

## ALTERNATIV-LIGANDEN

### II. DARSTELLUNG VON CHELAT-LIGANDEN DES TYPES $(\text{CH}_3)_2\text{XSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{X}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2\text{X}(\text{CH}_3)_2$ (X = N und/oder P)

J. GROBE und G. HEYER

*Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Deutschland)*

(Eingegangen den 20. März 1973)

#### SUMMARY

The syntheses of chelating ligands of the type  $(\text{CH}_3)_2\text{XSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{X}(\text{CH}_3)_2$  (X = N and/or P) are reported.  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (I) is obtained by aminolysis of  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (II) with  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  and reaction of the C-Cl group with  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  by the reaction of (II) with excess  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  either by aminolysis of (II) yielding  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  followed by the reaction with  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  or from  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  (III) with  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  by cleavage of the Si-N bond in (I) with  $\text{PCl}_3$  followed by reaction with  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ . (III) is formed by the reaction of (II) with  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  (molar ratio 1/1) at 60-80°C. The new compounds were identified by analytical and spectroscopic (PMR, IR, MS) methods.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die Synthese von Chelatliganden des Typs  $(\text{CH}_3)_2\text{XSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{X}(\text{CH}_3)_2$   $\text{CH}_2\text{X}(\text{CH}_3)_2$  (X = N und/oder P) berichtet.  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (I) wird durch Aminolyse von  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (II) mit  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  und Umsetzung der C-Cl-Gruppe mit  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  durch Reaktion von (II) mit einem Überschuss  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  entweder aus (II) durch Aminolyse zu  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  und anschließende Umsetzung mit  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  oder aus  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  (III) mit  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  aus (I) durch Spaltung der Si-N-Bindung mit  $\text{PCl}_3$  und Knüpfung der Si-P-Bindung mit  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  erhalten; (III) ist durch Umsetzung von (II) mit  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  (Molverhältnis 1/1) bei 60-80°C zugänglich. Die neuen Verbindungen wurden durch analytische und spektroskopische (PMR, IR, MS) Untersuchungen identifiziert.

---

#### EINLEITUNG

Durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Metallcarbonyl-

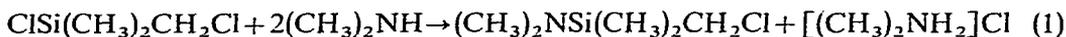
derivaten wurden in den vergangenen Jahren Informationen über die Ligandeneigenschaften von Perfluormethyl-Element-Liganden<sup>2,3,4</sup> gewonnen. Die Metall-Ligand-Bindung lässt sich danach in Analogie zur M-CO-Verknüpfung als Kombination aus  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorbindung beschreiben, wobei sich z.B.  $P(CF_3)_3$  als stärkerer  $\pi$ -Akzeptor erweist als  $PF_3$  und CO. Hinsichtlich der tertiären Phosphine als Liganden sind allerdings in der Literatur<sup>5,6</sup> kontroverse Deutungen über die Bindungsverhältnisse zu finden. Gleichfalls kontrovers sind die Meinungen über das Ausmass von ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Elementen der V. und IV. Hauptgruppe des Periodensystems<sup>7</sup>. Wir sehen in der Synthese und spektroskopischen Untersuchung von Metallcarbonylkomplexen mit "Alternativ-Liganden" des Typs  $(R_2X)_n(CH_3)_{3-n}M(CH_2)_mXR_2$  [ $X$  und  $X' = N$  und/oder  $P$ ;  $R = CH_3$ ;  $n = 1-3$ ;  $m = 1,2$ ;  $M = Si, Ge, Sn$ ] eine Möglichkeit, zur Lösung beider Probleme beizutragen. Erster Schritt auf diesem Weg ist die Darstellung geeigneter Liganden. In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde die Darstellung von Liganden der Zusammensetzung  $(R_2X)_3SiCH_2CH_2XR_2$  und  $(R_2X)_2Si(CH_2CH_2XR_2)_2$  [ $X = X' = N$ ;  $X = N, X' = P$ ;  $R = CH_3$ ] mitgeteilt. Diese Liganden besitzen mehr als zwei Koordinationsstellen und eignen sich nach den bisherigen Erfahrungen für die Einführung in Carbonylverbindungen weniger gut als die in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen potentiell zweizähligen Liganden  $(CH_3)_2XSi(CH_3)_2CH_2X(CH_3)_2$  ( $X = N$  und/oder  $P$ ), die zur Bildung von Fünfringchelaten befähigt sind.

#### LIGANDEN DES TYPES $(CH_3)_2XSi(CH_3)_2CH_2X(CH_3)_2$ ( $X = N, P$ )

Für die Darstellung dieser Liganden bietet sich als Ausgangsverbindung das Dimethyl-chlormethyl-chlorsilan,  $(CH_3)_2Si(CH_2Cl)Cl$ , an, das durch Gasphasen-photochlorierung<sup>8</sup> von Trimethylchlorsilan in guter Ausbeute zugänglich ist. Es enthält zwei funktionelle Gruppen ( $Si-Cl$  und  $C-Cl$ ) unterschiedlicher Reaktivität, eine wichtige Voraussetzung für die Synthese gemischt substituierter Derivate.

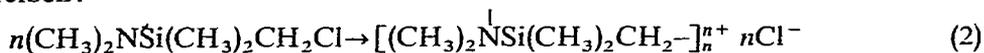
#### (1) Darstellung von $(CH_3)_2NSi(CH_3)_2CH_2N(CH_3)_2$

Die Synthese erfolgt in einer Zweistufen-Reaktion. Erster Schritt ist die Aminolyse der  $Si-Cl$ -Bindung mit Dimethylamin nach Gl. (1):

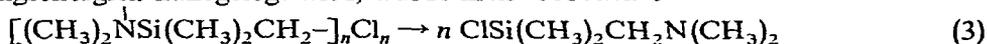


Für die Aminolyse bieten sich zwei Verfahren an: (a) Die direkte Umsetzung des Chlorsilans mit Dimethylamin in trockenem  $n$ -Pentan bei tiefer Temperatur ( $-8^\circ C$ ) und (b) Die Umsetzung des Chlorsilans mit einer aus Ammoniumnitrat und Dimethylamin hergestellten Divers'schen Lösung<sup>9</sup>.

Nach dem zweiten Verfahren wurde das Aminolyseprodukt  $(CH_3)_2NSi(CH_3)_2CH_2Cl$  in guter Reinheit und höheren Ausbeuten als nach der ersten Methode erhalten. Das Aminosilan  $(CH_3)_2NSi(CH_3)_2CH_2Cl$  wurde zur Charakterisierung durch fraktionierte Destillation gereinigt. Bei längerem Stehen scheiden sich aus der klaren Flüssigkeit auch unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss farblose Flocken aus, bei denen es sich nach bisherigen Untersuchungen vermutlich um oligomere oder polymere Ammoniumsalze<sup>10a</sup> handelt. Ihre Bildung lässt sich durch Gl. (2) beschreiben:

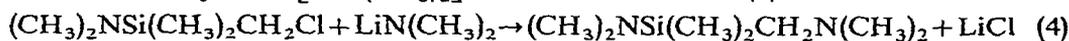


Obwohl SiN-Verbindungen im allgemeinen keine Ammonium-Derivate bilden<sup>10b</sup>, spricht für diese Deutung der Befund, dass die Lösung des Feststoffs in Acetonitril eine beträchtliche elektrische Leitfähigkeit aufweist und durch Ag<sup>+</sup>-Ionen fällbares Chlor enthält. Versuche, die "Ammoniumsalzstufe" durch chemische Reaktionen eindeutig zu charakterisieren, waren bisher wenig erfolgreich. Die thermische Behandlung führt zur Zersetzung. Eine Spaltung nach Gl. (3), wie sie durch die Bindungsenergien nahegelegt wird, wurde nicht beobachtet



Die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ <sup>11</sup> hydrolysiert bereits an feuchter Luft sehr rasch. Sie wurde analytisch und spektroskopisch eindeutig charakterisiert.

Der zweite Schritt auf dem Weg zu dem Liganden  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  besteht in der Substitution des Chloratoms am Kohlenstoff durch eine Dimethylaminogruppe. Sie gelingt durch Umsetzung mit *in situ* dargestelltem Lithiumdimethylamid  $[\text{LiN}(\text{CH}_3)_2]$  in n-Hexan nach Gl. (4):

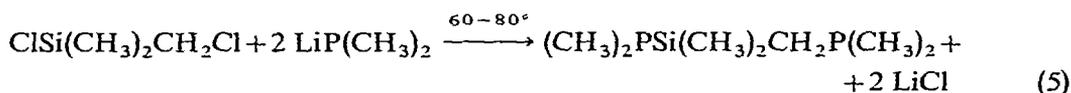


Der Chelatligand wird nach Abfiltrieren des Lithiumchlorids durch fraktionierte Destillation als leicht hydrolysierbare farblose Flüssigkeit rein erhalten. Zusammensetzung und Molekülgrösse werden durch analytische und spektroskopische Untersuchungen bestätigt.

## (2) Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$

Für die Synthese dieser Verbindung bietet sich das gleiche Prinzip wie für die Darstellung der entsprechenden Stickstoffverbindung an. Allerdings scheidet die Phosphinolyse der Si-Cl-Bindung für den Ersatz von Chlor gegen  $(\text{CH}_3)_2\text{P}$  wegen der geringen Basizität des Dimethylphosphins aus. Die Substitution gelingt durch Ausnutzung der Salzbildung mit Lithiumdimethylphosphid als Reaktionspartner. Die Umsetzung von  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  mit  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  in Dioxan, Äther oder Toluol führt in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis der Reaktionspartner und von der Reaktionstemperatur zu drei verschiedenen Produkten:

(a) Bei Verwendung eines 50–70%igen Überschusses an  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  und einer Reaktionstemperatur von 60–80°C entsteht nach Gl. (5) ausschliesslich  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ .



(b) Setzt man äquimolare Mengen  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  bei 60–80°C miteinander um, so entsteht überwiegend  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  nach Gl. (6).



(c) Äquimolare Mengen  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  liefern bei Temperaturen zwischen –20 und 0°C nach Gl. (7) die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . Diese Substanz reagiert jedoch in Lösung bei Raumtemperatur, in reiner Form schon bei –30°C, zu einem Phosphoniumsalz weiter (Gl. (8)).

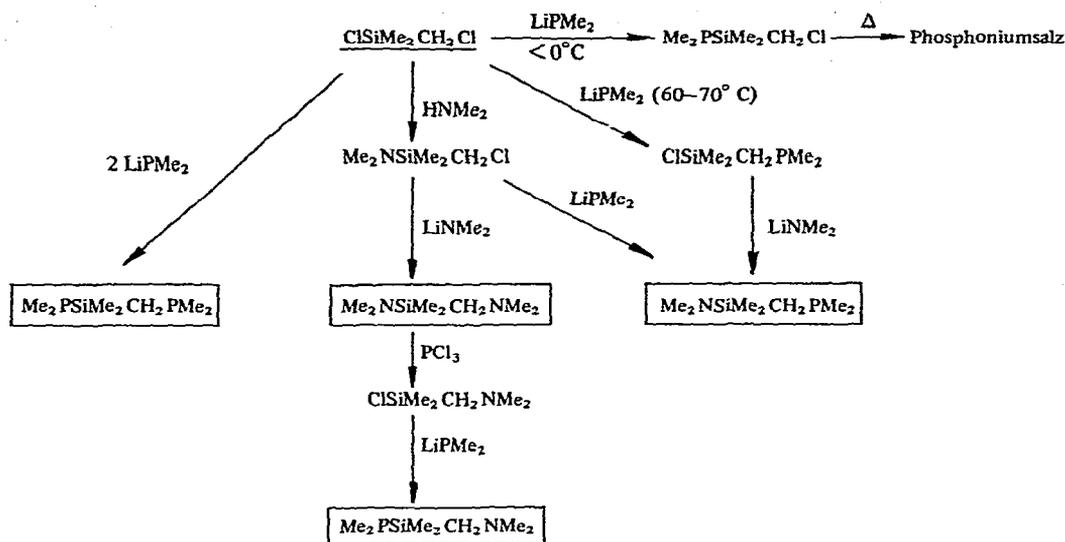
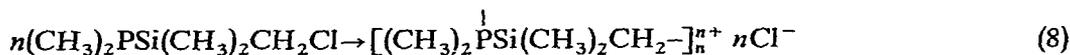


Fig. 1. Reaktionsschema zur Bildung der Chelatliganden  $(\text{CH}_3)_2\text{XSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{X}(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{N}$  und/oder  $\text{P}$ ).



Das Phosphoniumsalz kann in Gegenwart von  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  durch Erhitzen auf  $60^\circ\text{C}$  zu einem geringen Prozentsatz in  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  umgewandelt werden. Die direkte Bildung dieser Verbindung nach Gl. (6) bei Temperaturen zwischen  $60$  und  $80^\circ\text{C}$  wird dadurch verständlich.

Der Chelatligand  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  ist eine klare, an der Luft selbst entzündliche, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, deren Zusammensetzung und Molekülgröße durch analytische und spektroskopische Untersuchungen gesichert wurden.

#### LIGANDEN DES TYPES $(\text{CH}_3)_2\text{XSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{X}'(\text{CH}_3)_2$ ( $\text{X} \neq \text{X}'$ ; $\text{X}, \text{X}' = \text{N}, \text{P}$ )

Voraussetzung für die Synthese dieser Liganden ist die unterschiedliche Reaktivität von Si- und C-Elementbindungen, die eine stufenweise Knüpfung oder Spaltung zulässt. Der wechselseitige Austausch von  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - gegen  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen, der zu erheblichen Komplikationen führen würde, wurde bei früheren Umsetzungen in nennenswertem Umfang nicht beobachtet.

#### (1) Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$

Das durch Aminolyse nach Gl. (1) gebildete Aminosilan  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  wird mit  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  bei  $60$ – $80^\circ\text{C}$  in guter Ausbeute in den gemischten Chelatliganden  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  überführt. Als weiterer Weg zur Darstellung

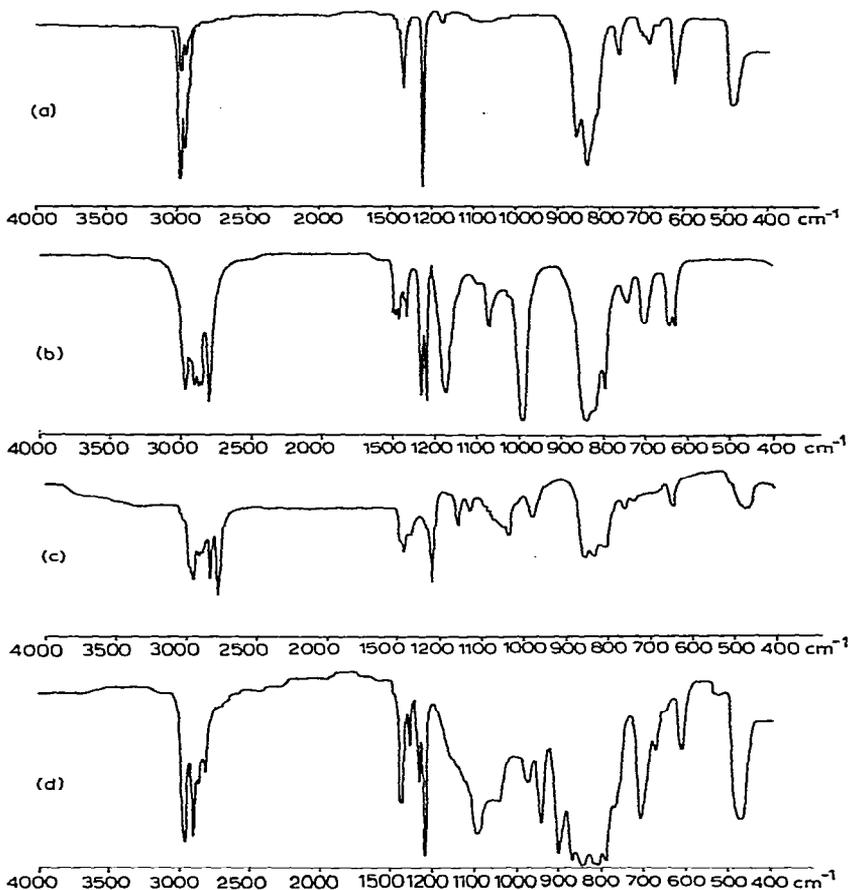


Fig. 2. IR-Spektren von (a)  $\text{ClSiMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , (b)  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , (c)  $\text{ClSiMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  und (d)  $\text{ClSiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ .

dieses Liganden bietet sich die Umsetzung des nach Gl. (6) erhaltenen  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  mit Lithiumdimethylamid an. Die Reaktion mit *in situ* präpariertem  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$  liefert die gewünschte Verbindung in guter Ausbeute. Die farblose Flüssigkeit zeigt die Eigenschaften ihrer molekularen Teilstücke, die Hydrolyseempfindlichkeit der Si-N-Bindung und die Sauerstoffempfindlichkeit der tertiären Phosphingruppe. Austauschreaktionen in störendem Umfang wurden bei beiden Reaktionen nicht beobachtet.

## (2) Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Die Synthese dieses Liganden erwies sich als besonders schwierig, weil die erforderlichen Zwischenstufen  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  bzw.  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{Cl}$  entweder nicht direkt zugänglich oder für eine Folgereaktion nicht genügend stabil sind. Das nach Gl. (7) darstellbare  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  wandelt sich schon bei Temperaturen  $< 0^\circ\text{C}$  in ein Phosphoniumsalz um.

Als Ausweg bleibt die Umwandlung der  $\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung im  $(\text{CH}_3)_2\text{-}$

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN<sup>a</sup> ( $\tau$ ) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN ( $J$  (PH)) DER CHELAT-LIGANDEN UND IHRER VORSTUFEN (Me=CH<sub>3</sub>)

XSiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> X'		$\tau$ (ppm)		J (PH) (Hz)						
X	X'	SiMe <sub>2</sub>	SiXMe <sub>2</sub>	CXMe <sub>2</sub>	SiCH <sub>2</sub> X	<sup>2</sup> J (PCH <sub>3</sub> )	<sup>3</sup> J (PSiCH <sub>3</sub> )	<sup>4</sup> J (PCSiCH <sub>3</sub> )	<sup>3</sup> J (PSiCH <sub>2</sub> )	<sup>2</sup> J (PCH <sub>2</sub> )
Cl	Cl	9.60	—	—	7.23	—	—	—	—	—
Me <sub>2</sub> N	Cl	9.89	7.60	—	7.42	—	—	—	—	—
Cl	Me <sub>2</sub> N	9.68	—	7.91	8.05	—	—	—	—	—
Me <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> N	9.95	7.60	7.87	8.26	—	—	—	—	—
Cl	Me <sub>2</sub> P	9.67	—	9.10	9.32	3.2	—	0.5	—	1.3
Me <sub>2</sub> P	Cl	9.88	9.04	—	7.28	3.1	4.3	—	2.1	—
Me <sub>2</sub> P	Me <sub>2</sub> P	9.83	9.03	9.05	9.42	3.0	4.1	0.5	3.4 <sup>b</sup>	1.1
Me <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> P	9.95	7.58	9.07	9.45	3.3	—	0.7	—	2.1
Me <sub>2</sub> P	Me <sub>2</sub> N	9.88	9.00	7.84	8.08	3.2	4.2	—	3.4	—

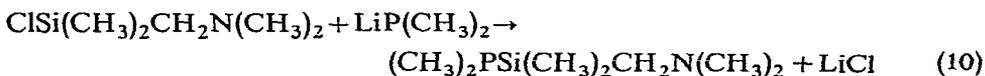
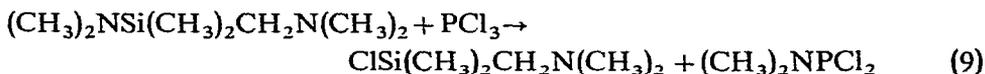
<sup>a</sup>Lösungsmittel: Benzol (Perma-Lock); Innerer Standard: TMS,  $\tau$  10.00 ppm <sup>b</sup>Zuordnung in Analogie zu Me<sub>2</sub>PSiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>

TABELLE 2

EINGESETZTE MENGEN UND AUSBEUTEN DER BESCHRIEBENEN UMSETZUNGEN; SIEDEPUNKTE DER VERBINDUNGEN (Me=CH<sub>3</sub>)

XSiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> X'		Ausgangsverb.		Reaktionspartner		Ausbeute		Siedepunkt nach Siwolobow	
X	X'	(g)/(mmol)	(g)/(mmol)	(g)/(mmol)	(g)	(%)	(°C/ 760 mm)		
Me <sub>2</sub> N	Cl	CISiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	11.4/80	Me <sub>2</sub> NH	8.6/191	6.0	49	120-121	
Me <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> NSiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	15.0/99	LiNMe <sub>2</sub>	5.6/112	12.1	76	114-116	
Cl	Me <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> NSiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	7.6/47	PCl <sub>3</sub>	6.8/50	4.0	56	118-120	
Cl	Me <sub>2</sub> P	CISiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	6.4/45	LiPMe <sub>2</sub>	3.9/57	4.2	55	145-148	
Me <sub>2</sub> P	Me <sub>2</sub> P	CISiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	5.0/35	LiPMe <sub>2</sub>	8.5/125	6.3	93	186-190	
Me <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> P	Me <sub>2</sub> NSiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	4.3/30	LiPMe <sub>2</sub>	2.5/37	3.9	73	146-150	
Me <sub>2</sub> P	Me <sub>2</sub> N	CISiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	1.0/7	LiPMe <sub>2</sub>	0.78/11	0.9	77	148-152	
Me <sub>2</sub> P	Cl	CISiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	3.0/21	LiPMe <sub>2</sub>	1.4/21	—	—	—	nicht bestimmt, da Weiterreaktion zum Phosphoniumsalz

NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Liganden in die SiP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe. Diese Umwandlung ist nicht direkt möglich, gelingt aber in zwei Schritten durch Spaltung der Si-N-Bindung mit Phosphortrichlorid nach Gl. (9) und anschließende Umsetzung mit LiP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nach Gl. 10:



(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> fällt nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches

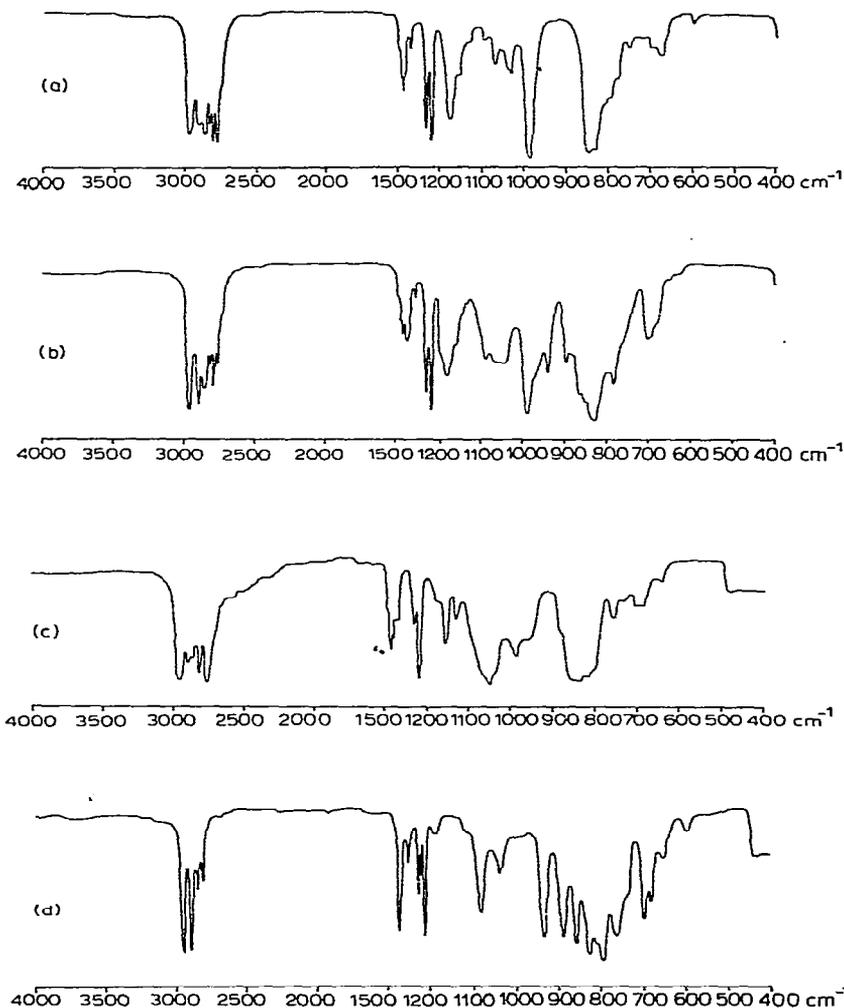


Fig. 3. IR-Spektren von (a) Me<sub>2</sub>NSiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, (b) Me<sub>2</sub>NSiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>, (c) Me<sub>2</sub>PSiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> und (d) Me<sub>2</sub>PSiMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>.

TABELLE 3

## ANALYSENDATEN DER NEUEN VERBINDUNGEN

$XSiMe_2CH_2X'$		Molekulargewicht <sup>a</sup>		Häufigk. (%)	Basispeak <sup>b</sup> m/e	Analysendaten, gef. (ber.) (%)		
X	X'	Kryosk. (ber.)	Massen- spectrosk.			C	H	N
Me <sub>2</sub> N	Cl	149 (151.7)	151	8	58	39.60 (39.58)	9.25 ( 9.30)	9.11 ( 9.23)
Cl	Me <sub>2</sub> N	145 (151.7)	151	17	101	38.90 (39.58)	9.40 ( 9.30)	9.16 ( 9.23)
Cl	Me <sub>2</sub> P	155 (168.7)	168	62	93	35.01 (35.60)	8.20 ( 8.37)	—
Me <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> N	154 (160.3)	160	11	44	52.52 (52.44)	12.57 (12.57)	17.28 (17.47)
Me <sub>2</sub> P	Me <sub>2</sub> P	188 (194.3)	194	10	31	43.10 (43.28)	10.30 (10.38)	—
Me <sub>2</sub> N	Me <sub>2</sub> P	170 (177.3)	177	23	61	47.59 (47.42)	11.37 (11.37)	7.83 ( 7.90)
Me <sub>2</sub> P	Me <sub>2</sub> N	176 (177.3)	177	20	44	47.60 (47.42)	11.25 (11.37)	7.66 ( 7.90)

<sup>a</sup>Kryoskopische Bestimmung in Benzol mit Hilfe eines Knauer-Kryometers: massenspektrometrische Bestimmung mit einem CH4-Gerät der Fa. Atlas-MAT  
Angaben für <sup>35</sup>Cl. <sup>b</sup>rel. Häufigkeit, bezogen auf den jeweiligen Basispeak.

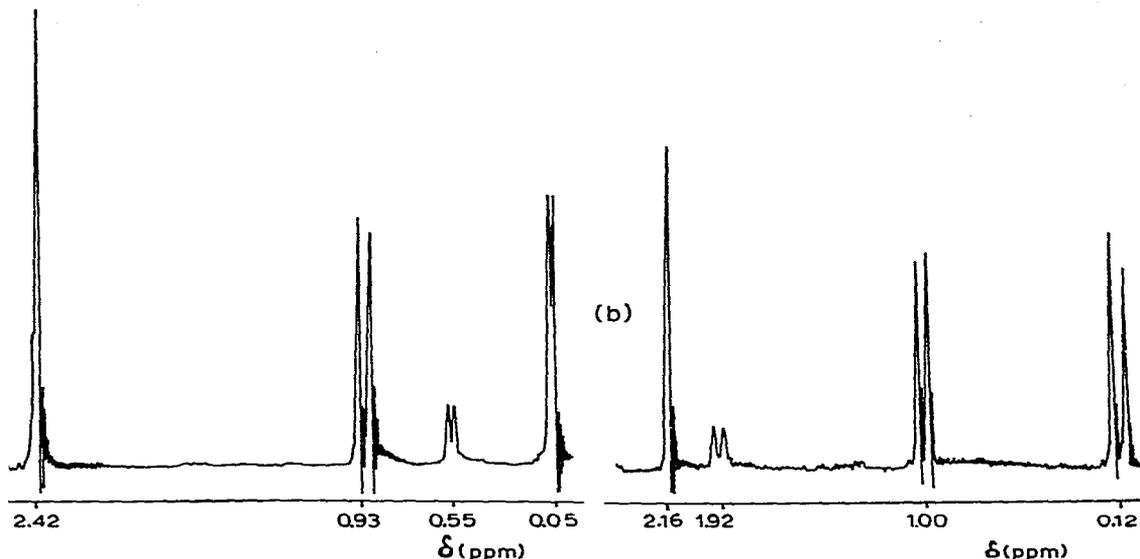


Fig. 4. Protonenresonanz-Spektren zweier typischer Chelatliganden; (a)  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$  und (b)  $\text{Me}_2\text{PSiMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ .

durch fraktionierte Destillation als farblose, leicht hydrolysierbare, pyrophore Flüssigkeit an. Fig. 1 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Synthesewege zu den einzelnen Liganden.

#### SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

##### (1) Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der neuen Verbindungen wurden im Bereich von 4000 bis  $400\text{ cm}^{-1}$  registriert. Die Fig. 2 und 3 geben die Spektren wieder.

##### (2) Protonenresonanzspektren

Die Ergebnisse der Kernresonanzmessung sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie bestätigen in allen Einzelheiten die in den Verbindungen vorliegenden Gruppierungen und ihre Verknüpfung. Typische Spektren sind in Fig. 4 dargestellt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### (1) Allgemeine Untersuchungsmethoden

Wegen der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit praktisch aller in diesem Programm verwendeten Substanzen und der Flüchtigkeit der  $\text{HX}(\text{CH}_3)_2$ -Verbindungen ( $\text{X}=\text{N},\text{P}$ ) wurden sämtliche Umsetzungen in trockenen und entgasten Lösungsmitteln unter Vakuum oder trockenem Stickstoff durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden vor jeder Operation unter Vakuum ausgeheizt. Alle Reinigungs-, Dosier- und Umfüllvorgänge erfolgten mit Hilfe einer Stock'schen Vakuumapparatur. Quantitative Einzelheiten über die Umsetzungen und einige Eigenschaften der neuen Verbindungen sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Die IR-Spektren wurden an den reinen Verbindungen bei kapillarer Schichtdicke mit dem Modell 337 der Fa. Perkin-Elmer, die PMR-Spektren mit einem Varian Modell T 60, die Massenspektren mit einem CH4 Gerät der Fa. Atlas-MAT registriert. Analysendaten und Molekulargewichte sind in Tab. 3 zusammengestellt.

### (2) Ausgangsverbindungen

Dimethylamin, Trimethylchlorosilan und n-Butyllithium sind im Handel erhältlich. Dimethylphosphin wurde durch Reduktion von  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$  mit  $\text{LiAlH}_4$  in Dibutyläther<sup>13</sup>,  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ <sup>14</sup> durch Umsetzung von  $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$  mit Butyllithium und  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ <sup>8</sup> durch Photochlorierung von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  erhalten.

### (3) Arbeitsvorschriften

*Dimethyl-chlormethyl-dimethylaminosilan,  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$*

(a) *Aminolyse von  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  mit  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ .* In eine speziell für diese Umsetzung angefertigte Glasapparatur<sup>1</sup>, bestehend aus einem Reaktionsgefäß mit seitlich angesetzter Fritte und damit verschmolzener Ampulle, werden nacheinander 11.4 g (80 mMol)  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 50 ml Pentan und 8.6 g (191 mMol)  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  einkondensiert. Das Gefäß wird unter Vakuum abgeschmolzen und langsam von  $-196^\circ\text{C}$  (fl.  $\text{N}_2$ ) auf Raumtemperatur gebracht. Dabei läuft die Aminolyse der Si-Cl-Bindung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Gemisch 8 Stunden geschüttelt. Die Trennung von Ammoniumsalz und Lösung erfolgt durch Filtration über die seitlich angesetzte D II-Fritte. Zur Vermeidung von Verlusten wäscht man den Niederschlag mehrfach mit in das Reaktionsgefäß zurückkondensiertem Pentan. Schliesslich wird das in der Ampulle gesammelte Filtrat eingefroren und durch Abschmelzen vom Reaktionsgefäß getrennt. Über das Zerschlagventil werden Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylamin abkondensiert. Die gewünschte Verbindung wird durch fraktionierte Kondensation in einer Menge von 6 g (49% d.Th.) in guter Reinheit erhalten.

(b) *Umsetzung von  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  mit einer Divers'schen Lösung.* In 80 g (1.0 Mol) Ammoniumnitrat wird bei  $0^\circ\text{C}$  soviel Dimethylamin eingeleitet, bis eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird im Vakuum eingedampft. Das dabei als Rückstand anfallende Dimethylammoniumnitrat wird bei  $0^\circ\text{C}$  erneut mit Dimethylamin bis zur Bildung einer klaren Lösung versetzt. 32 g (224 mMol)  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  werden unter kräftigem Rühren in diese Lösung eingetropft. Dabei bildet sich sofort ein farbloser Festkörper, der sich jedoch nach kurzer Zeit wieder auflöst. Die Reaktionswärme wird durch Kühlung mit Eiswasser abgeführt. Nach Abschalten des Rührwerks trennt sich das Gemisch in zwei flüssige Phasen. Die obere, leicht gelbliche Schicht enthält das gewünschte Produkt  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  verunreinigt mit etwa 1% Dimethylamin. Nach Abtrennung im Scheidetrichter wird das Rohprodukt durch fraktionierte Kondensation im Vakuum gereinigt. Ausbeute 26.0 g (79% d.Th.).

*Dimethyl-dimethylaminomethyl-dimethylaminosilan,  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$*

9.0 g (200 mMol) Dimethylamin werden aus einem mit Kühlmantel versehenen Tropftrichter bei  $-10^\circ\text{C}$  unter Rühren in 68 ml 1,64 molarer (112 mMol) Butyl-

lithiumlösung in Hexan eingetropt. Es bildet sich unter Freisetzung von Butan sofort ein voluminöser Niederschlag von  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ . Zu dieser Suspension werden unter Rühren 15 g (99 mMol)  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  tropfenweise zugesetzt. Anschliessend wird 16 Stunden unter trockenem Stickstoff unter Rückfluss erhitzt. Dabei fällt  $\text{LiCl}$  als feinkörniger Niederschlag aus, der mit Hilfe einer Schutzgasfritte von der Lösung abgetrennt wird. Aus dem Filtrat werden durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum 12.1 g (76 % d.Th.) des Liganden  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  erhalten.

*Dimethyl-dimethylphosphinomethyl-dimethylphosphinosilan,  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$*

5.0 g (35 mMol)  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  werden in 50 ml Dioxan in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler unter Eiskühlung mit 8.5 g (125 mMol)  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ , das aus einem speziellen Dosiergefäss portionsweise als Feststoff zugegeben wird, umgesetzt. Die dabei erhaltene Suspension wird anschliessend unter Stickstoff vier Stunden auf 60–80°C erhitzt. Der  $\text{LiCl}$ -Niederschlag wird in einer Schutzgasfritte gesammelt und das Filtrat einer fraktionierten Destillation unterworfen ( $\text{N}_2$  als Schutzgas). Bei 50°C/2 mm werden 6.3 g (93 % d.Th.)  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  erhalten.

*Dimethyl-dimethylphosphinomethyl-chlorsilan,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$*

Geht man bei der vorstehend beschriebenen Umsetzung von äquimolaren Mengen  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (5 g, 35 mMol) und  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  (2.4 g; 35 mMol) aus, so wird in 55%iger Ausbeute  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  gebildet.

*Dimethyl-chlormethyl-dimethylphosphinosilan,  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$*

Führt man die Umsetzung äquimolarer Mengen  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  in Diäthyläther oder Toluol als Lösungsmittel und bei Temperaturen zwischen –20 und 0°C durch, so reagiert vorwiegend die Si–Cl-Bindung und man erhält  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . Diese Verbindung ist in Lösung oberhalb 0°C instabil und wandelt sich in oligomere oder polymere Phosphoniumsalze um. Die reine Verbindung ist selbst bei –30°C nur kurze Zeit beständig. Die Charakterisierung war deshalb nur durch das PMR-Spektrum möglich.

*Dimethyl-dimethylphosphinomethyl-dimethylaminosilan,  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$*

(a) 4.5 g (30 mMol)  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  werden in 20 ml Hexan unter Rühren mit 2.5 g (37 mMol)  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  umgesetzt. Das Gemisch wird unter Stickstoff 14 Stunden zum Sieden erhitzt und nach Erkalten mit Hilfe einer Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wird einer fraktionierten Kondensation im Vakuum unterworfen. In der auf –36°C (1,2-Dichloräthan/fl.  $\text{N}_2$ ) gekühlten Falle werden 3.9 g (37 % d.Th.) des Chelatliganden  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  erhalten. Bei grösseren Ansätzen empfiehlt sich zur Reinigung eine Destillation.

(b) Ein Reaktionsgefäss mit zwei Zerschlagventilen von etwa 15 ml Volumen wird evakuiert, ausgeheizt und mit trockenem Stickstoff gefüllt. Nach Einbringen von 2,2 mMol Butyllithium in Hexan mit Hilfe einer Pipette wird unter Kühlung auf –196°C erneut evakuiert. Dann werden 2.4 mMol Dimethylamin einkondensiert.

die Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen. Beim Aufschmelzen des Reaktionsgemisches setzt schon unterhalb Raumtemperatur eine heftige Reaktion ein, bei der  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$  als weisser Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel Hexan, überschüssiges Dimethylamin und bei der Reaktion gebildetes Butan werden über eines der Zerschlagventile im Hochvakuum abgezogen. Zu dem festen Rückstand von  $[\text{LiN}(\text{CH}_3)_2]$  werden 2 mMol  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  (330 mg) und 1 ml Benzol als Lösungsmittel einkondensiert. Nach erneutem Abschmelzen der Ampulle wird das Reaktionsgemisch 14 Stunden auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt. Das gebildete  $\text{LiCl}$  wird unter trockenem Stickstoff durch Filtration von der Lösung getrennt. Bei der fraktionierten Kondensation in der Stock'schen Apparatur werden 208 mg (59% d.Th.) des gemischten Liganden  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  erhalten.

*Dimethyl-dimethylaminomethyl-chlorsilan,  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$*

In ein Reaktionsgefäß ( $V$  50 ml) mit Zerschlagventil werden 7.6 g (47 mMol)  $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 10 ml Benzol und 6.8 g (50 mMol) frisch destilliertes  $\text{PCl}_3$  einkondensiert. Die Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und langsam erwärmt. Nach Aufschmelzen des Gemisches setzt eine stark exotherme Reaktion ein, die zu einer leicht gelb gefärbten Lösung führt. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches erfolgt mit Hilfe einer Vigreux-Kolonnen von 20 cm Länge. Die gewünschte Verbindung  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  wird in einer Menge von 4.0 g (56% d.Th.) bei  $50^\circ\text{C}/60$  mm gewonnen.

*Dimethyl-dimethylaminomethyl-dimethylphosphinosilan,  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$*

In eine 10 ml Ampulle mit Zerschlagventil werden 0.78 g (11 mMol)  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  unter Stickstoff eingewogen. Nach Evakuieren werden 3 ml Benzol und 1.0 g (6.6 mMol)  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  einkondensiert. Die Ampulle wird abgeschmolzen und über Nacht geschüttelt. Der  $\text{LiCl}$ -Niederschlag wird unter Schutzgas von der Lösung getrennt und das Filtrat einer fraktionierten Kondensation im Vakuum unterworfen. In der auf etwa  $-10^\circ\text{C}$  gekühlten Falle (Eis/ $\text{NaCl}$ ) bleiben 0.9 g  $(\text{CH}_3)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (77% d.Th.) zurück.

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Farbenfabriken Bayer (Trimethylchlorsilan) und der Hans Heinrich-Hütte, Langelsheim (Lithiumbutyl) danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- 1 J. Grobe und U. Möller, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 13.
- 2 J. Grobe und N. Sheppard, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 901.
- 3 J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 361 (1968) 32, 47.
- 4 J. Grobe und F. Kober, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 191; 29 (1971) 295.
- 5 M. Bigorgne, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 107.

- R. J. Angelici und M. D. Malone, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1731.  
L. M. Venanzi, *Chem. Brit.*, 4 (1968) 162.
- 6 R. J. P. Williams, *Chem. Brit.*, 4 (1968) 277.  
S. O. Grim und D. A. Wheatland, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1716.  
L. D. Pettit, *Quart. Rev.*, 25 (1971) 13.
- 7 G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 387 (1972) 52.  
B. Beagley, A. G. Robiette und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 3002, 3006; H. Buerger, U. Goetze und E. Fluck, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 912; R. C. Lord, D. W. Robinson und W. C. Schumb, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1327.
- 8 R. H. Kriehle und J. R. Elliot, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1810.
- 9 K. Ruehlmann und K. Lehmann, *Ann.*, 657 (1962) 1.
- 10 (a) J. F. Kerwin, G. E. Ulyot, R. C. Fuson und C. L. Zirkle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2961; (b) H. Buerger, *Silicon Part 2*, S. 214, in H. J. Emeléus (Consultant Ed.) und B. J. Aylett (Vol. Ed.), *MTP International Review of Science, Organometallic Derivatives of the Main Group Elements, Inorganic Chemistry Series One, Vol. 4*. Butterworths London, University Park Press, Baltimore, 1972.
- 11 J. L. Speier, (Dow Corning Corp.), *US Pat. Nr.* 3 485 857; *Chem. Abstr.*, 72 (1970) 90612q
- 12 S. Chan, S. Di Stefano, F. Fong, H. Goldwhite, P. Gysegem und E. Mazzola, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 2 (1972) 1, 13.
- 13 K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 704; N. Niebergall und B. Langenfeld, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 75.
- 14 J. Grobe, J. H. Helgerud und H. Stierand, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 371 (1969) 123.