

**1/1-KOMPLEXE DES TRIMETHYLPHOSPHINIMINO-
 PENTAMETHYLDISILOXANS UND DES BIS-
 (TRIMETHYLPHOSPHINIMINO)-DIMETHYLSILANS MIT
 ALUMINIUM-, GALLIUM- UND INDIUMTRIMETHYL. VERBINDUNGEN
 MIT STATIONÄREM BZW. OSZILLIERENDEM AKZEPTOR ***

W. WOLFSBERGER und H. SCHMIDBAUR **

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 8700 Würzburg, Am Hubland
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. Mai 1976)

Summary

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ reacts with $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, or $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ to give rigid 1/1-adducts. On the contrary, the analogous 1/1-complexes of $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ exhibit a nonrigid behavior as shown by the temperature dependence of the ^1H NMR spectra.

Zusammenfassung

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ reagiert mit $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ unter Bildung stationärer 1/1-Addukte. Die analogen 1/1-Komplexe von $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ dagegen zeigen, wie aus der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren hervorgeht, ein fluktuierendes Verhalten.

Einführung

Als Piper und Wilkinson im Jahre 1956 die ersten fluktuierenden metallorganischen Verbindungen als solche erkannten [2], war damals nicht abzusehen, welche eine Vielzahl von entsprechenden Untersuchungen sie damit initiierten. Während der weitaus überwiegende Teil dieser Arbeiten an metallorganischen Komplexen der Übergangsmetalle durchgeführt wurde, sind unsere diesbezüglichen Kenntnisse über Hauptgruppenelementverbindungen noch vergleichsweise gering [3].

* Vorläufige Mitteilung vgl. Lit. 1.

** Neue Adresse: Anorganisch-Chemisches Laboratorium der TU München, 8000 München, Arcisstrasse 21 (B.R.D.)

Aus Bis-(trimethylphosphinimino)-dimethylsilan, $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}=\text{PMe}_3$ (I) *, und AlMe_3 sollte nun bei geeigneten Reaktionsbedingungen, neben dem bereits bekannten 1/2-Komplex [4], auch ein 1/1-Addukt isolierbar sein, für das eine fluktuierende Struktur vorhersagbar war.

Ergebnisse

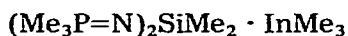
Umsetzungen von I mit Aluminium-, Gallium- und Indiumtrimethylätherat

Unsere ersten bei Raumtemperatur und in Benzol vorgenommenen Versuche zur Darstellung eines 1/1-Komplexes aus I und AlMe_3 zeigten, dass dieser im Prinzip existent ist. Es wurden jedoch stets nur Gemische aus I, 1/1- und 1/2-Addukt ** erhalten. Eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur und sehr langsames Zusammengeben der beiden Komponenten führte ebenfalls nicht zu einem einheitlichen Produkt, sondern nur zu einer wesentlichen Steigerung des prozentualen Anteils an 1/1-Komplex. Um dennoch die gewünschte Verbindung in reiner Form zu gewinnen, wurde nach einem Solvens gesucht, in dem diese unlöslich oder zumindest schwerlöslich ist und damit bei ihrer Bildung kontinuierlich ausfällt, wodurch eine Weiterreaktion mit einem zweiten Mol AlMe_3 erschwert ist. Als bestes Lösungsmittel erwies sich schliesslich niedrig siedender Petroläther. Ein Experiment bei -20°C lieferte sofort den Komplex III in hoher Reinheit. Versuche mit Gallium- und Indiumtrimethylätherat verliefen unter diesen Bedingungen ebenfalls einheitlich unter Bildung von IV und V.



(III)

(IV)



(V)

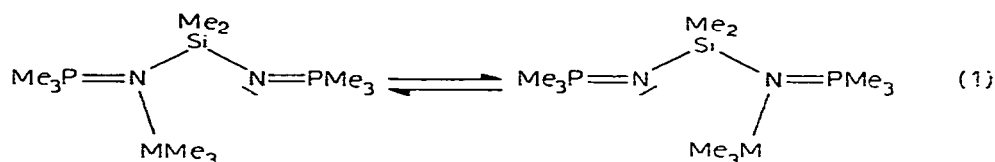
Chemische und physikalische Eigenschaften. Die Verbindungen III–V bilden farblose, stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche Festsubstanzen, die aber unter absolutem Sauerstoff- und Wasserausschluss gut haltbar sind. Ihre Löslichkeit in inerten organischen Solventien ist recht unterschiedlich. In Benzol, Methyl-enchlorid und Äther lösen sie sich gut, in CCl_4 mässig und in Cyclohexan oder Petroläther schlecht. Sie besitzen definierte Schmelzpunkte (vgl. Tabelle 4), verhalten sich aber beim Versuch einer Vakuumdestillation völlig verschieden. Während III schon bei Temperaturen um 100°C in freien Donator I und 1/2-Addukt zerfällt ($2 \text{ III} \rightarrow \text{I} + \text{I} \cdot 2\text{AlMe}_3$), lässt sich IV ohne Zersetzung destillieren. Eine Umsetzung zu I und 1/2-Komplex ist bis zu Temperaturen von $140\text{--}150^\circ\text{C}$, wo eine totale Zerstörung der Verbindung IV eintritt, nicht zu beobachten. V dissoziiert im Bereich von $100\text{--}110^\circ\text{C}$ quantitativ in die Ausgangskomponenten I und InMe_3 .

Protonenresonanzspektren. Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen III–V zeigen für die Protonen der Siliciumdimethyl- und der Metalltrimethylgruppen jeweils ein Singulett, für die Protonen der Phosphortrimethylgruppe ein Dublett.

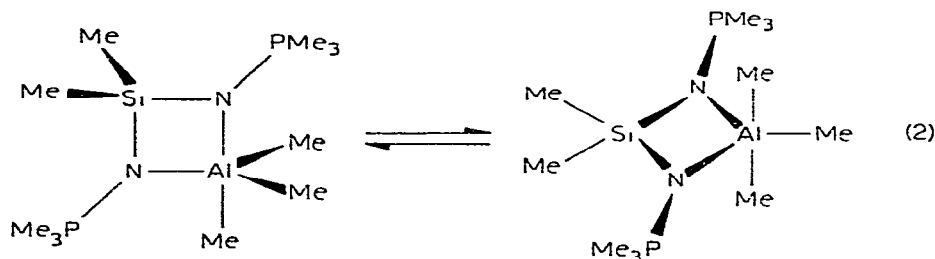
* Es gilt: $\text{Me} = \text{CH}_3$, $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$.

** Zur Struktur des 1/2-Addukts vgl. Lit. 4.

Die NMR-spektroskopische Identität der beiden Trimethylphosphiniminogruppen kann nun sowohl durch eine Pentakoordination am Metallatom als auch durch einen raschen Platzwechsel der Metalltrimethylgruppe zwischen den beiden Stickstoffatomen des Donors I verursacht werden. Aus diesem Grund wurde zunächst die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren studiert (Tabelle 1). Während nun der InMe_3 -Komplex V ein bis -70°C temperaturunabhängiges Spektrum zeigt, spaltet bei III und IV das Me_3P -Dublett bei tiefen Temperaturen zu zwei neuen flächengleichen Dublettsignalen mit unterschiedlicher Kopplungskonstante $J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$ auf. Dabei ist das Dublett mit der kleineren Kopplungskonstante der unkoordinierten, das mit der grösseren der komplexgebundenen Phosphiniminogruppe zuzuordnen, da nur dieses die zu erwartende Signalverbreiterung durch Al- bzw. Ga-Quadrupolaufspaltung aufweist. Die alleinige Veränderung des Me_3P -Signals im gesamten vermessenen Temperaturbereich von $+35$ bis -70°C , sowie die Tatsache, dass die Signale von zusätzlich zugesetztem I bei allen Temperaturen konstant scharf bleiben, also kein Austausch der Metalltrimethylgruppe zwischen komplexgebundenem und freiem I erfolgt, sprechen für einen raschen intramolekularen Platzwechsel der AlMe_3 - bzw. GaMe_3 -Gruppe zwischen den beiden Stickstoffatomen von I im Sinne von Gl. 1.



Eine Pentakoordination am Metallatom kann ausgeschlossen werden, da in diesem Fall, wie aus Gl. 2 erkennbar ist und, wie z.B. auch ähnliche Experimente bei einer pentavalenten Phosphorverbindung ergaben [5], neben der Aufspaltung der Me_3P - möglicherweise auch eine solche der Me_3M -Gruppe zu erwarten ist.



Aus der Aufspaltungstemperatur (sie beträgt für III etwa -10°C , für IV etwa -25°C) lässt sich die Aktivierungsenergie des Platzwechsellvorgangs für III und IV zu ungefähr 13.5 bzw. 12.5 kcal/Mol abschätzen. Diese Werte sind lösungsmittelabhängig und liegen für Benzol, in dem das Me_3P -Dublett bereits bei Raumtemperatur verbreitert erscheint, etwas höher. Sollte die Me_3In -Gruppe in V denselben Oszillationsvorgängen unterworfen sein, so muss die dazu benötigte Aktivierungsenergie kleiner als 9 kcal/mol sein.

Infrarotspektren. Einen Beitrag zur Lösung der NMR-spektroskopisch nicht aufgeklärten Struktur von V war von einem Vergleich der IR-Spektren von III und IV mit jenem von V zu erwarten. Für die Verbindungen III und IV sollten

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN I UND III—V

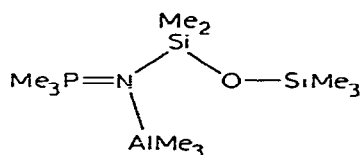
Verbindung	I	III	IV	V
+30° C				
δ((CH ₃) ₂ Si)	+0.06	-0.17	-0.08	-0.08
δ((CH ₃) ₃ M)		+0.98	+0.63	+0.52
δ((CH ₃) ₃ P)	-1.44	-1.62	-1.55	-1.55
J(¹ HC ³¹ P)	12.75	13.0	12.9	12.8
-60° C				
δ((CH ₃) ₃ P) ^a		-1.47	-1.43	-1.56
J(¹ HC ³¹ P) ^a		12.8	12.75	12.75
δ((CH ₃) ₃ P) ^b		-1.80	-1.70	-1.56
J(¹ HC ³¹ P) ^b		13.3	12.9	12.75

^a Signal der unkoordinierten Phosphiniminogruppe. ^b Signal der komplexgebundenen Phosphiniminogruppe

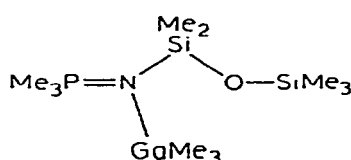
sich jeweils zwei Phosphor—Stickstoff-Valenzschwingungsbanden $\nu(\text{P}=\text{N})$ auf-
finden lassen: eine, die der freien und eine, die der koordinierten $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}$ -
Gruppe entspricht. Obwohl die IR-Spektren von III—V relativ bandenreich
sind, konnten im Gebiet von $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ alle Linien bis auf eine stets bei
etwa 1240 cm^{-1} auftretende sicher zugeordnet werden [6]. Auf Grund ihrer
Lage und ihrer Intensität könnte diese Bande von einer $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingung
herrühren. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden Komplexe aus I und
bifunktionellen Akzeptoren wie z.B. ZnMe_2 oder CdMe_2 [7], sowie aus Tri-
methylphosphinimino-pentamethyldisiloxan, $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_3$ (II),
und Metalltrimethylen dargestellt (s.u.) und IR-spektroskopisch untersucht.
In diesen Komplexen ist keine unkoordinierte $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}$ -Gruppierung vorhanden,
so dass die Bande bei etwa 1240 cm^{-1} fehlen sollte. Sie tritt auch tatsächlich
nicht auf. Somit muss man auch den InMe_3 -Komplex V als fluktuierendes
System mit vierfach koordiniertem Metallatom ansprechen.

Umsetzungen von II mit Aluminium-, Gallium- und Indiumtrimethylätherat

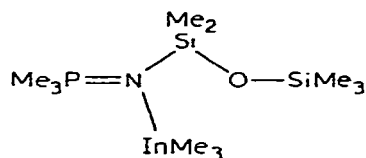
Die Synthese der Verbindungen VI—VIII war nötig geworden, um über die
Struktur der Verbindung V Aussagen machen zu können. Ihre Darstellung aus
II und Metalltrimethylätherat verläuft spontan unter Wärmeentwicklung.



(VI)



(VII)



(VIII)

Chemische und physikalische Eigenschaften. Sie ähneln darin sehr den Ver-
bindungen III—V. Sie lassen jedoch alle im Hochvakuum unzersetzt destillieren.
Eine bei höheren Temperaturen mögliche Spaltung [8,9] im Sinne der Gl. 3



konnte in keinem Fall beobachtet werden.

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN II UND VI–VIII

Verbindung	II	VI	VII	VIII
$\delta((\text{CH}_3)_3\text{Si})$	-0.04	-0.14	-0.11	-0.11
$\delta((\text{CH}_3)_2\text{Si})$	+0.12	-0.24	-0.11	-0.11
$\delta((\text{CH}_3)_3\text{M})$		+1.05	+0.66	+0.61
$\delta((\text{CH}_3)_3\text{P})$	-1.34	-1.73	-1.60	-1.60
$J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$	13.0	13.25	13.1	13.1

Spektren. Die ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 2), die die Zusammensetzung und Konstitution der Addukte VI–VIII bestätigen, sind problemlos und bedürfen daher keiner weiteren Diskussion. Die IR-Spektren sind verhältnismässig bandenreich. Eine verlässliche Zuordnung war aber in dem uns interessierenden Bereich von 1300–800 cm⁻¹ möglich [6]. Sie wurde dadurch erleichtert, dass die Banden der Deformations- und Pendelschwingungen der Methylgruppen in II nach der Addition der Metalltrimethyle praktisch lagekonstant bleiben. Auch die Si–O-Valenzschwingungsbande erfährt nur eine geringfügige Veränderung um 7–15 cm⁻¹. Die P=N-Valenzschwingungsbande verschiebt sich nach der Anlagerung der Metalltrimethyle um 134–175 cm⁻¹ in den längerwelligen Bereich. Die der CH₃(Si)-Deformation zugehörige Linie, die sehr scharf auftritt, bleibt lagekonstant bei etwa 1260 cm⁻¹. Eine weitere Bande ist in diesem Gebiet nicht anzutreffen. Die bei den Verbindungen III–V auftretende Absorption bei 1240 cm⁻¹ ist somit eindeutig einer P=N-Valenzschwingung einer unkoordinierten Me₃P=N-Gruppierung zuzuordnen.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines und Analysenmethoden

All Versuche mussten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden. Lösungsmittel und Geräte waren dementsprechend vorbehandelt. Die C-, H- und N-Werte wurden durch Verbrennungsanalysen, die Al-, Ga- und In-Werte durch Komplexometrie nach Schwarzenbach [10] erhalten. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol in

TABELLE 3

ANSÄTZE UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN III–VIII

Phosphinimin			Metallalkyl ^a			Reaktionsprodukt			
Nr.	g	mmol	M	g	mmol	Nr.	g	mmol	%
I	1.93	8.10	Al	1.18	8.07	III	2.46	7.92	98
I	1.69	7.09	Ga	1.45	7.12	IV	2.45	6.94	98
I	1.45	6.08	In	1.29	6.09	V	2.38	5.98	98
II	1.63	6.86	Al	1.30	8.89	VI	1.91	6.17	90
II	1.62	6.82	Ga	1.70	8.34	VII	1.92	5.45	80
II	1.21	5.10	In	1.54	7.27	VIII	1.84	4.63	91

^a Als Ätherate $\text{M}(\text{CH}_3)_3 \cdot x\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ eingesetzt; $x = 1.0$ für Al, 1.2 für Ga und 0.7 für In.

TABELLE 4

SCHMELZ- UND SIEDEPUNKTE, MOLEKULARGEWICHTE UND ANALYSEN SOWIE IR-ABSORPTIONEN ^a δ (CH₃(Si)), ν (P=N) UND ν (Si-O) DER VERBINDUNGEN II-VIII

Verbindung	Schmp. (Sdp.) (° C/C/mmHg)	Mol. Gew. (Gef. (ber.))	Analysen: Gef. (ber.) (%)				ν (P=N) unkoordiniert (koordiniert)	δ (CH ₃ (Si)) (cm ⁻¹)	ν (Si-O) (cm ⁻¹)
			C	H	N	M			
II		232	40,59	9,93	5,95		1268	1031	
	(46-47/0,5)	(237,4)	(40,47)	(10,19)	(5,90)				
III		297	40,37	10,00	8,69	1241	1253		
	93-95	(310,4)	(42,56)	(10,72)	(9,03)	(1057)			
IV		350	36,82	9,78	7,91	1240	1254		
	80-82	(353,2)	(37,42)	(9,42)	(7,93)	(1077)			
V		412	32,44	8,35	6,89	1241	1258		
	(118-121/0,3)	(398,3)	(33,17)	(8,35)	(7,03)	(1090)			
VI		307	42,39	10,68	4,52		1257	1014	
	44-45	(309,5)	(42,68)	(10,75)	(4,53)	(1071)			
VII		350	37,28	9,65	4,04		1256	1016	
	(107-108/0,01)	(352,3)	(37,51)	(9,44)	(3,98)	(1096)			
VIII		384	33,25	8,21	3,49		1256	1024	
	20-21	(397,4)	(32,83)	(8,37)	(3,53)	(1112)			
	(74-76/0,01)								

^a I: ν (P=N) 1230; δ (CH₃(Si)) 1252.

einer geschlossenen Beckmannapparatur bestimmt, die IR-Spektren mit einem Perkin—Elmer Modell 337 aufgenommen (Flüssigkeiten in kapillarer Schichtdicke, Festsubstanzen an Nujolsuspensionen zwischen KBr-Fenstern). Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian A60 bei 60 MHz aufgenommen, wobei CH_2Cl_2 als Lösungsmittel und TMS als externer Standard diente. Die Werte der chemischen Verschiebung sind in ppm angegeben; negative Vorzeichen bedeuten niedere Feldstärken, bezogen auf den Standard. Die physikalischen Daten der Verbindungen sind in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Ausgangsmaterialien

Die Ätherate des Aluminium-, Gallium- und Indiumtrimethyls wurden durch Methylierung der in Äther gelösten Metallchloride mittels Lithiummethyl erhalten. I wurde nach Literaturangaben [1,4] gewonnen. II konnte folgendermassen erhalten werden: 8.25 g (43.4 mmol) $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{N}_3)\text{Me}_2$ [1,4] wurden in 50 ml Äther vorgelegt und unter Rühren und Eiskühlung langsam mit 4.18 g (44.9 mmol) LiOSiMe_3 , gelöst in 25 ml Äther, versetzt. Unter Wärmeentwicklung fiel LiN_3 aus, das nach 2 Stdn. mit einer Umkehrfritte abgetrennt wurde. Aus dem Filtrat wurde die gewünschte Verbindung durch Destillation in reiner Form gewonnen. Ausbeute: 6.0 g (25.3 mmol; 58% d. Th.).

Umsetzungen von I mit Aluminium-, Gallium- und Indiumtrimethylätherat

In einem kleinen Rundkolben wurde eine bestimmte Menge an I genau eingewogen und mit 25 ml Petroläther (40/60) verdünnt. Nach dem Verschliessen des Kolbens mit einer Gummikappe wurde das jeweilige Metalltrimethylätherat unter Rühren und Eiskühlung mit Hilfe einer Injektionsspritze sehr langsam zugegeben. Nach Beendigung der spontan verlaufenden Reaktion wurde das ausgefallene Produkt mit einer Umkehrfritte abfiltriert, mit wenig Petroläther gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die erhaltenen Verbindungen lassen sich aus Benzol/Petroläther-Gemischen umkristallisieren. Ein exaktes Arbeiten mit sehr sauberen Ausgangsmaterialien ist jedoch der Umkristallisation der empfindlichen Verbindungen, die mit hohen Substanzverlusten verbunden ist, vorzuziehen. Ansätze und Ausbeuten sind aus der Tabelle 3 ersichtlich.

Umsetzungen von II mit Aluminium-, Gallium- und Indiumtrimethylätherat

In einem kleinen Rundkolben wurde II genau eingewogen und das jeweilige Metalltrimethylätherat in geringem Überschuss auf einmal zugegeben. Der Kolben wurde dann an eine kleine Destillationsapparatur angeschlossen und langsam auf etwa 100°C hochgeheizt, um die Umsetzungen durch Abdestillieren des bei der Reaktion freierwerdenden Äthers quantitativ zu gestalten. Nach etwa 2 Stdn. wurde dann das überschüssig eingesetzte Metalltrimethylätherat unter vermindertem Druck abgezogen, die zurückbleibenden Verbindungen VI—VIII wurden im Hochvakuum destilliert. Ansätze und Ausbeuten siehe Tabelle 3.

Literatur

- 1 H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 411; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 6 (1967) 448.

- 2 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3** (1956) 104.
- 3 Vgl. z.B. folgende Übersichtsartikel: F.A. Cotton, *Acc. Chem. Res.*, **1** (1968) 257; E.L. Muetterties, *ibid.*, **3** (1970) 266.
- 4 H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und K. Schwirten, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 556.
- 5 D.G. Gorenstein und F.H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 2762.
- 6 W. Wolfsberger, Dissertation, Univ. Würzburg, 1968.
- 7 H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Syn. Inorg. Metal-organ. Chem.*, **1** (1971) 111.
- 8 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, **17** (1969) 41.
- 9 W. Wolfsberger und H. Försterling, *J. Organometal. Chem.*, **122** (1976) 13.
- 10 G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1957, S. 85.