 86° (wachsartige Kristalle, die nur sehr schwer kristallin zu erhalten sind); da **5** selbst bei tagelangem Aufbewahren im offenen Kolben unverändert bleibt, kommt Hydrolyseprodukten als Ursache der Verunreinigung (katalyt. Mengen des Ausgangsproduktes **2a** bewirken sie) keine Bedeutung zu. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C(P)}$ –32.05 (d), $\delta\text{CH}_3(\text{Si})$ 10.0 (s) und 16.0 (d) Hz, $J^{31}\text{PCCH}$ 14.1, $J^{31}\text{PNSiCH}$ 0.3 Hz; IR: ν_{NH} 3390 (10proz. Benzol-Lösung), 3290 (10proz. Tetrahydrofuran-Lösung); $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1240/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{PSi}_2$ (320.3) Ber. C 52.48 H 11.55 N 8.74
Gef. C 52.53 H 11.93 N 8.37 Mol.-Gew. 302

N-Trimethylsilyl-methyl-di-tert.-butyl-phosphinimin (6a): 4.03 g (17.3 mMol) **2a** in 50 ccm Äther werden bei 0° mit 7.65 ccm (17.3 mMol) *n-Butyllithium*-Hexan-Lösung metalliert. Anschließend wird bis zur Sättigung *Methylchlorid* eingeleitet, 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, über eine G3-Fritte filtriert, mit Äther gewaschen und fraktioniert destilliert. Umsetzungen mit Methyljodid an Stelle von Methylchlorid bereiten wegen der Ätherlöslichkeit des Methyljodids Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung. Ausb. 3.9 g (15.8 mMol = 91%), Sdp._{0.5} 53°. — NMR: Tab. 3; IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1305/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{NPSi}$ (247.2) Ber. C 58.29 H 12.14 N 5.66
Gef. C 59.51 H 12.02 N 6.20 Mol.-Gew. 240

N-Trimethylgermyl-methyl-di-*tert*.-butyl-phosphinimin (**6b**): Aus 2.0 g (7.2 mMol) **2b**, 3.2 ccm (7.2 mMol) *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung, Einleiten von Methylchlorid und Aufarbeitung wie bei **6a**. Ausb. 1.75 g (6.0 mMol = 83%), Sdp._{0.1} 50°. — NMR: Tab. 3; IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1285/cm.

C₁₂H₃₀GeNP (291.7) Ber. C 49.40 H 10.28 N 4.80
Gef. C 49.81 H 10.04 N 4.95 Mol.-Gew. 280

Methyl-di-*tert*.-butyl-phosphinimin (**6c**): 4.66 g (29.0 mMol) **1** in 70 ccm Äther werden mit 14.3 ccm (29.0 mMol) *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung metalliert. Dann wird bei 20° ca. 3 Stdn. langsam Methylchlorid unter Rühren eingeleitet und ohne Filtrieren das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Der farblose Rückstand (Phosphinimin-LiCl-Addukt) wird bei 0.05 Torr und 130–160° Ölbadtemp. zersetzt. Dabei destilliert **6c** zwischen 70 und 80° über. Es wird anschließend redestilliert. **6c** ist wenig hydrolyseempfindlich. Ausb. 2.9 g (16.6 mMol = 57%), Sdp._{0.05} 58°, Schmp. 6°. — NMR: Tab. 3; IR: ν_{NH} 3380, $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1290/cm.

C₉H₂₂NP (175.1) Ber. C 61.74 H 12.56 N 7.99
Gef. C 61.11 H 12.11 N 7.32 Mol.-Gew. 180

Chlor-di-*tert*.-butyl-phosphinimin (**7**): Zu 4.35 g (27.1 mMol) **1** in 50 ccm Äther werden bei 0° unter Rühren langsam 15.96 g \cong 10 ccm (103 mMol) Tetrachlorkohlenstoff getropft (stark exotherme Reaktion). **7** ist stark hydrolyseempfindlich. Ausb. 3.5 g (17.9 mMol = 66%), Sdp._{0.05} 58°, Schmp. 1–2°. — NMR: Tab. 3; IR (kapillar): ν_{NH} 3400, $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1190/cm.

C₈H₁₉ClNP (195.5) Ber. C 49.11 H 9.72 N 7.16
Gef. C 50.29 H 9.68 N 7.16 Mol.-Gew. 189

Methylamino-di-*tert*.-butyl-phosphin (**8**): 9.62 g (53.3 mMol) *Chlor*-di-*tert*.-butyl-phosphin in 50 ccm Äther werden bei –20° unter Rühren zu ca. 10 ccm Methylamin in 25 ccm Äther getropft, wobei CH₃NH₂·HCl zunächst als Öl anfällt. Nach 2stdg. Rühren bei 20° wird es kristallin. **8** ist stark sauerstoffempfindlich. Ausb. 7.0 g (40 mMol = 75%), Sublimations-Temp._{0.01} ca. 55°, Schmp. 53–55°. — NMR: Tab. 3; IR: ν_{NH} 3375/cm.

C₉H₂₂NP (175.1) Ber. C 61.74 H 12.56 N 7.99
Gef. C 59.87 H 11.93 N 7.55 Mol.-Gew. 172

50stdg. Erhitzen auf 160° im verschlossenen Kolben führt nicht zu einer Umlagerung in das Isomere **6c**; bei 200° tritt Zersetzung ein. **8** entsteht in quantitat. Ausb. auch bei der Alkoholyse (Überschuß an Methanol) von **11**.

N-Methyl-chlor-di-*tert*.-butyl-phosphinimin (**9**): Aus 2.0 g (11.4 mMol) **8**, 20 ccm Äther und 15.95 g \cong 10 ccm (103 mMol) Tetrachlorkohlenstoff bei 0°. Ausb. 2.0 g (9.6 mMol = 83%), Sublimations-Temp._{0.05} ca. 65°, Schmp. 41–43°. — NMR: Tab. 3; IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1320/cm.

C₉H₂₁ClNP (209.5) Ber. C 51.60 H 10.02 N 6.68
Gef. C 51.17 H 9.86 N 6.92 Mol.-Gew. 198

N-Trimethylsilyl-trimethylsilyl-di-*tert*.-butyl-phosphinimin (**10a**): 7.0 g \cong 8.7 ccm (30.1 mMol) **2a** in 100 ccm Äther werden bei 0° mit 14 ccm (30.1 mMol) *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung metalliert. Anschließend werden bei 20° 3.8 ccm (30.1 mMol) (CH₃)₃SiCl in 10 ccm Äther zugetropft, 3 Stdn. unter Rückfluß erwärmt, vom LiCl abfiltriert (G3-Fritte), mit Äther gewaschen und nach Abziehen des Lösungsmittels i. Ölpumpenvak. sublimiert. Ausb. 8.5 g (27 mMol = 90%), Sublimations-Temp._{0.1} ca. 100°. — NMR: Tab. 4; IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1250/cm.

C₁₄H₃₆NPSi₂ (305.3) Ber. C 55.04 H 11.79 N 4.59
Gef. C 55.60 H 11.47 N 4.93 Mol.-Gew. 295

Umsetzung mit Methanol: 1.0 g (3.28 mMol) **10a** in 5 ccm Äther werden bei Raumtemp. mit 105 mg (3.28 mMol) *Methanol* versetzt und 1 Stde. verschlossen stehengelassen. Anschließend wird fraktioniert destilliert. Ausb. 0.60 g (2.58 mMol = 79%), Sdp.₁ 46°; das Produkt ist mit **2a** völlig identisch.

Umsetzung mit Tetrachlorkohlenstoff: 5.0 g (16.4 mMol) **10a** werden bei Raumtemp. mit 15.95 g \cong 10 ccm (103 mMol) *Tetrachlorkohlenstoff* versetzt und verschlossen über Nacht stehengelassen. Anschließend wird fraktioniert destilliert (dabei kann $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCl}_3$ zwischen 30–40° i. Ölpumpenvak. heraussublimiert werden). Ausb. 3.74 g (14.0 mMol = 85%), Sdp.₁ 42°; das Produkt ist mit **4a** völlig identisch.

N-Trimethylsilyl-trimethylgermyl-di-tert.-butyl-phosphinimin (10b): Aus 5.24 g (22.5 mMol) **2a**, 10.8 ccm (22.5 mMol) *n-Butyllithium*-Hexan-Lösung und 3.46 g (22.5 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ wie bei **10a**. Ausb. 6.9 g (19.7 mMol = 88%), Sublimations-Temp._{0.1} ca. 100°. — NMR: Tab. 4; IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1320/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{GeNPSi}$ (349.8) Ber. C 48.06 H 10.30 N 4.00
Gef. C 46.59 H 10.21 N 4.41 Mol.-Gew. 335

N-Trimethylsilyl-trimethylstannyl-di-tert.-butyl-phosphinimin (10c): Aus 3.5 g (15 mMol) **2a**, 7.2 ccm (15 mMol) *n-Butyllithium*-Hexan-Lösung und 3.0 g (15 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ wie bei **10a**. Ausb. 4.15 g (11.4 mMol = 70%), Sublimations-Temp._{0.1} ca. 120°. — NMR: Tab. 4; IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1310/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{NPSiSn}$ (395.9) Ber. C 42.46 H 9.09 N 3.54
Gef. C 43.91 H 8.58 N 3.92 Mol.-Gew. 388

N-Trimethylgermyl-trimethylsilyl-di-tert.-butyl-phosphinimin (10d): Aus 6.1 g \cong 5.95 ccm (22 mMol) **2b**, 10.5 ccm (22 mMol) *n-Butyllithium*-Hexan-Lösung und 2.4 g (22 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (Metallierung bei –40°) wie bei **10a**. Ausb. 5.8 g (16.6 mMol = 75%), Sublimations-Temp._{0.1} ca. 90°. — NMR: Tab. 4; IR: kann nicht angegeben werden, da **10d** teilweise das Isomere **10b** bildet. Analytik s. **10b**.

N-Trimethylgermyl-trimethylgermyl-di-tert.-butyl-phosphinimin (10e): Aus 2.0 g (7.2 mMol) **2b**, 3.2 ccm (7.2 mMol) *n-Butyllithium*-Hexan-Lösung und 1.11 g (7.2 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ wie bei **10d**. Ausb. 2.0 g (5.1 mMol = 71%), Sublimations-Temp._{0.1} ca. 120°. — NMR: Tab. 4; IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1235/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{Ge}_2\text{NP}$ (394.3) Ber. C 42.63 H 9.13 N 3.55
Gef. C 43.92 H 8.69 N 4.05 Mol.-Gew. 380

N-Trimethylgermyl-trimethylstannyl-di-tert.-butyl-phosphinimin (10f): 2.0 g (7.2 mMol) **2b**, 3.2 ccm (7.2 mMol) *n-Butyllithium*-Hexan-Lösung und 1.44 g (7.2 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ geben wie bei **10d** 1.65 g (3.75 mMol = 52%) **10f**, Sublimations-Temp._{0.1} ca. 120°. — NMR: Tab. 4; IR: wegen der starken Hydrolyseempfindlichkeit nicht aufgenommen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{GeNPSn}$ (440.4) Ber. C 38.16 H 8.17 N 3.18
Gef. C 36.59 H 7.48 N 3.30 Mol.-Gew. 415

Bei den Verbindungen **10a**–**10f** wurde auf die Angabe eines Schmp. verzichtet, da einmaliges Öffnen des Kolbens unterschiedlich starkes Zerfließen der wachsartigen Kristalle hervorruft.

[Trimethylsilyl-methyl-amino]-di-tert.-butyl-phosphin (11): 2.47 g (14.1 mMol) **8** in 50 ccm Äther werden mit 6.5 ccm (14.1 mMol) *n-Butyllithium*-Hexan-Lösung bei 0° metalliert. Anschließend werden bei 20° 1.53 g \cong 1.8 ccm (14.1 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 10 ccm Äther zuge tropft und 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Ausb. 2.5 g (10.1 mMol = 72%), Sdp._{0.1} 62°.

Schmp. -3 bis -2° . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C(P)}$ $-47.3(\text{d})$, $\delta\text{CH}_3(\text{N})$ $-133.0(\text{d})$, $\delta\text{CH}_3(\text{Si})$ $11.8(\text{d})$ Hz; $J^{31}\text{PCCH}$ 11.55 , $J^{31}\text{PNCH}$ 3.6 und $J^{31}\text{PNSiCH}$ 1.55 Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{NPSi}$ (247.2) Ber. C 58.29 H 12.14 N 5.66

Gef. C 56.99 H 11.87 N 6.12 Mol.-Gew. 248

11 lagert sich bei dreitägigem Erhitzen auf 200° nicht in ein Phosphininimin-Isomeres (z. B. **6a**) um. Seine Alkohololyse (Überschuß Methanol) ergibt in quantitativer Ausb. **8**.

[*Trimethylsilyl-methyl-amino*]-*di-tert.-butyl-phosphin-trimethylsilylimin* (**12**): 5.2 g (21 mMol) **11** werden mit 3.7 g (32.1 mMol) *Trimethylsilylazid* 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 1.5 g (4.5 mMol = 21%), $\text{Sdp}_{0.05}$ $94-95^\circ$, Schmp. $39-40^\circ$. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS int.): $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C(P)}$ $-74.8(\text{d})$, $\delta\text{CH}_3(\text{N})$ $-157.7(\text{d})$, $\delta\text{CH}_3(\text{Si})$ -12.5 (s) und 0.0 (d) Hz; $J^{31}\text{PCCH}$ 13.7 , $J^{31}\text{PNCH}$ 11.3 und $J^{31}\text{PNSiCH}$ 0.4 Hz; IR: $\nu\text{P=N}$ $1325/\text{cm}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{PSi}_2$ (334.3) Ber. C 53.87 H 11.66 N 8.38

Gef. C 52.94 H 11.81 N 8.05 Mol.-Gew. 315

Umsetzung von 2c mit Trimethylsilylazid: Zu 5.94 g (18.4 mMol) **2c** in 50 ccm Äther werden bei 0° langsam unter Rühren 2.12 g (18.4 mMol) *Trimethylsilylazid* in 25 ccm Äther getropft. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nach 1 stdg. Rühren wird über eine G3-Fritte vom ausgefallenen $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$ abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Ausb. 3.2 g (15.6 mMol = 85%) $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$ (Lit.: z. B.²⁰), Schmp. $116-118^\circ$, und 3.8 g (16.3 mMol = 89%) **2a**, $\text{Sdp}_{0.1}$ 46° .

Umsetzung von 1 mit Trimethylsilylazid zu 5, 13 und 14: 4.56 g \cong 5.0 ccm (28.4 mMol) **1** in 50 ccm Benzol werden bei 5° langsam mit 3.7 g (32.1 mMol) *Trimethylsilylazid* in 20 ccm Benzol versetzt. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Das Substanzgemisch wird zur vollständigen N_2 -Entwicklung 30 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Benzolunlösliches *Diamino-di-tert.-butyl-phosphoniumazid* (**14**) wird über eine G3-Fritte abgetrennt, Ausb. 0.80 g (2.5 mMol = 9% , bezogen auf eingesetztes **1**), Zers.-P. 227° . — IR (CsBr-Preßling): νNH_2 3320 und 3200 , νN_3 2050 (Schulter) und 2030 , δNH_2 $1570/\text{cm}$. **14** ist hydrolyseempfindlich und in Äther, Benzol, CCl_4 , CHCl_3 , H_2CCl_2 und Tetrahydrofuran unlöslich, so daß kein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum angefertigt werden konnte.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{PN}_3$ (219.1) Ber. C 43.82 H 10.04 N 31.95 Gef. C 43.70 H 10.25 N 32.60

Die fraktionierte Destillation des Filtrats ergibt 5.5 g ($\text{Sdp}_{0.05}$ $83-85^\circ$) eines Substanzgemisches aus **5** und *Amino-di-tert.-butyl-phosphin-trimethylsilylimin* (**13**). Aufgrund der Flächenintegrale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt sich für **5**:**13** ein Mengenverhältnis von ca. $45:55\%$. $J^{31}\text{PCCH}$ beträgt für beide Verbindungen 14.1 Hz.

Amino-di-tert.-butyl-phosphininimin (**15**)²¹: 9.0 g (28.1 mMol) **5** werden mit 15.81 g \cong 20 ccm (494 mMol) *Methanol* über Nacht verschlossen stehengelassen. Methanol und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ werden anschließend i. Ölpumpenvak. abgezogen und der kristalline Rückstand ca. 4 Stdn. bei 70° i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 4.7 g (26.7 mMol = 95%); Schmp. $141-143^\circ$; **15** bildet farblose Kristalle (aus Benzol Nadeln), die in Methanol, CHCl_3 und CDCl_3 gut, in Benzol und CCl_4 mäßig und in Äther und Petroläther unlöslich sind. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS int.): $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C(P)}$ -72.8 (d), δNH_2 und δNH -135.0 Hz (s); $J^{31}\text{PCCH}$ 13.7 , $J^{31}\text{PNH}_2$ und $J^{31}\text{PNH}$ 0 Hz. IR (10proz. CHCl_3 -Lösung): νNH 3470 , 3380 , 3190 , 3070 ; δNH_2 1560 ; $\nu\text{P=N}$ $1260/\text{cm}$.

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P}$ (176.1) Ber. C 54.51 H 11.92 N 15.90

Gef. C 54.05 H 11.60 N 15.46

Mol.-Gew. 185 (ebullioskop. in Benzol)

Leitet man in eine CHCl_3 -Lösung von **7** bei ca. 70° 12 Stdn. *Ammoniak* ein, oder setzt man **7** mit NaNH_2 in flüssigem *Ammoniak* um, so erhält man **15** jeweils mit ca. 10% Ausb.