

Hubert Schmidbaur, Kurt Schwirten und Hans-Hermann Pickel

Kleine anorganische Ringe, II¹⁾

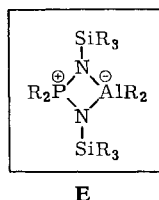
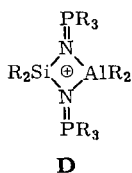
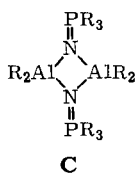
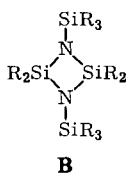
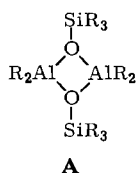
Ein cyclisches Alumophosphazan und seine Gallium- und Indiumanalogen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. August 1968)

Die Reaktionen von Trimethylsilylamino-trimethylsilylimino-diphenyl-phosphoran (**2**) mit Trimethylaluminium, -gallium und -indium führen unter Methanentwicklung zu Verbindungen, in denen die Metallatome eine symmetrische Brückenfunktion zwischen den beiden Stickstoffatomen der Ausgangssubstanz übernehmen (**3–5**). Dadurch entstehen neuartige viergliedrige Ringsysteme des Typs **E**. — Die wichtigsten Eigenschaften und einige spektroskopische Daten der Verbindungen werden angegeben und diskutiert.

Die kürzlich aufgefundenen kleinen anorganischen Ringsysteme der Typen **A–D** stehen untereinander in enger isoelektronischer Beziehung²⁾. Verbindungen mit einem solchen Grundgerüst zeichnen sich durch hohe Bildungstendenz und große Beständigkeit aus. Diese Befunde ließen uns nach dem bisher unbekanntem Verbindungstyp **E** suchen, dem abermals ein zu **A–D** isosteres Skelett zugrunde liegen würde.



Wir berichten jetzt über Synthese und Eigenschaften eines ersten Vertreters des Typs **E** und über dessen Gallium- und Indiumanaloge, die für uns auch im Zusammenhang mit Arbeiten über Verbindungen mit stationären und nicht-stationären Liganden von Interesse waren³⁾.

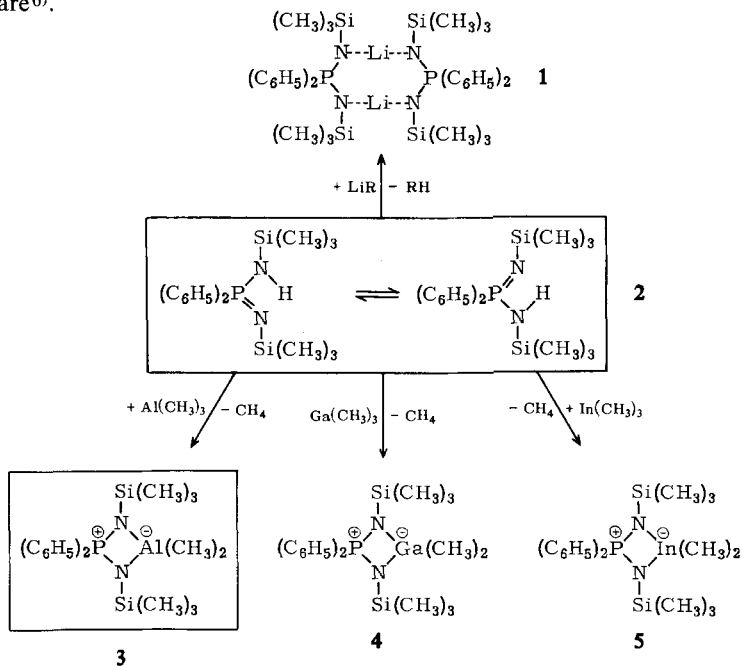
¹⁾ I. Mittel.: *H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und K. Schwirten*, Chem. Ber. **102**, 556 (1969), vorstehend; zugleich XIII. Mittel. über isostere metallorganische Verbindungen.

²⁾ Vgl. dazu die Literaturangaben in l. c. ¹⁾

³⁾ *H. Schmidbaur und W. Wolfsberger*, Angew. Chem. **79**, 411 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 448 (1967); Vorträge auf dem 2. Internat. Symp. über metallorganische Verbindungen in München, August 1967, und auf der XI. ICCG in Haifa, September 1968. Siehe jeweils Abstracts of Papers.

Darstellung und Eigenschaften

Als Ausgangsverbindung diente das aus Diphenylphosphin und Trimethylsilylazid zugängliche Trimethylsilylamino-trimethylsilylimino-diphenyl-phosphoran (**2**)⁴, dessen bewegliches Wasserstoffatom eine Metallierung der Stickstoffatome zuläßt. So kann bei der Umsetzung mit Lithiumalkylen ein Lithiumsalz **1** erhalten werden, das für weitere Synthesen von Bedeutung ist⁵). Das NH-Proton ist in Lösungen von **2** in Benzol oder Methylenchlorid nicht an einem der beiden Stickstoffatome fixiert, sondern wechselt, wie aus der NMR-Äquivalenz der beiden Trimethylsilylgruppen leicht zu schließen ist, rasch seinen Platz. Dieser Vorgang ist sicher über Wasserstoffbrücken zu deuten. Letztere führen jedoch nicht in einem solchen Ausmaß zu einer Assoziation der Moleküle, daß dies bei Molegewichtbestimmungen eindeutig feststellbar wäre⁶).



Die Beweglichkeit bzw. Metallierbarkeit des stickstoffständigen Wasserstoffatoms in **2** kann nun auch zur Darstellung der gewünschten Ringsysteme benützt werden. Beim Versetzen mit äquimolaren Mengen Trimethylaluminium-, -gallium- und -indium-ätherat entstehen unter Methanentwicklung spontan und in befriedigenden Ausbeuten die Verbindungen **3**–**5**, in denen den Dimethylmetall-Struktureinheiten eine Brückenfunktion zwischen den beiden Stickstoffatomen zukommt.

⁴) K. L. Paciorek und R. H. Kratzer, J. org. Chemistry **31**, 2426 (1966), beschreiben die vollständig phenylsubstituierte Verbindung.

⁵) Zulassungsarb. H. H. Pickel, Univ. Würzburg 1967/68. Diese Befunde wurden inzwischen in den hiesigen Laboratorien an homologen Verbindungen bestätigt: O. J. Scherer und P. Klusmann, Angew. Chem. **80**, 560 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 541 (1968).

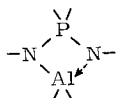
⁶) Diplomarb. K. Schwirten, Univ. Würzburg 1967/68.

Die Verbindungen **3–5** bilden farblose, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Methylenchlorid oder Äther gut löslich sind. In Benzol zeigen sie bei kryoskopischen Bestimmungen einfaches Molekulargewicht. Sie sind thermisch bemerkenswert stabil, zeigen definierte Schmelzpunkte und sind im Vakuum wenigstens zum Teil unzersetzt flüchtig. Überschüssiges Metallalkyl wird nicht mehr addiert, sondern kann unverändert zurückgewonnen werden. Dies beweist, daß die zweite Koordinationsstelle von **2** bereits abgesättigt ist.

Die Lithiumverbindung **1** erweist sich bei kryoskop. Molgewichtsbestimmungen in Benzol als dimer. Aus diesem Grund wurde sie vorläufig wie oben formuliert. Diese einfache Struktur erscheint als die plausibelste Alternative.

Spektren und Struktur

Die *Protonenresonanzspektren* der Verbindungen **3–5** bestätigen die geforderte Zusammensetzung und Struktur. Zahl und Flächen der Signale sind mit den berechneten Werten in Einklang. Unter den in Tab. 1 zusammengefaßten Daten ist vor allem die NMR-Äquivalenz der beiden Trimethylsilylgruppen von Bedeutung, die auch bei -60° erhalten bleibt. Daraus folgt, daß die $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ -Gruppen in jedem Fall mit beiden Stickstoffatomen in gleicher Weise in Wechselwirkung treten. Asymmetrische Formulierungen scheiden damit aus:



Bei **4** und **5** wird das $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Signal durch eine weitreichende Kopplung zum Phosphoratom in ein eben noch feststellbares Dublett aufgespalten. Dieser Effekt ist von zahlreichen $\text{P}-\text{N}-\text{Si}-\text{C}-\text{H}$ -Gruppierungen her gut bekannt²⁾. Da die Aufspaltung auch bei höheren Magnetfeldstärken ihren Absolutwert beibehält, handelt es sich bei diesem Phänomen mit Sicherheit nicht um eine unterschiedliche chemische Verschiebung der beiden Trimethylsilylgruppen^{*)}.

In den *Infrarotspektren* fehlt bei den Verbindungen **1** und **3–5** im Gegensatz zu **2** die $\nu(\text{N}-\text{H})$ -Absorption. Die $\nu(\text{P}=\text{N})$ -Schwingungen erfahren beim Übergang von **2** nach **1** und **3–5** eine kräftige Verschiebung nach längeren Wellen. Daraus folgt eine koordinative Beanspruchung der Stickstoffatome durch die Metallatome, wie sie die Strukturformeln vorsehen. Die Absorption der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppen sind demgegenüber weitgehend lagekonstant. Dies erleichtert ihre Zuordnung⁶⁾.

Die spektroskopischen Ergebnisse lassen keine Entscheidung darüber zu, ob das anorganische Skelett der Verbindungen **3–5** völlig planar ist und sich damit geometrisch seinen Isosteren **A–D** angleicht. Wir zweifeln jedoch nicht daran, daß dies der Fall ist. Eine Vielzahl von Beispielen bestätigt die Regel, daß eine enge Isosteriebeziehung auch isostrukturelle Gegebenheiten bedingt⁷⁾.

*) Für eine Messung bei 100 MHz danken wir Herrn Dr. K. E. Schwarzahns, München.

7) J. Goubeau, *Naturwissenschaften* **35**, 246 (1948); H. Schmidbaur, *Allg. prakt. Chem. [Wien]* **18**, 138 (1967).

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen 1–5^{a)}

Nr.	$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	$\delta\text{CH}_3\text{M}$	$\delta\text{C}_6\text{H}_5^b)$	$J(\text{HCSiNP})$
2	— 2	—	—443	—
1	+ 7	—	—445	—
3	+11	+38	—446	—
4	+13 ^{c)}	+ 9	—453	0.4
5	+13.5 ^{d)}	0	—452	0.5

^{a)} In CH_2Cl_2 als Lösungsmittel gegen TMS ext. Alle Werte in Hz bei 60 MHz. Negative Vorzeichen für kleinere Feldstärken, bezogen auf den Standard.

^{b)} Phenylmultiplett. ^{c)} $J(\text{HCSi})$ 6.8. ^{d)} $J(\text{HCSi})$ 6.6.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie* (H. H. P.).

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Trimethylsilylamino-trimethylsilylimino-diphenyl-phosphoran (2) wurde nach l. c.⁴⁾ in 82proz. Ausb. hergestellt. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben in Benzol einen Wert für das Monomere (Tab. 2), in Cyclohexan einen etwas höheren Betrag (403.5). IR (Reine Flüssigkeit): $\nu(\text{N-H})$ 3370, $\nu(\text{P=N})$ 1305/cm.

Tab. 2. Eigenschaften, Molekulargewichte und Analysen der Verbindungen 1–5

Nr.	Schmp.	Sdp./Torr (Subl.)	Summenformel	Mol.- Gew.	C	H	N	M	
2	—	114–116°/0.1	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{PSi}_2$	Ber.	360.6	60.0	8.05	—	—
				Gef.	353 ^{a)}	60.0	7.85	—	—
1	—	(170°/0.1)	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{LiPSi}_2$	Ber.	396.6	—	—	—	1.75
				Gef.	801 ^{a)}	—	—	—	1.80
3	114–116°	(105–108°/0.1)	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{AlPSi}_2$	Ber.	416.6	58.15	8.17	—	6.47
				Gef.	427 ^{a)}	56.10	9.15	—	6.38
4	78–80°	123–126°/0.1	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{GaPSi}_2$	Ber.	459.4	52.31	7.46	6.08	15.17
				Gef.	465 ^{a)}	50.6	6.94	5.44	14.55
5	62–65°	—	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{InPSi}_2$	Ber.	504.3	47.70	6.79	5.56	22.80
				Gef.	494 ^{a)}	46.72	6.43	5.82	22.31

^{a)} Kryoskop. in Benzol.

Zur *Metallierung* von 2 mit *Methylithium* werden 5.5 g 2 (15.2 mMol) in 20 ccm Diäthyläther mit einer Lösung von 15.23 mMol LiCH_3 in 9 ccm Äther versetzt. Es tritt Methanentwicklung ein, die Lösung bleibt aber klar. Nach Abziehen des Äthers i. Vak. hinterbleibt rohes 1 (5.6 g quantit.). Diese Substanz kann durch Sublimation unter empfindlichen Ausbeuteverlusten gereinigt werden.

Bei der *Metallierung* mit *Trimethylaluminium* entstehen in ähnlicher Weise aus 3.50 g 2 (9.7 mMol) und 1.45 g $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (9.8 mMol) in 40 ccm Petroläther (40–60°) 3.108 g (nach Sublimation) 3 (77%, quantit.). IR (Nujol): $\nu(\text{P=N})$ 1105/cm.

Mit 3.04 g *Trimethylgallium* (16.1 mMol) werden aus 5.82 g 2 (16.1 mMol) 5.1 g reines 4 erhalten (69%). IR (Nujol): $\nu(\text{P=N})$ 1120/cm.

2.56 g *Trimethylindium* (12.0 mMol) verwandeln 4.30 g 2 (12.0 mMol) nach dem gleichen Prinzip in 3.67 g reines 5 (60.5%). IR (Nujol): $\nu(\text{P=N})$ 1125/cm. [344/68]