

Die ^1H -NMR-Spektren der Lösungen von (3) und (4) in Methylenchlorid oder Benzol zeigen bei Normalbedingungen für die Protonen der Methylgruppen an Silicium und Metall jeweils nur ein Signal, für die H_3C -P-Gruppen nur ein Dublett. Bei Erniedrigung der Temperatur verbreitert sich aber das $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Dublett und wird schließlich zu zwei Dublettsignalen aufgespalten (Tabelle) [5].

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Fp ($^{\circ}\text{C}$)	24–25	—	93–95	80–82	74–76
Kp ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$)	77–78/0,3	40/0,3	—	—	—
Ausbeute (%)	90,3	93,6	96,9	97,9	98,3
NMR [a] $\delta \text{CH}_3\text{Si}$	+3,7	–4,4 [b]	–10,2	–5,0	–5,0
30 $^{\circ}\text{C}$ $\delta \text{CH}_3\text{M}$	—	—	+58,5	+37,5	+31,3
$\delta \text{CH}_3\text{P}$	–86,4	–87,7 [b]	–97,0	–93,0	–93,0
$\text{J}(\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$	12,75	12,9 [b]	13,0	12,9	12,8
NMR [a] $\delta \text{CH}_3\text{P}$ [c]	—	—	–88	–86	–93,5
–60 $^{\circ}\text{C}$ $\text{J}(\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$ [c]	—	—	13,3	13,0	12,75
$\delta \text{CH}_3\text{P}$ [d]	—	—	–108	–102	–93,5
$\text{J}(\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$ [d]	—	—	12,8	12,75	12,75

[a] In CH_2Cl_2 gegen Tetramethylsilan als äußeren Standard. Alle Werte in Hz bei 60 MHz.

[b] In CCl_4 gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.

[c] Signal der freien Phosphinimidogruppe.

[d] Signal der komplexgebundenen Phosphinimidogruppe.

Da der Singulettcharakter der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - und $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Signale bei allen Temperaturen erhalten bleibt, ist dieser Vorgang nur durch die Annahme eines temperaturabhängigen Platzwechsels des Akzeptors im Sinne von (3a/b) bzw. (4a/b) zu erklären. Dieser ist voll reversibel und beliebig oft reproduzierbar [3]. Aus der Veränderung der Linienbreiten und aus den Aufspaltungstemperaturen lassen sich die Aktivierungsenergien der Platzwechselvorgänge für (3) und (4) in CH_2Cl_2 zu 13,4 bzw. 12,8 kcal/mol abschätzen. Diese Werte sind lösungsmittelabhängig und liegen für Benzol etwas höher.

Es bleibt zu klären, ob der Platzwechsel der Metallatome intermediär eine völlige Dissoziation von Donator und Akzeptor (im Lösungsmittelkäfig) erfordert, oder ob er über einen Übergangszustand mit pentakoordiniertem Metall M erreicht werden kann.

Der Komplex mit Trimethylindium (5) zeigt im Gegensatz zu (3) und (4) bis -70°C ein temperaturunabhängiges NMR-Spektrum mit nur einem $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Dublett. Für diese Verbindung kann daher eine fixierte Struktur mit pentakoordiniertem Metallatom oder aber ein außerordentlich rascher Platzwechsel diskutiert werden. Im letzteren Fall müßte die Aktivierungsenergie kleiner als 8 bis 9 kcal/mol sein. Mit Dimethylzink oder Dimethylcadmium und (1) entstehen „stationäre“ 1:1-Komplexe mit tetra-koordinierten Metallatomen.

Vorschrift für die Darstellung von (1):

26,5 g $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ reagieren bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung und Stickstoffentwicklung mit 16,5 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, das aus einem Kühltropftrichter langsam zum Azid gegeben wird. Destillative Aufarbeitung liefert 33,3 g (2) (94 % Ausbeute). 33,2 g dieses Zwischenproduktes können im Autoklaven mit weiteren 16,5 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ bei 110 bis 130°C zu 40,1 g (1) umgesetzt werden; Reinausbeute nach Destillation 96 %.

Eingegangen am 7. März 1967 [Z 465]

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und
Dipl.-Chem. W. Wolfsberger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Vgl. zu dieser Thematik Sisler et al., Inorg. Chem. 2, 1251 (1963); 5, 527 (1966) sowie Thiele et al., Z. anorg. allg. Chem. 345, 194 (1966); 349 33 (1967); 348, 179 (1967); K. W. Morse u. R. W. Parry, J. Amer. chem. Soc. 89, 172 (1967).

[2] Die unsymmetrische Wasserstoffbrückenbindung wäre (mit Vorbehalten) ein Modellfall.

[3] Mit diesen Vorstellungen ist weiter vereinbar, daß die bei tiefen Temperaturen auftretenden Dubletts unterschiedliche Kopplungskonstanten aufweisen, von denen die größere der komplex-gebundenen, die kleinere der freien Phosphinimidogruppe zuzuordnen ist [4]. Nur das Dublett mit größerem J zeigt die zu erwartende Signalverbreiterung durch Al- bzw. Ga-Quadrupolaufspaltung.

[4] H. Schmidbaur u. W. Wolfsberger, Angew. Chem. 78, 306 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 312 (1966); Chem. Ber. 100, 1000 (1967).

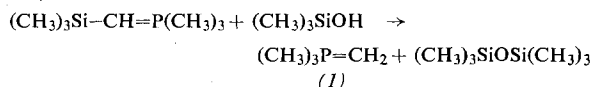
[5] Für die Tieftemperatur-NMR-Messungen danken wir der NMR-Abteilung des Anorganisch-chemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule München.

Trimethyl-methylenphosphoran

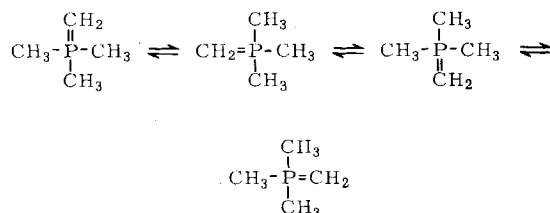
Von H. Schmidbaur und W. Tronich [1]

Einfache Trialkyl-alkylenphosphorane sind nach keinem der für Phosphorylide gängigen Syntheseverfahren in Substanz erhältlich. Ihre Eigenschaften sind daher so gut wie unbekannt [1]. Uns gelang jetzt die Synthese des reinen Trimethyl-methylen-phosphorans, das zwar Wittig und Rieber schon 1949 in Form ätherischer Lösungen in Händen hatten, daraus jedoch nicht isolieren konnten [2].

Unser Syntheseprinzip macht sich die große Bildungstendenz der Organosiloxane zu Nutze und erzwingt auf diese Weise die Bildung des Ylids. Bei der Umsetzung von Trimethyltrimethylsilylmethylen-phosphoran [3] mit Silanolen oder Alkoholen wie Trimethylsilanol bzw. Methanol entsteht (1) schon bei 0°C mit über 90 % Ausbeute. Einzige Nebenprodukte sind Hexamethyldisiloxan bzw. Methoxy-trimethylsilan, die sich durch Destillation leicht abtrennen lassen. Die Verbindung (1) ist selbst bei Normaldruck unzersetzt destillierbar (Kp = $118-120^{\circ}\text{C}$). Sie erstarrt beim Abkühlen zu farblosen Kristallen (Fp = $13-15^{\circ}\text{C}$). Benzolische Lösungen zeigen für (1) einfaches Molekulargewicht (kryoskopisch). Unter der Einwirkung von Sauerstoff oder Feuchtigkeit tritt praktisch momentan Zersetzung unter Braunfärbung ein, z. B.:

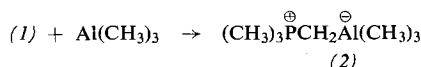


Das ^1H -NMR-Spektrum [4] von (1) ohne Lösungsmittel und in benzolischer Lösung enthält bei Raumtemperatur für die Methyl- und Methylenprotonen getrennte Dublettsignale (Flächenverhältnis 9:2) bei $\delta = -73$ Hz (CH_3P), $\text{J}(\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P}) = 12,6$ Hz und bei $\delta = +45$ Hz (CH_2) $\text{J}(\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,9$ Hz. Bei Erhöhung der Temperatur tritt jedoch starke Signalverbreiterung, Löschung der Dublettaufspaltung und schließlich ($> 100^{\circ}\text{C}$) Verschmelzen beider Resonanzen zu einem Singulettsignal ein. Diese Erscheinung, die beliebig oft reproduzierbar ist, kann nur als Konsequenz eines raschen Protonenaustausches in (1) verstanden werden, der bei höheren Temperaturen alle 11 Protonen und damit alle vier Kohlenstoffatome äquilibriert. Durch Protonenkatalyse (z. B. Zusatz von Methanol in Spuren) wird die Äquilibrierung der Wasserstoffatome schon bei Raumtemperatur erreicht:

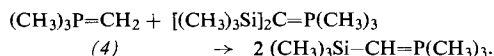


Mit Halogenwasserstoffsäuren bildet (1) Tetramethylphosphonium-halogenide und mit Methyljodid Äthyl-trimethylphosphonium-jodid. Bei der Addition an Trimethylaluminium entsteht die zwitterionische Verbindung (2) (Fp =

62 °C, Kp = 130–134 °C/1 Torr), ein Isosteres des Bis(trimethylsilyl)methylens^[5].



Mit Trimethyl-bis(trimethylsilyl)methylenphosphoran (4)^[3] läßt sich (1) bei 100 °C zu Trimethyl-trimethylsilylmethylenphosphoran komproportionieren:



Eingegangen am 9. März 1967 [Z 468a]

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. W. Tronich
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] W. A. Johnson: Ylide Chemistry. Academic Press, New York 1966; L. Horner, Fortschr. chem. Forsch. 7, 1 (1966).

[2] G. Wittig u. M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949).

[3] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); N. E. Miller, J. Amer. chem. Soc. 87, 390 (1965); Inorg. Chem. 4, 1458 (1965).

[4] Alle Werte bei 60 MHz gegen Tetramethylsilan als externen Standard, negative δ -Werte für niedrigere Feldstärken. Reinstanz, 20 °C.

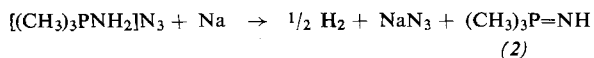
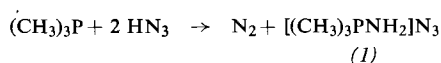
[5] H. Schmidbaur, Chem. Ber. 97, 270 (1964).

Trimethylphosphinimid, Synthese und Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen

Von H. Schmidbaur und G. Jonas[*]

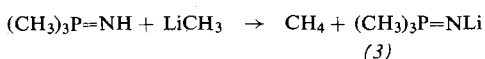
Die wenigen bisher bekannten Verfahren zur Darstellung von Triorganophosphinimiden lassen sich nicht^[1] oder nur schwierig^[2] zur Synthese von Trimethylphosphinimid (2) verwenden. Auch Versuche zur Darstellung anderer Methylalkylphosphinimide stießen auf beträchtliche Schwierigkeiten^[3].

Wir fanden jetzt, daß sich $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{NH}$ (2) ausgehend von Trimethylphosphin und Stickstoffwasserstoffsäure über die Zwischenstufe eines Trimethylphosphinimidium-azids (1)^[4] mit hoher Ausbeute gewinnen läßt. (2) entsteht neben Natriumazid bei der Einwirkung von Natrium auf (1) in flüssigem Ammoniak bei –78 °C:



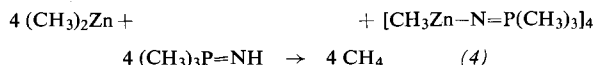
(2) wird durch Extraktion mit wasserfreiem Benzol vom NaN_3 getrennt und ist anschließend durch Sublimation (ab 45 °C/1 Torr) oder Destillation (70 °C/1 Torr; rasches Aufheizen) zu reinigen, Fp = 59–60 °C. Die Verbindung zeigt in Benzol (kryoskopisch) einfaches Molekulargewicht.

(2) wird bei der Einwirkung von Alkylolithium in Äther oder Kohlenwasserstoffen unter Alkan-Abspaltung in das N-Lithium-trimethylphosphinimid (3) übergeführt:

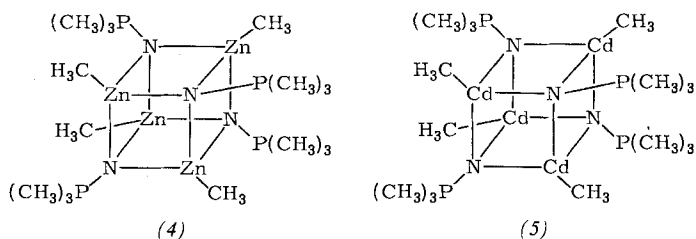


(3), eine nicht flüchtige und in Äther oder Benzol nur sehr schwer lösliche Verbindung, ist wie ihre Homologen vom Typ R_3PNLi ^[5] eine außerordentlich reaktionsfähige Komponente zur Synthese neuer Derivate des Trimethylphosphinimids.

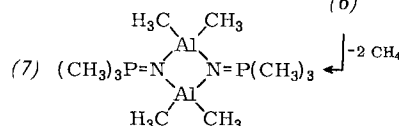
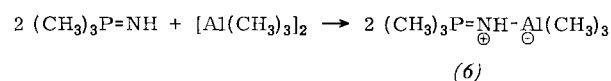
Bei der Umsetzung mit Dimethylzink oder Dimethylcadmium in Diäthyläther entstehen aus (2) unter Methan-Entwicklung die N-Organometall-trimethylphosphinimide (4) und (5):



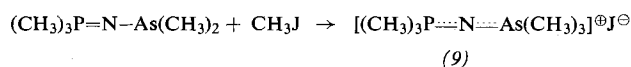
(4) und (5) sind nach Molekulargewichtsbestimmungen und IR- sowie NMR-spektroskopischen Untersuchungen tetramer mit einer Kubanstruktur des anorganischen Grundgerüsts. Diese Struktur wird durch Vergleich der Debyeogramme der homologen Äthyl-Verbindungen mit denen der isosteren Methylzink- und Methylcadmium-triäthylsilanolate bestätigt. Für letztere ist die Kubanstruktur inzwischen zweifelsfrei nachgewiesen worden^[6,7]. Die Verbindungen (4) und (5) zersetzen sich erst weit oberhalb 200 °C ohne zu schmelzen. Im Hochvakuum sind sie ab 240 °C bzw. 180 °C (unter teilweiser Zersetzung) sublimierbar.



Aus (2) und Trimethylaluminium bildet sich über das isolierbare Trimethylphosphiniminio-trimethylaluminat (6), Fp = 44–46 °C (Zers.), beim Erwärmen unter Methan-Entwicklung dimeres N-Dimethylaluminium-trimethylphosphinimid (7), das kürzlich auf zwei anderen Wegen erstmals dargestellt wurde^[8].



N-Lithium-trimethylphosphinimid (3) reagiert mit Trimethylzinnchlorid unter LiCl-Abspaltung zu N-Trimethylzinn-trimethylphosphinimid^[7], mit Dimethylarsen-chlorid zu N-Dimethylarsen-trimethylphosphinimid (8), Kp = 96–99 °C/12 Torr, das durch Methyljodid am Arsenatom zu (9) quaterniert wird.



Die Verbindungen (2)–(9) sind wegen ihrer isoelektronischen Beziehung zu Siloxan- und Silazan-Verbindungen von Interesse.

Eingegangen am 9. März 1967 [Z 468b]

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. G. Jonas
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] L. Birkofer, A. Ritter u. S. M. Kim, Chem. Ber. 96, 2750, 3099 (1963); L. Birkofer u. S. M. Kim, ibid. 97, 2100 (1964), und eigene unveröffentlichte Versuche.

[2] R. Appel u. A. Hauss, Chem. Ber. 93, 405 (1960); 95, 2225 (1962).

[3] T. W. Rave u. H. R. Hays, J. org. Chemistry 31, 2894 (1966), dort weitere Literaturhinweise.

[4] H. Staudinger u. E. Hauser, Helv. chim. Acta 4, 869 (1921).

[5] H. Schmidbaur u. G. Jonas, Chem. Ber. 100, 1120 (1967).

[6] F. Schindler, H. Schmidbaur u. U. Krüger, Angew. Chem. 77, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 876 (1965), sowie röntgenographische Untersuchungen von E. Hellner u. G. Dittmar, Marburg.

[7] H. Schmidbaur u. G. Jonas, unveröffentlicht.

[8] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger u. H. Kröner, Chem. Ber. 100, 1023 (1967); H. Schmidbaur u. W. Wolfsberger, unveröffentlicht.