

Preliminary communication

ELEMENTORGANISCHE AMIN/IMIN-VERBINDUNGEN

XIV*. SYNTHESE EINES MONOMEREN METASELENOPHOSPHORSÄURE-DERIVATES

O.J. SCHERER und N. KUHN

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

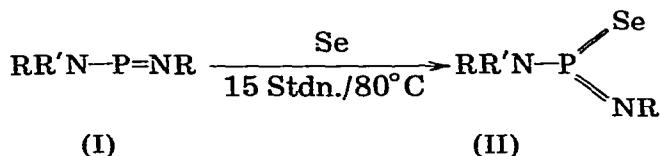
(Eingegangen den 2. August 1974)

Summary

[t-Butyl(trimethylsilyl)]amino-N-t-butylphospha(III)azene is oxidized by selenium to a monomeric stable metaselelenophosphoric acid derivative.

Im Gegensatz zu den zahlreichen Thiophosphorsäure-Derivaten [1a] sind Selenophosphorsäure-Derivate [1b] nur vereinzelt beschrieben. Völlig unbekannt sind monomere Metaselelenophosphorsäure-Derivate, Verbindungen des fünfbindigen Phosphors mit der ungewöhnlichen Koordinationszahl 3.

[t-Butyl(trimethylsilyl)]amino-N-t-butyl-phospha(III)azen (I), eine dreibindige Phosphorverbindung der Koordinationszahl 2 [2], wird von elementarem Selen zum [t-Butyl(trimethylsilyl)]amino-(t-butyl)iminophosphinselenid (II), dem ersten stabilen monomeren Metaselelenophosphorsäure-Derivat, oxidiert.



R = (CH₃)₃C, R' = (CH₃)₃Si

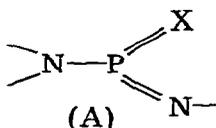
II ist eine äusserst hydrolyseempfindliche, bei Raumtemperatur stabile orange Flüssigkeit, die in aprotischen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Während mehrstündiges Erwärmen auf 100°C keine Zersetzung bewirkt, erfolgt selbst bei rascher Destillation im Ölpumpenvakuum (Sdp. 58–60°C/0.01 mm) oder Hochvakuum geringfügiger Zerfall (ca. 5%) in die Ausgangsverbindungen.

*XIII. Mitteilung siehe Ref. 3a.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz; 10-proz. CCl_4 -Lösung; TMS int.) beobachtet man bei 37°C 4 Signale: $\delta(\text{CH}_3\text{ Si}) -0.47$ ppm(s); $\delta(\text{CH}_3\text{ C(N=)}) -1.42$ ppm(d), $^4J(\text{PH})$ 1.7 Hz; $\delta(\text{CH}_3\text{ CN(Si)}) -1.62$ ppm(s).

$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (ca. 30-proz. C_6H_{12} -Lösung; H_3PO_4 ext.)*: $\delta -118.75$ ppm. Massenspektrum (23eV): m/e 326/324 (25 % M^+ , bezogen auf den intensivsten Se-Isotopenpeak), 311/309 (9), 270/268 (27), 255/253 (39), 246 (23), 231 (12), 214 (7), 199 (9), 190 (100), 175 (45), 135 (33), 130 (12), 119 (10), 73 (14), 57 (13).

Von der neuen Substanzklasse A des fünfbindigen Phosphors der Koordinationszahl 3 sind bis jetzt als monomere Verbindungen die Moleküle:



$\text{X} = \text{RN}$ [3], $\text{X} = \text{S}$ [2] und $\text{X} = \text{Se}$ (diese Arbeit) isolierbar. Verbindungen dieser Art (vor allem Metaphosphorsäure-Derivate) waren bislang ausschliesslich als Zwischenstufen postuliert worden [4].

Versuchsbeschreibung

[t-Butyl(trimethylsilyl)] amino(t-butyl)iminophosphinselenid (II) 4.8 g (19.5 mMol) I [2], gelöst in 20 ml abs. Benzol, werden mit 2.5 g (31.6 mMol) grauem Selen über Nacht unter Rückfluss erwärmt. Anschliessend entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum, nimmt den Rückstand mit ca. 20 ml abs. Pentan auf, lässt mehrere Stunden stehen und filtriert dann vorsichtig (möglichst dekantieren) über eine G3-Fritte. Nach Abziehen des Pentans wird der Rückstand 1/2 Stde. am Ölpumpenvakuum belassen. Ausbeute 5.5 g (87 % d. Th.). II entsteht hierbei als $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reine Verbindung. Die rasche Destillation (Sdp. $58-60^\circ\text{C}/0.01$ mm) ergibt 4.32 g (68 % d. Th.) leicht verunreinigtes (ca. 5 % I) II. Eine Redestillation erhöht den Anteil am Zerfallsprodukt. (Gef.: C, 41.16; H, 8.04; N, 8.80; Mol.-Gew. 298 (Kryoskop.). $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{PSeSi}$ ber.: C, 40.61; H, 8.30; N, 8.61 %; Mol.-Gew. 325).

Dank

Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter danken wir für die Aufnahme des $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrums.

Literatur

- 1 (a) Houben-Weyl: Methoden des Organischen Chemie, Band 12/2, S. 587-834, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1964; (b) S. 835-842.
- 2 O.J. Scherer und N. Kuhn, Angew. Chem., im Druck.
- 3 (a) O.J. Scherer und N. Kuhn, Chem. Ber., 107 (1974) 2123; (b) E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem., 86 (1974) 128.
- 4 z.B.: R.F. Hudson, Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry, Academic Press, New York, 1965; A.J. Kirby und S.G. Warren: The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier, Amsterdam, 1967; A.F. Gerrard und N.K. Hamer, J. Chem. Soc. B, (1969) 369; D.G. Gorenstein, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 2523; O.J. Scherer, P. Klusmann und N. Kuhn, Chem. Ber., 107 (1974) 552; J. Wisemann und F.H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 4262.

* $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ 960 Hz.