

## ELEMENTORGANISCHE AMIN/IMIN-VERBINDUNGEN X\*. N- UND P-ORGANO(Vb) ELEMENT-SUBSTITUIERTE AMIN- UND IMIN-VERBINDUNGEN DES PHOSPHORS

OTTO J. SCHERER UND W. M. JANSSEN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen am 22. Juli 1969)

### SUMMARY

Reaction of  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P-NLi-R}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) with dimethyl(Vb)element halides yields the aminophosphines  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P-NR-M}(\text{CH}_3)_2$  (I); the analogous reaction of  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P-NLi-Si}(\text{CH}_3)_3$  affords the phosphino-, arsino- and stibino-phosphinimines  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}[\text{=NSi}(\text{CH}_3)_3][\text{M}(\text{CH}_3)_2]$  (III). This transfer of an (silylamino)phosphine into the new class of *N*-silyl-*P*-[dimethyl(Vb)element]-phosphinimines opens a simple way to the formation of  $\text{P}^{\text{V}}\text{-P}^{\text{III}}$ -,  $\text{P}^{\text{V}}\text{-As}^{\text{III}}$ - and  $\text{P}^{\text{V}}\text{-Sb}^{\text{III}}$ -bonds.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P-NLi-R}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) mit Dimethyl(Vb)-element-halogeniden ergibt die Aminophosphine  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P-NR-M}(\text{CH}_3)_2$  (I); die analoge Reaktion des  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P-NLi-Si}(\text{CH}_3)_3$  führt zu den Phosphino-, Arsino- und Stibinophosphiniminen  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}[\text{=NSi}(\text{CH}_3)_3][\text{M}(\text{CH}_3)_2]$  (III). Diese Überführung eines (Silylamino)phosphins in die neuartige Substanzklasse der *N*-Silyl-*P*-[dimethyl(Vb)element]phosphinimine eröffnet gleichzeitig einen einfachen Weg zur Knüpfung von  $\text{P}^{\text{V}}\text{-P}^{\text{III}}$ -,  $\text{P}^{\text{V}}\text{-As}^{\text{III}}$ - und  $\text{P}^{\text{V}}\text{-Sb}^{\text{III}}$ -Bindungen.

### ERGEBNISSE

#### *N*-[Organo(Vb)element]aminophosphine

*N*-[Organo(Vb)element]aminophosphine sind nur vereinzelt beschrieben<sup>1,2</sup>. Ausgehend von  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P-NH-R}$ -Verbindungen können durch Metallierung und anschließende Substitution der "Lithiumsalze" mit Dimethylchlorarsin bzw. -stibin die *N*-[Dimethyl(Vb)element]aminophosphine (I) dargestellt werden.

Diese Verbindungen stellen hydrolyse- und stark oxidationsempfindliche Substanzen dar, die in Äther, Petroläther und Benzol gut löslich sind. Bei den Antimon-Verbindungen (Ib) und (Id) empfiehlt sich ein lichtgeschütztes Aufbewahren (am besten im Eisschrank).

\* Für IX. Mitteilung siehe Ref. 4.

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN UND <sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN (Ia)-(Id)

In ca. 10% Benzol-Lösung; TMS als externer Standard.

Nr.	Sdp. [°C (mm)]	Schmp. (°C)	δ[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C(P)]	δ[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (M)]	δ[CH <sub>3</sub> (N)]	J( <sup>31</sup> P-C-C-H)	J( <sup>31</sup> P-N-M-C-H)	J( <sup>31</sup> P-N-C-H)
(Ia)	53(0.03)	5-6	-32.6(d)	-30.0(d)	11.2	0.3		
(Ib)	66-68(0.02)	44-45	-33.0(d)	-15.0(d)	11.0	0.3		
(Ic)	46-47(0.02)	10	-44.5(d)	-29.0(d)	-133.0(s)	0.2		±0
(Id)	66-68(0.02)	43-46	-50.5(d)	-21.0(s)	-148.5(d)	±0		4.8

TABELLE 2

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN UND <sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN (IIIa)-(IIIId)

In ca. 10% Benzol-Lösung; TMS als externer Standard.

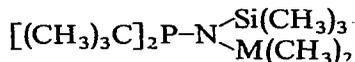
Nr.	Sdp. oder Subl.-Temp. [°C (mm)]	Schmp. (°C)	δ[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C(P)]	δ[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (M)]	δ[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Si)]	J( <sup>31</sup> P-C-C-H)	J( <sup>31</sup> P-M-C-H)	J( <sup>31</sup> P-N-Si-C-H)
(IIIa)	<sup>a</sup>	-35.5(d)	-120.4(d)	10.5	13.9	7.5		0.5
(IIIb) <sup>b</sup>	70(0.01)	40-42	-38.6(d)	-30.1(d)	9.5	14.3	12.7	0.5
(IIIc)	80-81(0.05)	52-54	-34.5(d)	-42.6(d)	9.0	14.7	11.2	0.6
(IIIId)	75-85(0.05)	56-59	-36.5(d)	-23.5(d)	6.0	15.0	8.9	0.4

<sup>a</sup> Siehe Ref. 4. <sup>b</sup> J(<sup>31</sup>P-C-H) 5.2 Hz.



Sämtliche Verbindungen dieser neuartigen Verbindungsklasse mit P<sup>V</sup>-Vb<sup>III</sup>-Elementkombination sind äusserst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, das Phosphinophosphinimin (IIIb) entzündet sich sogar spontan an der Luft.

Die ebenfalls diskutierbare (und aufgrund der Reaktionsgleichung durchaus verständliche) Aminophosphin-Isomerenform



kann durch das Kernresonanz- und IR-Spektrum eindeutig ausgeschlossen werden.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Während  $J(^{31}\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{H})$  beim Übergang vom Aminophosphinimin (IIIa) zum Stibinophosphinimin (IIIId) einen regelmässigen Gang (13.9→14.3→14.7→15.0 Hz) aufweist, findet man für die Kopplung  $J(^{31}\text{P}-\text{M}-\text{C}-\text{H})$  (M=N→Sb) einen unregelmässigen Verlauf. Vergleicht man die Grössenordnungen dieser Kopplungskonstanten mit den entsprechenden der Verbindungen des dreibindigen Phosphors (siehe Tabelle 1) sowie verwandter R<sub>2</sub>P(S)M(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Verbindungen<sup>6</sup>, so lässt sich zweifelsfrei die Richtigkeit der Phosphinimin-Isomerenform (III), die noch zusätzlich durch die P=N-Valenzschwingung [(IIIa), 1370; (IIIb), 1350; (IIIc), 1320 und (IIIId), 1310 cm<sup>-1</sup>] gestützt wird, ableiten. Beim Diphosphin-Derivat (IIIb) kann im Gegensatz zur P<sup>V</sup>-P<sup>III</sup>-C-H- keine P<sup>III</sup>-P<sup>V</sup>-C-C-H-Kopplung beobachtet werden.

## EXPERIMENTELLES

### Darstellung der Ausgangsmaterialien

$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PNH}_2$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PNHCH}_3$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PNHSi}(\text{CH}_3)_3$ : siehe Ref. 3. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCl, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SbCl: siehe Ref. 2.

### Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 (60 MHz)-Spektrometer aufgenommen. Die chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben (d = Dublett, s = Singulett). Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmen mit den berechneten gut überein. δ(NH) konnte nicht genau zugeordnet werden.

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde das Perkin-Elmer-Spektrometer Nr. 337 verwendet [ca. 5 proz. Benzol-Lösungen zwischen KBr-Fenstern (Kompensationsküvetten)].

### Molekulargewichte

Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

### [(Dimethylarsino)amino]di-tert-butylphosphin (Ia)

8.12 g (50.3 mMol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PNH}_2$ , gelöst in 100 ml Äther, werden unter Rühren bei Eiskühlung mit 23 ml (50.3 mMol) n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li/Hexan-Lösung metalliert und 1 Std. bei Raumtemp. gerührt. Dazu tropft man bei 10° 7.8 g (55.8 mMol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl, gelöst in 30 ml Äther. Anschliessend wird 1 Std. bei Raumtemp. 2 Stdn. unter Rückfluss gerührt, über eine G3-Fritte abfiltriert, mit Äther gewaschen, das Filtrat im Wasserstrahl-Vakuum eingeeengt und der Rückstand im Ölpumpen-Vakuum fraktioniert destilliert. Ausb. 8.7 g (67% d.Th.) Sdp. 53°/0.03 mm; Schmp.

5–6° (Gef.: C, 45.40; H, 9.34; N, 5.01; Mol.-Gew., 258. C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>AsNP ber.: C, 45.28; H, 9.50; N, 5.28%; Mol.-Gew., 265.20.)

**[(Dimethylstibino)amino]di-tert-butylphosphin (Ib)**

Ansatz: 5.34 g (33.1 mMol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>PNH<sub>2</sub>, 100 ml Äther; 15.1 ml (33.1 mMol) n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li/Hexan-Lösung; 6.2 g (33.1 mMol) + ca. 25% Überschuss (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-SbCl in 30 ml Äther. Ausb. 3.6 g [35% d.Th.; es kann ein Grossteil an unumgesetztem [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>PNH<sub>2</sub> zurückgewonnen werden]; Sdp. 66–68°/0.02 mm; Schmp. 44–45° (Gef.: C, 38.60; H, 8.46; N, 3.98; Mol.-Gew., 311. C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>NPSb ber.: C, 38.48; H, 8.07; N, 4.48%; Mol.-Gew., 312.05.)

**[(Dimethylarsino)methylamino]di-tert-butylphosphin (Ic)**

Ansatz: 4.40 g (25.1 mMol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>PNHCH<sub>3</sub>, 100 ml Äther; 11.45 ml (25.1 mMol) + 10% Überschuss n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li/Hexan-Lösung; 3.52 g (25.1 mMol) + ca. 25% Überschuss (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl in 30 ml Äther. Ausb. 5.2 g (74% d.Th.); Sdp. 46–47°/0.02 mm; Schmp. 10°. (Gef.: C, 46.75; H, 9.50; N, 4.76; Mol.-Gew., 281. C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>AsNP ber.: C, 47.31; H, 9.74; N, 5.01%; Mol.-Gew., 279.22.)

**[(Dimethylstibino)methylamino]di-tert-butylphosphin (Id)**

Ansatz: 6.65 g (38 mMol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>PNHCH<sub>3</sub>, 100 ml Äther; 17.4 ml (38 mMol) + 10% Überschuss n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li/Hexan-Lösung; 7.12 g (38 mMol) + ca. 25% Überschuss (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SbCl in 30 ml Äther. Ausb. 7.63 g (62% d.Th.); Sdp. 66–68°/0.02 mm; Schmp. 43–46°. (Gef.: C, 40.40; H, 8.28; N, 4.53; Mol.-Gew., 323. C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>NPSb ber.: C, 40.51; H, 8.34; N, 4.29%; Mol.-Gew., 326.07.)

**[(Dimethylarsino)methylamino]di-tert-butylphosphinsulfid (II)**

Zu einer Suspension von 0.225 g (7.02 mMol) Schwefel in 20 ml Äther werden bei 0° 1.96 g (7.02 mMol) (Ic), gelöst in 15 ml Äther, langsam getropft. Exotherme Reaktion. Anschliessend wird noch 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, der Äther abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 1.1 g (51% d.Th.); Sdp. 133–138°/0.03 mm; Schmp. (erstarrt glasartig bei tief. Temp.). (Gef.: C, 42.80; H, 8.68; N, 4.68; Mol.-Gew., 329. C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>AsNPS ber.: C, 42.43; H, 8.74; N, 4.50%; Mol.-Gew., 311.29.)

**N-(Trimethylsilyl)-P-(dimethylphosphino)di-tert-butylphosphinimin (IIIb)**

Ansatz: 6.47 g (27.7 mMol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>PNHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 60 ml Äther; bei 0° mit 12.7 ml (27.7 mMol) + 10% Überschuss n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li/Hexan-Lösung metalliert und bei 0° mit 4.99 g (53 mMol, starker Überschuss) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCl versetzt. Ausb. 2.0 g (25% d.Th., nach Redestillation des Rohproduktes); Subl.-Temp. 70/0.01 mm; Schmp. 40–42°. (Gef.: C, 50.60; H, 10.90; N, 4.72; Mol.-Gew., 264. C<sub>13</sub>H<sub>33</sub>NP<sub>2</sub>Si ber.: C, 53.20; H, 11.33; N, 4.77%; Mol.-Gew., 293.45.)

**N-(Trimethylsilyl)-P-(dimethylarsino)di-tert-butylphosphinimin (IIIc)**

Ansatz: 3.70 g (15.9 mMol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sub>2</sub>PNHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 60 ml Äther, 7.5 ml (15.9 mMol) + 10% Überschuss n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li/Hexan-Lösung; 2.24 g (15.9 mMol) + ca. 15% Überschuss (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl in 10 ml Äther. Ausb. 3.97 g (74% d.Th.); Subl.Temp. 80–81°/0.05 mm; Schmp. 52–54°. (Gef.: C, 47.30; H, 9.77; N, 4.38; Mol.-Gew., 332.)

$C_{13}H_{33}AsNPSi$  ber.: C, 46.27; H, 9.85; N, 4.15%; Mol.-Gew., 337.38.)

*N*-(Trimethylsilyl)-*P*-(dimethylstibino)di-*tert*-butylphosphinimin (III*d*)

Ansatz: 3.81 g (16.3 mMol)  $[(CH_3)_3C]_2PNHSi(CH_3)_3$ , 60 ml Äther; 7.45 ml (16.3 mMol) + 10% Überschuss *n*- $C_4H_9Li$ /Hexan-Lösung; 3.05 g (16.3 mMol) + ca. 20% Überschuss  $(CH_3)_2SbCl$  in 20 ml Äther. Ausb. 4.01 g (61% d.Th.); Subl.Temp. 75–85°/0.05 mm; Schmp. 56–59°. (Gef.: C, 41.60; H, 9.18; N, 3.98; Mol.-Gew., 382.  $C_{13}H_{33}NPSbSi$  ber.: C, 40.63; H, 8.65; N, 3.64%; Mol.-Gew., 384.23.)

DANK

Herrn Professor Dr. Max Schmidt möchten wir für die grosszügige Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung danken.

LITERATUR

- 1 J. SINGH UND A. B. BURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 718.
  - 2 O. J. SCHERER UND J. WOKULAT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 361 (1968) 296.
  - 3 O. J. SCHERER UND G. SCHIEDER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 4184.
  - 4 O. J. SCHERER UND G. SCHIEDER, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 315.
  - 5 H. NÖTH UND L. MEINEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 225.
  - 6 R. K. HARRIS UND R. G. HAYTER, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2282.
- J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 111–116