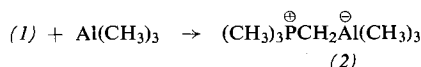
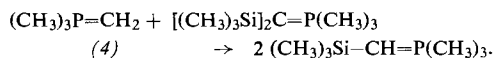


62°C, $K_p = 130\text{--}134^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$, ein Isosteres des Bis(trimethylsilyl)methylens^[5].



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.

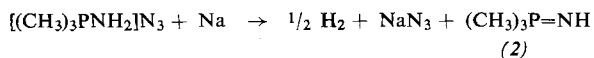
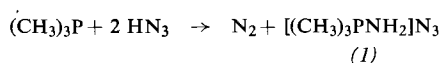
[5] H. Schmidbaur, Chem. Ber. 97, 270 (1964).

Trimethylphosphinimid, Synthese und Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen

Von H. Schmidbaur und G. Jonas[*]

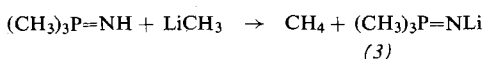
Die wenigen bisher bekannten Verfahren zur Darstellung von Triorganophosphinimiden lassen sich nicht^[1] oder nur schwierig^[2] zur Synthese von Trimethylphosphinimid (2) verwenden. Auch Versuche zur Darstellung anderer Methylalkylphosphinimide stießen auf beträchtliche Schwierigkeiten^[3].

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 :



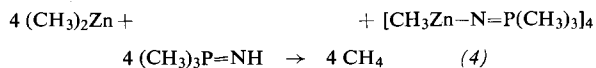
(2) wird durch Extraktion mit wasserfreiem Benzol vom NaN_3 getrennt und ist anschließend durch Sublimation (ab $45^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$) oder Destillation ($70^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$; rasches Aufheizen) zu reinigen, $F_p = 59\text{--}60^\circ\text{C}$. Die Verbindung zeigt in Benzol (kryoskopisch) einfaches Molekulargewicht.

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

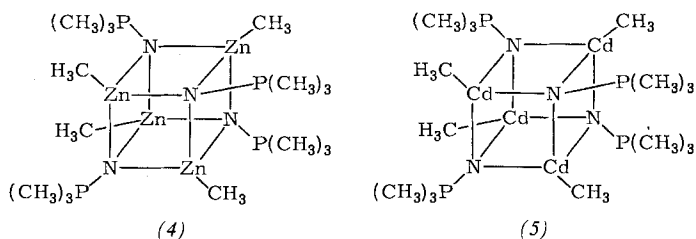


(3), eine nicht flüchtige und in Äther oder Benzol nur sehr schwer lösliche Verbindung, ist wie ihre Homologen vom Typ R_3PNLi ^[5] eine außerordentlich reaktionsfähige Komponente zur Synthese neuer Derivate des Trimethylphosphinimids.

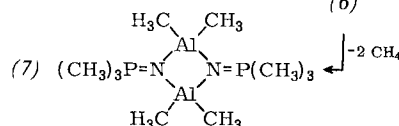
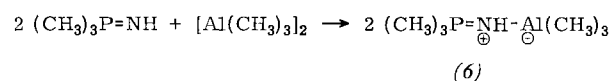
Bei der Umsetzung mit Dimethylzink oder Dimethylcadmium in Diäthyläther entstehen aus (2) unter Methan-Entwicklung die *N*-Organometall-trimethylphosphinimide (4) und (5):



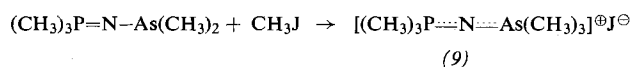
(4) und (5) sind nach Molekulargewichtsbestimmungen und IR- sowie NMR-spektroskopischen Untersuchungen tetramer mit einer Kubanstruktur des anorganischen Grundgerüsts. Diese Struktur wird durch Vergleich der Debyeogramme der homologen Äthyl-Verbindungen mit denen der isosteren Methylzink- und Methylcadmium-triäthylsilanolate 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), $F_p = 44\text{--}46^\circ\text{C}$ (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), $K_p = 96\text{--}99^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$, 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.