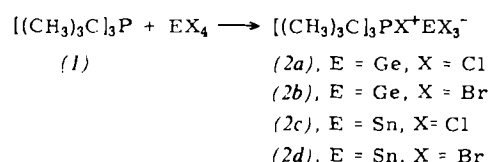


Neuartige Redox-Reaktionen von Tri-*tert*-butylphosphan mit Germanium- und Zinntetrahalogeniden

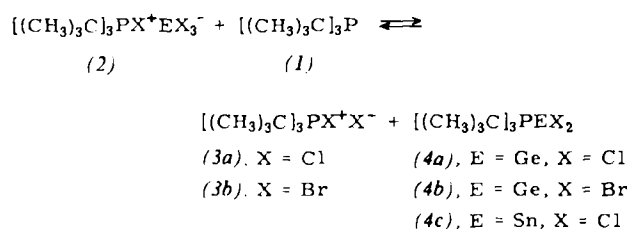
Von Wolf-Walther du Mont, Brigitte Neudert und Herbert Schumann^[*]

Tertiäre Phosphane sind in Kombination mit einem Tetrahalogenmethan vielseitige Reagentien in der präparativen Chemie. In Abwesenheit von Substraten setzt sich z. B. Triphenylphosphan mit CCl₄ in einer komplizierten Redoxreaktion zu Dichlortriphenylphosphoran und Triphenylphosphorandiyldichlormethyl-triphenylphosphoniumchlorid um^[1]. Bei Reaktionen von tertiären Phosphanen mit Silicium-, Germanium-, Zinn- oder auch Titanetrachlorid wurde hingegen bisher stets nur die Bildung von 1:1- oder 2:1-Addukten beobachtet.

Wir fanden, daß Tri-*tert*-butylphosphan (1), von dem Komplexe mit Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen bekannt sind, mit Element(IV)tetrahalogeniden keine stabilen Additionsverbindungen bildet. Stattdessen wird (1) von Germanium- und Zinntetrahalogeniden in benzolischer Lösung glatt zu Tri-*tert*-butylhalogenphosphoniumsalzen (2) oxidiert^[2].



Verbindungen des Typs (2) wurden auch für die Reaktion von Phosphanen mit Tetrahalogenmethanen (E = C) als Ionenpaar-Zwischenstufe formuliert, konnten jedoch bisher nicht nachgewiesen werden. Bei den Halogenphosphoniumsalzen (2a)–(2d) handelt es sich dagegen um stabile Verbindungen, die sich analytisch und spektroskopisch identifizieren lassen. Allerdings können sich bei Variation der Stöchiometrie an die Bildung von (2) noch Folgereaktionen anschließen. So werden mit SnCl₄ aus (2c) auch die Anionen SnCl₃[–] und SnCl₂^{2–} gebildet. Verwendet man einen Überschuß an (1), so entstehen neben den Halogenphosphoniumsalzen auch die in Benzol mäßig löslichen Tri-*tert*-butylphosphan-dichlor- und -dibromgermandiyle und -stannandiyle^[3]:



Der ionische Charakter der Verbindungen (2a)–(2d) und (3) wurde durch Vergleich von Schwingungs- und NMR-Spektren sowie der Leitfähigkeit in Dichlormethan mit den Daten der ebenfalls ionisch vorliegenden Tri-*tert*-butyldihalogendiphosphorane sowie durch unabhängige Darstellung der Chlorphosphoniumsalze (z. B. (2c) aus (3a) mit SnCl₂) bewiesen^[4]. Die IR-Spektren der Tri-*tert*-butylhalogenphosphonium-Ionen zeigen bemerkenswerte Analogien zu den isoelektronischen Tri-*tert*-butylhalogensilanen^[5]. Dem gekoppelt schwingenden inneren Molekülgerüst C₃PX (C_{3v}) sind zwei

bis drei Valenzschwingungsbanden zwischen 500 und 620 cm^{–1} zuzuordnen. Entsprechend der positiven Ladung und der elektronegativen Substituenten am Phosphor erscheinen die ³¹P-NMR-Signale der Kationen bei sehr niedrigem Feld, Variation der Anionen bewirkt erwartungsgemäß geringe Veränderungen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Eigenschaften von Tri-*tert*-butylhalogenphosphoniumsalzen (2) und (3).

Verbindung [a]	Fp [°C] [b]	ν(C ₃ PX) [cm ^{–1}]	δ ³¹ P [ppm] [c]	J(¹ HCC ³¹ P) [Hz]
(2a)	111–116 (Zers.)	612, 548	121.9	17.45
(2b)	106–109 (Zers.)	605, 571, 520	123.7	17.3
(2c)	149–153 (Zers.)	618, 545	122.0	17.4
(2d)	134–138 (Zers.)	610, 578, 525	124.8	17.8
(3a)	76–77 (Zers.)	618, 548	122.7	17.3
(3b)	86–88 (Zers.)	610, 575, 522	121.2	17.25
tBu ₃ PI ₂ [2]	145–150 (Zers.)	600, 562, 508	82.5	16.3

[a] Zusammensetzung durch Elementaranalyse gesichert.

[b] In geschlossener Kapillare (Cu-Block).

[c] Varian XL 100 (40.5 MHz); positive Werte entsprechen Verschiebungen zu niedrigerem Feld gegenüber 85proz. H₃PO₄; Lösungen in CH₂Cl₂/C₆D₆.

Die wenig ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit der Kationen in (2) und (3) kann mit sterischen Argumenten erklärt werden. Die Tatsache, daß Germanium- und Zinntetrahalogenide sich gegenüber Basen wie R₃P nicht nur als Lewis-Säuren, sondern auch als Oxidationsmittel verhalten können, verdient Beachtung.

Tri-*tert*-butylchlorphosphonium-trichlorgermanat(II) (2a):

Zu 2.14 g (10 mmol) GeCl₄ in 20 ml Benzol werden unter Rühren 2.0 g (10 mmol) (1) getropft. Unter Bildung von zwei flüssigen Phasen erwärmt sich die Lösung schwach. Die untere Phase wird abgetrennt und bei 0.1 Torr/50°C von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält 4 g (95%) (2a) als farblose Kristalle. Die Leitfähigkeit einer 0.01 M Lösung von (2a) in CH₂Cl₂ beträgt 0.41 · 10^{–3} Ω^{–1} cm^{–1}.

Eingegangen am 13. Januar 1976 [Z 414b]

[1] R. Appel, Angew. Chem. 87, 863 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 801 (1975).

[2] (1) wird auch von TiCl₄ zu (3), von SnI₄ zu [(CH₃)₃C]₃PI⁺ oxidiert.

[3] W.-W. du Mont, B. Neudert, G. Rudolph u. H. Schumann, Angew. Chem. 88, 303 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 5 (1976).

[4] W.-W. du Mont, H.-J. Kroth u. H. Schumann, Chem. Ber., im Druck.

[5] M. Weidenbruch u. W. Peter, Angew. Chem. 87, 670 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 642 (1975); M. Weidenbruch, persönliche Mitteilung.

Synthese eines N-Lithio-aminofluorsilans^[**]

Von Uwe Klingebiel und Anton Meller^[*]

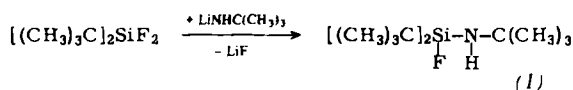
Fluorsilane unterscheiden sich zwar im Reaktionsverhalten gegenüber Aminen von anderen Halogensilanen, gehen jedoch analoge Substitutionsreaktionen mit den Lithiumsalzen der Amine ein^[1]. Die Einwirkung von n-Butyllithium auf Monoalkylaminofluorsilane führt unter Abspaltung von Lithiumfluorid und Butan zu Ringbildungen unterschiedlicher Art^[2]. Zur Verhinderung solcher Cyclisierungsreaktionen und zur Stabilisierung eines intermediär auftretenden Silicenium-Ylids^[2] ha-

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. W.-W. du Mont und B. Neudert
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, 1000 Berlin 12

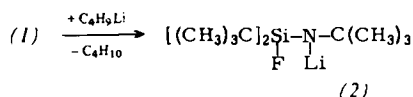
[*] Prof. Dr. A. Meller und Dr. U. Klingebiel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, 3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

ben wir durch Umsetzung von Di-*tert*-butyldifluorsilan^[3] mit Lithium-*tert*-butylamid das sterisch optimal abgeschirmte Aminofluorsilan (1) hergestellt:



Erwartungsgemäß zeigt (1) im Vergleich zu anderen Aminofluorsilanen geringere Bereitschaft, mit *n*-Butyllithium zu reagieren. Eine Butan-Entwicklung wird erst bei Temperaturerhöhung beobachtet, wobei gleichzeitig ein farbloser Festkörper – das erste am Stickstoff lithiierte Aminofluorsilan (2) – auskristallisiert:



Die Hydrolyseempfindlichkeit sowie die Löslichkeit von (2) in organischen Lösungsmitteln entspricht der anderer Lithiumamide. Erstaunlich ist jedoch die thermische Beständigkeit dieser Verbindung: Erst oberhalb 125°C sublimiert (2) unter teilweiser Zersetzung und Bildung polymerer Produkte. Die Lage der ¹⁹F-NMR-Signale bei ungewöhnlich hohem Feld für (1) und (2) erklärt sich durch den Elektronendruck der *tert*-Butylgruppen. Nach Molekulargewichtsbestimmung und aufgrund des räumlichen Aufbaus der Verbindung ist eine Assoziation bei (2) auszuschließen. Elementaranalyse und Schwingungsspektren stützen die angegebenen Strukturen.

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.1 mol (1) unter N₂ wird bei Raumtemperatur unter Rühren 0.1 mol C₄H₉Li (15proz. Lösung in Hexan) getropft. Erwärmen des Reaktionsgemisches auf ca. 50°C bewirkt Abspaltung von Butan, das in einer Kühlfalle kondensiert. Zur Vervollständigung der Metallierung wird noch 2 h zum Sieden erhitzt. Das Produkt (2) läßt sich durch Umkristallisation aus Hexan oder Sublimation bei 120°C/0.1 Torr reinigen.

Di-*tert*-butyl-*tert*-butylamino-fluorsilan (1)

Ausbeute 85 %; K_p=80°C/8 Torr; MS (70 eV): m/e=233 (rel. Int. 1 %, M⁺); ¹H-NMR (in C₆H₆, TMS int.): –1.05 (tBuSi; J_{HF}=1.0 Hz), –1.20 ppm (tBuN; J_{HF}=0.8 Hz); ¹⁹F-NMR (in C₆H₆, CFCl₃ ext.): +168.09 ppm, J_{HNF}=8.0 Hz; ²⁹Si-NMR (in C₆F₆, TMS int.; ¹H-rauschenkoppelt): –0.7 ppm, J_{SiF}=300.3 Hz.

N-Lithio-di-*tert*-butyl-*tert*-butylamino-fluorsilan (2)

Ausbeute 80 %; F_p>125°C (Zers.); MG (osmometr. in CHCl₃): 252; ¹H-NMR (in C₆H₆, TMS int.): –1.20 (tBuSi), –1.23 ppm (tBuN); ¹⁹F-NMR (in C₆H₆, CFCl₃ ext.): +162.41 ppm.

Eingegangen am 23. Februar 1976 [Z 425]

CAS-Registry-Nummern:

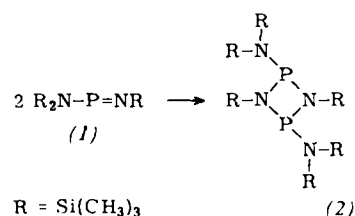
(1): 58802-36-1 / (2): 58802-37-2 / [(CH₃)₃C]₂SiF₂: 558-63-4 / LiNHC(CH₃)₃: 37828-54-9 / ²⁹Si: 14304-87-1.

Ein Phosphor(III)-Derivat mit sterisch fixierter Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppierung^[2]

Von Edgar Niecke, Wilhelm Flick und Siegfried Pohl^[*]

Aminoiminophosphane, Phosphor-Stickstoff-Ylide mit zweifach koordiniertem P^{III}-Atom, sind nach derzeitiger Kenntnis monomer existenzfähig, wenn die Amin- und Imin-Stickstoffatome sterisch anspruchsvolle Substituenten aufweisen^[2]. Wird bei einem relativ stabilen Monomer auch die Bildung des [2+2]-Cycloadditionsprodukts beobachtet, so sollten hier besonders interessante sterische Verhältnisse anzutreffen sein. Wir berichten über Strukturuntersuchungen an einer derartigen Verbindung.

Reines Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan (1) dimerisiert unter Inertgas bei 25°C langsam^[3] zu 1,3-Bis(trimethylsilyl)-*trans*-2,4-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,3,2λ³,4λ³-diazadiphosphetidin (2). Das in kristalliner Form entstehende Produkt kann durch Absaugen des flüssigen Monomers und mehrmaliges Waschen mit wenig wasserfreiem Cyclohexan rein isoliert werden (F_p=204–206°C).



Zusammensetzung und Struktur von (2) sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum, NMR-(³¹P^[4], ¹H, ²⁹Si)-Daten sowie vollständige Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Im ¹H-NMR-Spektrum (10proz. Lsg. in CH₂Cl₂, TMS intern^[5]; 25°C) erscheinen drei Signalgruppen gleicher Intensität – {³¹P}: drei Singulets – die eine Fixierung der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppen anzeigen.

$$\begin{aligned} \delta(>\text{NSiCH}) &= -0.08 \text{ ppm (t)}, \quad {}^4J_{\text{HP}} = 0.55 \text{ Hz} \\ \delta\left(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{SiCH} \\ \diagdown \text{SiCH} \end{array}\right) &= -0.26 \text{ ppm (t) [6]}, \quad |{}^4J_{\text{HP}} + {}^6J_{\text{HP}}| = 3.80 \text{ Hz} \\ \delta\left(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{SiCH} \\ \diagdown \text{SiCH} \end{array}\right) &= -0.52 \text{ ppm (s)} \end{aligned}$$

Messungen bei erhöhter Temperatur (10proz. Lsg. in HMPT) ergeben bis 240°C (Zers.) keine wesentlichen Änderungen im Spektrum und lassen auf eine extrem hohe Phosphor-Stickstoff-Rotationsbarriere (ΔG[‡]>27 kcal/mol) schließen.

Im ²⁹Si-{¹H}-FT-NMR-Spektrum (10proz. Lsg. in C₆F₆, TMS intern^[5]) äußert sich die unterschiedliche Stereochemie der beiden Trimethylsilylgruppen am exocyclischen Stickstoff in zwei separaten Multipletts mit Pseudo-Triplett-Struktur^[6] sowie in einer im Betrage stark verschiedenen ²⁹Si-³¹P-Wechselwirkung.

$$\begin{aligned} \delta(>\text{NSi}) &= 0.6 \text{ ppm (t)}, \quad {}^2J_{\text{SiP}} = 7.8 \text{ Hz} \\ \delta\left(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{Si} \\ \diagdown \text{Si} \end{array}\right) &= 1.5 \text{ ppm (t) [6]}, \quad |{}^2J_{\text{SiP}} + {}^4J_{\text{SiP}}| = 3.4 \text{ Hz} \\ \delta\left(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{Si} \\ \diagdown \text{Si} \end{array}\right) &= -6.1 \text{ ppm (t) [6]}, \quad |{}^2J_{\text{SiP}} + {}^4J_{\text{SiP}}| = 31.0 \text{ Hz} \end{aligned}$$

Die Röntgen-Strukturanalyse erhärtet die NMR-spektroskopischen Befunde. (2) kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2₁/c; a=9.370, b=16.348, c=12.985 Å; β=119.87°;

[*] Dr. E. Niecke und Dipl.-Chem. W. Flick
Anorganisches-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, 3400 Göttingen
Dr. S. Pohl
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, 4800 Bielefeld

[1] U. Klingebiel u. A. Meller, Chem. Ber., im Druck.

[2] U. Klingebiel u. A. Meller, Angew. Chem. 88, 307 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 5 (1976).

[3] M. Weidenbruch u. W. Peter, Angew. Chem. 87, 670 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 642 (1975).