

Otto J. Scherer und Wilhelm Gick

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XI¹⁾

Metallorganische Phosphazan-/Phosphazene-Isomere

Aus der Universität Trier/Kaiserslautern und z.Zt. Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 21. Januar 1971)

¹H-NMR-Untersuchungen an Verbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}[\text{M}(\text{CH}_3)_3]=\text{NSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ weisen für **2a** ($\text{M} = \text{Si}$) auf eine Rotationsbehinderung um die Si–P-Bindung hin. Die Umsetzung von $\text{RR}'\text{P}-\text{NLi}-\text{M}'(\text{CH}_3)_3$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{M}' = \text{Si}$, Ge) mit $(\text{CH}_3)_3\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Si}$, Ge, Sn) bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{As}$, Sb) führt sowohl zu den Phosphazan- (**4**, **6**) als auch Phosphazene-Derivaten (**5**). Während das Schwefel-Oxydationsprodukt von $\text{RR}'\text{P}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) in der Amin-Isomerenform **7** vorliegt, kann für die analoge Sauerstoffverbindung die Iminform **9** nachgewiesen werden.

Elementorganic Amine/Imine Compounds, XI¹⁾

Organometallic Phosphazane/Phosphazene Isomers

The proton n.m.r. spectra of $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}[\text{M}(\text{CH}_3)_3]=\text{NSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ compounds give evidence for a restricted rotation about the Si–P bond of **2a** ($\text{M} = \text{Si}$). Reaction of $\text{RR}'\text{P}-\text{NLi}-\text{M}'(\text{CH}_3)_3$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{M}' = \text{Si}$, Ge) with $(\text{CH}_3)_3\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Si}$, Ge, Sn) or $(\text{CH}_3)_2\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{As}$, Sb) leads to the formation of the phosphazanes **4** and **6** as well as the phosphazenes **5**. The sulfur oxidation product of $\text{RR}'\text{P}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) possesses the amine isomeric form **7**, whereas the analogous oxygen compound forms the imine form **9**.

Vor kurzem fanden wir, daß $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}-\text{NLi}-\text{M}(\text{CH}_3)_3$ (**A**) ($\text{M} = \text{Si}$, Ge) mit Trimethyl(IVb)-element-²⁾ bzw. Dimethyl(Vb)-elementhalogeniden¹⁾ ausschließlich *N,P*-organometallsubstituierte Phosphazene (Phosphinimine) ergeben. Ersetzt man in **A** die tert.-Butyl-Gruppen des Phosphors durch Phenylreste, so ergibt die Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NK}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ mit Trimethylchlorsilan ein Phosphazan (Aminophosphin)-Isomeres³⁾. Welche Rolle bei der hier angedeuteten Problematik Phosphazan- oder Phosphazene-Isomeres⁴⁾ die Liganden am N- und P-Atom sowie die einzuführende Organoelement-Gruppe spielen, wird an Hand folgender Modellsubstanzen aufgezeigt.



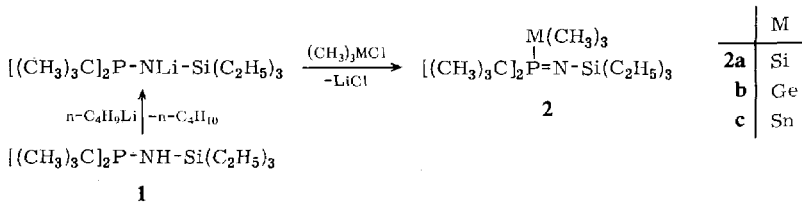
¹⁾ X. Mittel.: O. J. Scherer und W. M. Janßen, J. organomet. Chem. **20**, 111 (1969).

²⁾ O. J. Scherer und G. Schieder, Chem. Ber. **101**, 4184 (1968).

³⁾ O. Schmitz-Du Mont und W. Jansen, Angew. Chem. **80**, 399 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 382 (1968).

⁴⁾ Vgl. dazu Problematik der NH/PH-Tautomerie: H. Nöth und L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 225 (1967); A. Schmidpeter und J. Ebeling, Angew. Chem. **80**, 197 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 209 (1968); A. Schmidpeter und H. Roßknecht, Angew. Chem. **81**, 572 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 614 (1969); A. Schmidpeter, H. Roßknecht und K. Schumann, Z. Naturforsch. **25b**, 1182 (1970) sowie l. c. ²⁾

Ändert man **A** geringfügig so ab, daß anstelle der Trimethylsilyl- die Triäthylsilyl-Gruppe an das N-Atom gebunden ist, so entstehen die *N,P*-organometallsubstituierten Phosphazene **2**.

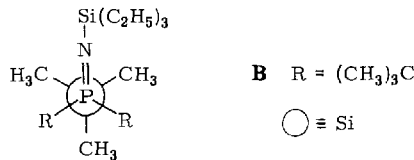


Tab. 1. Kopplungskonstanten $J(^{31}\text{PH})$ der Verbindungen **2a–c** in Hz

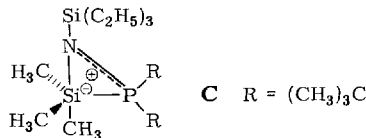
	M	$J(^{31}\text{PMCH})$	$J(^{31}\text{PCCH})$
2a	Si	2.2 und 0	12.4
2b	Ge	4.4	14.8
2c	Sn	2.8	15.4

Während **2b** und **2c** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das erwartete Signalmuster sowie ähnliche Kopplungskonstanten (s. Tab. 1) wie die analogen *N*-Trimethylsilyl-Verbindungen besitzen²⁾, weisen das 60- und 90-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2a** für die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe des P-Atoms jeweils ein Dublett [$J(^{31}\text{PSiCH}) = 2.2$ Hz] und Singulett [$J(^{31}\text{PSiCH}) = 0$ Hz] vom Flächenverhältnis 1 : 2 auf. Dieser Befund kann auf zweierlei Weise interpretiert werden:

a) **2a** ist um die Si–P-Bindung rotationsbehindert.



b) **2a** liegt in Form einer trigonalen Bipyramide **C** (oder tetragonalen Pyramide) mit pentakoordiniertem Silicium vor.



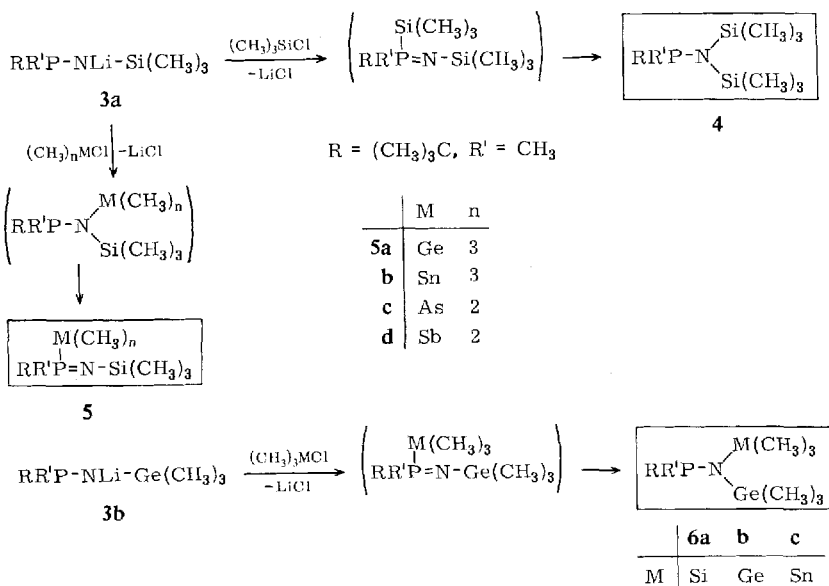
Sein IR- und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ($\delta -94.8$ ppm) zeigen große Ähnlichkeit, die chemischen Reaktionen (**2a** bildet mit CCl_4 $[(\text{CH}_3)_3\text{C]}_2\text{P}(\text{Cl})=\text{N-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, mit Methanol $[(\text{CH}_3)_3\text{C]}_2\text{P-NH-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = \mathbf{1}$) sind mit den beim $[(\text{CH}_3)_3\text{C]}_2\text{P-Si}(\text{CH}_3)_3 = \text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ²⁾ ($\delta -93.5$ ppm) gefundenen identisch. Während **2a** bis 140° keine Koaleszenz der Silylsignale aufweist, spaltet die $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ -Gruppe der analogen Germanium-Verbindung **2b** auch bis -60° nicht in das bei **2a** gefundene

Signalmuster auf. Dies weist einerseits auf eine hohe Energiebarriere für die Rotation um die Si–P-Bindung hin, andererseits ist offensichtlich der größere Ge–P-Bindungsabstand dafür verantwortlich, daß **2b** bei den von uns gewählten Versuchsbedingungen keine Rotationsbehinderung um die Ge–P-Bindung zeigt. An Hand der *Newman*-Projektion **B** ist außerdem zu ersehen, daß zwei verschiedene CH₃Si-Signale (Flächenverh. 1 : 2) nur dann auftreten können, wenn die Inversion am Imin-Stickstoffatom in bezug auf die NMR-Zeitskala rasch abläuft, was bei Silylaminen⁵⁾ aber zu erwarten ist. Das Auffinden unterschiedlicher Kopplungskonstanten (in unserem Fall HCSiP-Kopplung) ist bei rotationsbehinderten Phosphazanen⁶⁾ nichts Ungewöhnliches.

Die für **2a** ebenfalls diskutierbare Alternative mit rotationsbehinderter (CH₃)₃Si–N-Bindung der Aminform R₂P–N[Si(CH₃)₃][Si(C₂H₅)₃] schließen wir deshalb aus, weil **2a** zum einen keine ν_{as}SiNSi-Schwingung aufweist, zum anderen – im Gegensatz zum R₂As–N[Si(CH₃)₃]₂ (R = (CH₃)₃C)^{5b)} – von Methanol bereits bei Raumtemp. angegriffen wird.

Da die Röntgenstruktur-Analyse⁷⁾ bislang keine Entscheidung zugunsten einer der möglichen Alternativen erbrachte, geben wir der Rotationsbehinderung um die Si–P-Bindung als Interpretation des ¹H-NMR-Befundes den Vorzug.

Ersetzt man in **A** eine (CH₃)₃C- durch die CH₃-Gruppe, so gelangt man formal zu **3a** und **3b**, deren Umsetzung mit (CH₃)₃MCl bzw. (CH₃)₂MCl zu den Phosphazan- und Phosphazen-Verbindungen **4**, **6** und **5** führt.



5) Vgl. dazu 5a) J. M. Lehn, Fortschr. chem. Forsch. **15**, 311 (1970); 5b) O. J. Scherer und W. Janßen, Chem. Ber. **103**, 2784 (1970).

6) Z. B. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, W. R. Jackson und W. B. Jennings, J. Amer. chem. Soc. **92**, 5206 (1970).

7) **2a** zeigt bei Raumtemp. keinerlei Reflexe: J. Weiß, Privatmitteilung.

Die Isolierung von **4** und **5** veranschaulicht deutlich, daß im Hinblick auf die Problematik Phosphazan- oder Phosphazen-Isomeres sowohl dem Liganden am P-Atom als auch dem einzuführenden Organoelementrest Bedeutung zukommt. Während die zu **4** analoge Di-tert.-butyl-Verbindung ($R = R' = (CH_3)_3C$) in der Phosphazenform²⁾ vorliegt, begünstigt — wie **4** zeigt — bereits eine Methylgruppe am P-Atom die Phosphazan-Isomerenform. Setzt man **3a** mit den zu $(CH_3)_3SiCl$ homologen Germanium- oder Zinn-Verbindungen um, so entstehen jetzt die Phosphazene **5a** und **5b**. Ausgehend von **3b** bilden sich dagegen bei dessen Reaktion mit $(CH_3)_3MCl$ ausschließlich die *N,N*-organometallsubstituierten Phosphazane **6**. Dies zeigt, daß in bezug auf die gebildete Isomerenform auch dem Liganden am N-Atom eine wichtige Rolle zufällt.

In keinem Fall ist es gelungen, die für die Entstehung von **4** — **6** formal diskutierbaren Zwischenstufen 1H -NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Die Entstehung von **5** durch eine Art „Michaelis-Arbuzov“-Umlagerung der Phosphazan-Zwischenstufe kann man zumindest für **5a** deshalb ausschließen, weil das Phosphazan- und Phosphazen-Isomere **6a** und **5a** thermodynamisch nebeneinander beständig sind. **5a** läßt sich zwar zunächst rein darstellen, jedoch ist die Verbindung bei Raumtemp. nicht lange stabil. Innerhalb einiger Tage treten im 1H -NMR-Spektrum zusätzliche Signale auf, die aber nicht dem Phosphazan-Isomeren **6a** zugeschrieben werden können. Ähnlich sind die Verhältnisse bei **6a**. Hier lassen sich bereits bei schonendsten Darstellungsbedingungen sofort nach der Isolierung ca. 10% Verunreinigung erkennen. Die nach mehreren Monaten aufgenommenen 1H -NMR-Spektren der Isomeren **5a** und **6a** ähnelten sich, ließen aber keinen Schluß auf irgendein bestimmtes Substanzgemisch zu. Die übrigen Verbindungen **4**—**6** sind mit Ausnahme von **6c** (hier tritt bei dieser Temp. allmählich Zersetzung ein) bei 140° mehrere Stunden stabil. Bei keiner Verbindung konnte eine Isomerisierung festgestellt werden.

Wengleich diese einzelnen Beispiele noch keine eindeutige Antwort auf die Frage, warum zum einen die Phosphazan- zum anderen die Phosphazen-Isomerenform begünstigt ist, geben, so weisen sie doch darauf hin, daß zumindest bei diesen Substanzklassen elementorganischer Amin- und Imin-Verbindungen des Phosphors der durch die Liganden beeinflussbare Basizität (Nucleophilie) des P- und /oder N-Atoms eine entscheidende Bedeutung zukommt.

Sämtliche Verbindungen **4**—**6** lassen sich durch Vakuumdestillation reinigen. Ihre 1H -NMR-Spektren können zusätzlich zur Strukturaufklärung herangezogen werden.

Diskussion der 1H -NMR-Spektren

Für die Phosphazan-Isomeren **4** und **6a**—**6c** liegen $J(^{31}PCCH)$ und $J(^{31}PCH)$ eindeutig im Bereich des dreibindigen und fünfbindigen Phosphors (KZ 4) (s. Tab. 2).

Die bei der Arsen- und Antimonverbindung **5c** und **5d** zu beobachtende Aufspaltung des $(CH_3)_2As$ - bzw. $(CH_3)_2Sb$ -Signals in zwei Dubletts [$J(^{31}PMCH)$; s. Tab. 2] gleicher Intensität kommt dadurch zustande, daß **5c**, **d** einerseits am P-Atom ein Asymmetriezentrum aufweisen, andererseits ein in bezug auf die NMR-Zeitskala inversionsstabiles Arsen- bzw. Antimonatom besitzen. Setzt man in **5** für M ein N-Atom, so findet man hier bis -60° für die $(CH_3)_2N$ -Gruppe nur ein Dublett. Dies

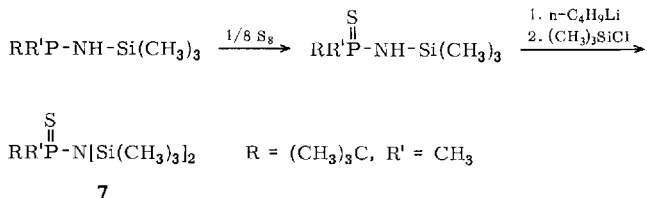
Tab. 2. Physikalische Eigenschaften und Kopplungskonstanten (Hz) der Verbindungen 4–6

Verb.	Sdp./Torr	$J(^{31}\text{PCCH})$	$J(^{31}\text{PCH})$	$J(^{31}\text{PNMCH})$	$J(^{31}\text{P}-\text{NSiCl})$	$J(^{31}\text{PMCH})$
4	61–66°/0.05	12.3	7.6	1.1		
5a	60°/0.05	15.8	9.7		0.3	5.6
5b	67°/0.1	16.9	10.0		0.0	3.8
5c	60°/0.1	16.2	10.4		0.4	12.6/12.3
5d	59°/0.02	17.0	10.0		0.3	10.5/10.2
6a	48–49°/0.05	12.1	7.3	0.0 (Si, Ge)		
6b	55°/0.05	11.8	6.8	0.5		
6c	68°/0.05	11.7	5.5	0.7 (Ge) 0.0 (Sn)		

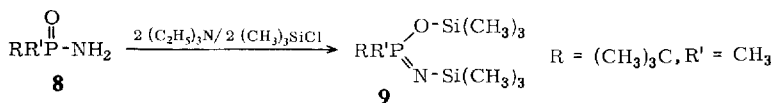
beweist, daß beim $\text{RR}'\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ zumindest bis zu dieser Temp. weder die Inversion am Stickstoff noch die Rotation um die P–N-Bindung behindert ist. Da beim Übergang von M = N nach Sb der P–M-Bindungsabstand größer wird, kann als ebenfalls diskutierbare Ursache für die Aufspaltung des $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ -Signals bei **5c** und **5d** eine Rotationsbehinderung um die P–M-Bindung ausgeschlossen werden. Bei **5c** erfolgt bis ca. 190° keine Koaleszenz der $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ -Dubletts, was die zu erwartende hohe Energiebarriere^{5b)} der Arsen-Inversion veranschaulicht.

Chemische Reaktionen

Erwartungsgemäß reagiert das Phosphazan-Isomere **4** im Gegensatz zu den Phosphazan-Isomeren **5a, b** mit Schwefel, jedoch ist das entstehende Oxydationsprodukt **7** geringfügig verunreinigt. Seine Reindarstellung gelingt gemäß:



Die zu **7** analoge Sauerstoff-Verbindung **9** läßt sich nicht durch direkte Oxydation von $\text{RR}'\text{P}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ oder **4** gewinnen. Ausgehend von Amino-methyl-tert.-butyl-phosphinoxid (**8**) (dargestellt aus $\text{RR}'\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ und überschüssigem NH_3) bildet sich durch direkte Silylierung **9**.



Interessant ist dabei die Tatsache, daß **9** nicht wie **7** in der *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-Amin-Isomerenform, sondern analog den silylierten Phosphorsäure-dialkylester-amiden⁸⁾ als *N,O*-Bis(trimethylsilyl)-Imin-Isomeres vorliegt. Offensichtlich begünstigt

8) M. Meyer zur Heyde, Tetrahedron Letters [London] 1969, 1425.

bei **9** die große Bildungstendenz einer Si—O-Bindung diese Isomerenform⁹⁾. Möglicherweise kann aber auch die hier angedeutete Problematik der Amin-Imin-Isomerie bei P^V-Verbindungen durch sinnvolle Änderung der Liganden R und R' entscheidend beeinflusst werden.

Herrn Prof. Dr. *M. Schmidt* danken wir für die großzügige Förderung, Herrn Priv.-Doz. Dr. *A. Schmidpeter* für die freundliche Aufnahme der ³¹P-Spektren, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Verband der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. [(CH₃)₃C]₂PNH₂²⁾, [(CH₃)₃C](CH₃)PNH₂ und [(CH₃)₃C](CH₃)PNHSi(CH₃)₃¹⁰⁾ sowie [(CH₃)₃C](CH₃)P(O)Cl (anstelle des Lit.-Schmp.¹¹⁾ 37° wurde der Schmp. 78° gefunden) wurden nach der Literatur dargestellt.

Die ¹H-NMR-Spektren (wenn nicht anders angegeben, als ca. 10proz. Benzol-Lösung gegen ext. TMS vermessen) wurden mit einem Varian A 60 (60 MHz)-Spektrometer, die ³¹P-Spektren (in konz. Benzol-Lösung, 85proz. Phosphorsäure als ext. Standard) mit dem Gerät Varian HA 100 (100 MHz) aufgenommen. Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmten mit den berechneten gut überein. Für die IR-Spektren (Perkin-Elmer-Spektrometer Nr. 337) verwendete man ca. 5proz. Benzol-Lösungen. Sämtliche Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

N-Triäthylsilyl-trimethylsilyl-di-tert.-butyl-phosphinimin (**2a**)

Vorstufe: *Triäthylsilylamino-di-tert.-butyl-phosphin* (**1**): 5.65 g (35 mMol) [(CH₃)₃C]₂PNH₂ in 100 ccm Äther werden bei 0° mit 15.9 ccm (35 mMol) *n*-C₄H₉Li-Hexan-Lösung metalliert und ca. 1/2 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Danach gibt man 5.27 g (35 mMol) (C₂H₅)₃SiCl zu und erwärmt 4 Tage unter Rückfluß. Nach Filtrieren über eine G 3-Fritte wird mit Äther gewaschen und fraktioniert destilliert. Ausb. 4.5 g (16.4 mMol, 47%), Sdp._{0.4} 77°.

¹H-NMR: (CH₃)₃CP τ 9.47 (d), (C₂H₅)₃Si 9.50 (m); J(³¹PCCl) 11.05 Hz; — IR: νNH 3330/cm.

C₁₄H₃₄NPSi (275.5) Ber. C 61.04 H 12.44 N 5.08

Gef. C 59.79 H 12.03 N 5.16 Mol.-Gew. 257

2.75 g (10 mMol) **1** in 50 ccm Äther, 4.55 ccm (10 mMol) *n*-C₄H₉Li-Hexan-Lösung und 1.08 g (10 mMol) (CH₃)₃SiCl werden 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung wie vorstehend Ausb. 2.3 g (6.6 mMol, 66%), Subl.-Temp. 125°/0.05 Torr, Schmp. 112°.

¹H-NMR: (CH₃)₃CP τ 9.35 (d), (CH₃)₃Si 10.16 (d)/10.25 (s), (C₂H₅)₃Si 9.65 (m); Kopplungskonstanten s. Tab. 1; ³¹P-NMR: δ -94.8 ppm; — IR: νP=N 1260/cm.

C₁₇H₄₂NPSi₂ (347.7) Ber. C 58.73 H 12.18 N 4.03

Gef. C 58.08 H 12.06 N 4.68 Mol.-Gew. 332

Umsetzung von 2a mit CCl₄: 1.2 g (3.5 mMol) **2a** werden in 10 ccm Äther gelöst, mit 3.2 g (20.9 mMol) CCl₄ bei Raumtemp. versetzt und 8 Tage verschlossen stehengelassen.

⁹⁾ Vgl. dazu *O. J. Scherer*, *Angew. Chem.* **81**, 871 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 861 (1969).

¹⁰⁾ *O. J. Scherer* und *W. Gick*, *Chem. Ber.* **103**, 71 (1970).

¹¹⁾ *P. C. Crofts* und *D. M. Parker*, *J. chem. Soc. [London]* **C 1970**, 332.

Anschließend werden Äther, CCl_4 , CHCl_3 und $\text{Cl}_3\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ i. Vak. entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 0.70 g (2.3 mMol, 65%) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{Cl})\text{NSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Sdp._{0.05} 78°.

$^1\text{H-NMR}$ (10% in CCl_4 mit TMS ext.): $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 8.87 (d), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$ 9.34 (m); $J(^{31}\text{P}\text{CCH})$ 17.3 Hz; — IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1330/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{ClNPSi}$ (309.9) Ber. C 54.25 H 10.73 N 4.52

Gef. C 54.03 H 10.48 N 4.54 Mol.-Gew. 298

Umsetzung von 2a mit Methanol: 2.2 g (6.3 mMol) **2a** werden in 10 ccm Äther gelöst, mit 0.2 g (6.3 mMol) *Methanol* bei Raumtemp. versetzt und 5 Tage verschlossen aufbewahrt. Anschließend wird fraktioniert destilliert. Dabei erhält man 0.60 g (2.19 mMol, 35%) **1** (Sdp._{0.5} 80°). Der Rest ist unumgesetztes **2a**.

N-Triäthylsilyl-trimethylgermyl-di-tert.-butyl-phosphinimin (2b): Wie bei **2a** aus 2.64 g (9.6 mMol) **1**, 4.35 ccm (9.6 mMol) *n-C₄H₉Li*-Hexan-Lösung und 1.47 g (9.6 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$. Ausb. 2.0 g (5.1 mMol, 53%), Sdp._{0.05} 110°, Schmp. 61°.

$^1\text{H-NMR}$: $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 9.37 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ 10.06 (d), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$ 9.50 (m); Kopplungskonst. s. Tab. 1; — IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1320/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{42}\text{GeNPSi}$ (392.2) Ber. C 52.07 H 10.79 N 3.57

Gef. C 51.28 H 10.46 N 3.60 Mol.-Gew. 382

N-Triäthylsilyl-trimethylstannyl-di-tert.-butyl-phosphinimin (2c): Wie bei **2a** aus 3.3 g (12 mMol) **1**, 5.45 ccm (12 mMol) *n-C₄H₉Li*-Hexan-Lösung und 2.4 g (12 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$. Vor dem Aufarbeiten wurde 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Ausb. 2.7 g (6.2 mMol, 51%), Sdp._{0.05} 106–110°.

$^1\text{H-NMR}$: $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 9.32 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ 10.10 (d), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$ 9.45 (m); Kopplungskonst. s. Tab. 1; $J(^{117,119}\text{SnCH})$ 47.6/49.8 Hz; — IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1315/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{42}\text{NPSiSn}$ (438.3) Ber. C 46.59 H 9.66 N 3.20

Gef. C 47.03 H 9.72 N 3.24 Mol.-Gew. 421

[Bis(trimethylsilyl)-amino]-methyl-tert.-butyl-phosphin (4): 5.74 g (30 mMol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ in 100 ccm Äther werden bei 0° mit 13.7 ccm (30 mMol) *n-C₄H₉Li*-Hexan-Lösung metalliert und $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend tropft man 3.3 g (30 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 20 ccm Äther zu und kocht 4 Stdn. unter Rückfluß. Ausb. 7.0 g (26.6 mMol, 89%), Sdp._{0.05} 61–66°.

$^1\text{H-NMR}$ (in Substanz mit TMS ext.): $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 9.02 (d), CH_3P 8.82 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 9.80 (d); Kopplungskonst. s. Tab. 2; $^{31}\text{P-NMR}$: δ –58.8 ppm; — IR: ν_{asSiNSi} 930/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{NPSi}_2$ (263.5) Ber. C 50.14 H 11.48 N 5.32

Gef. C 50.01 H 11.09 N 5.50 Mol.-Gew. 272

N-Trimethylsilyl-trimethylgermyl-methyl-tert.-butyl-phosphinimin (5a): Wie bei **4** aus 2.08 g (10.9 mMol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$, 50 ccm Äther, 5.0 ccm (10.9 mMol) *n-C₄H₉Li*-Hexan-Lösung und 1.67 g (10.9 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$. Ausb. 2.4 g (7.8 mMol, 71%), Sdp._{0.05} 60°.

$^1\text{H-NMR}$: $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 9.58 (d), CH_3P 9.48 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 10.20 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ 10.22 (d); Kopplungskonst. s. Tab. 2; $^{31}\text{P-NMR}$: δ –11.7 ppm; — IR: $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ 1290/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{GeNPSi}$ (308.0) Ber. C 42.89 H 9.82 N 4.55

Gef. C 42.08 H 9.68 N 4.48 Mol.-Gew. 301

N-Trimethylsilyl-trimethylstannyl-methyl-tert.-butyl-phosphinimin (5b): Wie bei **5a** aus 1.91 g (10 mMol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$, 4.55 ccm (10 mMol) *n-C₄H₉Li*-Hexan-Lösung und 2.0 g (10 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$. Ausb. 2.5 g (7.5 mMol, 71%), Sdp._{0.1} 67°.

$^1\text{H-NMR}$ (in Substanz mit TMS ext.): $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 8.94 (d), CH_3P 8.67 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ 9.65 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 10.04 (d); Kopplungskonst. s. Tab. 2; — IR: $\nu\text{P}=\text{N}$ 1285/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{NPSiSn}$ (354.1) Ber. C 37.31 H 8.54 N 3.96
Gef. C 36.09 H 8.56 N 3.75 Mol.-Gew. 341

N-Trimethylsilyl-dimethylarsino-methyl-tert.-butyl-phosphinimin (**5c**): Wie bei **5a** aus 2.3 g (12 mMol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$, 5.5 ccm (12 mMol) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung und 1.7 g (12 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$. Ausb. 2.8 g (9.5 mMol, 79%), Sdp._{0.1} 60°.

$^1\text{H-NMR}$ (in Substanz mit TMS ext.): $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 8.95 (d), CH_3P 8.75 (d), $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ 9.05/9.00 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 10.03 (d); Kopplungskonst. s. Tab. 2; $^{31}\text{P-NMR}$: δ -23.3 ppm; — IR: $\nu\text{P}=\text{N}$ 1300/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{AsNPSi}$ (295.2) Ber. C 40.68 H 9.22 N 4.74
Gef. C 39.39 H 8.79 N 4.50 Mol.-Gew. 293

N-Trimethylsilyl-dimethylstibino-methyl-tert.-butyl-phosphinimin (**5d**): Wie bei **5a** aus 2.08 g (10.9 mMol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$, 5.0 ccm (10.9 mMol) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung und 2.0 g (10.9 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{SbCl}$ (unverdünnt zugetropft). Ausb. 2.1 g (6.1 mMol, 56%), Sdp._{0.02} 59°.

$^1\text{H-NMR}$: $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 9.47 (d), CH_3P 9.28 (d), $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}$ 9.52/9.70 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 10.13 (d); Kopplungskonst. s. Tab. 2; — IR: $\nu\text{P}=\text{N}$ 1290/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{NPSbSi}$ (342.1) Ber. C 35.11 H 7.95 N 4.09
Gef. C 35.41 H 7.95 N 3.95 Mol.-Gew. 333

[Trimethylsilyl-trimethylgermyl-amino]-methyl-tert.-butyl-phosphin (6a)

$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{NHGe}(\text{CH}_3)_3$: 7.0 g (59.5 mMol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ in 100 ccm Äther werden bei 0° mit 27.0 ccm (59.5 mMol) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung (verd. mit 30 ccm Äther) metalliert und $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden bei dieser Temp. 7.3 g (59.5 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ in 30 ccm Äther zugetropft und 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Aufarbeitung wie bei **2a**. Ausb. 9.5 g (40.3 mMol, 68%), Sdp.₁₂ 75–78°.

$^1\text{H-NMR}$: $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 9.59 (d), CH_3P 9.60 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ 10.23 (s); $J(^{31}\text{PCCH})$ 11.7, $J(^{31}\text{PCH})$ 4.7, $J(^{31}\text{PNGeCH})$ 0 Hz; — IR: νNH 3330/cm.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{GeNP}$ (235.8) Ber. C 40.74 H 9.40 N 5.94
Gef. C 41.05 H 9.56 N 5.92 Mol.-Gew. 241

4.72 g (20 mMol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{NHGe}(\text{CH}_3)_3$ in 50 ccm Äther werden bei -40° mit 9.2 ccm (20 mMol) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert und $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden 2.17 g (20 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 20 ccm Äther bei -20° zugetropft und nach Erreichen von Raumtemp. 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Aufarbeitung wie bei **2a**. Ausb. 4.5 g (14.6 mMol, 73%), Sdp._{0.05} 48–49°.

$^1\text{H-NMR}$: $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 9.34 (d), CH_3P 9.28 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ 10.19 (s), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 10.03 (s); Kopplungskonst. s. Tab. 2.

Die Elementaranalysen und das Mol.-Gew. stimmen wegen der nicht abtrennbaren Verunreinigung von ca. 10% nur mäßig mit den berechneten Werten überein (s. isomere Verbindung **5a**).

[Bis(trimethylgermyl)-amino]-methyl-tert.-butyl-phosphin (6b): Wie bei **6a** aus 2.2 g (9.35 mMol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{NHGe}(\text{CH}_3)_3$, 4.3 ccm (9.35 mMol) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung und 1.43 g (9.35 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$. Ausb. 2.3 g (6.5 mMol, 70%), Sdp._{0.05} 55°.

$^1\text{H-NMR}$: $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 9.48 (d), CH_3P 9.32 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ 10.10 (d); Kopplungskonst. s. Tab. 2.

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{Ge}_2\text{NP}$ (352.5) Ber. C 37.48 H 8.58 N 3.97

Gef. C 36.91 H 8.42 N 3.92 Mol.-Gew. 345

[*Trimethylgermyl-trimethylstannyl-amino*]-methyl-tert.-butyl-phosphin (**6c**): Ansatz wie bei **6a**, jedoch mit 1.87 g (9.35 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$. Ausb. 2.5 g (6.3 mMol, 67%), Sdp._{0.05} 68°.

$^1\text{H-NMR}$: $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 9.42 (d), CH_3P 9.28 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ 10.00 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ 10.10 (s); Kopplungskonst. s. Tab. 2, $J(^{117,119}\text{SnCH})$ 52.2/54.6 Hz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{GeNPSn}$ (398.6) Ber. C 33.14 H 7.59 N 3.51

Gef. C 32.42 H 7.48 N 3.75 Mol.-Gew. 389

[*Bis(trimethylsilyl)-amino*]-methyl-tert.-butyl-phosphinsulfid (**7**): Zu 1.64 g (8.6 mMol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ in 50 ccm Äther werden portionsweise 0.275 g (8.6 mMol) Schwefel gegeben. Anschließend metalliert man bei 0° mit 3.9 ccm (8.6 mMol) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung, rührt $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemp., gibt 0.93 g (8.6 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu und erwärmt 2 Stdn. unter Rückfluß. Aufarbeitung wie bei **2a**. Ausb. 0.60 g (2.03 mMol, 24%), Subl.-Temp. 120°/0.05 Torr, Schmp. 48°.

$^1\text{H-NMR}$: $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 9.37 (d), CH_3P 8.89 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 10.06 (s); $J(^{31}\text{PCCH})$ 17.3, $J(^{31}\text{PCH})$ 12.7, $J(^{31}\text{PNSiCH})$ 0 Hz; $^{31}\text{P-NMR}$: δ -81.0 ppm; - IR: ν_{asSiNSi} 935/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{NPSSi}_2$ (295.6) Ber. C 44.70 H 10.23 N 4.74

Gef. C 44.85 H 10.80 N 4.54 Mol.-Gew. 301

Amino-methyl-tert.-butyl-phosphinoxid (**8**): 4.75 g (30.7 mMol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(\text{CH}_3)(\text{O})\text{Cl}$ in 40 ccm Äther werden bei -50° zu 10 ccm kondensiertes NH_3 , verdünnt mit 40 ccm Äther, getropft. Anschließend wird bei Raumtemp. über Nacht gerührt und wie bei **2a** aufgearbeitet. Ausb. 3.4 g (25.2 mMol, 82%, ohne Sublimation); Subl.-Temp. 130°/0.05 Torr (dabei tritt teilweise Kondensation ein!), Schmp. 99-100°.

$^1\text{H-NMR}$ (10% in CHCl_3 mit TMS ext.): $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 8.76 (d), CH_3P 8.52 (d); $J(^{31}\text{PCCH})$ 15.5, $J(^{31}\text{PCH})$ 13.2 Hz.; - IR: ν_{NH} 3420/3360, δ_{NH_2} 1540/cm.

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NOP}$ (135.1) Ber. C 44.44 H 10.44 N 10.36 Gef. C 43.28 H 10.62 N 9.72

N-Trimethylsilyl-trimethylsilyloxy-methyl-tert.-butyl-phosphinimin (**9**): 3.33 g (24.7 mMol) **8** werden in 50 ccm Äther und 5.06 g (50 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ suspendiert. Dazu tropft man 5.4 g (50 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 30 ccm Äther und rührt 8 Tage. Aufgearbeitet wird wie bei **2a**. Ausb. 3.0 g (10.7 mMol, 43%), Sdp._{0.2} 35°.

$^1\text{H-NMR}$ (in Substanz mit TMS ext.): $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$ τ 9.13 (d), CH_3P 8.96 (d), $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ 9.54 (s), $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}$ 10.18 (d); $J(^{31}\text{PCCH})$ 16.0, $J(^{31}\text{PCH})$ 13.0, $J(^{31}\text{POSiCH})$ 0, $J(^{31}\text{PNSiCH})$ 0.4 Hz.; - IR: $\nu_{\text{P=N}}$ 1310/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{NOPSi}_2$ (279.5) Ber. C 47.27 H 10.82 N 5.01

Gef. C 46.58 H 10.36 N 5.06 Mol.-Gew. 269

[20/71]