

Preliminary communication

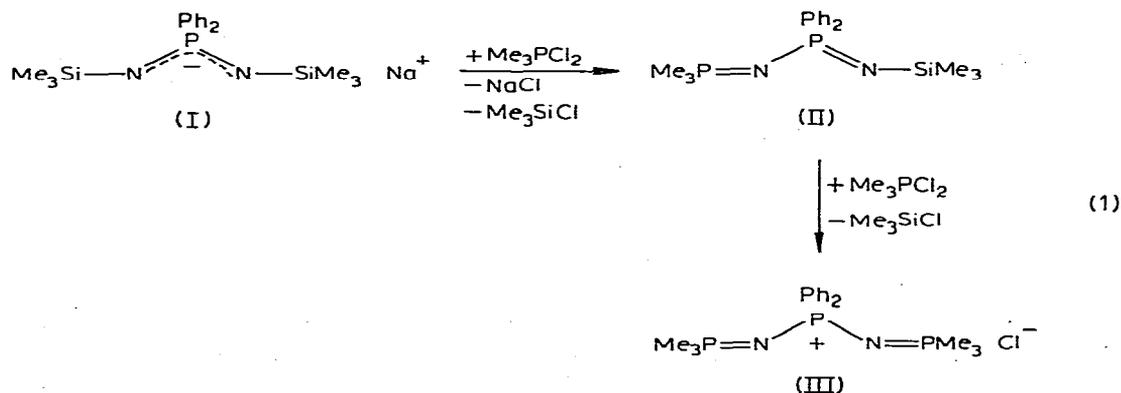
EINE UNTER $\text{PMe}_2/\text{SiMe}_3$ -AUSTAUSCH VERLAUFENDE REAKTION
 ZWISCHEN $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{PMe}_2$ UND Me_3SiN_3

W. WOLFSBERGER und W. HAGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 8700 Würzburg, Am Hubland
 (Deutschland)

(Eingegangen den 4. August 1976)

Kürzlich konnten wir zeigen [1], dass die Umsetzung von Natrium-*N,N'*-bis-(trimethylsilyl)-aminodiphenylphosphinimid (I) mit Me_3PCl_2 über die isolierbare Zwischenstufe des *N*-Trimethylsilyl-*P*-trimethylphosphinimino-diphenylphosphinimins (II) zu Diphenylbis(trimethylphosphinimino)-phosphoniumchlorid (III) führt* (Gl. 1).



In Fortführung unserer Arbeiten [2, 3] zur Chemie der Bis-(phosphinimino)-phosphoniumhalogenide [4] ergab sich nun, dass die Synthese solcher Verbindungen nach Gl. 1 zwei gravierenden Einschränkungen unterworfen ist, nämlich: (1) das von Paciorek und Kratzer [5] entwickelte Verfahren zur Darstellung der benötigten Aminophosphinimine aus R_2PH und R_3SiN_3 ist nicht allgemein anwendbar [6] und (2) die metallierten Aminophosphinimine sind z.T. wenig reaktiv, so dass in vielen Fällen nicht nur die meist heterogen durchzuführenden Umsetzungen mit Me_3PX_2 [3], sondern selbst solche in homogener Phase (z.B. Umsetzungen mit Me_3SiCl [7]) nicht zufriedenstellend ablaufen.

Wie Gl. 1 zu entnehmen ist, lassen sich Phosphoniumhalogenide der Struktur

*Es gilt: Me = CH_3 , Et = C_2H_5 , Ph = C_6H_5 und t-Bu = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Die geschilderten Ergebnisse zeigen, dass man bei der Staudinger-Methode zur Darstellung *N*-silylierter Phosphinime in einschlägigen Fällen prinzipiell mit der obigen Nebenreaktion zu rechnen hat.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer N_2 -Atmosphäre durchgeführt.

(a) $Me_3P=N-P-t-Bu_2$. 6.54 g (71.8 mMol) Me_3PNH [9], suspendiert in 100 ml Äther, wurden mit 34.1 ml einer 2.11 *N* Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan metalliert und dann 13.0 g (71.8 mMol) $t-Bu_2PCl$ [12], gelöst in 20 ml Äther, langsam zugetropft. Nach fünfständigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene $LiCl$ abfiltriert, das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Pentan bei $-60^\circ C$ umkristallisiert. Ausbeute: 5.10 g (21.7 mMol; 30%). Schmp.: $71-72^\circ C$. Gef.: Mol.-Gew., 223; C, 55.75; H, 11.12; N, 5.87. $C_{11}H_{27}NP_2$ ber.: Mol.-Gew., 235.2; C, 56.15; H, 11.57; N, 5.95%. 1H -NMR (CH_2Cl_2 , int. TMS, negative Vorzeichen bedeuten niedere Feldstärken, bezogen auf den Standard): $\delta(CH_3(P))$: -1.02 ppm; $\delta(CH_3(C))$: -1.28 ppm; $J(\underline{HCP}^V)$: 12.2 Hz; $J(\underline{HCCP}^{III})$: 10.6 Hz; $J(\underline{HCPNP}^{III})$: 0.2 Hz; $J(\underline{HCCPNP}^V)$: 0.3 Hz. ^{31}P -NMR (C_6D_6 , ext. 85% H_3PO_4): $\delta(P^V)$: -13.3 ppm; $\delta(P^{III})$: -83.3 ppm; $J(\underline{PNP})$: 110 Hz.

(b) $Me_3P=N-P-t-Bu_2=N-SiMe_3$ (V). Zu 5.8 g (24.6 mMol) $Me_3P=N-P-t-Bu_2$ wurden 6.8 g (59.0 mMol) Me_3SiN_3 langsam zugetropft, wobei die stark exotherme Reaktion durch Aussenkühlung gemildert wurde. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionskolben noch 1 Std. auf etwa $100^\circ C$ gehalten. Die destillative Aufarbeitung ergaben 6.8 g (21.1 mMol; 86%) der Verbindung V. Schmp.: $60-62^\circ C$; Sdp.: $84-88^\circ C/0.1$ mmHg. Gef.: Mol.-Gew., 325; C, 51.82; H, 11.34; N, 8.56. $C_{14}H_{36}N_2P_2Si$ ber.: Mol.-Gew., 322.5; C, 52.14; H, 11.25; N, 8.69%. 1H -NMR: $\delta(CH_3(Si))$: $+0.01$ ppm; $\delta(CH_3(P))$: -1.50 ppm; $\delta(CH_3(C))$: -1.09 ppm; $J(\underline{HCP})$: 12.8 Hz; $J(\underline{HCCP})$: 13.7 Hz; $J(\underline{HCPNP})$: 0.2 Hz; $J(\underline{HCCPNP})$: 0.25 Hz; $J(\underline{HCSiNP})$: 0.35 Hz; $J(\underline{HCSi})$: 6.4 Hz. ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta(P(Me))$: -13.0 ppm; $\delta(P-t-Bu)$: -27.8 Hz; $J(\underline{PNP})$: 22.5 Hz.

(c) $Et_3P=N-PPh_2=N-SiMe_3$ (VI). Analog nach (b) ergaben 10.5 g (32.9 mMol) $Et_3P=N-PPh_2$ [13] und 5.95 g (51.6 mMol) Me_3SiN_3 11.1 g (27.4 mMol; 83%) der Verbindung VI. Schmp.: $56.5-57.5^\circ C$; Sdp.: $167-170^\circ C/0.1$ mmHg. (Gef.: Mol.-Gew., 395; C, 61.85; H, 8.75; N, 7.11. $C_{21}H_{34}N_2P_2Si$ ber.: Mol.-Gew., 404.6; C, 62.35; H, 8.47; N, 6.92%. 1H -NMR: $\delta(CH_3(Si))$: $+0.03$ ppm; $\delta(CH_2(P))$: -1.04 ppm; $\delta(CH_3(P))$: -1.76 ppm; $\delta(H(Aromat))$: -7.90 bis -6.95 ppm; $J(\underline{HCP})$: 11.8 Hz; $J(\underline{HCCP})$: 17.1 Hz; $J(\underline{HCSiNP})$: 0.4 Hz; $J(\underline{HCSi})$: 6.4 Hz. ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta(P(Ph))$: $+4.1$ ppm; $\delta(P(Et))$: -32.9 ppm; $J(\underline{PNP})$: 6.0 Hz.

(d) $Me_3P=N-PMe_2=N-SiMe_3$ (VII). Die beste Ausbeute an VII konnte bis jetzt folgendermassen erhalten werden: Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 2.0 g (13.2 mMol) $Me_3P=N-PMe_2$ [9] in 10 ml Cyclohexan wurden 3.83 g (33.2 mMol) Me_3SiN_3 langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 Std. bei ca. $110^\circ C$ weitergerührt. Die anschliessende destillative Aufarbeitung bei 11 mmHg ergab zwei Fraktionen. Die erste ($61-64^\circ C$) enthielt 0.54 g (3.31 mMol; 25%) $Me_3P=N-SiMe_3$, die zweite Fraktion ($114-118^\circ C$) bestand ausschliesslich aus 1.27 g (5.33 mMol; 40%) VII. Schmp.: -1 bis $+1^\circ C$. Gef.: Mol.-Gew., 227. C, 39.95; H, 10.41; N, 11.43. $C_8H_{24}N_2P_2Si$ ber.: Mol.-

Gew., 238.3; C, 40.32; H, 10.15; N, 11.75%. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3(\text{Si}))$: +0.02 ppm; $\delta(\text{CH}_3(\text{P}_z))^*$: -1.33 ppm; $\delta(\text{CH}_3(\text{P}_e))$: 1.63 ppm; $J(\text{HCP}_e)$: 13.1 Hz; $J(\text{HCP}_z)$: 13.0 Hz; $J(\text{HCPNP}_e)$ 0.3 Hz; $J(\text{HCPNP}_z)$: 1.5 Hz; $J(\text{HCSiNP})$: 0.25 Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{P}_e)$: -15.3 ppm; $\delta(\text{P}_z)$: -6.7 ppm; $J(\text{PNP})$: 11.4 Hz.

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur danken wir für Diskussionen und sein Interesse an dieser Arbeit. Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, sind wir für die grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 W. Wolfsberger und W. Hager, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck
- 2 W. Wolfsberger, J. Organometal. Chem., 86 (1975) C3.
- 3 W. Hager, Dissertation, Universität Würzburg, 1976.
- 4 Eine Literaturzusammenstellung findet sich in 1.
- 5 K.L. Paciorek und R.H. Kratzer, J. Org. Chem., 31 (1966) 2426.
- 6 K. Schwirten, Dissertation, Universität Würzburg, 1972.
- 7 O.J. Scherer und P. Klusmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 370 (1969) 171.
- 8 H. Staudinger und J. Meyer, Helv. Chim. Acta, 2 (1919) 635.
- 9 H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber., 101 (1968) 1271.
- 10 H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber., 100 (1967) 1000.
- 11 O. Schlak, W. Stadelmann, O. Stelzer und R. Schmutzler, Z. Anorg. Allg. Chem., 419 (1976) 275.
- 12 M. Fild, O. Stelzer und R. Schmutzler, Inorg. Synth., Vol. XIV, 1973, S. 4.
- 13 W. Wolfsberger, Z. Naturforsch. B, 29 (1974) 35.

* P_z = zentrales P-Atom. P_e = endständiges P-Atom.