

*Hubert Schmidbaur und Wolfgang Vornberger† **

N-Disilanyl-phosphinimide

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 26. Mai 1972)

Aus $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{NLi}$ und $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{Cl}$ bzw. $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ sind die disilanyl-substituierten Phosphinimide $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}_2(\text{CH}_3)_5$ (1), $[(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-]_2$ (2) und $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}_2(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ (3) darstellbar. 3 entsteht auch aus 1 oder $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ durch Umsilylierung (Gl. (3)). 3 kann durch Umsetzung mit 2 Mol $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ unter Umylidierung in $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (4) übergeführt werden. Aus 3 und CH_3Li wird 1 gebildet. Die Eigenschaften der neuen Verbindungen werden beschrieben und ihre IR- und NMR-Spektren diskutiert. Es ergeben sich keine Anhaltspunkte für einen ($\text{p}_{\text{N}} \rightarrow \text{d}_{\text{Si}} \rightarrow \text{d}_{\text{Si}} \pi$)-Effekt.

N-Disilanyl Phosphine Imides

$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{NLi}$ reacts with $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{Cl}$ or $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ to give the disilanyl-substituted phosphine imides $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}_2(\text{CH}_3)_5$ (1), $[(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-]_2$ (2), and $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}_2(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ (3). 3 is also synthesized by trans-silylation of 1 or $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ with $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$. Treatment with two moles of $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ converts 3 into $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (4) in a trans-ylidation process. The reaction of 3 with methylolithium again yields 1. The properties of the new compounds are reported and their i.r. and n.m.r. spectra are discussed. There is no evidence for a ($\text{p}_{\text{N}} \rightarrow \text{d}_{\text{Si}} \rightarrow \text{d}_{\text{Si}} \pi$)-effect.

Im Zusammenhang mit Studien über den Einfluß von Disilanyl-Struktureinheiten auf die Ylid-Funktion in Phosphinalkylenen¹⁾ wurden auch einige isoelektronische²⁾ N-Disilanyl-phosphinimide dargestellt und untersucht. Mit diesen Arbeiten wurde an eine Reihe von früheren Untersuchungen über silylierte Phosphinimide und ihre germanium- und zinnanalogen Verbindungen angeknüpft^{2b,3)}.

* Am 18. 3. 1972 tödlich verunglückt.

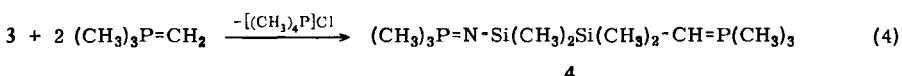
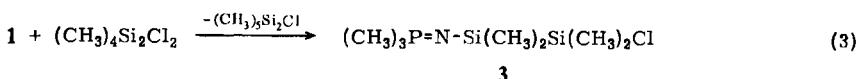
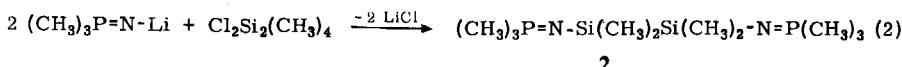
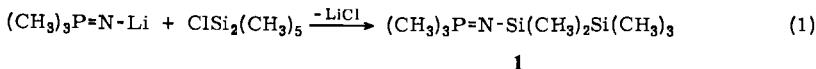
1) *H. Schmidbaur und W. Vornberger†*, Chem. Ber. 105, 3173 (1972), vorstehend.

2) *H. Schmidbaur*, 2a) Fortschr. chem. Forsch. 13, 167 (1969); 2b) Advances organomet. Chem. (F. G. A. Stone und R. West, Herausgeber), Vol. IX, S. 260, Acad. Press, New York 1970.

3) I. c. 2b) faßt die Arbeiten bis 1969 zusammen. Dazu kommen noch: *H. Schmidbaur et al.*, J. organomet. Chem. 27, 181 (1971), 28, 301 und 307 (1971), Synth. inorg. organomet. Chem. 1, 111 (1971), Z. Naturforsch. 26b, 979 (1971), Chem. Ber. 104, 1830 (1971).

Darstellung und Eigenschaften

N-Pentamethyldisilanyl-iminotrimethylphosphoran (**1**) entsteht glatt bei der Umsetzung von Pentamethylchlordisilan mit *N*-Lithio-iminotrimethylphosphoran⁴⁾ in Äther. Das difunktionelle 1,2-Bis(trimethylphosphoranylidenedamino)-tetramethyl-disilan **2** wird wie **1**, jedoch ausgehend von 1,2-Dichlor-tetramethyldisilan, erhalten.



Das so zugängliche **1** kann mit 1,2-Dichlor-tetramethyldisilan zur β-chlorsubstituierten Verbindung **3** „umsilyiert“ werden^{5,6)}. An Stelle von **1** kann auch $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ als Ausgangsmaterial dienen⁷⁾.

In **3** steht nun eine Halogenfunktion für die Einführung einer ylidischen Struktur-einheit zur Verfügung und erlaubt die Synthese einer Species, in der Phosphinimin- und Phosphinalkylengruppe nebeneinander im gleichen Molekül vorliegen (**4**).

Die entsprechende Verbindung mit zwei Ylid-Funktionen ist neuerdings ebenfalls bekannt¹⁾. Die verwendete Umylidierungsreaktion läuft ohne Komplikationen ab, woraus auf eine beträchtliche Beständigkeit der Si—N=P-Gruppierung geschlossen werden kann.

2 und **3** stellen wie die früher beschriebenen Homologen $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ⁸⁾ und $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ⁹⁾ jeweils zweizähnige Donatormoleküle dar, deren komplexbildende Eigenschaften noch untersucht werden sollen.

Alle Versuche, das heterocyclische Iminophosphoran **5** darzustellen, sind fehlgeschlagen. Weder aus doppelt metalliertem $(\text{CH}_3)_3\text{PNH}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$

⁴⁾ H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber. **100**, 1120 (1967) und **101**, 1271 (1968).

⁵⁾ W. Wolfsberger, H. H. Pickel und H. Schmidbaur, J. organomet. Chem. **28**, 307 (1971).

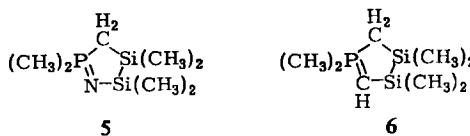
⁶⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **104**, 150 (1971).

⁷⁾ H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. **100**, 1000 (1967).

⁸⁾ H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Angew. Chem. **79**, 411 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 448 (1967).

⁹⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 97 (1970).

mit $(CH_3)_4Si_2Cl_2$ noch über die Umsetzung von **3** mit sterisch gehinderten Alkyl-lithium-Verbindungen ließ sich dieses Isostere des Ylids **6**¹⁾ gewinnen:



Es kann spekulativ angenommen werden, daß die Verengung der normalerweise verhältnismäßig großen Valenzwinkel an P=N-Si- und P=N-P-Stickstoffatomen auf ca. 110° die Nucleophilie dieser Zentren derart steigert, daß ein anderer Reaktionsverlauf bevorzugt wird. Im Ylid **6** bestehen diese Schwierigkeiten durch die „Protopenierung“ eines freien Elektronenpaares der $\overset{\oplus}{P}-\overset{2\ominus}{C}-Si$ -Einheit zu $\overset{\oplus}{P}-\overset{\ominus}{C}-Si$ nicht.

Die Verbindungen **1**–**4** sind farblose, tiefschmelzende Substanzen, die unzersetzt destillierbar sind. Die Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit ist beträchtlich. **4** ist zusätzlich sauerstoffempfindlich.

Infrarotspektren

Ein Vergleich der IR-Spektren der silyl- und disilanyl-substituierten Iminophosphorane läßt grundsätzlich kaum Unterschiede erkennen, wenn man von den Differenzen aus den Absorptionen von $(CH_3)_3Si$ und $(CH_3)_5Si_2$ absieht. $\nu(P=N)$ ist für **1** mit $1265/cm$ gegenüber dem Wert von $(CH_3)_3PNSi(CH_3)_3$ ($1286/cm$) um 21 Wellenzahlen verringert. $\nu(SiN)$ ist dagegen bei $566/cm$ praktisch lagekonstant geblieben. Die Einführung des Chloratoms in **3** verschiebt $\nu(P=N)$ nach $1249/cm$ und $\nu(SiN)$ auf $572/cm$, während gleichzeitig $\nu(SiCl)$ bei $478/cm$ als neue Bande auftaucht. Im difunktionellen **2** erscheinen $\nu(P=N)$ und $\nu(SiN)$ schließlich bei 1250 bzw. $564/cm$, um sich im Ylid **4** nicht mehr wesentlich zu verändern (1248 bzw. 570). Die Lage von $\nu(P=C)$ entspricht mit $1142/cm$ der vergleichbarer Verbindungen¹⁾.

Kernresonanzspektren

Die 1H -NMR-Spektren bestätigen pauschal die geforderte Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen. Bemerkenswert sind lediglich einige Details des Spektrums von **4**. Es macht nämlich den außerordentlich ähnlichen Bindungszustand der beiden Trimethylphosphin- und der beiden $(CH_3)_2Si$ -Gruppen deutlich. Die chemische Verschiebung letzterer unterscheidet sich nur um 1.2 Hz (0.02 ppm) und auch erstere liegen mit $\Delta\delta = 3\text{ Hz}$ (0.05 ppm) sehr dicht zusammen. $J(HCP)$ ist mit 12.6 bzw. 12.7 Hz praktisch identisch. δ und J sind hier demnach nahezu unempfindlich gegen die Vertauschung von $=N-$ gegen $=CH-$.

Die Werte für **2** entsprechen daneben denen des $(CH_3)_3P=N-Si(CH_3)_2$ -Teiles in **4** und diejenigen des $(CH_3)_3P=CH-Si(CH_3)_2$ -Teiles in **4** denen von $(CH_3)_3P=CH-Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2-CH=P(CH_3)_3$ (**7** in *l. c.*¹⁾). Sogar die Daten der oben erwähnten Verbindungen mit nur einem Siliciumatom zwischen den Imino- bzw. Alkylenfunktio-

nen^{8,9)} zeigen kaum Verschiebungen. Soweit die verwendeten Methoden hierfür genügend aussagekräftig sind, ist daraus zu schließen, daß eine Erweiterung der Silyl- zu Disilanylgruppen in Imino- ebenso wie in Alkylenphosphoranen¹⁾ keine einschneidenden Veränderungen der Charakteristika der P=N- bzw. P=CH-Funktionen mit sich bringt.

Die Vergrößerung eines mutmaßlichen ($p_N \rightarrow d_{Si}$) π - zum ($p_N \rightarrow d_{Si} \rightarrow d_{Si}$) π -System kann also hierfür bestenfalls von untergeordneter Bedeutung sein. Auch bei dieser Gruppe von Verbindungen sollen noch Photoelektronenspektren aufgenommen werden^{1).}

Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Den Farbenfabriken *Bayer* sei für die Bereitstellung von Chemikalien auch an dieser Stelle gedankt.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

N-Pentamethyldisilanyl-iminotrimethylphosphoran, ($(CH_3)_3PNSi_2(CH_3)_5$ (1)): 900 mg ($(CH_3)_3PNH^4$) in 20 ccm Diäthyläther werden mit der äquivalenten Menge n-Butyllithium (9.9 mMol) in n-Hexan metalliert. Zu dieser Lösung werden nach 8 Stdn. Röhren 1.65 g ($(CH_3)_5Si_2Cl$ in 10 ccm Äther gegeben und wieder 4 Stdn. gerührt. Nach Filtrieren und Destillation des Filtrats 1.4 g 1 (64%), Sdp._{0,1} 36°, Schmp. -2 bis -1°.

$C_8H_{24}NPSi_2$ (221.4) Ber. C 43.39 H 10.92

Gef. C 42.9 H 11.35 Mol.-Gew. 212 (kryoskop. in Benzol)

1H -NMR (60 MHz, 30°, TMS ext., ohne Lösungsmittel): CH_3P δ -70 Hz d (9 H), $J(HCP)$ 12.5 Hz; CH_3Si + 9 s (6 H); CH_3Si + 10 s (9 H). 1 entsteht auch aus 3 und CH_3Li in Diäthyläther (78%).

1,2-Bis(trimethylphosphoranylidenamino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan, [$(CH_3)_3PNSi(CH_3)_2-J_2$ (2): 2.8 g ($CH_3)_3PNH$ werden wie vorstehend mit n-C₄H₉Li (34 mMol) metalliert und mit 2.85 g ($CH_3)_4Si_2Cl_2$ (16 mMol) umgesetzt. Ausb. 3.45 g (73%), Sdp._{0,1} 84-86°, Schmp. 38-39°.

$C_{10}H_{30}N_2P_2Si_2$ (296.5) Ber. C 40.51 H 10.19 Gef. C 40.7 H 10.43

1H -NMR (Benzol): CH_3P δ -31.5 Hz d (18 H), $J(HCP)$ 12.5 Hz; CH_3Si + 6 s (12 H).

1-Chlor-2-(trimethylphosphoranylidenamino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan, ($(CH_3)_3PNSi_2-(CH_3)_4Cl$ (3): 1.0 g 1 (4.5 mMol) werden mit ca. 5 g ($CH_3)_4Si_2Cl_2$ versetzt (Überschuß) und 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Dann wird frakt. destilliert. Ausb. 0.84 g (77%), Sdp._{0,1} 44-46°, Schmp. 22-23°; 3 entsteht auch aus Ansätzen mit äquimolaren Mengen ($CH_3)_3PNLi$ und ($CH_3)_4Si_2Cl_2$ (62%).

$C_7H_{21}ClNPSi_2$ (241.7) Ber. C 34.79 H 8.74 Gef. C 35.5 H 9.11

1H -NMR (Benzol): CH_3P δ -26 Hz d (9 H), $J(HCP)$ 12.5 Hz; CH_3SiCl -1 s (6 H); CH_3Si + 8.5 s (6 H).

1-(Trimethylphosphoranylidienamino)-1,1,2,2-tetramethyl-2-(trimethylphosphoranylidienmethyl)-disilan, (CH₃)₃PNSi₂(CH₃)₄CHP(CH₃)₃ (4): 2.6 g 3 (10.8 mMol) in 40 ccm Äther werden unter Rühren langsam zu einer Lösung von 1.94 g (CH₃)₃PCH₂ in 30 ccm Äther (21.6 mMol) gegeben. Es fällt ein farbloser Niederschlag. Nach 8 Stdn. Rühren wird filtriert und das Filtrat fraktioniert. 1.9 g 4 (60%), Sdp._{0,1} 93°, Schmp. 31°.

C₁₁H₃₁NP₂Si₂ (295.3) Ber. C 44.74 H 10.58 Gef. C 44.1 H 10.60

¹H-NMR (ohne Lösungsmittel): CH₃P δ = 81 d und - 78 Hz d (je 9 H), J(HCP) je 12.5 Hz; CH₃Si + 6.0 s und + 7.2 s (je 6 H); CH + 57 d (1 H), J(HCP) 5.5.

[175/72]