

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

81. JAHRGANG 1969

HEFT 22

SEITE 871–952

Elementorganische Amine und Imine

Von O. J. Scherer^[*]

*Gemischtsubstituierte Amine mit zwei oder drei El-N-Bindungen^[**] sind relativ stabil, wenn eine oder zwei von ihnen (CH₃)₃Si-N-Bindungen sind. IR- und ¹H-NMR-Untersuchungen deuten darauf hin, daß (p→d) π-Anteile an der Element-Stickstoff-Bindung beim Übergang von Silicium, Phosphor und Schwefel zu ihren schwereren Homologen immer weniger Bedeutung haben. Aufgrund der unterschiedlich polaren Element-Stickstoff-Bindungen eignen sich diese Substanzen zu gezielten Einschiebungs- und Spaltungsreaktionen. Sowohl die Umsetzung metallierter N-Silyl-aminoarsine mit Methylchlorid als auch die Reaktion metallierter, am Stickstoffatom trimethyl(IVa)element-substituierter Amino-tert.-butylphosphine mit Halogen-trimethyl(IVa)element-Verbindungen eröffnet einen einfachen Weg zur Überführung elementorganischer Amin- in Imin-Systeme. Die Problematik reversibler und irreversibler (CH₃)₃El-Ligandenplatzwechsel-Prozesse (1,3-Wanderung) wird anhand trimethyl(IVa)element-substituierter Benzamidine, Diaminophosphine, Amino-iminophosphorane, Sulfonamide und Aminosulfimine diskutiert.*

1. Einleitung

Während Verbindungen des Stickstoffs mit seinen fünf Nachbarelementen meist schon recht lange bekannt und eingehend untersucht sind, waren Stickstoffverbindungen mit den übrigen neun Elementen des abgebildeten Ausschnittes aus dem Periodensystem noch vor etwa zehn Jahren merkwürdig unerforscht.

C	N	O
Si	P	S
Ge	As	Se
Sn	Sb	Te
Pb	Bi	Po

Die häufig extreme Empfindlichkeit derartiger Element-Stickstoff-Verbindungen gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff, die nicht selten außerordentliche

thermische Instabilität sowie Giftigkeit – besonders der schwereren Homologen – mögen entscheidend zu der auffälligen Vernachlässigung dieses Arbeitsgebietes beigetragen haben.

Um bei den elementorganischen Stickstoffverbindungen mit verschiedenen Heteroatomen thermische Stabilität, Reaktivität, Bindungsverhältnisse und Ligandenplatzwechsel-Phänomene eingehend studieren und diskutieren zu können, mußten zunächst zahlreiche Modellsubstanzen^[1] synthetisiert werden.

Die Einführung einer oder zweier Trimethylsilylgruppen am Stickstoffatom erwies sich in vielen Fällen als sehr nützlich. Dies mag dadurch bedingt sein, daß der sperrige Trimethylsilylligand günstige sterische Bedingungen schafft und außerdem die σ-Bindung durch eine (p→d)π-Bindung^[2] mit dem „freien“ Elektronenpaar des Stickstoffatoms verstärken kann.

[1] O. J. Scherer, Auszüge aus der Habilitationsschrift, Universität Würzburg 1967.

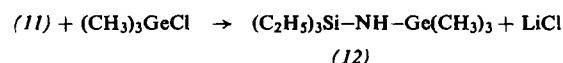
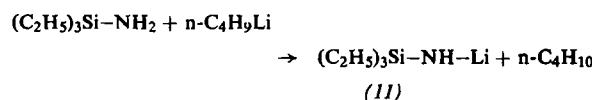
[2] a) z. B. D. P. Craig, A. MacColl, R. S. Nyholm, L. E. Orgel u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1954, 332; b) E. A. V. Ebsworth: Volatile Silicon Compounds. Pergamon Press, Oxford 1963, S. 101; c) U. Wannagat, Advances inorg. Chem. Radiochem. 6, 225 (1964).

[*] Doz. Dr. O. J. Scherer

Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] El = höheres IVa-, Va-, und VIa-Element; mit IVa-, Va- und VIa-Elementen sind Elemente der IV., V. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems gemeint.

Der einfachste Vertreter in der Siliciumreihe^[13] ist Tri-äthylsilylamin. Seine Metallierung mit n-Butyllithium und anschließende Substitution durch Chlortrimethylgerman^[14] bereitet keine Schwierigkeiten.



Wie in Abschnitt 4 gezeigt wird, ist (12) die Schlüsselsubstanz zur Synthese elementorganischer Amine mit drei verschiedenen Heteroatomen.

Fast alle elementorganischen Amine mit zwei verschiedenen Heteroatomen sind wasserklare, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten, die durch Vakuumdestillation gereinigt werden können. Die thermisch beachtlich stabilen Bleiverbindungen (2d), (4d) und (9d) verdienen besondere Erwähnung, da vergleichbare Plumbylamine mit einer Alkylgruppe anstelle des Liganden (CH₃)₃El selbst dann äußerst instabil sind, wenn man am Bleiatom sperrige Gruppen^[15] einführt. Die Wasserempfindlichkeit nimmt erwartungsgemäß von den Silicium- zu den Bleiverbindungen

Vergleicht man die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen (2), (4) und (9), so lassen sich folgende Zusammenhänge erkennen (s. Tabelle 2):

$\delta(CH_3)_3Si$ [(2)], $\delta(CH_3)_3Ge$ [(4)] und $\delta(CH_3)_2Si$ [(9)] werden im Gegensatz zu $\delta CH_3(N^1)$ beim Übergang von El = Si zu seinen schwereren Homologen nach höherem Feld verschoben. Während das Heteroatom $J_{13}CH(Si)$ und $J_{13}CH(Ge)$ kaum merklich beeinflußt, nimmt $J_{13}CH(N^1)$ beim Übergang von El = Si \rightarrow Pb geringfügig ab. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß eine (p \rightarrow d) π -Verstärkung der El-N-Bindung bei den höheren Homologen des Siliciums immer weniger Bedeutung hat. Führt man bei der Verbindungsklasse (2) am Siliciumatom anstelle einer CH₃- die (CH₃)₃Si-N(CH₃)-Gruppe ein, so übt jetzt bei (9) das Heteroatom El nur auf $\delta(CH_3)_2Si$ und $\delta CH_3(N^1)$ einen deutlichen Einfluß aus, während $\delta(CH_3)_3Si$ und $\delta CH_3(N^2)$, die Signale der von El weiter entfernten Liganden, kaum meßbar verändert werden.

Bei den N-silylierten Stannylaminen (10) verschieben sich $\delta CH_3(Si)$ und $\delta CH_3(Sn)$ mit steigender Anzahl Methyl-trimethylsilylamino-Gruppen (n) fast linear nach niedrigerem Feld, während $\delta CH_3(N)$ von n nahezu unbeeinflußt bleibt. Bei den Kopplungskonstanten $J_{117,119}Sn-C-H$ und $J_{117,119}Sn-N-C-H$ macht

Tabelle 2. ¹H-NMR-Daten (in Hz) der bis[organo(IVa)element]-substituierten Amine (2), (4), (9) und (10) (in CCl₄, TMS als interner Standard). Sämtliche in den Tabellen angegebenen Kopplungskonstanten sind Absolutbeträge, wie sie aus den Bandenaufspaltungen gewonnen wurden. Über ihre Vorzeichen [77] wird damit noch keine Aussage getroffen.

Verb.	$\delta(CH_3)_3Si$	$\delta(CH_3)_2Si$	$\delta CH_3(N^1)$	$\delta CH_3(N^2)$	$\delta CH_3(El)$	$J_{13}CH(Si)$	$J_{13}CH(N^1)$	$J_{13}CH(El)$	$J_{El}CH$	$J_{El}NCH$	Lit.
(2a)	- 3.0		- 148.5			120.0	137.5				[3, 4b]
(2b)≡(4a)	- 1.5		- 153.0		- 16.3	119.2	136.0	127.0			[4b]
(2c)≡(10a)	0		- 156.0		- 13.0	118.0	133.0	129.5	53.4 } [a] 55.8 } [a]	43.6 } [b] 45.5 } [b]	[3, 9]
(2d)	+ 2.5		- 168.5		- 56.0	120.0	133.0	136.5	65.5 [c]	78.0 [d]	[3]
(4b)	- 13.8 [e]		- 157.5			127.0 [f]	135.5				[4b]
(4c)	- 11.6 [e]		- 166.0		- 10.8	126.8 [f]	134.5		53.5 } [a] 56.0 } [a]	46.8 } [b] 49.0 } [b]	[4b]
(4d)	- 10.0 [e]		- 181.0		- 55.0	126.0 [f]	133.5		64.8 [c]	95.0 [d]	[4b]
(9a)	- 4.0	- 5.8	- 145.5	- 145.5	- 4.0						[5]
(9b)	- 4.0	- 3.6	- 149.5	- 145.5	- 16.0						[5]
(9c)	- 4.0	- 1.0	- 156.0	- 145.5	- 13.0				53.0 } [a] 56.0 } [a]	42.0 } [b] 45.0 } [b]	[5, 7]
(9d)	- 3.6	+ 0.6	- 170.5	- 145.0	- 57.0				66.0 [c]	76.0 [d]	[5]
(10b)	- 1.5		- 156.0		- 20.0	117.5	133.0	129.5	57.5 } [a] 60.0 } [a]	47.0 } [b] 49.5 } [b]	[9]
(10c)	- 3.0		- 158.0		- 28.5	117.5	133.5	131.0	70.1 } [a] 73.5 } [a]	50.4 } [b] 52.8 } [b]	[9]
(10d)	- 6.0		- 158.0			118.0	134.5			63.8 } [b] 66.8 } [b]	[9]

[a] = $J_{117,119}Sn-C-H$; [b] = $J_{117,119}Sn-N-C-H$; [c] = $J_{207}Pb-C-H$; [d] = $J_{207}Pb-N-C-H$; [e] = $\delta(CH_3)_3Ge$; [f] = $J_{13}CH(Ge)$.

hin stark zu. Bei den N-silylierten Stannylaminen (10) ist sie bei (10d), das sogar kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden kann, am geringsten. Diese Sonderstellung dürfte sterisch bedingt sein, da möglicherweise ein nucleophiler Angriff auf das von vier N-Methyl-N-trimethylsilylamino-Gruppen abgeschirmte Zinnatom erschwert ist.

[13] R. Fessenden u. J. S. Fessenden, Chem. Reviews 61, 361 (1961).

[14] O. J. Scherer u. D. Biller, Z. Naturforsch. 22b, 1079 (1967).

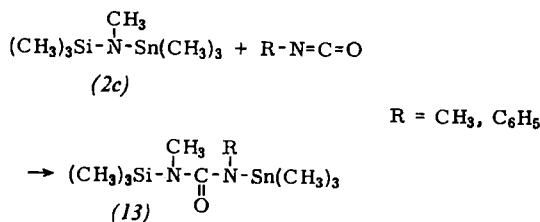
[15] W. P. Neumann u. K. Kühlein, Tetrahedron Letters 1966, 3419.

sich jeweils beim Übergang von n = 2 \rightarrow 3 bzw. n = 3 \rightarrow 4 der stärkste Anstieg bemerkbar. Besonders hervorzuheben ist, daß für (10d), n = 4, $J_{117,119}Sn-N-C-H$ größer als $J_{117,119}Sn-C-H$ bei (2c) und (10b), n = 2, ist. Die Werte von 63.8 und 66.8 Hz übertreffen die bei der Klasse nichtsilylierter Verbindungen $[(C_2H_5)_2N]_nSn(CH_3)_{4-n}$ gefundenen^[16] erheblich.

Die elementorganischen Amine mit verschiedenen Heteroatomen weisen unterschiedlich polare Element-Stick-

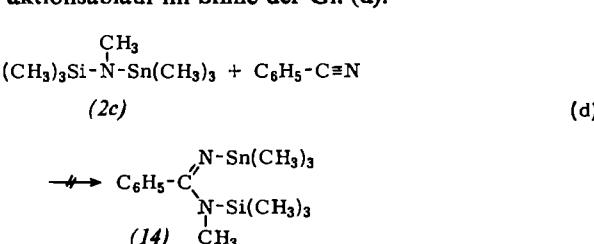
[16] M. R. Kula, C. G. Kreiter u. J. Lorberth, Chem. Ber. 97, 1294 (1964).

stoff-Bindungen auf, wodurch eine gezielte „Einschiebungsreaktion“ eines 1,2-Dipols begünstigt sein sollte. Aus Beispielen in der Literatur^[17] weiß man, daß selbst die in dieser Gruppe am wenigsten polare Si–N-Bindung mit den meisten 1,2-Dipolen glatt reagiert. *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyl-*N*-trimethylstannylamin (2c) und Methyl- oder Phenylisocyanat bilden unter schonenden Bedingungen (tiefe Temperatur, starke Verdünnung und geringer Isocyanatüberschuß) 1 : 1-Addukte (13)^[18].



Während im Falle von $\text{R} = \text{CH}_3$ eine prinzipiell diskutierbare Einschiebung des Isocyanats zwischen die Si–N-Bindung nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden kann, weist das Fehlen einer $\text{J}_{117, 119\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-\text{H}}$ -Kopplung für (13), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, zumindest bei dieser Substanz, auf die Addition an der polareren Sn–N-Bindung hin. Ein mäßiger Überschuß an Isocyanat führt infolge weiterer „Einschiebungsreaktionen“ zu Substanzgemischen, ein starker zur Trimerisation des Isocyanats^[18]. Benzonitril, das mit der Si–N-Bindung des $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{H}$ nicht reagiert^[19], bildet dagegen mit $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ein Benzamidinderivat^[20]. (2c) ergibt auch unter verschärften Bedingungen (mehrere Stunden er-

höhte Temperatur) keinen Hinweis^[19] auf einen Reaktionsablauf im Sinne der Gl. (d).

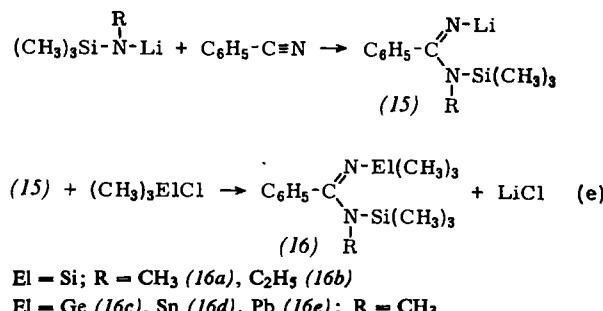


Daß $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ anders als (2c) reagiert, ist entweder auf sterische Einflüsse oder eine verminder-
[17] Z. B. H. Ulrich: Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes. Academic Press, London 1967, Bd. 9, S. 187 ff.
[18] O. J. Scherer, D. Biller u. G. Bonse, unveröffentlicht.

Basizität zurückzuführen, die durch Verstärkung der ($\text{p} \rightarrow \text{d}$) π -Bindung zum Siliciumatom verursacht wird.

2.1.1. Elementorganische Benzamidine

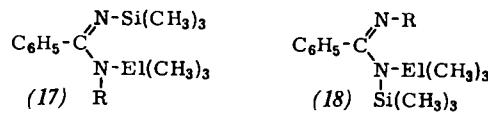
Elementorganische Benzamidine (16)^[19–23] mit verschiedenen IVa-Elementen erhält man durch Addition von Lithium-*N*-alkyl-*N*-trimethylsilylamiden an Benzonitril und anschließende Umsetzung mit Chlortrimethyl(IVa)-element-Verbindungen [Gl. (e)]^[19].



Die Verbindungen (16) sind feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten, die sich im Ölpumpenvakuum destillieren lassen. Durch Wasser und Alkohol werden sie rasch an der Element-Stickstoff-Bindung unter Bildung der zugrundeliegenden freien Base (die als Hydrochlorid identifiziert wurde) gespalten. Wegen der räumlichen Nähe der beiden Stickstoffatome sind sie ideale Modellsubstanzen zum Studium von Ligan-
denplatzwechsel-Prozessen. Für (16) müssen prinzipiell noch die isomeren Formen (17) und (18) diskutiert werden.

Tabelle 3. ^1H -NMR-Daten (in Hz) der Benzamidinderivate (16) und (19) (in CCl_4 , TMS als interner Standard [19]); δ C_6H_5 (m) wurde weggelassen.

Verb.	δ $\text{CH}_3(\text{N})$	δ $\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{N})$	δ $\text{CH}_3(\text{Si})$	δ $\text{CH}_3(\text{El})$	$\text{J}_{117, 119\text{Sn}-\text{C}-\text{H}}$	$\text{J}_{117, 119\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-\text{H}}$	$\text{J}_{207\text{Pb}-\text{C}-\text{H}}$	$\text{J}_{207\text{Pb}-\text{N}-\text{C}-\text{H}}$
(16a)	-153.0		0.0 (35 °C) +16.5/ -12.0 (-30 °C)					
(16b)		-53.0 (t) -174.5 (q)	0.0 (35 °C)					
(16c)	-154.0		+16.5	-25.5				
(16d)	-154.0		+15.5	-17.5	55.0/57.0	28.5/29.7		
(16e)	-161.0		+17.5	-64.5			69.0	32.0
(19a)	-171.5		+17.0		+ 6.0			
(19b)	-169.0				+ 9.5	52.5/55.0		
(19c)	-169.5							



Das ^1H -NMR-Spektrum von (16a) und (16b) (Tabelle 3) zeigt neben den erwarteten Phenyl- und *N*-Methylresonanzen im Trimethylsilylbereich bei 35 °C ein

[19] O. J. Scherer u. P. Hornig, Chem. Ber. 101, 2533 (1968).
[20] T. A. George, K. Jones u. M. F. Lappert, J. chem. Soc. (London) 1965, 2157.

[21] C. Krüger, E. G. Rochow u. U. Wannagat, Chem. Ber. 96, 2138 (1963).
[22] W. P. Neumann u. E. Heymann, Liebigs Ann. Chem. 683, 24 (1965).

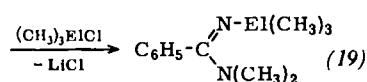
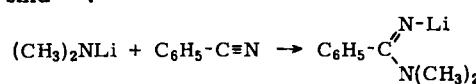
[23] W. P. Neumann u. K. Kühlein, Tetrahedron Letters 1966, 3423.

breites Signal (auch bei starker Verdünnung), das bei ca. -30°C zu zwei Singulets gleichen Flächeninhalts aufspaltet. Dieser Befund weist auf einen reversiblen, *intramolekularen* Platzwechsel (1,3-Wanderung) der beiden Trimethylsilylliganden hin.

Trotz häufiger Abwandlung der Darstellungsbedingungen enthalten die Siliciumderivate immer geringe Mengen eines „Nebenproduktes“, dem aufgrund der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie der Elementaranalysen die Struktur des Isomeren (18) zuzuschreiben ist^[19]. Die beiden Isomeren stehen zumindest nach der Umsetzung bei Raumtemperatur nicht miteinander im Gleichgewicht, was aus dem wechselnden Anteil von (18) hervorgeht.

Im Gegensatz zu den bis-silylierten Verbindungen (16a) und (16b) liegen (16c), (16d) und (16e) ausschließlich in Form eines Isomeren vor. Da (16d) und (16e) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zusätzlich eine $\text{J}_{117,119\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-\text{H}}$ - bzw. $\text{J}_{207\text{Pb}-\text{N}-\text{C}-\text{H}}$ -Kopplung aufweisen, läßt sich Struktur (16) nur dann diskutieren, wenn man annimmt, daß entweder eine Metall-Proton-Kopplung über fünf Bindungen oder eine Verkürzung des Kopplungsweges durch eine zusätzliche, koordinative Bindung zwischen Sn und Pb zum einfach gebundenen Amidin-Stickstoffatom erfolgt. Wesentlich einfacher lassen sich diese Kopplungen erklären, wenn man (16d) und (16e) als Isomere (17) formuliert.

Eine Antwort auf die Frage nach den vorherrschenden Isomeren gibt die Verbindungsklasse der *N'*-trimethyl-(IVa)element-substituierten *N,N*-Dimethylbenzamidine (19), welche aus Lithiumdimethylamid, Benzonitril und $(\text{CH}_3)_3\text{ElCl}$ ($\text{El} = \text{Si, Ge, Sn}$) erhältlich sind^[19].

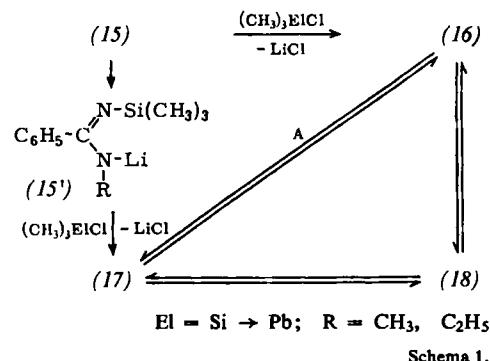


$\text{El} = \text{Si}$ (19a), Ge (19b), Sn (19c)

Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (19c) keine Kopplung mit der CH_3N -Gruppe ($\text{J}_{117,119\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-\text{H}} = 0$) zu beobachten ist, kann dies als starker Hinweis dafür angesehen werden, daß die Benzamidine (16c) \rightarrow (16e) in der isomeren Form (17) vorliegen. Dafür spricht auch die Tatsache, daß für sämtliche an das Iminstickstoffatom gebundenen $(\text{CH}_3)_3\text{El}$ -Gruppen das Resonanzsignal deutlich nach höherem Feld verschoben ist. Die Differenz der chemischen Verschiebung der an das Amin- und das Iminstickstoffatom des Benzamidins gebundenen Trimethylelementliganden beträgt ca. 30 Hz (Tabelle 3).

Die bei (17) geforderte Ligandenanordnung steht mit dem in Gl. (e) vorgeschlagenen Reaktionsweg dann nicht in Widerspruch, wenn man für die Bildung von (16a) \rightarrow (16e) das Reaktionsschema 1 diskutiert.

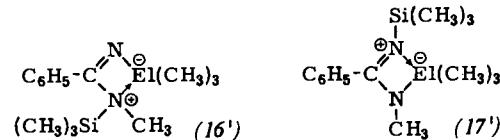
a) Addukt (15) reagiert nicht, wie nach Gl. (e) gefordert, aus Struktur (15), sondern aus Struktur (15') zu (17). Diese Deutung ist deshalb nicht zwingend, weil zum einen aus (15) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, zum anderen aus Lithiummethylamid, Benzonitril und Chlortrimethylsilan — nicht aber Chlortrimethylstannan — ein Isomerengemisch entsteht^[19]. Die Bil-



Schema 1.

dung von (15') durch Einschiebung des Benzonitrils in die $\text{Si}-\text{N}$ -Bindung von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{Li}$ konnte durch die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{H}$ mit Benzonitril ausgeschlossen werden.

b) Zunächst läuft zwar Reaktion (e) in der angegebenen Weise ab, jedoch tritt jetzt, im Gegensatz zu (16a) und (16b), bei (16c) \rightarrow (16e) ein irreversibler Ligandenaustausch ein (Schritt A in Schema 1). Möglicherweise ist die Tendenz der Elemente Ge, Sn und Pb, ihre Koordinationszahl (zum Unterschied von Si) über vier hinaus zu erhöhen, die treibende Kraft der Umlagerung von (16) nach (17). Anders als bei (16') ist bei (17) in der modifizierten Form (17') ein Energiegewinn durch weitere mesomere Grenzformen möglich.

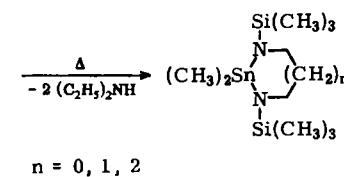
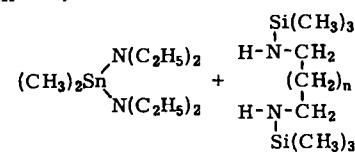


Dem Bestreben des Siliciums, eine möglichst große ($\text{p} \rightarrow \text{d}$) π -Bindungsverstärkung zu erzielen, käme außerdem die Substitution am Iminstickstoffatom entgegen.

Über den Mechanismus dieser Ligandenaustausch-Reaktion läßt sich noch nichts Endgültiges aussagen. Wahrscheinlich ist für die Wanderungsfähigkeit der Organo(IVa)element-Substituenten die räumliche Nähe der beiden Stickstoffatome sowie die leichte Verschiebbarkeit der π -Elektronen innerhalb des Amidingerüstes von ausschlaggebender Bedeutung. Weil bei (16a) und (16b) ein Isomerengemisch entsteht, muß man annehmen, daß zumindest hier die Umlagerung von (16) nach (17) nicht über (18) abläuft, sondern daß für den Ligandenaustausch ein Synchronmechanismus zu diskutieren ist (vgl. Abschnitt 2.2.1).

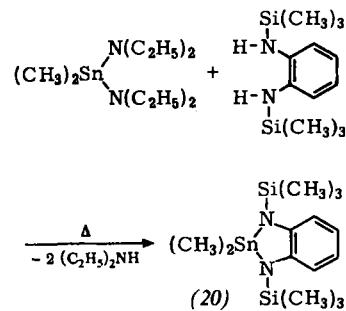
2.1.2. Heterocyclen

Bis[organo(IVa)element]-Kombinationen, bei denen ein Heteroatom Bestandteil eines Ringes, das andere exocyclic gebunden ist, lassen sich durch die interessante Synthesevariante der „cyclisierenden Transaminierung“ gewinnen^[24a].



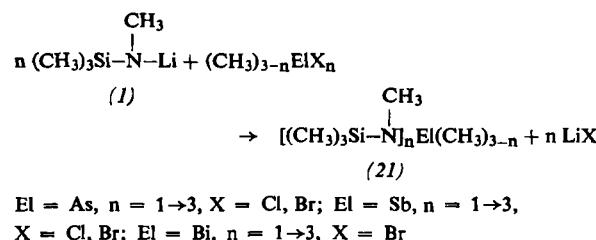
[24] a) O. J. Scherer, J. Schmidt, J. Wokulat u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 20b, 183 (1964); b) C. H. Yoder u. J. J. Zuckerman, J. Amer. chem. Soc. 88, 4831 (1966).

Bemerkenswert ist, daß die analogen Heterocyclen mit einer CH_3 - anstelle der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe erst beim sechsgliedrigen Ring^[24a] (beim fünfgliedrigen^[24] tritt Polymerisation ein) darstellbar sind – ein Befund, der recht deutlich den stabilisierenden Einfluß des Trimethylsilylliganden veranschaulicht. Das N -silylierte Stanna-benzimidazolidin (20) erhält man nach dieser Methode aus N,N' -Bis(trimethylsilyl)-*o*-phenylenediamin und Bis(diäthylamino)dimethylstannan^[24a].



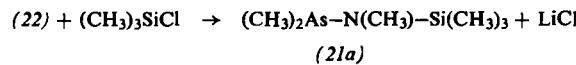
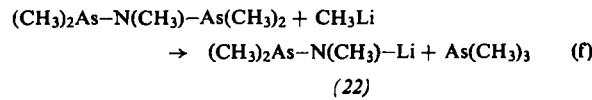
2.2. IVa/Va-Elemente

Phosphor-Stickstoff-Verbindungen, die am N-Atom eine $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe tragen, werden fast ausschließlich durch Spaltung bis-silylierter Amine mit Phosphorhalogeniden gewonnen^[25]. Versuche, diese Verbindungen wie ihre Analoga mit IVa-Elementen aus Lithium- N -methyl- N -trimethylsilylamid (1) und Methylphosphorhalogeniden darzustellen, scheiterten^[26]. Umsetzungen von (1) mit Methylhalogen- und Trihalogen-Verbindungen des Arsen, Antimons und Wismuts führten dagegen zum Erfolg^[27a].



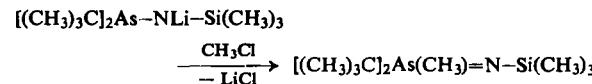
El = As, n = 1-3, X = Cl, Br; El = Sb, n = 1-3, X = Cl, Br; El = Bi, n = 1-3, X = Br

As-(*N*-Methyl-trimethylsilylamino)dimethylarsin (21a) entsteht auch dann, wenn man N,N -Bis(dimethylarsino)methylamin mit Methylolithium an einer As- N -Bindung spaltet und das nach Gl. (f) gebildete Lithium- N -methyl- N -dimethylarsinoamid (22) mit Chlor-



trimethylsilan reagieren läßt^[27b]. Methylolithium spaltet die As- N -Bindung von (21a) erst unter drastischeren Bedingungen (ca. 70 °C)^[31].

Ein neuer und einfacher Syntheseweg in die wenig untersuchte Substanzklasse der Iminoarsorane ist die Umsetzung eines N -metallierten Aminoarsins mit Methylchlorid^[40a].



Fast alle Verbindungen (21) sind farblose Flüssigkeiten, deren Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit mit steigendem n ab-, beim Übergang von den Arsen- zu den Wismutverbindungen zunimmt. Wie das Zinnderivat (10c) schmelzen die Verbindungen mit n = 3 ungefähr bei Raumtemperatur.

Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen der homologen Reihen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{El}(\text{CH}_3)_2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)]_2\text{ElCH}_3$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)]_3\text{El}$, El = As → Bi, weisen δ $\text{CH}_3(\text{Si})$ und δ $\text{CH}_3(\text{N})$ den gleichen Gang der Änderung auf, wie er bei entsprechenden Verbindungen mit El = IVa-Elementen (Abschnitt 2.1) beobachtet wird. $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)]_n\text{El}-(\text{CH}_3)_{3-n}$ -Verbindungen mit El = As → Bi; n = 1 → 3, lassen analog den vergleichbaren Zinnverbindungen (10) für δ $\text{CH}_3(\text{Si})$ mit steigendem n einen Abfall nach niedrigerer Feldstärke erkennen; δ $\text{CH}_3(\text{N})$ wird jedoch unterschiedlich beeinflußt (Tabelle 4).

Tabelle 4. Physikalische Eigenschaften und $^1\text{H-NMR}$ -Daten (in Hz) der Verbindungen (21) (in CCl_4 , TMS als interner Standard).

	Verbindung	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	δ $\text{CH}_3(\text{Si})$	δ $\text{CH}_3(\text{N})$	δ $\text{CH}_3(\text{El})$
(21a)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)\text{As}(\text{CH}_3)_2$	-50	44-46/11	-3.5	-153.0	-59.5
(21b)	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)]_2\text{AsCH}_3$		55-59/0.1	-5.5	-159.5	-66.5
(21c)	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)]_3\text{As}$	11-13	67-70/0.1	-6.5	-153.5	
(21d)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$		44-46/1	-3.0	-162.0	-48.5
(21e)	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)]_2\text{SbCH}_3$		59-61/0.1	-5.0	-168.0	-52.5
(21f)	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)]_3\text{Sb}$	9-11	78-79/0.1	-6.5	-161.5	
(21g)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)\text{Bi}(\text{CH}_3)_2$		31-32/0.1	0.0	-200.0	-70.0
(21h)	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)]_2\text{BiCH}_3$		70-71/0.1	-3.0	-213.0	-70.0
(21i)	$[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)]_3\text{Bi}$	27-29	90-92/0.1	-4.5	-213.0	

Die Spektren lassen sich wie die der IVa-Element-Verbindungen im Sinne einer Abnahme der ($p \rightarrow d$)- π -Verstärkung der El- N -Bindung beim Übergang von El = As → Bi interpretieren.

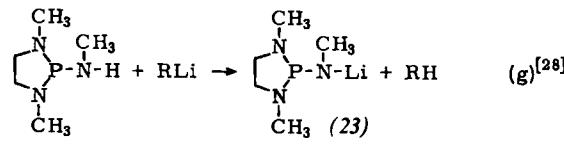
Verwendet man bei der Synthese von Verbindungen des Typs (21) Aminophosphine anstelle von Aminen

[25] Z. B. O. J. Scherer, Organometallic Chem. Reviews, Part A 3, 281 (1968).

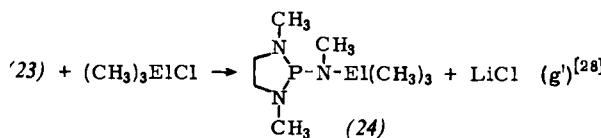
[26] O. J. Scherer u. P. Hornig, unveröffentlicht.

[27] a) O. J. Scherer, P. Hornig u. M. Schmidt, J. organometallic Chem. 6, 259 (1966); b) O. J. Scherer u. M. Schmidt, Angew. Chem. 76, 787 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 702 (1964).

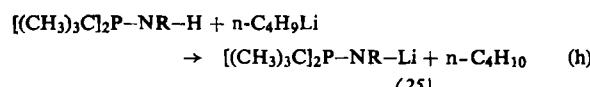
der IVa-Elemente, so erhält man überraschend einfach Verbindungen dieser gewünschten Kombination von IVa- und Va-Elementen, in denen durch geeignete Liganden am Phosphoratom, z.B. die $(CH_3)_3C$ -Gruppe, die thermische Stabilität der wenig erforschten primären und sekundären Aminophosphine erhöht wird [28-31a].



R = CH₃, n-C₄H₉



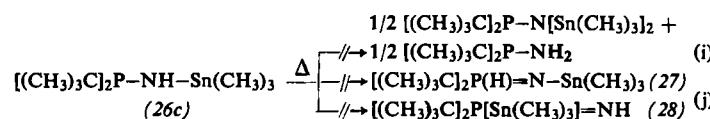
El = Si (24a), Ge (24b), Sn (24c)



$$(25) + (\text{CH}_3)_3\text{EiCl} \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}-\text{NR}-\text{Ei}(\text{CH}_3)_3 + \text{LiCl} \quad (26) \quad (\text{h}')$$

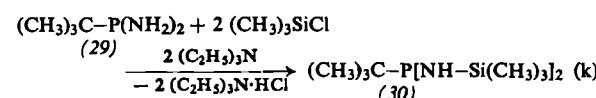
$R = H$; $El = Si$ (26a), Ge (26b)

Erwähnenswert ist, daß das Zinnderivat (26c) bei erhöhter Temperatur nicht – wie die meisten Stannylamine mit NH-Bindung [12a] – dismutiert [Gl. (i)]



Eine Art „Michaelis-Arbuzov-Umlagerung“ in einer der beiden möglichen Iminophosphorane (27) oder (28) [Gl. (j)] wird auch dann nicht beobachtet, wenn man (26c) 20 Std. auf 150 °C erwärmt.

Als erstes niedermolekulares Diaminophosphin ist (29) zu nennen^[31a, 32], das mit Chlortrimethylsilan in Gegenwart einer Hilfsbase silyliert werden kann [Gl. (k)].



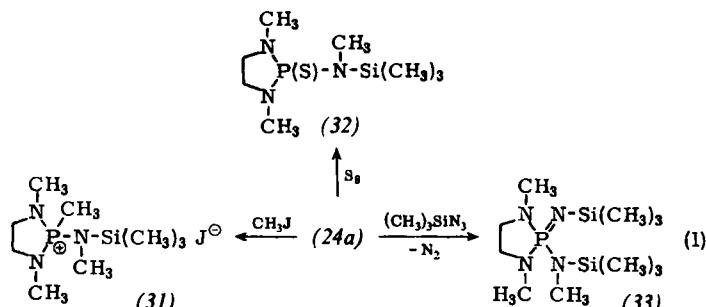
[28] O. J. Scherer u. J. Wokulat, Z. anorg. allg. Chem. 361, 296 (1968).

[29] O. J. Scherer u. G. Schieder, *Angew. Chem.* **80**, 83 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 75 (1968).

[30] O. J. Scherer u. G. Schieder, Chem. Ber. 101, 4184 (1968).

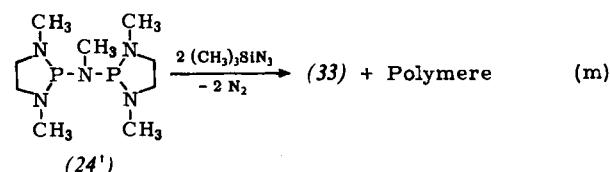
[31] a) *O. J. Scherer u. P. Klusmann*, Angew. Chem. 80, 560 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 541 (1968); b) vgl. $(C_6H_5)_2P[Ni(CH_3)_3][NLiSi(CH_3)_3]$; *H. Schmidbaur, K. Schwirten u. H. Pickel*, Chem. Ber. 102, 564 (1969); c) vgl. *H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, K. Schwirten u. H. Pickel*, Progress in Coordination Chemistry XI. ICCC, Haifa 1968, Elsevier, New York 1968, S. 378.

[32] *O. J. Scherer u. P. Klusmann, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.*



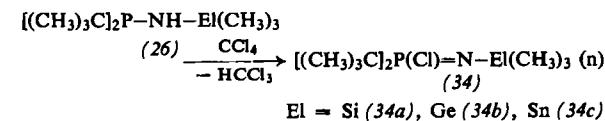
Die neuen Verbindungen vom Typ (24) weisen hinsichtlich ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren interessante Zusammenhänge auf und lassen sich zu vielseitigen chemischen Reaktionen heranziehen [28, 30].

Das Amino-iminodiazaphospholidin-Derivat (33) entsteht nicht nur aus (24a), sondern auch bei der Umsetzung von (24') mit zwei mol Trimethylsilylazid [28].

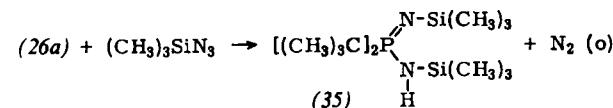


Sind die beiden Phosphoratome in (24') dagegen durch die $-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)$ -Gruppe voneinander getrennt, so wird die P-N-Bindung nicht gespalten [28].

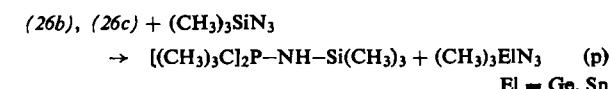
N-Organo(IVa)element-substituierte Aminophosphine (26) werden durch Tetrachlorkohlenstoff in nahezu quantitativer Ausbeute zu *P*-Chloriminophosphoranen (34) oxidiert [29, 30].



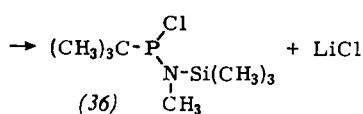
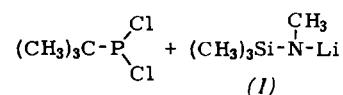
Während bei der Siliciumverbindung (26a) die Oxidation mit Trimethylsilylazid im gewünschten Sinne abläuft [Gl. (o) ^[30]],



tritt bei (26b) und (26c) lediglich Spaltung [G]. (p)] der Ge-N- bzw. Sn-N-Bindung ein, was deutlich den Pseudohalogencharakter des Trimethylsilylazids zeigt [30].

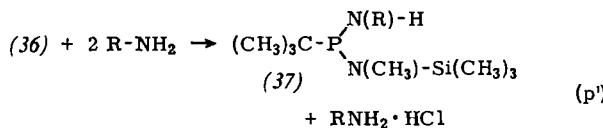


Setzt man $(CH_3)_3Si-N(CH_3)Li$ (1) anstelle von Methylphosphorhalogeniden^[26] mit tert.-Butyl-dichlor-



phosphin um, dann lassen sich hier sogar die Chloratome nacheinander austauschen [32].

(36) ist ein wichtiges Ausgangsmaterial zur Synthese von Diaminophosphinen mit unterschiedlichen Liganden an den Aminogruppen [32].



R = z. B. H (37a), CH₃ (37b)

(37a) liegt nicht in der nach Gl. (p) zu erwartenden isomeren Form vor. Durch einen *irreversiblen* (CH₃)₃-Si/H-Ligandenplatzwechsel hat sich das „symmetrischere“ Isomere (CH₃)₃CP[NHSi(CH₃)₃](NHCH₃) gebildet [32].

An dieser Stelle sollen die ¹H-NMR-Spektren solcher Verbindungen diskutiert werden, die den Einfluß des Heteroatoms und der Oxidationsstufe des Phosphors auf die P-N(CH₃)-Kopplungskonstante zu veranschaulichen gestatten. Die Modelle (24), (31) → (33) und (38) erfüllen diese Voraussetzungen (Tabelle 5).

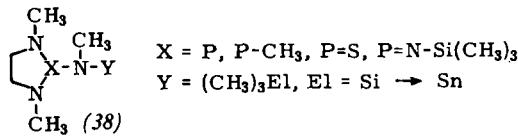


Tabelle 5. ¹H-NMR-Daten (in Hz) der Verbindungen (24), (26) und (31)→(34) (in Benzol, TMS als externer Standard).

Verb.	δ CH ₃ (N _R) [c]	δ CH ₃ (N)	δ CH ₃ (El)	δ (CH ₃) ₃ C(P)	$J_{31}PNCH_3(R)$ [c]	$J_{31}PNCH_3$	$J_{31}PNEICH_3$	$J_{31}PCCH_3$	Lit.
(24a)	-142.0 (d)	-128.0 (d)	+ 1.0 (d)		12.5	3.3	2.0		[28]
(24b)	-146.3 (d)	-136.7 (d)	-14.7 (d)		12.3	4.5	1.1		[28]
(24c)	-152.5 (d)	-148.7 (d)	-17.0 (d)		12.2	7.3	0.55		[28]
(31) [a]	-165.6 (d)	-180.0 (d)	-31.0 (s)		10.7	15.1	0		[28]
(32)	-120.5 (d)	-121.5 (d)	- 2.5 (s)		12.2	14.5			[28]
(33) [b]	-139.0 (d)	-129.0 (d)	+11.0 (d) } - 5.0 (s) }		9.8	14.3			[28]
(26a)		+21.2 (d)	-28.5 (d)			0.6	11.0	[30]	
(26b)		+12.0 (d)	-33.9 (d)			0.3	10.9	[30]	
(26c)		+16.3 (s)	-36.2 (d)			0	10.7	[30]	
(26d)		-29.3 (s)	-41.2 (d)			0	10.8	[30]	
(34a)		+11.5 (d)	-47.2 (d)			0.5	17.3	[30]	
(34b)		0.0 (s)	-49.0 (d)			0	17.0	[30]	
(34c)		+ 5.5 (s)	-58.4 (d)			0	16.7	[30]	

[a] δ CH₃(P) = -144.5 (d), $J_{31}PCH$ = 14.5 Hz (in CDCl₃); [b] $J_{31}P=NSiCH_3$ = 0.35 Hz; $J_{117, 119}Sn-C-H$ und $J_{207}Pb-C-H$ wurden nicht angegeben; [c] R = -N(CH₃)₂-(CH₂)₂-N(CH₃)-; δ CH₂(R) besitzt mit Ausnahme von (31) [8 CH₂(R) = -224.0 (d), $J_{31}PNCH_2(R)$ = 8.8 Hz] Multiplizitätsstruktur.

Bei (38) wird die Kopplung $J_{31}PNCH_3(R)$ des Phosphors mit den Protonen der CH₃N-Gruppe des Ringes durch die Oxidationsstufe des Phosphors wenig, durch den Liganden Y fast nicht beeinflußt. Die Kopplungskonstante $J_{31}PNCH_3$ des Phosphors mit den Protonen

der CH₃N-Brücke läßt dagegen eindeutig eine Abhängigkeit sowohl von X als auch Y erkennen. Die Konstante steigt von X = P^{III} → P^V [z. B. (24a) → (32); 3.3 → 14.5 Hz]; $J_{31}PNCH_3(R)$ bleibt nahezu unverändert (12.5 → 12.2 Hz). Der Einfluß des Heteroatoms Y auf die Kopplungskonstante $J_{31}PNCH_3$ wird bei den Verbindungen (24a) → (24c) deutlich sichtbar: So nimmt sie von 3.3 auf 7.3 Hz zu. Bei (33) ist eine Fernkopplung des Phosphors nur noch mit den Protonen der an das Iminstickstoffatom gebundenen Trimethylsilylgruppe zu beobachten ($J_{31}P=NSiCH_3$ = 0.35 Hz) [28].

Während $J_{31}PCCH$ für [(CH₃)₃C]₂P-NH-El(CH₃)₃ (26a)–(26c) durch den Liganden El am Stickstoffatom so gut wie nicht verändert wird, fällt die Fernkopplung $J_{31}PNEICH_3$ von 0.6 auf 0 Hz [(26a) → (26c)]. Erwartungsgemäß steigt $J_{31}PCCH$, der Verbindungen (26a)–(26c) mit dreibindigem Phosphor nach deren Oxidation zu (34a)–(34c) mit fünfbindigem Phosphor. Der Heteroatom-Einfluß macht sich lediglich in einer geringfügigen linearen Verkleinerung bemerkbar. $J_{31}PNEICH_3$ ist nur noch beim Silicium-Derivat (34a) zu beobachten.

Obwohl die chemische Verschiebung bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel konzentrationsabhängigen Schwankungen unterworfen ist, weisen δ CH₃(N) und δ CH₃(N_R) für El = Si → Sn den gleichen Gang nach niedrigerem Feld wie entsprechende IVa/IVa-Elementkombinationen auf.

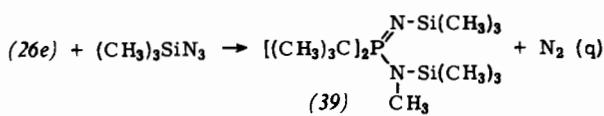
2.2.1. N,N'-Bis(organoelement)-substituierte Amino-iminophosphorane

Wie die Benzamidine (16) eignen sich die strukturell damit verwandten Amino-iminophosphorane zum Studium von Ligandenplatzwechsel-Prozessen.

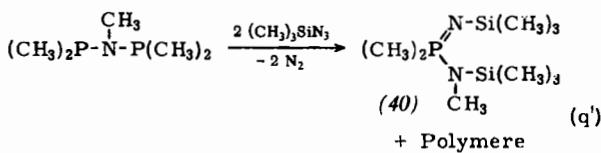
Die erste Verbindung wurde aus Triphenylsilylazid und Diphenylphosphin gewonnen [33]. Als weitere Synthesewege kommen die Oxidation von Amino-

[33] K. L. Paciorek u. R. H. Kratzer, J. org. Chemistry 31, 2426 (1966).

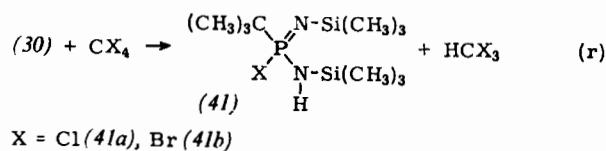
phosphinen mit Silylaziden [28, 30, 31a] [Gl. (q), vgl. Gl. (l), (m), (o)],



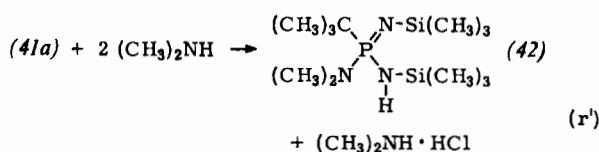
die Spaltung einer P–N-Bindung bei Diphosphino-aminen [28, 34] [Gl. (q'), vgl. Gl. (m)] durch Silylazide,



die Umsetzung *N,N'*-organoelement-substituierter Di-aminophosphine mit Tetrahalogenmethan-Deriva-ten^[31a, 32] [Gl. (r), vgl. Gl. (n)] sowie die Oxidation von Stannylylphosphinen mit Phenylazid^[36] infrage.

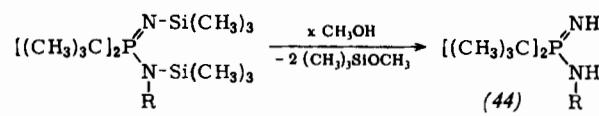


(41a) enthält, wie die Reaktion mit Dimethylamin beweist [31a, 32], eine reaktionsfähige P-Cl-Bindung.

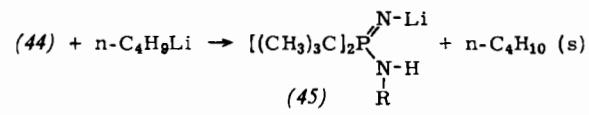


Weitere Amino-iminophosphorane (43) und (46), die nur eine Trimethyl(IVa)elementgruppe enthalten,

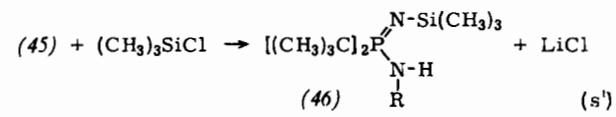
als auch durch Alkoholyse von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)amino-iminophosphorananen, Metallierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit z.B. Chlortrimethylsilan synthetisieren [Gl. (s)] [30, 35].



R = H (44a), CH₃ (44b)



R = H (45a), CH₃ (45b)

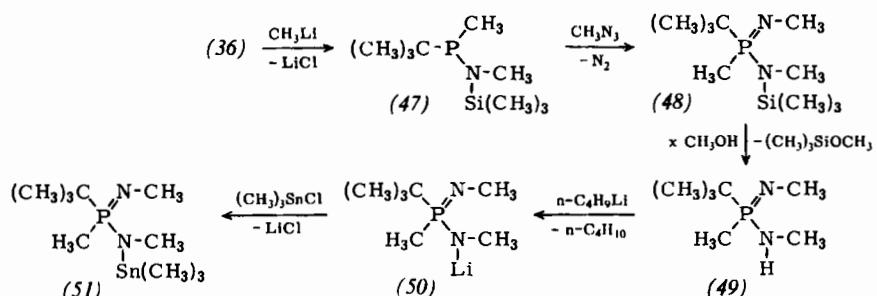


R = H (46a), CH₃ (46b)

Aufgrund von IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen kann für (46) die tautomere Form mit der Trimethylsilylgruppe am Aminstickstoffatom eindeutig ausgeschlossen werden [35].

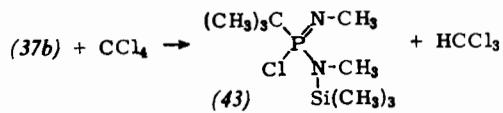
Um bei Verbindungen des Typs (43) anstelle des Trimethylsilyl- den Trimethylstannylliganden einführen zu können, bedient man sich der in Schema 2 gezeigten Mehrstufensynthese [32].

Versuche, die Verbindungen (35) und (42) nach der Metallierung mit Chlortrimethylsilan umzusetzen, blieben offenbar aus sterischen Gründen erfolglos^[31a, 32]. Das Amid (52) liegt – wie kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen zeigen – in Benzoldimer vor. Sein ¹H-NMR-Spektrum weist für die

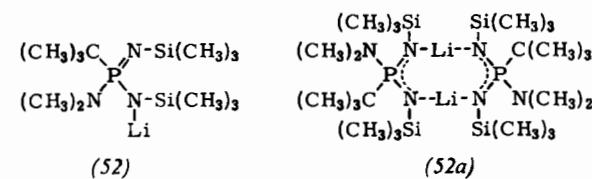


Schema 2.

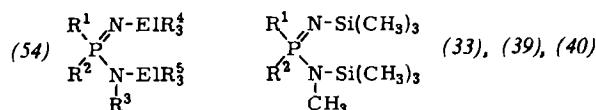
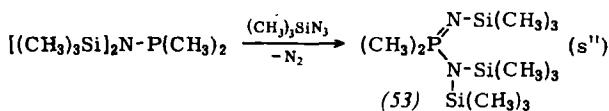
lassen sich sowohl in Analogie zu Gl. (r) aus (37b) und Tetrachlorkohlenstoff^[32]



„verschiedenartig gebundenen“ Trimethylsilylliganden (in verschiedenen Lösungsmitteln sowie starker Verdünnung) nur ein scharfes Signal auf. Für das Molekül in Lösung wird diesen Tatsachen am besten der Strukturvorschlag (52a) gerecht [31a, 31b, 32].



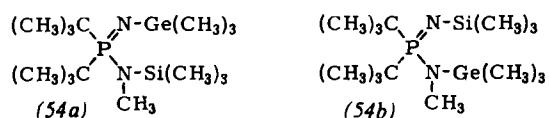
Setzt man jedoch verunreinigtes Bis(trimethylsilyl)-amino-dimethylphosphin [37] [dargestellt aus $[(CH_3)_3Si]_2NNa$ und $(CH_3)_2PCl$; s. auch Abschnitt 3.2] mit Trimethylsilylazid um, so erhält man in geringer Ausbeute erstmals ein dreifach silyliertes Amino-imino-phosphoran (53) [31a, 32].



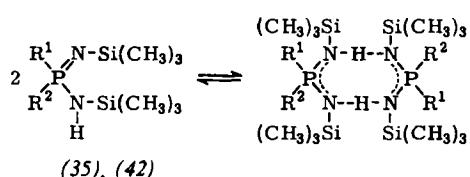
Anhand der allgemeinen Schreibweise (54) läßt sich eine Reihe wichtiger Fragen für die Problematik reversibler und irreversibler Ligandenplatzwechselprozesse ableiten:

1. Welchen Einfluß üben die Liganden R^1 , R^2 und R^3 auf die Wanderungsfähigkeit der R^4 EI- und R^5 EI-Gruppe aus?
2. Welche Rolle spielen dabei die Liganden R^4 und R^5 , welche das Heteroatom EI?
3. Was geschieht, wenn die R^4 EI-Gruppe sowie R^3 durch CH_3 ersetzt werden?

Bei Verbindungen vom Typ (33), (39) und (40) ist im Gegensatz zum Benzamidin (16a) in keinem der vier untersuchten Beispiele $R^1 = R^2 = -N(CH_3)-(CH_2)_2-N(CH_3)-$ (33) [28]; $R^1 = R^2 = (CH_3)_3C$ (39) [30]; $R^1 = R^2 = CH_3$ (40) [34] und $R^1 = R^2 = C_6H_5$ [8b] ein Platzwechsel der Trimethylsilylgruppen (auch nicht bei erhöhter Temperatur) zu beobachten. Bei Verbindungen mit verschiedenen Heteroatomen sind die beiden isomeren Formen – hier (54a) und (54b) – sogar bei $150^\circ C$ nebeneinander beständig [35].

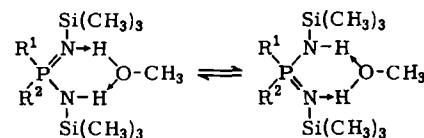


Ersetzt man bei den bis-silylierten Verbindungen (33), (39) und (40) die CH_3 -Gruppe durch ein Proton, so erhält man mit $R^1 = R^2 = (CH_3)_3C$ (35) [30] und mit $R^1 = (CH_3)_3C$, $R^2 = (CH_3)_2N$ (42) [31a, 32]. An beiden Verbindungen läßt sich ein reversibler, intermolekularer Protonenaustausch nachweisen.



Im NMR-Spektrum werden für die „verschiedenartig gebundenen“ Trimethylsilylgruppen in beiden Fällen bei stärkerer Konzentration in Benzol ein, bei schwä-

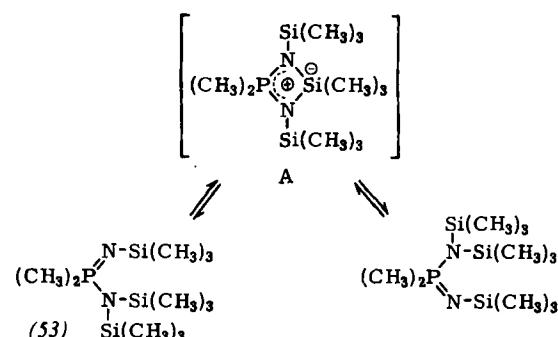
cherer zwei Trimethylsilylsignale beobachtet [30, 31a, 32]. Koaleszenz beider Signale wird durch Zusatz katalytischer Mengen Methanol erreicht [nicht aber Spuren Amin, z.B. $(CH_3)_2NH$].



Wird bei (35) anstelle von Benzol Tetrahydrofuran [30], bei (42) Aceton [32] (Tetrahydrofuran ergibt keine Aufspaltung) als Lösungsmittel verwendet, so weist das Spektrum in konzentrierter und in verdünnter Lösung zwei $(CH_3)_3Si$ -Signale auf, die auch beim Erwärmen oder durch Zusatz geringer Mengen Methanol nicht verschmelzen. Dies stützt die Annahme, daß hier die Bildung von Wasserstoffbrücken (IR-spektroskopisch nachweisbar [30]) zum Lösungsmittel [38] dem intermolekularen Protonenaustausch gegenüber bevorzugt ist.

Der Austausch des Protons kommt auch dann zum Stillstand, wenn bei (42) die $(CH_3)_2N$ -Gruppe gegen die Halogenatome Cl (41a) und Br (41b) ersetzt wird. Da im IR-Spektrum ein Hinweis auf eine Wasserstoffbrücke zum Halogen fehlt [32], könnte dieses unterschiedliche Verhalten von (41a) und (41b) verglichen mit (35) und (42) auf induktive Effekte zurückgeführt werden.

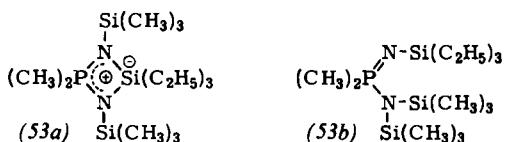
Eine reversible, intramolekulare 1,3-Trimethylsilylgruppen-Wanderung tritt ein, wenn man das Proton durch den $(CH_3)_3Si$ -Liganden substituiert [31a, 31c, 32]. Dieser Platzwechsel-Prozeß, der einer geringen Aktivierungsenergie bedarf, kann bereits bei ca. $-20^\circ C$ „eingefroren“ werden.



Der Ersatz einer an das Aminstickstoffatom gebundenen $(CH_3)_3Si$ -Gruppe durch die $(C_2H_5)_3Si$ -Gruppe in (53) führt zu einer Verbindung (53a) [8b], die auch bei $-55^\circ C$ und starker Verdünnung im NMR-Spektrum keine Aufspaltung der $(CH_3)_3Si$ -Signale erkennen läßt. Dieser Befund erlaubt mehrere Deutungen:

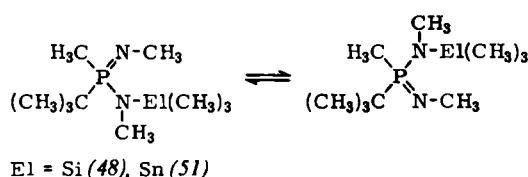
1. Der reversible, intramolekulare Platzwechsel läuft bei $-55^\circ C$ noch zu schnell ab.
2. Die Substanz liegt in Form eines „inneren“, symmetrischen Komplexes mit pentakoordiniertem Silicium vor (entspricht Übergangszustand A).

[38] Z. B. H. Suhr: Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Springer, Berlin 1965, S. 111ff.



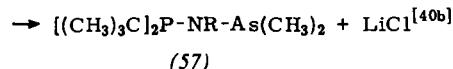
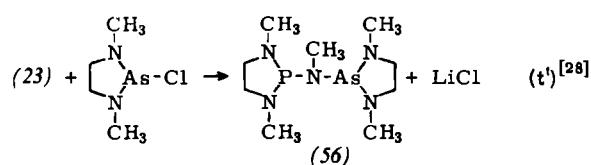
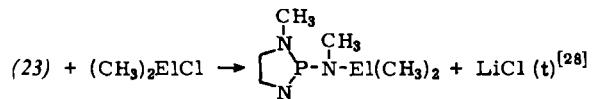
3. Beide Trimethylsilylgruppen sind an das Aminstickstoffatom gebunden (diese Annahme wird durch die P=N-Bande im IR-Spektrum gestützt) und ergeben in dieser isomeren Form (53b) keine 1,3-Wanderung.

Triebkraft für die Entstehung von (53b) ist möglicherweise die bevorzugte Bildung sterisch „ausgeglichener“ Moleküle [vgl. dazu Verbindung (37a)]. Ändert man die besprochenen Modellverbindungen derart ab, daß nur noch ein Trimethyl(Va)element-Ligand an das Aminstickstoffatom gebunden ist^[32], dann beobachtet man bei (48) eine reversible, intramolekulare 1,3-Wanderung des (CH₃)₃El-Liganden, die bei -55 °C zum Stillstand kommt und leicht durch das Aufspalten des CH₃N-Dubletts (NMR) in zwei Doublets nachgewiesen werden kann^[32]. δ CH₃(N) besteht bei (51) auch in starker Verdünnung bis -55 °C nur aus einem Dublett. Das Fehlen einer J_{117,119}Sn-N-C-H-Kopplung (sie wäre bei einem pentakoordinierten Sn-Atom mit trigonal bipyramidaler Anordnung selbst bei rascher Pseudorotation zu erwarten) deutet darauf hin, daß auch bei dieser Temperatur ein sterisch nicht starres System vorliegt.



Sämtliche Ergebnisse stützen die Hypothese, daß bei organo(Va)element-substituierten Amino-iminophosphoranen ein *reversibler, intramolekularer* (CH₃)₃El-Ligandenplatzwechsel immer dann begünstigt zu sein scheint, wenn als Zwischenstufe keine neue isomere

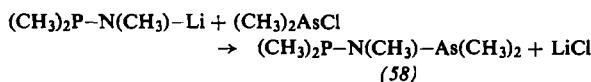
Setzt man die bereits in den Gleichungen (g) und (h) erwähnten Lithium-N-phosphinoamide (23) und (25) mit Dimethyl(Va)elementhalogeniden oder 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaarsenolan^[27b] [Gl. (t')] um, so lassen sich neuartige Verbindungen des genannten Typs aufbauen (vgl. Tabelle 6).



(57)

R = H, CH₃

Auch der Grundkörper derartiger alkylsubstituierter Verbindungen, As,As-Dimethyl-(N-dimethylphosphino-N-methylamino)arsin (58), läßt sich auf diese Weise darstellen^[34].



Wie bei den Verbindungen (24a)–(24c) steigt auch bei den Verbindungen (55) J₃₁PNCH₃ von El = P → Sb (3.4 → 8.9 Hz), während sich J₃₁PNCH_{3(R)}

Tabelle 6. ¹H-NMR-Daten (in Hz) der Verbindungen (55) und (58) (in Benzol, TMS als externer Standard).

Verb.	δ CH ₃ (NR)	δ CH ₃ (N)	δ CH ₃ (El)	δ CH ₃ (P)	J_{31} PNCH _{3(R)} [a]	J_{31} PNCH ₃	J_{31} PNEICH	J_{31} PCH	Lit.
(55a)	-146.0 (d)	-138.0 (t)		-58.3 (d)	12.7	3.4	0	6.6	[28]
(55b)	-148.5 (d)	-148.3 (d)	-61.5 (d)		12.3	6.0	0.45		[28]
(55c)	-154.0 (d)	-163.0 (d)	-53.0 (d)		12.5	8.9	0.35		[28]
(58)		-154.0 (d)	-60.5 (d)	-60.3 (d)		6.3	0.70	6.25	[34]

[a] R = -N(CH₃)-(CH₂)₂-N(CH₃)-. 8 CH₂(R) besitzt in allen Fällen Multiplettstruktur.

Form [z. B. (53b) oder R₁R₂P=NCH₃](N[Si(CH₃)₃]₂) bei den Verbindungen (33), (39) und (40)], sondern ein identisches Molekül – als Übergangszustand ein Molekül mit gleichen N-Liganden (z. B. A) – postuliert werden kann.

2.3. Va/Va-Elemente

Verbindungen mit der Atomgruppierung R₂P-NR¹-ElR₂ (El = As → Bi) sind bis heute nur in Form der Aminophosphinoarsine (CF₃)₂P-NR-As(CF₃)₂, R = H, CH₃, bekanntgeworden^[39].

[39] J. Singh u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 88, 718 (1966).

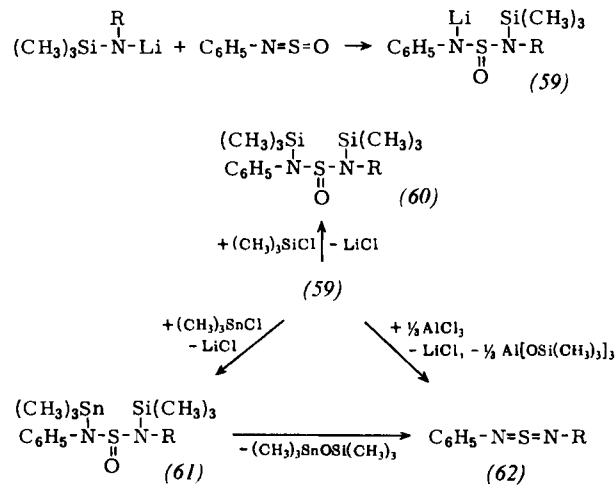
kaum ändert. Zum Unterschied von (24a) weist das Anfangsglied (55a) keine Fernkopplung J₃₁PNEICH auf (was auch für die Vergleichssubstanz (55')^[41] gilt). Sie ist jedoch bei der Arsen- und Antimonverbindung (55b) bzw. (55c) zu beobachten. Bei der Gegenüberstellung der Verbindungen (55b) und (58) zeigt sich, daß der Ligand am Phosphoratom Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen des -N(CH₃)-As(CH₃)₂-Restes kaum merklich beeinflusst.

[40] a) O. J. Scherer u. W. M. Janßen, J. organometallic Chem. 16, P 69 (1969); b) ibid., im Druck.

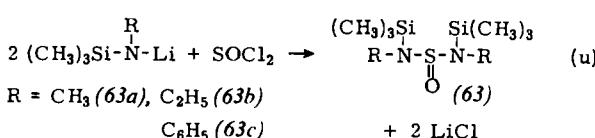
[41] O. J. Scherer u. J. Wokulat, Z. Naturforsch. 22b, 474 (1967).

2.4. IVa/VIA-Elemente

Modellsubstanzen dieser Elementkombination sind bei den bis(organoelement)-substituierten Aminen durchweg auf die Elemente Silicium und Schwefel beschränkt. Zur Synthese dieser Verbindungen bediente man sich bis vor kurzem fast immer der Heterolyse *N*-silylierter Stickstoffverbindungen durch Schwefel-halogenide^[25]. Wir fanden, daß sich Lithium-*N*-alkyl-*N*-trimethylsilyl-amide glatt an *N*-Phenylthionyl-imid(*N*-Sulfinylanilin) zu (59) addieren^[42].



Die Substitution der 1 : 1-Addukte (59) durch Chlor-trimethylsilan ergibt *N,N'*-disilylierte Schwefligsäure-diamide (60), die oberhalb 100 °C Hexamethyldisiloxan abspalten. Die dabei gebildeten *N*-Alkyl-*N'*-aryl-schwefeliimide (62) lassen sich auf diese Weise nur leicht verunreinigt isolieren. Sie entstehen aber in reiner Form, wenn man (59) anstelle von Chlortri-methylsilan mit Chlortrimethylstannan oder Aluminiumchlorid reagieren läßt. Da beim Zerfall von (61) zu (62) fast ausschließlich Trimethylsiloxy-trimethylstannan gebildet wird, muß dies als Hinweis für einen intramolekularen Zerfall gewertet werden. *N,N'*-Di-methyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)schwefligsäurediamid (63a), das nach Gl. (u) synthetisiert werden kann,



bildet sofort nach der Destillation farblose Kristalle, die beim Aufbewahren im verschlossenen Kolben bei Raumtemperatur langsam zu Hexamethyldisiloxan und *N,N*'-Dimethylschwefeldiimid zerfallen [42b].

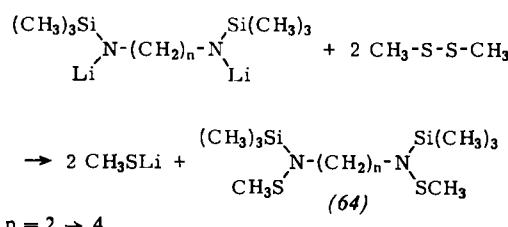
¹H-NMR-spektroskopische Messungen ergeben, daß (63a) nach drei Tagen zu ca. 40%, nach drei Wochen zu ca. 80% zerfallen ist. Eine noch stärkere Anreicherung des thermisch sehr instabilen $\text{CH}_2\text{N}=\text{S}-\text{NCH}_3$ [43] ist bei Raumtemperatur

[42] a) *O. J. Scherer u. P. Hornig*, Angew. Chem. 78, 776 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 729 (1966); b) *P. Hornig*, Dissertation, Universität Würzburg 1968.

[43] *B. Cohen u. A. G. MacDiarmid, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1780.*

nicht möglich. Der Versuch, nach Gl. (u) das Äthyl- und Phenylderivat (63b) bzw. (63c) darzustellen, zeigte, daß beide schon während der Umsetzung teilweise zerfallen (NMR-spektroskopisch nachweisbar). *N,N'*-Diphenylschwefeldiimid (62), R = C₆H₅, erhält man nach diesem Verfahren in einer Ausbeute von 40%.

Organo(Va/VIa)element-substituierte Amine können außerdem noch – wie das Beispiel der Umsetzung des Dimethyldisulfans mit metallierten *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)alkylen diaminen beweist – durch nucleophile Spaltung von Schwefel-Schwefel-Bindungen (ausführliche Diskussion vgl. Abschnitt 3.3) gewonnen werden [44].

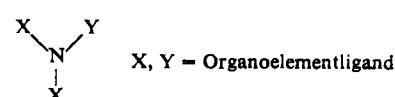


Eine vorsichtige Hydrolyse oder Alkoholyse der Si—N-Bindung unter Bildung der siliciumfreien Aminosulfane $\text{CH}_3\text{S}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{SCH}_3$ gelingt bei (64) nicht (die Verbindungen werden unverändert zurückgewonnen). Drastischere Reaktionsbedingungen (z. B. saure bzw. alkalische Hydrolyse) führen bei stärkerer Säure- bzw. Basekonzentration zur gleichzeitigen Spaltung der S—N-Bindung, was als Beweis für die ungewöhnliche Beständigkeit dieser Substanzklasse bei der Hydrolyse angesehen werden kann.

3. Tris(organoelement)-substituierte Amine mit zwei verschiedenen Heteroatomen

3.1. IVa/IVa-Elemente

Wie die bis(organoelement)-substituierten Amine lassen sich tris(organoelement)-substituierte Amine vom Ammoniakmolekül ableiten.



Zur Gewinnung der bis(trimethylsilyl)trimethyl(IVa)-element-substituierten Amine (65) [45] eignet sich in hervorragender Weise das von *Wannagat* synthetisierte Natrium-bis(trimethylsilyl)amid [46] (Tabelle 7).

(65c) entsteht auch aus Bis(trimethylsilyl)amin und *N,N*-Diäthyltrimethylstannylamin^[47]. In der Germaniumreihe kennt man außerdem Alkoxyderivate^[48]. Als wertvolles Ausgangsmaterial zur Synthese der

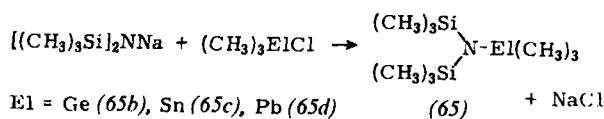
[44] O. J. Scherer u. J. Wokulat, Z. anorg. allg. Chem. 357, 92 (1968).

[45] a) *O. J. Scherer u. M. Schmidt*, *Angew. Chem.* 75, 642 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 161 (1963); b) *J. organometallic Chem.* 1, 490 (1964).

[46] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

[47] J. Lorberth u. M. R. Kula, Chem. Ber. 98, 520 (1965).

[48] A. Köster-Pflugmacher u. E. Termin, Naturwissenschaften 51, 554 (1964).



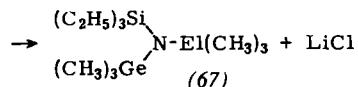
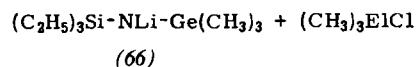
weder so auswirken, daß die durch die gleichmäßige Einbeziehung des formal „freien“ Elektronenpaars am Stickstoffatom verstärkten Si–N-Bindungen der Grundsubstanz (B) geschwächt (–I-Effekt, A) oder

Tabelle 7. Physikalische Eigenschaften und Spektren der Verbindungen (65) (in CCl_4 , TMS als interner Standard).

Verb.	K_p ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$)	F_p ($^{\circ}\text{C}$)	$\delta \text{CH}_3(\text{Si})$	$J_{13}\text{CH}(\text{Si})$ (Hz)	$\nu_{\text{asSiN(Si)}}$ (cm^{-1})	Lit.
(65a) [a]	78–80/13	67–69	–10.7	118.0	916	[50]
(65b)	54–56/1	29–32	–7.2	118.0	931	[45b]
(65c) [b]	58–59/1	20–22	–5.0	118.0	950	[45b]
(65d) [c]	85–87/3		0	118.0	970	[45b]

[a] El = Si. [b] $J_{117, 119}\text{SnCH} = 54.0/56.5$. [c] $J_{207}\text{PbCH} = 67.0$.

Substanzklasse (67) mit neuer IVa/IVa-Elementkombination^[8b] erwies sich Lithium-N-triäthylsilyl-N-trimethylgermylamid (66)^[14].

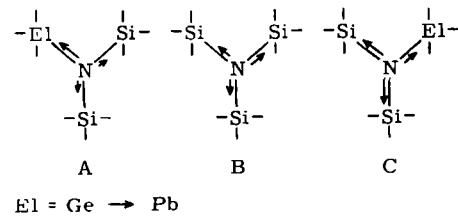


El = Si, Ge

Trimethylsilyl-bis(trimethylstanny)amin, $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$, ist sowohl aus Lithium-bis(trimethylstanny)amid^[12d] und Chlortrimethylsilan [allerdings nur im Gemisch mit (65c)] als auch durch Substitution verunreinigten Natrium-trimethylsilyl-amids mit Chlortrimethylstannan^[49] erhältlich.

Chemisch unterscheiden sich die Verbindungen (65) besonders auffällig in ihrem Verhalten gegenüber protonenaktiven Solventien. (65b) ist ebenso wie die Grundsubstanz (65a), El = Si, überraschend feuchtigkeitsbeständig. Dieses bei Alkylgermanium-Stickstoffverbindungen ungewöhnliche Verhalten dürfte hier auf sterische Gründe zurückzuführen sein. (65c) und (65d) reagieren mit Wasser sofort an der Sn–N- bzw. Pb–N-Bindung.

Die tris(organoelement)-substituierten Amine eignen sich zum Studium des relativen induktiven Effektes der IVa-Elemente (vgl. auch^[51]). Er kann sich ent-



[49] O. J. Scherer u. M. Schmidt, *Sci. Commun. Internat. Sympos. on Organosilicon Chemistry*, Prag 1965, S. 315.

[50] Z. B. J. Goubeau u. J. Jiménez-Barberá, *Z. anorg. allg. Chem.* 303, 217 (1960).

[51] a) Z. B. T. N. Srivastava u. M. Onyschuk, *Canad. J. Chem.* 41, 1244 (1963); b) R. W. Bott, C. Eaborn, K. C. Pande u. T. W. Swaddle, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 1217.

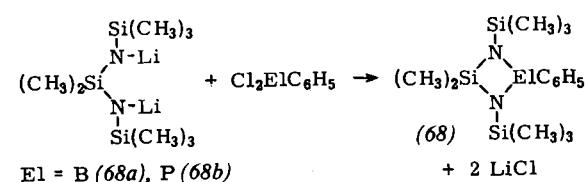
aber verstärkt werden (+I-Effekt, C). IR- (Anstieg der antisymmetrischen SiN(Si)-Valenzschwingung für El = Si \rightarrow Pb) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Verschiebung von $\delta \text{CH}_3(\text{Si})$ nach höherem Feld beim Übergang von El = Si \rightarrow Pb; $J_{13}\text{CH}(\text{Si})$ bleibt konstant) sprechen – wie aus Tabelle 7 zu entnehmen ist – für eine Verstärkung der Si–N-Bindung durch den Einbau der Heteroatome El, also für einen +I-Effekt (C):



Ähnlich wie bei den bereits besprochenen bis(organoelement)-substituierten Aminen mit verschiedenen Heteroatomen können diese Befunde als Hinweis dafür gewertet werden, daß einer ($p \rightarrow d$)- π -Verstärkung der El–N-Bindung bei den höheren Homologen des Siliciums, wenn überhaupt, nur noch eine untergeordnete Bedeutung zukommt^[52]. Zwei weitere Verbindungsklassen, die von Schmidbaur^[53] studierten Heterosiloxane sowie die von Thayer und West^[54] erforschten Trimethyl(IVa)elementazide, lassen die gleichen Zusammenhänge erkennen.

3.1.1. Heterocyclen

Ringförmige Amine dieser Art mit zwei verschiedenen Heteroatomen wurden von Fink^[55] in Form der viergliedrigen Heterocyclen (68) beschrieben.



Ausgehend von metalliertem Bis(trimethylsilylamo)dimethylgerman (69)^[14] lassen sich neben den Deri-

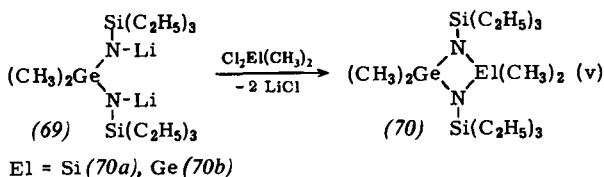
[52] Vgl. z. B. E. W. Randall u. J. J. Zuckerman, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3167 (1968).

[53] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 77, 206 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 201 (1965).

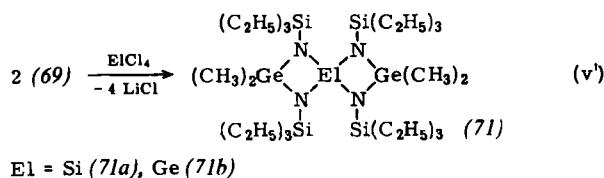
[54] J. S. Thayer u. R. West, *Inorg. Chem.* 3, 889 (1964).

[55] W. Fink, *Angew. Chem.* 78, 803 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 760 (1966).

vaten (70) [Gl. (v)] auch Spirane (71) [Gl. (v')] synthetisieren [8b].

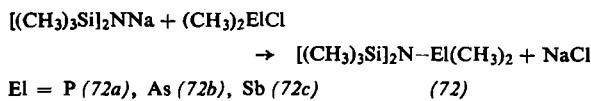


El = Si (70a), Ge (70b)



3.2. IVa/Va-Elemente

Versuche, durch Umsetzung von PCl_3 [56] oder verschiedenen substituierten Phosphorchloriden mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid zu definierten *N*-silylierten Phosphor-Stickstoff-Verbindungen zu gelangen, verliefen nur beim Chlordiphenylphosphin [57] erfolgreich. Während Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylphosphin (72a) [31a, 32] nach



nicht rein (NMR-spektroskopisch nachweisbar) gewonnen werden kann, bereitet die analoge Umsetzung mit Chlordimethylarsin [58] und -stibin [1] keine Schwierigkeiten. Wegen der Unvollständigkeit der Substanzklasse (72) verzichten wir auf eine ausführliche Diskussion ihrer ^1H -NMR-Spektren [$\delta \text{CH}_3(\text{Si})$ wird beim Übergang von (72b) nach (72c) geringfügig nach höherem Feld verschoben; $-10.0 \rightarrow -8.5 \text{ Hz}$].

Im Gegensatz zu (72b) wird (72a) [Gl. (s'')] bei der Oxidation mit Trimethylsilylazid in das dreifach silylierte Amino-iminophosphoran (53) übergeführt. (72b) läßt sich nicht wie Bis(trimethylsilyl)amin [58] mit überschüssigem Chlordimethylarsin zum Tris(dimethylarsino)amin, $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_3\text{N}$, umsetzen.

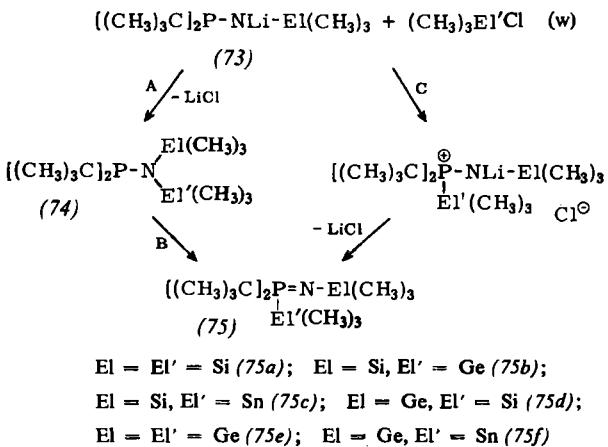
3.2.1. *N,P*-Bis(organoelement)-substituierte Iminophosphorane

Beim Versuch, Verbindungen des Typs (72) auf umgekehrtem Weg, d. h. durch Substitution *N*-silylierter Lithium-*N*-phosphinoamide (73) nach Gl. (w) darzustellen, erhielten wir erstmals *N,P*-bis[organoo(Va)-element]-substituierte Iminophosphorane (75) [29, 30], aber keine Amine (74).

[56] U. Wannagat, Angew. Chem. 75, 173 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 161 (1963).

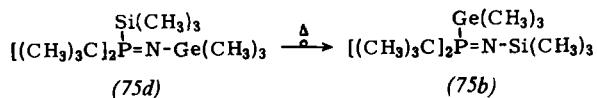
[57] H. Nöth u. L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. 349, 225 (1967).

[58] O. J. Scherer u. M. Schmid, Angew. Chem. 76, 144 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 137 (1964).



Daß tatsächlich Addition (Weg C) und nicht Substitution (Weg A) erfolgt, wird dadurch bewiesen, daß aus $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}-\text{NLi}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und Chlortrimethylgerman (75b), aus $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}-\text{NLi}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ und Chlortrimethylsilan (75d) entsteht. Wäre (74) die Zwischenstufe, so müßte in beiden Fällen das gleiche Endprodukt (75) gebildet werden.

Wie Schmitz-Du Mont und Jansen [59] fanden, tritt dagegen bei der Reaktion von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NK}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ mit Chlortrimethylsilan Substitution ein. (75d) lagert sich irreversibel bei mehrstündigem Erhitzen auf 120 bis 130 °C in das Isomere (75b) um, was unseres Wissens das erste Beispiel einer Iminophosphoran-Isomerie ist.



Ob diese Umlagerung inter- oder intramolekular [hierbei wäre (74) als Zwischenstufe zu postulieren] abläuft, muß dahingestellt bleiben. Möglicherweise kann die beim Silicium im Vergleich zu seinen schwereren Homologen stärker ausgeprägte Tendenz zur Bildung von ($p \rightarrow d$)- π -Bindungsanteilen die Triebkraft dieses Ligandenaustausches sein. Entscheidend hierfür kann auch die günstigere Energiebilanz bei der Überführung einer Ge-N- und Si-P- in eine Si-N- und Ge-P-Bindung sein.

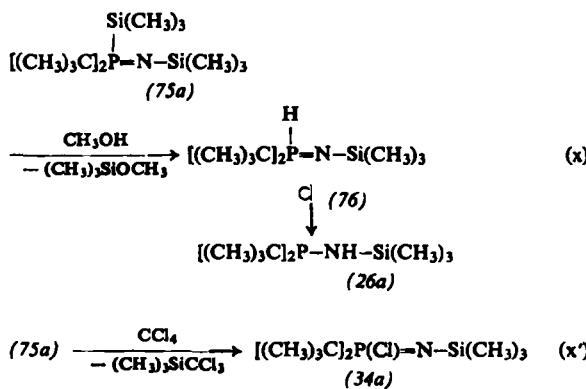
Sämtliche Iminophosphorane (75) sind sublimierbare Festkörper, deren Feuchtigkeitsempfindlichkeit ungefähr in folgender Reihe abnimmt:



Die erhöhte Reaktivität der El'-P- gegenüber der El-N-Bindung wird durch die Alkoholyse [Gl. (x)] sowie die Umsetzung mit Tetrachlorkohlenstoff [Gl. (x')], die in quantitativer Ausbeute das bereits nach Gl. (n) dargestellte *P*-Chloriminophosphoran (34a) ergibt, deutlich gemacht.

Die Alkoholyse von (75a) deutet darauf hin, daß Iminophosphorane des Typs (76) – zumindest diese Modellsubstanzen – instabil sind und sich in das

[59] O. Schmitz-Du Mont u. W. Jansen, Angew. Chem. 80, 399 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 382 (1968).



thermodynamisch stabile isomere Aminophosphin umlagern (eine $\text{NH} \rightarrow \text{PH}$ -Tautomerie ist bis jetzt nur bei Cyclotriphosphazenen nachgewiesen worden^[60]).

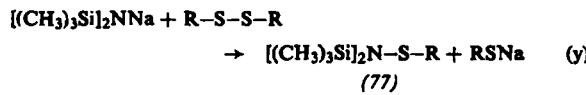
3.3. IVa/VIa-Elemente

Schwefel-Schwefel-Bindungen können sowohl elektrophil^[61] als auch nucleophil^[61, 62] gespalten werden.

Natrium-bis(trimethylsilyl)amid reagiert nicht nur mit Chlorsulfanen^[63], S_8 ^[64] und Dirhodan^[65] unter Bildung *N*-silylierter Aminosulfane der Zusammensetzung



sondern spaltet glatt die verschiedenartigsten Disulfanderivate [Gl. (y)]^[44, 66],



$\text{R} = \text{CH}_3$ (77a), C_2H_5 (77b), $\text{n-C}_4\text{H}_9$ (77c), C_6H_5 (77d), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC(O)}$ (77e), $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)}$ (77f), $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OC(S)}$ (77g), $(\text{CH}_3)_2\text{NC(S)}$ (77h), $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NC(S)}$ (77i), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(S)}$ (77j)

Diese Disulfanspaltungen bestätigen den Befund, daß Schwefel-Schwefel-Bindungen um so leichter nucleophil gespalten werden, je stärker elektronenziehend der Substituent R ist^[44]. Nimmt man die Spaltung von Dialkyldisulfanen (nur ganz wenige Anionen A^\ominus spalten Dimethyl- oder Diäthyldisulfan) als Maß für die nucleophile Stärke von $\text{A}^\ominus - \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2^\ominus$, so wird ersichtlich, daß Natrium-bis(trimethylsilyl)amid eines der stärksten nucleophilen Agentien ist. Wird in Gl. (y) das Disulfanderivat durch Dimethyldiselenan

[60] A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 209 (1968).

[61] Z. B. A. J. Parker u. N. Kharasch, Chem. Reviews 59, 583 (1959).

[62] Z. B. M. Schmidt, Österr. Chemiker-Ztg. 64, 236 (1963).

[63] U. Wannagat u. H. Kuckertz, Angew. Chem. 74, 117 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 113 (1962).

[64] O. J. Scherer u. M. Schmidt, Naturwissenschaften 50, 302 (1963).

[65] O. J. Scherer u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 18b, 415 (1963).

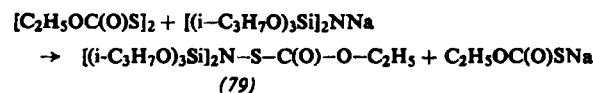
[66] O. J. Scherer u. M. Schmidt, Angew. Chem. 75, 139 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 98 (1963).

ersetzt, dann erhält man Bis(trimethylsilyl)amino-methylselenan (78)^[44].

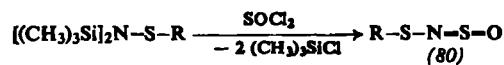


Beim Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren von (78) mit denen der analogen Schwefelverbindung (77a) zeigt sich, daß beim Übergang von Schwefel zu Selen $\delta \text{CH}_3(\text{Si})$ sowie $\nu_{\text{asSiN}(\text{Si})}$ geringfügig so verändert werden, daß die chemische Verschiebung nach höherem Feld [(77a) -10.7 , (78) -9.2 Hz] und die antisymmetrische $\text{SiN}(\text{Si})$ -Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen [(77a) 935, (78) 940 cm^{-1}] verschoben werden. Diese Beobachtungen stehen mit den bei tris[organo(IVa/VIa)element]-substituierten Aminen gefundenen Ergebnissen in gutem Einklang. Die Unterschiede sind jedoch bei letzteren stärker ausgeprägt (vgl. Abschnitt 3.1).

Eine eindeutige Abschwächung des „thiophilen Charakters“ bei Alkalisisilylamiden läßt sich durch Einführung elektronenziehender Substituenten am Siliciumatom erzielen. $[(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}]_2\text{NNa}$ spaltet nur noch die Schwefel-Schwefel-Bindung des besonders reaktionsfähigen Dithio-diameisäure-diäthylesters^[44].



Ein Großteil der *N*-silylierten Aminosulfane ist überraschend wenig wasserempfindlich. Interessant ist ihr chemisches Verhalten Thionylchlorid gegenüber. Sie werden meist schon unter recht schonenden Bedingungen an der Si-N- und nicht an der S-N-Bindung gespalten^[67].



$\text{R} = \text{CH}_3$ (80a), C_2H_5 (80b), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ (80c), C_6H_5 (80d), $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)}$ (80e), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC(O)}$ (80f), $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OC(S)}$ (80g)

Auf diese Weise wurden sowohl *N*-Alkylsulfenyl-thionylimide als auch eine Vielzahl anderer Derivate dieser Verbindungsklasse präparativ erstmals zugänglich^[67, 68].

3.4. Ligandenplatzwechsel-Prozesse bei *N*-silylierten Sulfinamiden und Aminosulfiminen

„Fluxional“ metallorganische Moleküle (vor allem Übergangselement-Verbindungen) wurden in jüngster Zeit intensiv untersucht^[69]. Während in der IV. Hauptgruppe Säureamide I^[70], Thiosäureamide^[71],

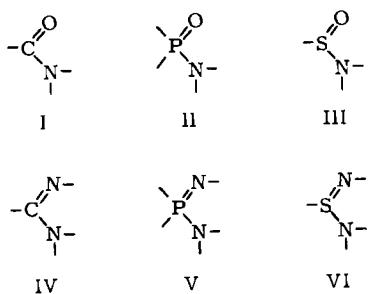
[67] a) O. J. Scherer u. R. Schmitt, Chem. Ber. 101, 3302 (1968); b) II^e Symposium international sur la Chimie des Composés organiques du Silicium, Bordeaux 1968, S. 165.

[68] O. J. Scherer u. R. Schmitt, noch unveröffentlicht.

[69] Beispielsweise F. A. Cotton, Accounts chem. Res. 1, 257 (1968).

[70] a) J. Pump u. E. G. Rochow, Chem. Ber. 97, 627 (1964); b) L. Birkof er u. A. Ritter, Angew. Chem. 77, 414 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 417 (1965); c) J. F. Klebe u. J. B. Bush Jr., Sci. Commun. internat. Sympos. on Organosilicon Chemistry, Prag 1965, S. 328.

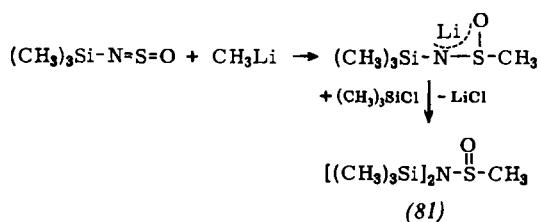
[71] K. Itoh, K. Matsuzaki u. Y. Ishii, J. chem. Soc. (London) C 1968, 2709.



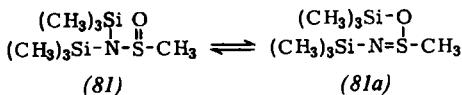
Schema 3. Die freien Valenzen am N sollen $(CH_3)_3El$ -Liganden symbolisieren.

Harnstoffe^[72] sowie Amidine (Skelett IV), in der V. Hauptgruppe Aminophosphinoxide II^[73] und Amino-iminophosphorane V das Studium der 1,3-Wanderung stickstoffgebundener $(CH_3)_3El$ -Liganden erlauben, sollten sich in der VI. Hauptgruppe *N*-silylierte Sulfinamide III sowie Aminosulfimine VI hierfür eignen (Schema 3).

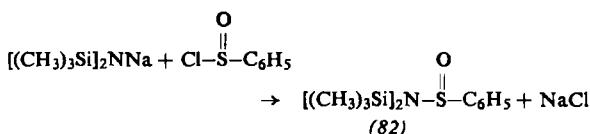
Methylolithium addiert sich an das Doppelbindungs-
system des *N*-Sulfinyltrimethylsilylamins. Das 1:1-
Addukt reagiert mit Chlortrimethylsilan zum bis-
silylierten Sulfinamid (81) weiter [74].



(81) weist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CCl_4 -Lösung und unverdünnt) bei 35°C drei $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - und zwei CH_3S -Signale auf. Während bei ca. 100°C Koaleszenz der Silyl- und Sulfenyl-Signale eintritt, nimmt das Spektrum beim Abkühlen auf 35°C wieder seine ursprüngliche Gestalt an. Dies beweist, daß (81) bei 35°C mit seinem Imin-Tautomeren (81a) im Gleichgewicht steht [ca. 60% (81) und 40% (81a)], das bei weiterem Abkühlen auf -50°C noch mehr auf die Seite der Aminform (81) verschoben wird.

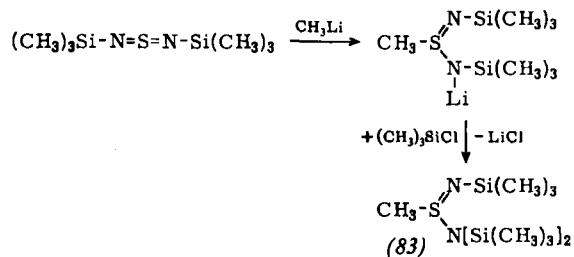


Ersetzt man am Schwefelatom die CH_3 - durch die C_6H_5 -Gruppe, dann ist von ca. -50 bis 100°C keine Amin-Imin-Tautomerie zu beobachten.

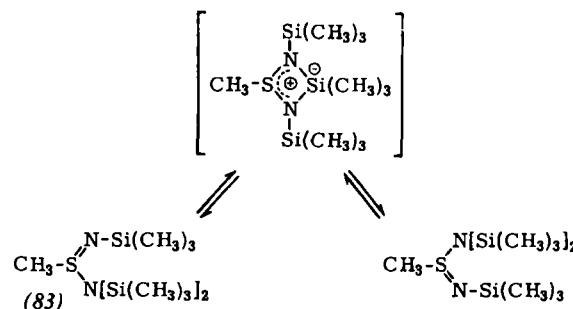


Das unterschiedliche Verhalten von (81) und (82) dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei (81) durch den induktiven Effekt der Methylgruppe die Elektronendichte am Sauerstoffatom erhöht wird.

Eine 1,2-Addition des Methylolithiums ist auch beim Bis(trimethylsilyl)schweifeldiimid möglich [75].



N,N',N'-Tris(trimethylsilyl)-S-methyl-aminosulfimine (83) weist wie die analogen Amino-iminophosphorane dynamische Eigenschaften auf.

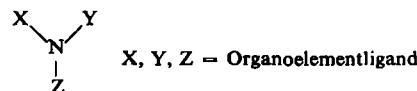


Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten bei 35°C auch bei starker Verdünnung ein, bei ca. -50°C zwei und bei ca. -80°C drei $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Signale auf.

Dieser Befund läßt sich so interpretieren, daß bei ca. -50°C der in den Formeln wiedergegebene *reversible, intramolekulare* $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Ligandenplatzwechsel zum Stillstand kommt^[75]. Die zusätzliche Aufspaltung der Signale der amingebundenen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen bei ca. -80°C kann im Sinne einer Rotationsbehinderung um die S-N-Bindung gedeutet werden.

4. Tris(organoelement)-substituierte Amine mit drei verschiedenen Heteroatomen

Den „auf dem Papier“ recht vielseitig erscheinenden Kombinationsmöglichkeiten in der Formel



sind in der Praxis Grenzen gesetzt, da bisher erst ein einziger Syntheseweg zum Erfolg führte. Man verwendet dabei als Ausgangsmaterial ein primäres elementorganisches Amin, das weder eine große Neigung zur Kondensation noch Organolithiumverbindungen gegenüber instabile Element-Stickstoff-Bindung besitzt. Triäthylsilylamin und Amino-di-

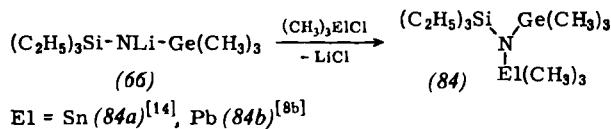
[72] a) *J. F. Klebe, J. B. Bush jr. u. J. E. Lyons*, J. Amer. chem. Soc. 86, 4400 (1964); b) *I. Matsuda, K. Itoh u. Y. Ishii*, J. chem. Soc. (London) C 1969, 701.

[73] M. Meyer zur Heyde, *Tetrahedron Letters* 1969, 1425.

[74] O. J. Scherer u. R. Schmitt, *Tetrahedron Letters* 1968, 6235.

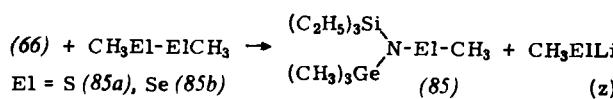
[75] O. J. Scherer u. R. Schmitt, J. organometallic Chem. 16, P 11 (1969).

tert.-butylphosphin – Verbindungen mit Elementen der zweiten Achterperiode – erfüllen diese Voraussetzungen. Ebenfalls eingeschränkt ist die Auswahl des Zweitliganden, da auch bei ihm die Element-Stickstoff-Bindung einer bei der Metallierung möglichen Spaltung standhalten muß. Bei tris(organoelement)-substituierten Aminen mit drei verschiedenen Homologen einer Hauptgruppe des Periodensystems kommt nur ein Element der dritten Achterperiode infrage.

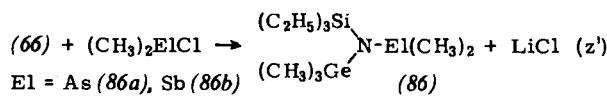


(84a) und (84b) sind die ersten stabilen Ammoniak-derivate mit drei verschiedenen Homologen des Kohlenstoffs^[8a, 8b, 14].

Der Einführung des dritten Liganden schließlich sind – wie die Vielfalt der anschließenden Umsetzungen beweist – kaum Schranken gesetzt [Gl. (z), (z') und (z'')].



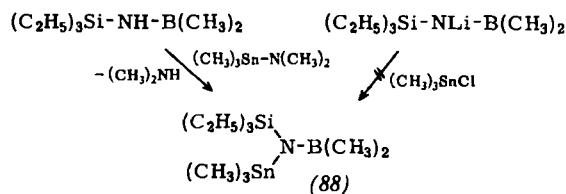
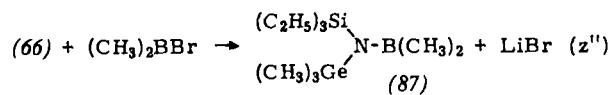
Wie Natrium-bis(trimethylsilyl)amid spaltet auch (66) Chalkogen-Chalkogen-Bindungen^[8b] [Gl. (z)]. Seine Umsetzung mit Dimethyl(Va)element-Halogen-Verbindungen bereitet nur beim Chlordinethylphosphin Schwierigkeiten^[8b].



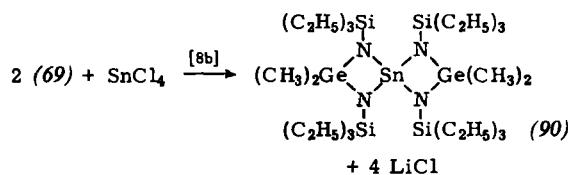
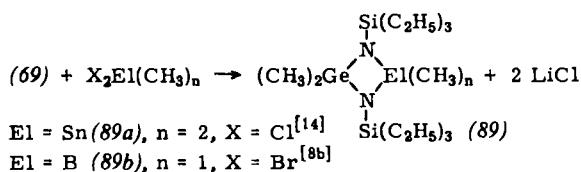
Neben tris(organoelement)-substituierten Aminen mit IVa/VIA- und IVa/Va-Elementen lassen sich auch IVa/IIIA-Kombinationen aufbauen^[8b].

Präparativ ist bemerkenswert, daß bei (88) nicht die doppelte Umsetzung^[76], sondern nur die Transaminierung zum Ziel führt.

[76] Vgl. H. Nöth u. H. Vahrenkamp, J. organometallic Chem. 16, 357 (1969).



Welche mannigfaltigen Variationsmöglichkeiten dieses interessante Teilgebiet der elementorganischen Stickstoffverbindungen mit verschiedenen Heteroatomen umfaßt, soll abschließend an den Beispielen zweier Heterocyclen-Synthesen angedeutet werden^[8b].



Mein besonderer Dank gilt den Herren Dipl.-Chem. D. Biller, Dr. P. Hornig, cand. chem. W. M. Janßen, cand. chem. P. Klusmann, Dipl.-Chem. G. Schieder, Dr. J. Schmidt, Dipl.-Chem. R. Schmitt und Dr. J. Wokulat für ihre geschickte Mitarbeit, ferner Herrn Professor Max Schmidt für seine großzügige Förderung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 15. Oktober 1968 [A 724]

[77] Beispielsweise W. McFarlane, Quart. Reviews 23, 187 (1969).