

Preliminary communication

ELEMENTORGANISCHE AMIN/IMIN-VERBINDUNGEN

XV\*. [BIS(TRIMETHYLSILYL)]AMINO-*N*-*t*-BUTYLPHOSPHA(III)AZEN,  
 EIN REAKTIONSFÄHIGES YLID DES DREIBINDIGEN PHOSPHORS

O.J. SCHERER\* und N. KUHN

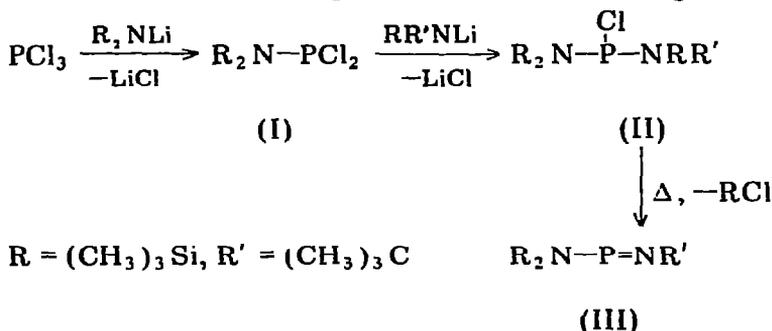
*Fachbereich Chemie der Universität in Kaiserslautern, 675 Kaiserslautern, Postfach 3049  
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 3. Oktober 1974)

Summary

[Bis(trimethylsilyl)]amino-*N*-*t*-butylphospha(III)azene is made in a two step synthesis. It can be oxidized by sulfur and selenium to a stable monomeric metathio- and metaselenophosphoric acid derivative and it forms with methanol the bis(amino)phosphine derivative which can be oxidized by  $\text{CCl}_4$  to the aminophospha(V)azene derivative.

Von der neuen Substanzklasse der Phospha(III)azene sind bislang die Verbindungen  $\text{RR}'\text{N}-\text{P}=\text{NR}''$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$  [1],  $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $\text{R}' = \text{R}'' = (\text{CH}_3)_3\text{C}$  [2]) bekannt. [Bis(trimethylsilyl)]amino-*N*-*t*-butylphospha(III)azen (III) ( $\text{R} = \text{R}' = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $\text{R}'' = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), ein noch fehlendes Glied dieser Verbindungsreihe, lässt sich wie folgt darstellen:



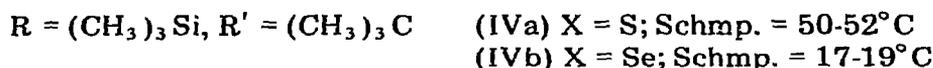
[Bis(trimethylsilyl)]aminodichlorphosphin (I), das destilliert werden kann, ist bei Raumtemp. in Benzol-Lösung tagelang haltbar; in Substanz be-

\*XIV. Mitteilung siehe Ref. 5.

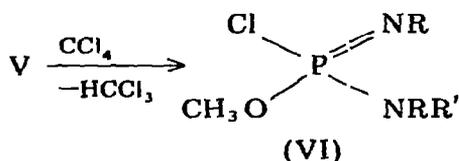
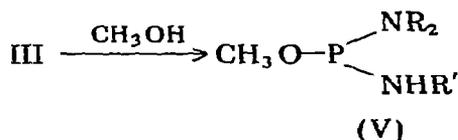
ginnt nach einigen Stunden die  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung\*.

III, eine destillierbare grüngelbe Flüssigkeit vom Schmp.  $5-7^\circ\text{C}$ , ist wesentlich hydrolyse- und sauerstoffempfindlicher (in feiner Verteilung brennt es an der Luft) als die verhältnismässig stabile Bis-t-butyl-Verbindung [2].

Seine Oxidation mit Schwefel (exotherm) und Selen zeigt, dass bereits eine t-Butylgruppe ausreicht, um ein monomeres Metathiophosphorsäure- und Metaselenophosphorsäure-Derivat [2,5] derart zu stabilisieren, dass eine Isolierung möglich ist.



Im Gegensatz zur vollständig silylierten Verbindung reagiert III mit Methanol nicht unter Erhaltung der P=N-Ylid-Funktion [1a], sondern unter Bildung eines Bis(amino)phosphins, das seinerseits von  $\text{CCl}_4$  zu einem Amino-phospha(V)azen-Derivat oxidiert wird.



VI hat sich wahrscheinlich aus dem zunächst gebildeten  $\text{ClPOCH}_3(\text{NR}')(\text{NR}_2)$  durch Wanderung einer Trimethylsilylgruppe zum Iminostickstoffatom gebildet.

Sämtliche bislang durchgeführten Versuche haben ergeben, dass Phospha-(III)azene offensichtlich nur dann in monomerer Form isoliert werden können, wenn an das P-Atom eine Aminogruppe und an die N-Atome t-Butyl- oder Trimethylsilylgruppen gebunden sind [6].

### Versuchsbeschreibung

Sämtliche Umsetzungen wurden in  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre unter Verwendung abs. Lösungsmittel durchgeführt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz) wurden in ca. 10-proz.  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Lösung (TMS int.), die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) in ca. 30-proz.  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ -Lösung aufgenommen. Bei den Massen-

\*I ist offensichtlich instabiler als das entsprechende Difluorphosphin-Derivat [1a,3]; es gleicht weitgehend dem instabilen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCH}_3\text{PCl}_2$  [4].

spektren (Varian MAT 311) werden nur der Molekül- und der Basis-Peak angegeben. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

1. *[Bis(trimethylsilyl)]aminodichlorphosphin (I)*. 24.0 g (150 mMol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ , gelöst in 100 ml Äther, werden mit 94 ml (150 mMol)  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert; anschliessend wird 1/2 Stde. unter Rückfluss erwärmt. Diese Lösung wird bei  $0^\circ\text{C}$  langsam (ca. 1 Stde.) zu 22.0 g (160 mMol)  $\text{PCl}_3$ , gelöst in 150 ml Äther, getropft. Nach 4 stdg. Rühren wird die Lösung im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand mit ca. 50 ml Pentan aufgenommen, über eine G3-Fritte filtriert und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Das hierbei in 80 % Rohausbeute (31.3 g) anfallende I ist  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sauber. Seine Destillation ergibt 7.1 g (18% d. Th.) vom Sdp.  $45\text{-}47^\circ\text{C}/0.01\text{ mm}$ . Schmp.  $-10$  bis  $-8^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3\text{Si}) -0.30\text{ ppm (d)}$ ,  $^4\text{J}(\text{PH}) 2.5\text{ Hz}$ ;  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta -186.7\text{ ppm}$ . Massenspektrum (19 eV):  $m/e$  247(4%  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 93 (100). (Gef.: Cl, 27.2; Mol.-Gew. 249.  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{NPSi}_2$  ber.: Cl, 27.05 %, Mol.-Gew. 262.1)

2. *[Bis(trimethylsilyl)]amino[*t*-butyl(trimethylsilyl)]aminochlorphosphin (II)*. 21.8 g (150 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{C-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ , gelöst in 100 ml Äther, werden mit 94 ml (150 mMol)  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert; anschliessend wird 1/2 Stde. unter Rückfluss erwärmt. Diese Lösung wird zu der nach obigem Verfahren (einziger Unterschied: man verwendet jetzt 20.6 g (150 mMol)  $\text{PCl}_3$ ) dargestellten Lösung des  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NPCl}_2$  langsam (ca. 1 Stde.) bei  $-78^\circ\text{C}$  getropft. Dann lässt man unter Rühren über Nacht die Temperatur auf Raumtemperatur kommen, engt die Lösung im Wasserstrahlvakuum ein, filtriert über ein G3-Fritte und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum (1Stde.) Rohausbeute: 40.2 g (72 % d. Th. bez. auf eingesetztes  $\text{PCl}_3$ ). Eine Destillation ist wegen der Zersetzung zu III nicht möglich. Die Substanz hat eine  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Reinheit von ca. 90 %. Sie zersetzt sich bei mehrtägigem Lagern bei Raumtemperatur zu III und  $(\text{CH}_3)_3\text{-SiCl}$ . Im Massenspektrum finden sich vorwiegend die Peaks der Zerfallsprodukte III (Gef.: Cl, 10.3; Mol.-Gew. 397.  $\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{ClN}_2\text{PSi}_3$  ber.: Cl, 9.56 %; Mol.-Gew. 370.8).

3. *[Bis(trimethylsilyl)]amino-*N*-*t*-butylphosphazin (III)*. II wird wie beschrieben dargestellt. Seine fraktionierte Destillation über eine Kolonne ergibt 15 g (38% bez. auf eingesetztes  $\text{PCl}_3$ )  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines III vom Sdp.  $60\text{-}80^\circ\text{C}$  (0.1 mm) (Ölbadtemp. bis  $150^\circ\text{C}$ ). Eine Redestillation diene nur zur exakten Angabe des Siedepunktes. Sdp.  $62\text{-}65^\circ\text{C}/0.1\text{ mm}$ , Schmp.  $5\text{-}7^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3\text{Si}) -0.32\text{ ppm (d)}$ ,  $^4\text{J}(\text{PH}) 1.2\text{ Hz}$ ;  $\delta(\text{CH}_3\text{C}) -1.37\text{ ppm (d)}$ ,  $^4\text{J}(\text{PH}) 1.8\text{ Hz}$ .  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta -230\text{ ppm}$ . Massenspektrum (21 eV):  $m/e$  262 (94%  $M^+$ ), 205 (100). (Gef.: C, 45.27; H, 10.0; N, 10.88; Mol.-Gew. 249.  $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{PSi}_2$  ber.: C, 45.79; H, 10.29; N, 10.68 %; Mol.-Gew. 262.3).

4. *[Bis(trimethylsilyl)]amino(*t*-butyl)iminophosphinsulfid (IVa)*. 3.6 g (13.7 mMol) III, gelöst in 20 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$ , werden bei Raumtemp. mit 0.5 g (15.6 mMol)  $\text{S}_8$  versetzt. Die Reaktion ist exotherm. Nach 2 stdg. Rühren wird fraktionierend destilliert. Ausb. 3.0 g (74 % d. Th.). Sdp.  $65\text{-}67^\circ\text{C}/0.1\text{ mm}$ ; Schmp.  $50\text{-}52^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3\text{Si}) -0.32\text{ ppm (s)}$ ,  $\delta(\text{CH}_3\text{C}) -1.25\text{ ppm (d)}$ ;  $^4\text{J}(\text{PH}) 1.6\text{ Hz}$ .  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta -135\text{ ppm}$ . Massenspektrum (23 eV):  $m/e$  294 (8%  $M^+$ ), 279 (100). (Gef.: C, 40.85; H, 9.61; N, 9.86; Mol.-Gew. 299.

$C_{10}H_{27}N_2PSSi_2$  ber.: C, 40.80; H, 9.17; N, 9.52 %; Mol.-Gew. 294.3).

5. *[Bis(trimethylsilyl)]amino(t-butyl)iminophosphin-selenid (IVb)*. 4.8 g (18.3 mMol) III, gelöst in 20 ml  $C_6H_6$ , werden bei Raumtemp. mit 1.8 g (22.8 mMol) grauem Selen versetzt und 15 Stdn. unter Rückfluss erwärmt. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen, über eine G3-Fritte filtriert und der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausb. 3.7g (60 % d. Th.). Sdp.  $63-65^\circ C/0.01$  mm; Schmp.  $17-19^\circ C$ .  $^1H$ -NMR:  $\delta(CH_3Si)$   $-0.35$  ppm (s),  $\delta(CH_3C)$   $-1.45$  ppm (d);  $^4J(PH)$  1.5 Hz.  $^{31}P$ -NMR:  $\delta$   $-120$  ppm,  $^1J(^{31}P-^{77}Se)$  975 Hz. Massenspektrum (22 eV):  $m/e$  342/340 (34 %  $M^+$ ), 182/180 (100). (Gef.: C, 35.42; H, 8.11; N, 8.08; Mol.-Gew. 331.  $C_{10}H_{27}N_2PSeSi_2$  ber.: C, 35.20; H, 7.91; N, 8.21 %; Mol.-Gew. 341.2).

6. *[Bis(trimethylsilyl)]amino[(t-butyl)amino]methoxiphosphin (V)*. 5 g (19.1 mMol) III, gelöst in 30 ml Äther, werden bei  $0^\circ C$  mit 0.6 g (19.1 mMol) Methanol, gelöst in 10 ml Äther, versetzt und 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird fraktionierend destilliert. Ausb. 3.6 g (64 % d. Th.) Sdp.  $45-47^\circ C/0.1$  mm.  $^1H$ -NMR:  $\delta(CH_3Si)$   $-0.28$  ppm (d),  $^4J(PH)$  1.3 Hz;  $\delta(CH_3C)$   $-1.20$  ppm (d),  $^4J(PH)$  0.9 Hz;  $\delta(CH_3O)$   $-3.28$  ppm (d),  $^3J(PH)$  14.4 Hz.  $^{31}P$ -NMR:  $\delta$   $-139$  ppm. Massenspektrum (23 eV)  $m/e$ : 294 (20%  $M^+$ ), 89 (100). (Gef.: 45.62; H, 10.42; N, 9.35; Mol.-Gew. 287.  $C_{11}H_{31}N_2OPSi_2$  ber.: C, 44.89; H, 10.53; N, 9.52 %; Mol.-Gew. 294.3).

7. *[(Trimethylsilyl)(t-butyl)]aminomethoxichloro-N'-trimethylsilylphosphinimin (VI)*. 2.3 g (7.8 mMol) V werden bei  $0^\circ C$  mit 15.9 g (103.2 mMol)  $CCl_4$  versetzt und 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Anschliessend wird fraktionierend destilliert. Ausb. 2.0 g (78 % d. Th.) Sdp.  $65-68^\circ C/0.01$  mm.  $^1H$ -NMR:  $\delta(CH_3Si=N)$   $-0.22$  ppm (s),  $\delta(CH_3Si/N<)$   $-0.40$  ppm (s),  $\delta(CH_3C)$   $-1.43$  ppm (s),  $\delta(CH_3O)$   $-3.35$  ppm (d);  $^3J(PH)$  15.2 Hz. Massenspektrum (70 eV):  $m/e$  313 (6%  $M^+ - CH_3$ ), 93 (100). (Gef.: C, 40.40; H, 9.47; N, 8.82; Mol.-Gew. 340.  $C_{11}H_{30}ClN_2OPSi_2$  ber.: C, 40.19; H, 9.13; N, 8.52 %; Mol.-Gew. 328.7).

## Dank

Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter danken wir für die Aufnahme einiger  $^{31}P$ -NMR-Spektren.

## Literatur

- 1 (a) E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 586; (b) O.J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2123.
- 2 O.J. Scherer und N. Kuhn, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 3 T. Kruck, G. Mäueler und G. Schmidgen, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2421.
- 4 R. Jefferson, J.F. Nixon, T.M. Painter, R. Keat und L. Stobbs, *J. Chem. Soc. Dalton* (1973) 1414.
- 5 O.J. Scherer und N. Kuhn, *J. Organometal. Chem.*, 78 (1974) C17.
- 6 O.J. Scherer und N. Kuhn, unveröffentlicht.