

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

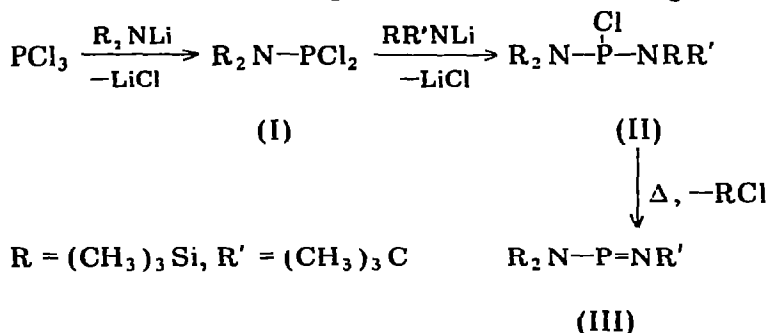
*Fachbereich Chemie der Universität in Kaiserslautern, 675 Kaiserslautern, Postfach 3049
 (B.R.D.)*

(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 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:



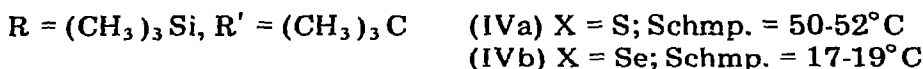
[Bis(trimethylsilyl)]aminodichlorphosphin (I), das destilliert werden kann, ist bei Raumtemp. in Benzol-Lösung tagelang haltbar; in Substanz be-

*XIV. Mitteilung siehe Ref. 5.

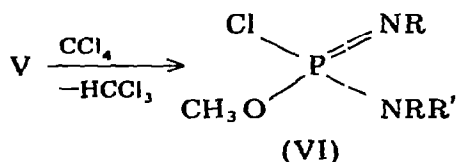
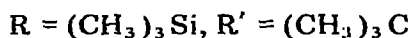
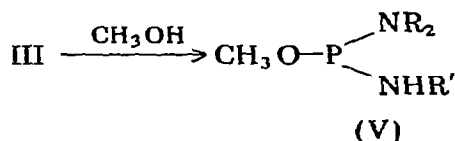
ginnt nach einigen Stunden die $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung*.

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 CCl_4 zu einem Amino-phospha(V)azen-Derivat oxidiert wird.



VI hat sich wahrscheinlich aus dem zunächst gebildeten $\text{ClPOCH}_3(\text{NR}')\text{-}(\text{NR}_2)$ 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 N_2 -Schutzgasatmosphäre unter Verwendung abs. Lösungsmittel durchgeführt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz) wurden in ca. 10-proz. C_6H_6 -Lösung (TMS int.), die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (H_3PO_4 ext.) in ca. 30-proz. C_6H_{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°C langsam (ca. 1 Stde.) zu 22.0 g (160 mMol) 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°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) PCl_3) dargestellten Lösung des $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NPCl}_2$ langsam (ca. 1 Stde.) bei -78°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 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 PCl_3) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines III vom Sdp. $60\text{-}80^\circ\text{C}$ (0.1 mm) (Ölbadtemp. bis 150°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 C_6H_6 , werden bei Raumtemp. mit 0.5 g (15.6 mMol) 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)iminophosphinselenid (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°C/0.01 mm; Schmp. 17-19°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: δ -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°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°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: δ -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°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°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.