

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XIII¹⁾

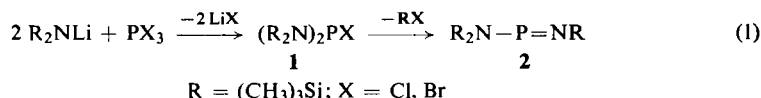
Notiz über [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphin und [Bis(trimethylsilyl)amino]bis(trimethylsilylimino)phosphoran

Otto J. Scherer* und Norbert Kuhn

Fachbereich Chemie der Universität Trier-Kaiserslautern,
D-6750 Kaiserslautern, Postfach 3049

Eingegangen am 25. Februar 1974

[Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphin (**2**) wurde kürzlich erstmals²⁾ durch Reaktion von [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorphosphin und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid dargestellt. Wir fanden nun, daß **2** auch direkt durch Umsetzung von Phosphortrichlorid³⁾ oder Phosphortribromid mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in ca. 50- bzw. 70proz. Ausbeute synthetisiert werden kann.



2 ist nicht — wie beschrieben²⁾ — nur unterhalb 0°C sowie gleichzeitigem Lichtausschluß über längere Zeit haltbar, sondern kann verschlossen monatelang bei Raumtemperatur am Tageslicht aufbewahrt werden⁴⁾. Spuren von Verunreinigungen, die von der Darstellung oder Probeentnahme herkommen können, bewirken keinen raschen Zerfall zu einem schwarzbraunen Produkt. Das äußerst sauerstoffempfindliche (hingewiesen wird ausschließlich auf eine große Hydrolyseempfindlichkeit²⁾) **2** stimmt — bis auf geringfügige Abweichungen — in seinem ¹H-NMR-, IR- und Massenspektrum mit den Literaturangaben²⁾ überein. Bei Raumtemperatur unzersetztes Bis[bis(trimethylsilyl)amino]halogenphosphin (**1**), die Vorstufe von **2**, läßt sich nur bei der Umsetzung mit PCl₃ (Gl. (1)) isolieren.

1 (X = Cl, Rohprodukt) spaltet die Si–N-Bindung des Trimethylsilylazids unter Bildung des Bis[bis(trimethylsilyl)amino]azidophosphins (**3**). Während dessen Thermolyse (Gl. (2)) bislang kein [Bis(trimethylsilyl)amino]bis(trimethylsilylimino)phosphoran (**5**)⁵⁾, den ersten stabilen Vertreter eines Phosphin-diimids⁶⁾, ergibt, läßt sich **5** durch Oxidation von **2** mit Trimethylsilylazid darstellen (Gl. (3)).

Bis auf geringfügige Abweichungen stimmen bei **5** die physikalischen Eigenschaften sowie das ¹H-NMR-, IR- und Massenspektrum mit den Literaturangaben⁵⁾ überein. Für **4**, das

*¹⁾ Eintägiges Bestrahlen mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe (Philips, WIDuran 50) verändert die Substanz nicht.

²⁾ XII. Mittel.: O. J. Scherer, P. Klusmann und N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 552 (1974).

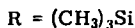
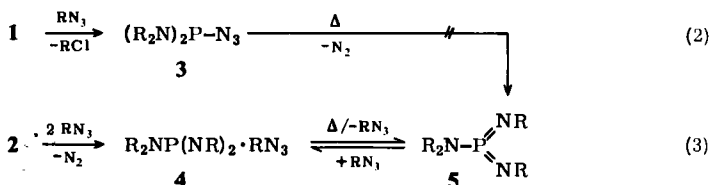
³⁾ E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 585 (1973).

⁴⁾ **1** und **2** sind offensichtlich bei der Umsetzung von [(CH₃)₃Si]₂NNa mit PCl₃ nicht erhältlich⁴⁾.

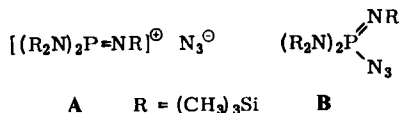
⁵⁾ U. Wannagat, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 6, 225 (1964).

⁶⁾ **5** wurde soeben unabhängig von uns auch von E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 134 (1974), nach Gl. (3) dargestellt.

⁷⁾ Vgl. hierzu auch Lit.¹⁾.



auch bei der Rückreaktion von **5** mit Trimethylsilylazid entsteht, wird aufgrund der Elementaranalyse, der kryoskopischen Molekülmasse-Bestimmung sowie des Massenspektrums die Zusammensetzung eines 1:1-Adduktes⁵⁾ gesichert. **4** weist im ¹H-NMR-Spektrum (Toluol) ein Hauptsignal, das von einigen weiteren kleinen (Anteil ca. 15%) flankiert ist, auf. Temperaturabhängigkeits-Untersuchungen in Toluol zeigen, daß bei ca. -30°C eine Aufspaltung des Hauptsignals in zwei Signale vom ungefähren Flächenverhältnis 4:1 erfolgt. Dieser Befund sowie die scharfe Azidbande bei 2150 cm⁻¹ sprechen für die beiden Strukturvorschläge **A** und **B**.



Aufgrund der sehr guten Löslichkeit von **4** in Pentan, Cyclohexan und Benzol sowie der wenig wahrscheinlichen Bevorzugung eines vierbindigen P-Atoms mit der Koordinationszahl 3 (**A**) gegenüber einem fünfbindigen mit der Koordinationszahl 4 (**B**) geben wir der Diaminoazido-λ⁵-phosphazenen-Struktur **B** den Vorzug⁷⁾.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden in N₂-Schutzgasatmosphäre unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer R 24- bzw. Varian NV 14-Spektrometer, die Massenspektren mit einem Varian MAT 311-, die IR-Spektren mit einem Beckman 20-Spektrometer aufgenommen. Die Molekülmassen wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Bis[bis(trimethylsilyl)amino]chlorphosphin (I): 8.0 g (50 mmol) [(CH₃)₃Si]₂NH, gelöst in 40 ml Äther, werden bei Raumtemp. mit 31.2 ml (50 mmol) n-C₄H₉Li-Hexan-Lösung metalliert. Anschließend wird 1/2 h unter Rückfluß gekocht, bei Eiskühlung 3.35 g (24.3 mmol) frisch dest. PCl₃ in 5 ml Äther zugetropft und über Nacht weitergerührt, wobei langsam Raumtemp. erreicht wurde. Vor der Filtration über eine G3-Fritte wird i. Wasserstrahlvak. weitgehend eingeeengt und mit 30 ml Pentan aufgenommen. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. wird das Rohprodukt noch 1 h im Ölpumpenvak. bei Raumtemp. belassen. Rohausb. 7.4 g (19.1 mmol, 79%). Versucht man **1** i. Hochvak. zu destillieren, so besteht das Destillat aus einem Gemisch aus **1** und **2** (durch (CH₃)₃SiCl-Abspaltung aus **1** entstanden).

⁷⁾ Die Frage, ob die zusätzlichen ¹H-NMR-Signale analytisch offensichtlich nicht ins Gewicht fallenden Verunreinigungen oder weiteren Isomerenformen zugeordnet werden müssen, kann erst dann beantwortet werden, wenn es gelingt, **4** umzukristallisieren.

$^1\text{H-NMR}$ (10proz. in Pentan): $^4J(\text{PH}) = 1.6$ Hz, Reinheitsgrad 80–90%^{*)}. — MS (18.5 eV): $m/e = 387$ (4%, M^+), 306 (3%), 278 (100%), 263 (23%) und weitere Bruchstücke.

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{ClN}_2\text{PSi}_4$ (387.2) Ber. Cl 9.16 Gef. Cl 8.52 Mol.-Masse 450

Bis[bis(trimethylsilyl)amino]azidophosphin (3): 3.87 g (10 mmol) **1** werden lösungsmittelfrei mit 4.6 g (40 mmol) Trimethylsilylazid bei Raumtemp. versetzt. Nach $1/2$ h wird überschüssiges $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ i. Ölpumpenvak. entfernt. Rohausb. 3.9 g (10 mmol, 100%). Wegen der bei ca. 70°C beginnenden N_2 -Abspaltung kann **3** auch nicht i. Hochvak. unzersetzt destilliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (10proz. in Pentan): $^4J(\text{PH}) = 1.4$ Hz, Reinheitsgrad 80–90%. — MS (22 eV): $m/e = 368$ (57%), 350 (52%), 278 (96%), 263 (87%), 146 (62%), 115 (21%), 100 (100%) und weitere Bruchstücke < 20%. — IR (kapillar): ν_{N_3} 2120 cm^{-1} .

[*Bis(trimethylsilyl)amino*](*trimethylsilylimino*)phosphin (**2**): Dargestellt aus 34.8 g (216 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$, 150 ml Äther; 135 ml (216 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung; 13.4 g (97.3 mmol) PCl_3 , 20 ml Äther. Versuchsdurchführung wie bei **1**; es wird nur unvollständig i. Wasserstrahlvak. eingeengt (die Aufnahme in Pentan entfällt). Aufarbeitung: Der Rückstand wird über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Sdp. $65\text{--}85^\circ\text{C}/0.01$ Torr (Ölbadtemp. bis 150°C). Ausb. nach Redestillation über die Vigreux-Kolonne 13.8 g (49.6 mmol, 51%), Sdp. $45\text{--}48^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

Verwendet man an Stelle von PCl_3 26.3 g (97.3 mmol) PBr_3 , dann wird wie bei **2** beschrieben weiterverfahren. Da $(\text{R}_2\text{N})_2\text{PBr}$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$) vor der Destillation schon größtenteils zu **2** und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ zerfallen ist, kann hier bei der 1. Destillation auf eine Kolonne verzichtet werden. Sdp. $70\text{--}90^\circ\text{C}/0.01$ Torr (Ölbadtemp. bis 125°C). Ausb. nach Redestillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne 18.7 g (67.3 mmol, 69%), Sdp. $45\text{--}48^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{N}_2\text{PSi}_3$ (278.3) Ber. C 38.81 H 9.70 N 10.06 Gef. C 39.10 H 10.23 N 10.30

Wegen der extremen Sauerstoff- und zusätzlichen Hydrolyseempfindlichkeit ergaben Mol.-Masse-Bestimmungen bislang keine brauchbaren Werte.

1:1-Addukt 4: 4.1 g (14.7 mmol) **2**, gelöst in 10 ml Pentan, werden mit 4.6 g (40 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ versetzt und anschließend über Nacht unter Rückfluß erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels sowie überschüssigen Azids i. Wasserstrahlvak. wird der Rückstand **4** bei $40\text{--}50^\circ\text{C}$ i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 7.0 g (14.7 mmol, 100%).

In Toluol-Lösung ist bis 110°C $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keine Zersetzung zu beobachten. — MS (18 eV): $m/e = 465$ (3%), 435 (40%), 365 (10%), 350 (100%), 278 (6%) und weitere Bruchstücke. — IR (Hexan): ν_{N_3} 2150 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{PSi}_5$ (480.5) Ber. C 37.46 H 9.36 N 17.48

Gef. C 37.62 H 9.22 N 17.12 Mol.-Masse 513

[*Bis(trimethylsilyl)amino*]*bis(trimethylsilylimino)*phosphoran (**5**): 7.0 g (14.7 mmol) **4** werden i. Ölpumpenvak. (Ölbadtemp. bis 150°C) destilliert. Redestillation ergibt 4.0 g (10.9 mmol, 74%), Sdp. $70\text{--}72^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Schmp. $45\text{--}47^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{PSi}_4$ (365.7) Ber. C 39.41 H 9.85 N 11.49

Gef. C 39.44 H 10.21 N 11.44 Mol.-Masse 378

^{*)} **1** entsteht in über 90proz. Reinheit, wenn man bei ca. -70°C die Reihenfolge des Zusammengebens umkehrt.