

ELEMENTORGANISCHE AMIN/IMIN-VERBINDUNGEN IX*. METALLORGANISCHE AMINOPHOSPHINIMINE

OTTO J. SCHERER UND G. SCHIEDER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Juni 1969)

SUMMARY

Oxidation of aminophosphines by trimethylsilyl azide yields *N*-silylated aminophosphinimines, which can be alcoholized, metalated and transformed into different substituted *N*- and *N,N'*-organometallic aminophosphinimines $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{-P}[\text{=N-M}(\text{CH}_3)_3](\text{NHR})$: A ($\text{R}=\text{H}$), B ($\text{R}=\text{CH}_3$); $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}[\text{=N-M}(\text{CH}_3)_3]\text{-}[\text{NRM}'(\text{CH}_3)_3]$: C ($\text{R}=\text{H}$), D ($\text{R}=\text{CH}_3$); $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}[\text{=N-M}(\text{CH}_3)_3][\text{N}(\text{CH}_3)_2]$: E ($\text{M}=\text{M}'=\text{Si, Ge, Sn}$). D forms stable *N, N'*-organometallic aminophosphinimine isomers and can be used as ^1H NMR reference signal to identify $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ ligands which are bonded to imine or amine nitrogen atoms.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Oxydation von Aminophosphinen mit Trimethylsilylazid bilden sich *N*-silylierte Aminophosphinimine, die ihrerseits durch Alkohololyse, Metallierung und Substitution mit $(\text{CH}_3)_3\text{MCl}$ -Verbindungen in die verschiedenartigsten *N*- und *N,N'*-organometall-substituierten Aminophosphinimine $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}[\text{=N-M}(\text{CH}_3)_3](\text{NHR})$: A ($\text{R}=\text{H}$), B ($\text{R}=\text{CH}_3$); $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}[\text{=N-M}(\text{CH}_3)_3][\text{NRM}'(\text{CH}_3)_3]$: C ($\text{R}=\text{H}$), D ($\text{R}=\text{CH}_3$); $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}[\text{=N-M}(\text{CH}_3)_3][\text{N}(\text{CH}_3)_2]$: E ($\text{M}=\text{M}'=\text{Si, Ge, Sn}$) übergeführt werden können. D, das stabile *N,N'*-organometall-substituierte Aminophosphinimin-Isomere bildet, eignet sich als ^1H -NMR-Standard für die Zuordnung eines an das Imin- bzw. Aminstickstoffatom gebundenen $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Liganden.

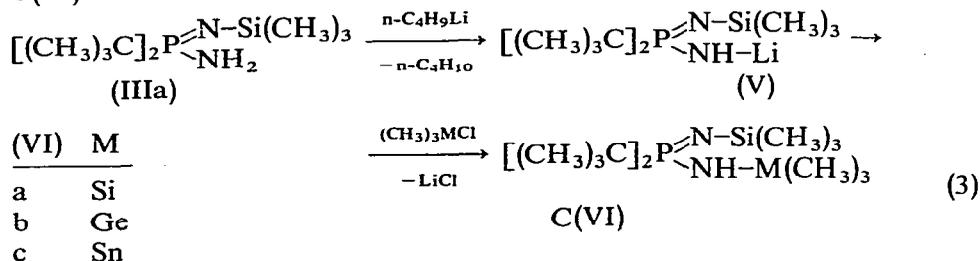
EINLEITUNG

In Fortführung unserer Untersuchungen über irreversible und reversible Ligandenplatzwechsel-Phänomene bei metallorganischen Amidinen¹, Phosphiniminen³, Aminophosphinimininen²⁻⁵ und Aminosulfininen⁶ studierten wir eingehender *N*- und *N,N'*-trimethyl(IVb)element-substituierte Aminophosphinimine folgenden Typs:

*Für VIII. Mitteilung siehe Ref. 4.

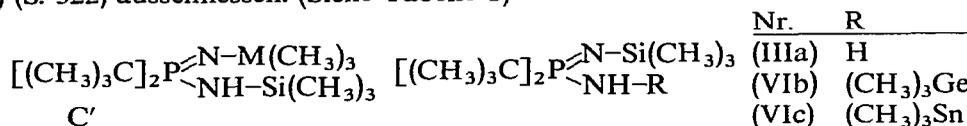
das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [$J(^{31}\text{P}=\text{NSiCH})$] erhärtet [vgl. dazu auch die Substanzklassen D(X) und E(XII)].

Seine Zweitmetallierung und erneute Umsetzung des "Lithiumsalzes" (V) [Gl. (3)] mit Trimethyl(IVb)element-halogeniden überführt A in die Verbindungsklasse C(VI).



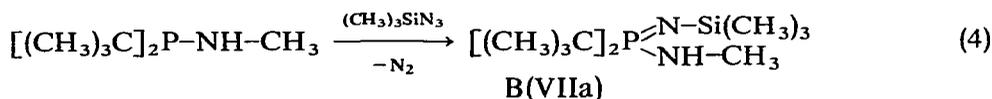
(VIa), das auch durch Oxydation des $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ mit Trimethylsilylazid darstellbar ist, weist einen reversiblen Protonplatzwechsel auf³.

Die für (VIb) und (VIc) ebenfalls denkbare Isomerenform C' lässt sich aufgrund eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektren-Vergleiches mit den Modellsubstanzen D(X) (S. 321) und E(XII) (S. 322) ausschliessen. (Siehe Tabelle 1)



SUBSTANZKLASSEN B UND D

Will man bei A (IIIa) ein Proton des Aminstickstoffatomes durch den CH_3 -Rest ersetzen, so bedient man sich der Oxydation des (Methylamino)di-tert-butylphosphins mit Trimethylsilylazid.



Der Ersatz des $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - durch den $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ -Liganden macht folgende Mehrstufensynthese notwendig:

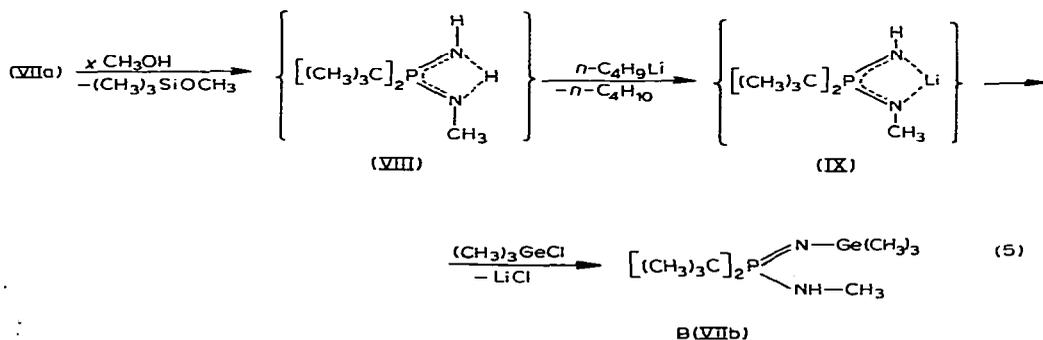


TABELLE 1
 PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN UND ¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN (IIIa), (VIb) UND (VIc)
 In ca. 10% CCl₄-Lösung; TMS als interner Standard.

Nr.	Sdp. (°C/mm)	Schmp (°C)	Ausb. (%)	δ [C(CH ₃) ₃]	δ (SiCH ₃)	δ (MCH ₃)	J (PCCH)	J (P=NSiCH)
(IIIa)	58/0,05	25	86	-71,3(d)	3,5(d)		14,15	0,4
(VIb)	93/0,05	81	81	-68,9(d)	1,2(d)	-23,5(s)	13,8	0,4
(VIc) ^a	82/0,01	63	95	-69,4(d)	1,1(d)	-18,0(s)	13,7	0,4

^a J(^{117,119}SnCH) = 55,6/57,6 Hz.

TABELLE 2
 PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN UND ¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN (VIII), (IX), (VIIa), (VIIb) UND (Xa)-(Xf)
 In ca. 10% CCl₄-Lösung; TMS als interner Standard.

Nr.	Sdp. (°C/mm)	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	δ [C(CH ₃) ₃]	δ (=NMCH ₃)	δ (NM'CH ₃)	δ (NCH ₃)	J (PCCH)	J (PNMCH)	J (PNCH)	J (HNCH)
(VIII)	110/0,05	120	99	-71,4(d)			-157,7(d)	13,25		9,4	
(IX) ^a	220/0,05	206	94	-46,2(d)			-154,1(d)	12,0		17,2	
(VIIa)	60/0,05	87	86	-68,4(d)	1,2(d)		-156,7(d)	13,9	0,4	10,0	5,5
(VIIb)	74/0,05	63	63	-68,4(d)	-11,0(d)		-155,2(d)	13,6	0,55	9,7	5,6
(Xa)	94-95/0,05	39-40	90	-75,4(d)	0,0(d)	-12,9(s)	-159,6(d)	13,7	0,4	11,3	
(Xb)	110/0,05	107	62	-74,3(d)	0,0(d)	-24,1(s)	-162,7(d)	13,4	0,45	11,5	
(Xc) ^b	130/0,05	112	93	-74,7(d)	0,0(d)	-15,0(s)	-169,4(d)	13,25	0,3	12,4	
(Xd)	90/0,05	82	53	-73,8(d)	-12,3(d)	-11,0(s)	-158,0(d)	13,2	0,7	11,3	
(Xe)	95/0,05	93	68	-73,4(d)	-11,8(d)	-22,1(s)	-162,2(d)	13,15	0,6	11,4	
(Xf) ^c	105/0,05	103	70	-74,4(d)	-13,2(d)	-9,3(s)	-169,8(d)	13,1	0,45	12,35	

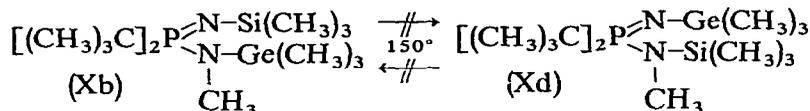
^a In ca. 10% Benzol-Lösung; TMS extern. ^b (Xc): J(^{117,119}SnCH) = 54,2/56,5; J(^{117,119}SnCH) = 40,7/42,5 Hz. ^c (Xf): J(^{117,119}SnCH) = 53,1/55,6; J(^{117,119}SnNCH) = 40,5/42,25 Hz.

TABELLE 3
 PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN UND ¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN (XII)-(XIIc)
 In ca. 10% CCl₄-Lösung; TMS als interner Standard.

Nr.	Sdp. (°C/mm)	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	δ[C(CH ₃) ₃]	δ (MCH ₃)	δ (NCH ₃)	J (PCCH)	J (PNMCH)	J (PNCH)
(XII)	65/0,1	27	98	-73,8(d)		-165,8(d)	13,2		7,05
(XIIa)	64/0,1	36	92	-71,8(d)	0,15(d)	-159,6(d)	13,9	0,5	7,5
(XIIb)	61/0,05	15	67	-70,8(d)	-11,2(d)	-163,2(d)	13,55	0,7	7,3
(XIIc) ^a	72/0,05	13	82	-70,9(d)	-6,5(d)	-164,1(d)	13,35	0,4	7,15

^a J(^{117,119}SnCH) = 52,8/55,4 Hz.

sierung von (Xb) nach (Xd) beobachtet man bei erhöhter Temperatur (150° mehrere Stunden) ebenso wenig wie die Bildung der dritten denkbaren (sterisch sicherlich sehr ungünstigen) Isomerenform $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(=\text{NCH}_3)-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]-[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]$.



(Xb) und (Xd) bilden somit zwei nebeneinander völlig stabile *N*-metallorganische Aminophosphinimin-Isomere. (Siehe Tabelle 2)

$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P} \begin{array}{l} \text{=N-R} \\ \text{<N-R}' \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	R	R'	Nr.
	H	H	(VIII)
	Li	H	(IX)
	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	H	(VIIa)
	$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$	H	(VIIb)
	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	(Xa)
	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$	(Xb)
	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	(Xc)
	$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	(Xd)
	$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$	(Xe)
	$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$	(Xf)

$^1\text{H-NMR-Spektren}$

Während für die Substanzklasse (VII) das an das Iminstickstoffatom gebundene Heteroatom M(Si, Ge) weder auf die chemischen Verschiebungen noch auf die Kopplungskonstanten einen merklichen Einfluss ausübt, lässt sich ein solcher für das Heteroatom des Aminstickstoffatoms bei den Verbindungen (Xa)–(Xc) und (Xd)–(Xf) erkennen. $\delta(\text{NCH}_3)$ wird beim Übergang von $\text{M}'=\text{Si}$ nach Sn zu niedrigerem Feld verschoben, $J(^{31}\text{P}\text{NCH})$ steigt geringfügig an.

Die bei (Xf) [verglichen mit (Xc)] zu beobachtende Verschiebung von $\delta(\text{SnCH}_3)$ nach höherem Feld hängt möglicherweise damit zusammen, dass beim Germanium-Derivat (Xf) [im Gegensatz zum Silicium-Derivat (Xc)] eine schwächere $p_\pi-d_\pi$ -Bindung vorliegt, so dass dadurch der Einfluss des "freien" Elektronenpaares am Iminstickstoffatom stärker ausgeprägt ist.

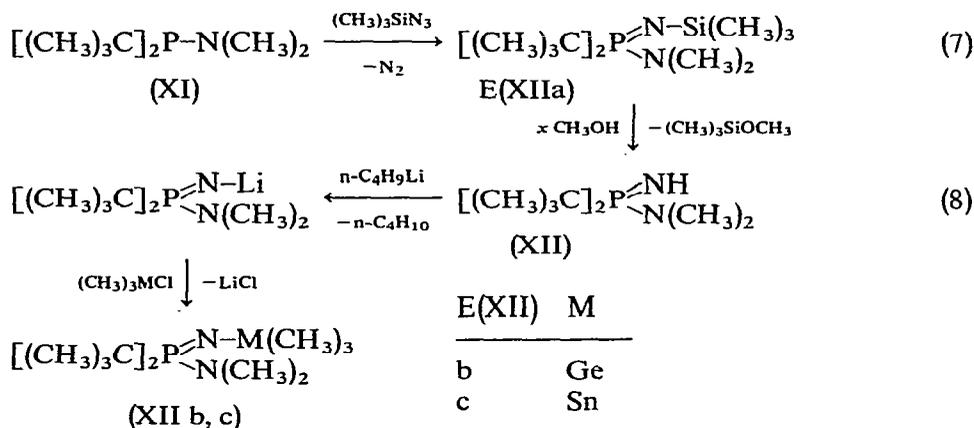
Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ erlauben weiterhin—wie das Beispiel des Isomerenpaares (Xb)/(Xd) veranschaulicht—eine einfache und zweifelsfreie Bestimmung der richtigen $(\text{CH}_3)_3\text{M}(\text{M}')$ -Ligandenanordnung.

Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten dieser Modells-substanzen können deshalb als eine Art Standard für die Zuordnung *N*- bzw. *N'*-gebundener $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Liganden bei metallorganischen Aminophosphiniminen verwendet werden.

SUBSTANZKLASSE E

Die Richtigkeit obiger Annahme wird noch durch die Synthese der Verbindungsklasse E, welche die $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Gruppe am Iminstickstoffatom gebunden enthält, gestützt.

Ausgehend von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (XI), dargestellt aus $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PCl}$ und $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$, kann durch Oxydation mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ nach Gl. (7) der Imin-Rest eingeführt, durch Alkohololyse der Grundkörper sowie durch anschließende Metallierung und Substitution mit $(\text{CH}_3)_3\text{MCl}$ -Verbindungen die Modellsubstanzklasse E synthetisiert werden [Gl. (8)]. (Siehe Tabelle 3)

¹H-NMR-Spektren

$\delta(\text{MCH}_3)$ liegt bei (XIIa) and (XIIb) genau in dem bei der Verbindungsklasse (X) gefundenen Bereich.

Beide Modelle, (X) und (XII), bestätigen, dass die bei der Verbindungsklasse C [(VIIa) und (VIIb)] angeschriebene Isomerenform [Gl. (4) und (5)] richtig ist.

Sämtliche metallorganischen Aminophosphinimine sind in Äther, Benzol und CCl_4 gut löslich. Ihre Hydrolyseempfindlichkeit entspricht der zu erwartenden Reihenfolge: Zinn- > Germanium- > Silicium-Derivate

EXPERIMENTELLES

Darstellung der Ausgangsmaterialien

Für die Darstellung von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}(=\text{NH})(\text{NH}_2)$, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}-\text{NHCH}_3$, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PCl}$ siehe Ref. 3.

(Dimethylamino)di-tert-butylphosphin (XI). Dimethylamin (5.82 ml, 3.96 g, 87.8 mMol) in 100 ml Äther wird bei -20° mit 42 ml (87.8 mMol) n-Butyllithium/Hexan-Lösung metalliert. Zur Suspension des $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ werden unter starkem Rühren bei 10° 15.86 g (87.8 mMol) $[(\text{CH}_3)_2\text{C}]_2\text{PCl}$ in 70 ml Äther getropft, man kocht 2 Stdn. unter Rückfluss, filtriert ab (G3-Fritte), wäscht mit Äther und destilliert fraktioniert. Ausb. 10.0 g (60% d.Th.); Sdp. $35^\circ/0.05$ mm; Schmp. 14° . (Gef.: C, 64.08;

H, 12.30; N, 7.26; Mol.-Gew., 184. $C_{10}H_{24}NP$ ber.: C, 63.45; H, 12.78; N, 7.40%; Mol.-Gew., 189.29.) 1H -NMR (ca. 10% Benzol-Lösung, TMS ext.): $\delta[C(CH_3)_3] - 49.6$ (d), $\delta(NCH_3) - 143.6$ (d); $J(^{31}PCCH)$ 11.5 und $J(^{31}PNCH)$ 7.2 Hz.

Spektren

1H -NMR. Sie wurden mit einem Varian A60(60 MHz)-Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmen mit den berechneten gut überein. $\delta(NH)$ konnte in den meisten Fällen gar nicht oder nur ungenau zugeordnet werden. Die Problematik des relativen Vorzeichens bei Phosphorkopplungskonstanten⁷ bleibt unberücksichtigt.

IR. Hierfür wurde das Perkin-Elmer Spektrometer Nr. 337 verwendet. Vermessen wurden, wenn nicht anders angegeben, ca. 5-proz. Benzol-Lösungen zwischen KBr-Fenstern (Kompensationsküvetten).

Molekulargewichte. Sie wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Aminodi-tert-butyl-N-(trimethylsilyl)phosphinimin(IIIa)

Zur Suspension von 2.24 g (17.2 mMol) $[(CH_3)_3C]_2P(=NH)(NH_2)$ in 25 ml Äther werden bei 20° 6.0 ml (17.2 mMol) n-Butyllithium/Hexan-Lösung (verdünnt mit 15 ml Äther) getropft. Die Suspension des Lithiumsalzes wird nach 30 Min Rühren bei Raumtemp. mit 1.38 g (17.2 mMol) $(CH_3)_3SiCl$ in 20 ml Äther versetzt, 2 Stdn. unter Rückfluss gekocht und wie bei (XI) beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 2.7 g (86% d.Th.); Sdp. 58°/0.05 mm; Schmp. 25°. (Gef.: C, 52.79; H, 11.48; N, 11.24; Mol.-Gew., 231. $C_{11}H_{29}N_2PSi$ ber.: C, 53.18; H, 11.77; N, 11.28%; Mol.-Gew., 248.43.) IR: $\nu(NH)$ 3470, 3380; $\delta(NH_2)$ 1550; $\nu(P=N)$ 1265 cm^{-1} .

[(Trimethylgermyl)amino]di-tert-butyl-N-(trimethylsilyl)phosphinimin(VIb)

Ansatz: 2.0 g (8.07 mMol) (IIIa) in 20 ml Äther; 4.0 ml (8.07 mMol) n-Butyllithium/Hexan-Lösung (verdünnt mit 10 ml Äther) und 1.24 g (8.07 mMol) $(CH_3)_3GeCl$ in 10 ml Äther. Ausb. 2.4 g (81% d.Th.); Sdp. 93°/0.05 mm; Schmp. 81°. (Gef.: C, 46.60; H, 10.54; N, 7.39; Mol.-Gew., 352. $C_{14}H_{37}GeN_2PSi$ ber.: C, 46.05; H, 10.22; N, 7.67%; Mol.-Gew., 365.12.) IR: $\nu(NH)$ 3390; $\nu(P=N)$ 1350 cm^{-1} .

[(Trimethylstannyl)amino]di-tert-butyl-N-(trimethylsilyl)phosphinimin(VIc)

Ansatz: 3.08 g (12.4 mMol) (IIIa) in 25 ml Äther; 6.0 ml (12.4 mMol) n-Butyllithium/Hexan-Lösung (verdünnt mit 10 ml Äther) und 2.47 g (12.4 mMol) $(CH_3)_3SnCl$ in 15 ml Äther. Ausb. 4.85 g (95% d.Th.); Sdp. 82°/0.01 mm; Schmp. 63°. (Gef.: C, 40.58; H, 8.91; N, 6.73; Mol.-Gew., 397. $C_{14}H_{37}N_2PSiSn$ ber.: C, 40.89; H, 9.07; N, 6.81%; Mol.-Gew. 411.22.) IR: $\nu(NH)$ 3390; $\nu(P=N)$ 1315 cm^{-1} .

(Methylamino)di-tert-butyl-N-(trimethylsilyl)phosphinimin(VIIa)

Zu 8.01 g (45.7 mMol) $[(CH_3)_3C]_2PNHCH_3$ werden 5.27 g (45.7 mMol) + 20% Überschuss $(CH_3)_3SiN_3$ gegeben und die Lösung erwärmt. Die N_2 -Entwicklung beginnt bei ca. 45°, sie ist bei 60° stark, bei 80° heftig. Anschliessend wird 1 Stde. auf 110° erwärmt, überschüssiges Azid im Vakuum abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 10.5 g (87% d. Th.); Sdp. 60°/0.05 mm; erstarrt bei tiefer Temp. glasartig. (Gef.: C, 54.90; H, 12.03; N, 10.38; Mol.-Gew., 259. $C_{12}H_{31}N_2PSi$

ber.: C, 54.92; H, 11.94; N, 10.68%; Mol.-Gew., 262.46.) IR: $\nu(\text{NH})$ 3440; $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1365 cm^{-1} .

(VIIa) lässt sich auch aus (IX) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ darstellen.

(Methylamino)di-tert-butyl-N-(trimethylgermyl)phosphinimin (VIIb)

Ansatz: 9.91 g (52.1 mMol) (VIII) in 80 ml Äther; 24.5 ml (52.1 mMol) n-Butyllithium/Hexan-Lösung (verd. mit 20 ml Äther) und 7.98 g (52.1 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ in 30 ml Äther. Ausb. 10.02 g (63% d.Th.); Sdp. 74°/0.05 mm; Schmp. -6°. (Gef.: C, 47.30; H, 10.13; N, 9.24; Mol.-Gew., 294. $\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{GeN}_2\text{P}$ ber.: C, 46.95; H, 10.18; N, 9.13%; Mol.-Gew., 306.96.) IR: $\nu(\text{NH})$ 3415; $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1315 cm^{-1} .

(Methylamino)di-tert-butylphosphinimin (VIII)

(VIIa) (29.9 g, 114.2 mMol) wird mit 20 ml (494 mMol) Methanol (exotherme Reaktion) versetzt und über Nacht verschlossen bei Raumtemp. stehengelassen. Nach dem Abziehen des überschüssigen CH_3OH sowie des $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ im Vakuum wird der Rückstand sublimiert. Ausb. 21.4 g (99% d.Th.); Subl.-Temp. 110°/0.05 mm; Schmp. 120°. (Gef.: C, 56.67; H, 11.98; N, 14.47; Mol.-Gew., 222, 234, 245. Wert steigt mit zunehmender Einwaage. $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P}$ ber.: C, 56.81; H, 12.18; N, 14.73%; Mol.-Gew., 190.27.) IR: $\nu(\text{NH})$ 3415, 3190; $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1330 cm^{-1} .

Metallierung von (VIII) [Lithiumsalz (IX)]

Zu 3.62 g (19.0 mMol) (VIII) in 50 ml Äther werden bei 10° unter Rühren 8.7 ml (19.0 mMol) n-Butyllithium/Hexan-Lösung (verd. mit 20 ml Äther) getropft. Leicht exotherme Reaktion unter Bildung einer klaren Lösung. Diese wird noch 30 Min. unter Rückfluss erwärmt, der Äther im Vakuum abgezogen und der Rückstand 2 Stdn. bei 100° im Ölpumpenvakuum getrocknet. Eine Reinigung durch Sublimation ist nicht notwendig (Subl.-Temp. 220°/0.05 mm). Ausb. 3.5 g (94% d.Th.); Schmp. 206° (ab 100° sintert die Substanz). (Gef.: C, 55.40; H, 11.51; N, 14.18; Mol.-Gew., 568. $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{LiN}_2\text{P}$ ber.: C, 55.10; H, 11.30; N, 14.28%; Mol.-Gew., 196.20.) IR: $\nu(\text{NH})$ 3405, 3200; $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1240 cm^{-1} .

[(Trimethylsilyl)methylamino]di-tert-butyl-N-(trimethylsilyl)phosphinimin (Xa)

Zu 3.56 g (13.0 mMol) (VIIa) in 15 ml Äther tropft man bei 10° 6.7 ml (13.6 mMol) n-Butyllithium/Hexan-Lösung (verd. mit 10 ml Äther). Nach dem Zutropfen von 1.48 g (13.6 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bei 10° wird 20 Stdn. unter Rückfluss erwärmt, über eine G3-Fritte filtriert, mit Äther gewaschen und fraktioniert destilliert. Ausb. 4.1 g (90% d.Th.); Sdp. 94-95°/0.05 mm; Schmp. 39-40°. (Gef.: C, 53.34; H, 11.81; N, 8.05; Mol.-Gew., 315. $\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{PSi}_2$ ber.: C, 53.84; H, 11.75; N, 8.05%; Mol.-Gew., 334.64.) IR: $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1325 cm^{-1} .

(Xa) lässt sich aus $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PNCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ nur in 21-proz. Ausbeute gewinnen³.

[(Trimethylgermyl)methylamino]di-tert-butyl-N-(trimethylsilyl)phosphinimin (Xb)

Ansatz: 2.78 g (10.6 mMol) (VIIa) in 20 ml Äther; 5.0 ml (10.6 mMol) n-Butyllithium/Hexan-Lösung (verd. mit 15 ml Äther) und 1.62 g (10.6 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ in 10 ml Äther. Ausb. 2.5 g (62% d.Th.); Subl.-Temp. 110°/0.05 mm; Schmp. 107°. (Gef.: C, 47.90; H, 10.05; N, 7.52; Mol.-Gew., 361. $\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{GeN}_2\text{PSi}$ ber.: C, 47.52; H, 10.37; N, 7.39%; Mol.-Gew., 379.15.) IR: $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1320 cm^{-1} .

[(Trimethylstannyl)methylamino]di-tert-butyl-N-(trimethylsilyl)phosphinimin (Xc)

Ansatz: 5.28 g (20.1 mMol) (VIIa) in 40 ml Äther; 9.5 ml (20.1 mMol) n-Butyllithium/Hexan-Lösung (verd. mit 15 ml Äther) und 4.0 g (20.1 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in 20 ml Äther. Ausb. 7.95 g (93% d.Th.); Subl.-Temp. $130^\circ/0.05$ mm; Schmp. 112° . (Gef.: C, 41.39; H, 8.61; N, 6.46; Mol.-Gew., 404. $\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{PSiSn}$ ber.: C, 42.37; H, 9.24; N, 6.59%; Mol.-Gew., 425.25.) IR: $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1280 cm^{-1} .

[(Trimethylgermyl)methylamino]di-tert-butyl-N-(trimethylgermyl)phosphinimin (Xd)

Ansatz: 3.07 g (10.0 mMol) (VIIb) in 20 ml Äther; 4.6 ml (10.0 mMol) n-Butyllithium/Hexan-Lösung (verd. mit 10 ml Äther) und 1.09 g (10.0 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 10 ml Äther. Versuchsdurchführung wie bei (Xa); Metallierung jedoch bei -20° . Analysen: siehe Isomeres (Xb). IR: $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1285 cm^{-1} .

[(Trimethylgermyl)methylamino]di-tert-butyl-N-(trimethylgermyl)phosphinimin (Xe)

Ansatz: wie bei (Xd) und 1.53 g (10.0 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$. Ausb. 2.9 g (68% d.Th.); Subl.-Temp. $95^\circ/0.05$ mm; Schmp. 93° . (Gef.: C, 42.80; H, 9.54; N, 6.72; Mol.-Gew., 407. $\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{P}$ ber.: C, 42.53; H, 9.28; N, 6.61%; Mol.-Gew., 423.66.) IR: $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1270 cm^{-1} .

[(Trimethylstannyl)methylamino]di-tert-butyl-N-(trimethylgermyl)phosphinimin (Xf)

Ansatz: 3.16 g (10.3 mMol) (VIIb) in 25 ml Äther; 4.75 ml (10.3 mMol) n-Butyllithium/Hexan-Lösung (verd. mit 15 ml Äther) und 2.05 g (10.3 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in 10 ml Äther. Ausb. 3.4 g (70% d.Th.); Subl.-Temp. $105^\circ/0.05$ mm; Schmp. 103° . (Gef.: C, 39.10; H, 8.67; N, 6.00; Mol.-Gew., 448. $\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{GeN}_2\text{Sn}$ ber.: C, 38.35; H, 8.37; N, 5.96%; Mol.-Gew., 469.76.) IR: $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1243 cm^{-1} .

(Dimethylamino)di-tert-butylphosphinimin (XII)

(XIIa) (9.51 g, 34.4 mMol) wird mit 20 ml (494 mMol) Methanol versetzt und 3 Tage verschlossen bei Raumtemp. stengelassen. Überschüssiges CH_3OH sowie $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 6.9 g (98% d.Th.); Sdp. $65^\circ/0.1$ mm; Schmp. 27° . (Gef.: C, 58.74; H, 11.98; N, 13.54; Mol.-Gew., 190. $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{P}$ ber.: C, 58.79; H, 12.33; N, 13.72%; Mol.-Gew., 204.30.) IR: $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1283 cm^{-1} .

(Dimethylamino)di-tert-butyl-N-(trimethylsilyl)phosphinimin (XIIa)

(XI) (8.22 g, 43.4 mMol) (siehe Ausgangsmaterialien) wird mit 7.5 g (65.1 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ langsam erhitzt. Die bei ca. 45° beginnende N_2 -Entwicklung erfolgt bei 70° stürmisch. Anschliessend wird noch 1 Stde. bei 110° gerührt, überschüssiges Azid im Vakuum entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 11.0 g (92% d.Th.); Sdp. $64^\circ/0.1$ mm; Schmp. 36° . (Gef.: C, 56.28; H, 11.68; N, 9.86; Mol.-Gew., 268. $\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{PSi}$ ber.: C, 56.47; H, 12.03; N, 10.13%; Mol.-Gew., 276.48.) IR: $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1283 cm^{-1} .

(Dimethylamino)di-tert-butyl-N-(trimethylgermyl)phosphinimin (XIIb)

Ansatz: 2.08 g (10.2 mMol) (XII) in 20 ml Äther; 4.8 ml (10.2 mMol) n-Butyllithium/Hexan-Lösung (verd. mit 10 ml Äther) und 1.56 g (10.2 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ in 10 ml Äther. Ausb. 2.2 g (67% d.Th.); Sdp. $61^\circ/0.05$ mm; Schmp. 15° . (Gef.: C,

48.39; H, 9.95; N, 8.42; Mol.-Gew., 312. $C_{13}H_{33}GeN_2P$ ber.: C, 48.64; H, 10.36; N, 8.73%; Mol.-Gew., 320.98.) IR: $\nu(P=N)$ 1280 cm^{-1} .

(Dimethylamino)di-tert-butyl-N-(trimethylstannyl)phosphinimin (XIIc)

Ansatz: 2.37 g (11.6 mMol) (XII) in 25 ml Äther; 5.3 ml (11.6 mMol) n-Butyllithium/Hexan-Lösung (verd. mit 10 ml Äther) und 2.31 g (11.6 mMol) $(CH_3)_3SnCl$ in 15 ml Äther. Ausb. 3.5 g (82% d.Th.; Sdp. 72°/0.05 mm; Schmp. 13°. (Gef.: C, 41.97; H, 8.67; N, 7.32; Mol.-Gew., 340. $C_{13}H_{33}N_2PSn$ ber.: C, 42.54; H, 9.06; N, 7.63%; Mol.-Gew., 367.08.) IR: $\nu(P=N)$ 1275 cm^{-1} .

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 O. J. SCHERER UND P. HORNIG, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2533.
 - 2 O. J. SCHERER UND P. KLUSMANN, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 560.
 - 3 O. J. SCHERER UND G. SCHIEDER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 4184.
 - 4 O. J. SCHERER UND P. KLUSMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
 - 5 H. SCHMIDBAUR, K. SCHWIRTEN UND H. H. PICKEL, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 564; *Progress in Coordination Chemistry, XIth ICC. Haifa, 1968*, p. 378.
 - 6 O. J. SCHERER UND R. SCHMITT, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P11.
 - 7 z.B.: W. MCFARLANE UND J. A. NASH, *Chem. Commun.*, (1969) 127; dort weitere Literatur.
- J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 315–326