Journal of Organometallic Chemistry
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
Printed in The Netherlands

ÜBER CYCLISCHE SILYLPHOSPHINIMONIUM-KATIONEN

WERNER WOLFSBERGER UND HUBERT SCHMIDBAUR
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 27. November 1970)

SUMMARY

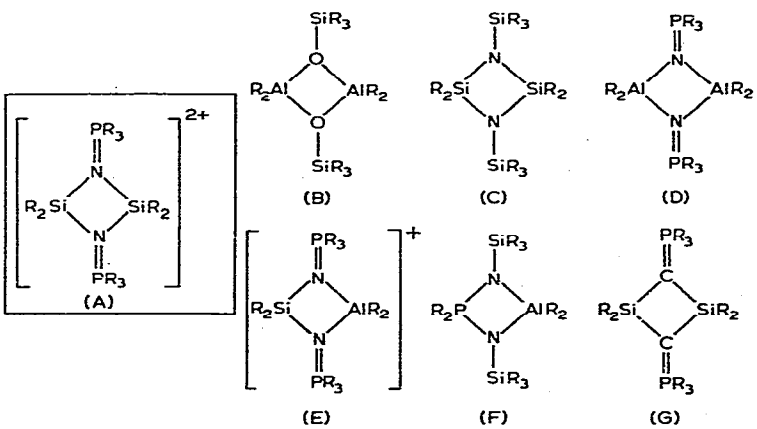
From bis(trimethylphosphinimino)dimethylsilane and dimethyldihalosilanes compounds are obtained which probably contain a dipositive four-membered ring system (A). This ring system is isoelectronic with those of the already known compounds (B)–(G).

ZUSAMMENFASSUNG

Aus Bis(trimethylphosphinimino)dimethylsilan und Dimethyldihalogensilanen erhält man Verbindungen, die vermutlich ein zweifach positives, viergliedriges Ringsystem (A) enthalten. Dieses Ringsystem stellt ein weiteres Isosteres zu den bereits bekannten Verbindungsklassen (B)–(G) dar.

EINFÜHRUNG

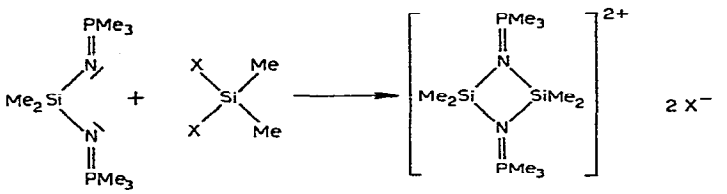
Im Rahmen systematischer Untersuchungen über isostere metallorganische Verbindungen[1] liess sich zeigen, dass viergliedrige anorganische Ringsysteme durch hohe Bildungstendenz und grosse Beständigkeit gekennzeichnet sind. Diese Befunde



waren Veranlassung dazu, nach einem bis jetzt unbekannten dikationischen Verbindungstyp (A) zu suchen. Nach den bisherigen Erfahrungen mit den isoelektronischen Vierringsystemen (B)[2], (C)[3], (D)[4], (E)[5], (F)[6] und (G)[7] sollten auch solche Species eine gewisse Bildungstendenz und eine relativ grosse Stabilität aufweisen. Im folgenden wird beschrieben, dass sich tatsächlich auf ganz einfache Weise Verbindungen erhalten lassen, deren analytische Zusammensetzung mit den erwarteten Summenformeln übereinstimmt und für die eine entsprechende Struktur wahrscheinlich gemacht werden kann.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

Erfahrungen aus früheren Versuchen an analogen Ringsystemen liessen erwarten, dass die gesuchten Verbindungen sich am besten nach folgendem Schema erreichen lassen sollten:



(I) (II)–(IV)

(II), X = Cl ; (III), X = Br ; (IV), X = I

Es zeigte sich, dass diese Addition von Dimethyldihalogensilanen an Bis(trimethylphosphinimino)dimethylsilan (I) in der gewünschten Weise erfolgt. Die angegeben Reaktionskomponenten reagieren ohne Schwierigkeiten rasch und quantitativ zu den Verbindungen (II)–(IV) ab, die als farblose, etwas feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe anfallen. Ihre Unlöslichkeit in den gängigen aprotischen Lösungsmitteln sowie die hohen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte weisen auf eine ionogene Struktur hin. Für Leitfähigkeitsmessungen wurde kein geeignetes Lösungsmittel gefunden. Durch die Unlöslichkeit in brauchbaren Solventien fällt zusätzlich noch die NMR-Spektroskopie als Untersuchungsmethode für die Produkte aus.

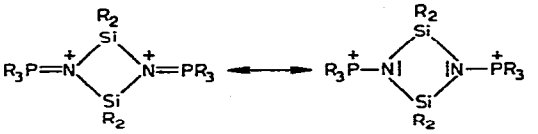
Lediglich Solvolysereaktionen der Verbindungen (II)–(IV) lassen sich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zum Teil noch gut verfolgen. Während die Reaktion mit Wasser sofort zu Trimethylphosphinoxid, Poly(dimethylsiloxan) und Ammoniumhalogeniden führt, verläuft die Solvolyse mit Methanol nämlich rasch zunächst (über mehrere Zwischenstufen) zu Trimethylphosphinimonium-halogeniden[8] und Dimethyldimethoxysilan.

$$\text{(II)–(IV)} + 4\ \text{MeOH} \rightarrow 2\ Me_3P{-}NH_2^+X^- + 2\ Me_2Si(OMe)_2$$

Die weitere Methanolyse von $[(CH_3)_3P{-}NH_2]X$ zu Trimethylphosphinoxid und Ammoniumhalogeniden aber geht relativ langsam vor sich und ist oft erst nach 20–30 Stunden beendet.

Die IR-Spektren von (II)–(IV) sind auf Grund der grossen Zahl von Banden recht problematisch, doch lässt sich die der P=N-Valenzschwingung zuzuordnende

Bande, die wie bei allen Phosphiniminen und deren Derivaten in sehr charakteristischer Form auftritt (vgl. z.B. Ref. 9), mühelos erkennen. ν(P=N) der Ausgangskomponente (I) erfährt beim Ringschluss zu (II)–(IV) eine Verschiebung um rund 180 cm^{-1} in den längerwelligen Bereich. Dieser Befund lässt für eine vernünftige Beschreibung des Bindungszustandes des Dikations die Grenzstruktur (A') besonders geeignet erscheinen.



(A) (A')

Damit wird der Bisphosphonium-Struktur gegenüber der Bisphosphinimonium-Struktur der Vorzug gegeben.

Es ist bezeichnend für eine ionische Struktur, dass die IR-Spektren von (II)–(IV) sich als nahezu unabhängig von der Art des im Produkt anwesenden Anions erweisen. Fast durchweg werden nur Abweichungen von ± 5 cm^{-1} von einem Mittelwert registriert. Die enge Isosteriebeziehung von (A) mit (B)–(G) lässt ähnliche strukturelle Gegebenheiten vermuten[1,10]. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen ist bereits bekannt, dass Verbindungen des Typs (B) und (C) ein ebenes Grundgerüst besitzen[11]. Dies macht auch für (A) eine ebene Anordnung des anorganischen Grundgerüsts wahrscheinlich. Neben der Vorstellung von einer ionischen Vierringstruktur darf auch ein polymeres Strukturbild nicht ganz aus den Betrachtungen ausgeschlossen werden. Die Kristallinität der Materialien und ihre rasche Auflösung in Wasser und Alkoholen sprechen jedoch klar gegen diese Alternative.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Arbeiten wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren dementsprechend vorgetrocknet. Die C,H,N-Analysen wurden von Frau Ullrich am hiesigen Institut an einem Gerät der Fa. F. und M. (Automat 185) ausgeführt. Der Halogengehalt wurde argentometrisch bestimmt.

Ausgangsmaterialien

Trimethylphosphin wurde im Gegensatz zu früheren Arbeiten[9] nicht aus Phosphortrichlorid, sondern durch Grignardierung von Triphenylphosphit mit Methylmagnesiumjodid dargestellt. Diese Methode ist sehr schonend und liefert Ausbeuten von ca. 70%. (I) wurde aus Dimethyldiazidosilan und Trimethylphosphin dargestellt[12]. *Warnung*: Wir haben unsere Arbeiten mit Dimethyldiazidosilan vorübergehend eingestellt, da sich im hiesigen Institut eine schwere Explosion ereignete, die höchstwahrscheinlich auf diese Verbindung zurückzuführen ist. (I) lässt sich prinzipiell auch aus *N*-Lithiotrimethylphosphinimin[13] und Dimethyldichlorsilan darstellen.

Dimethyldibromsilan wurde durch Spaltung von Octamethylcyclotetrasiloxan mit Aluminiumtribromid erzeugt. Da die Reaktion erst bei Temperaturen von rund 150–180° zügig verläuft, entsteht durch Disproportionierungen ein Gemisch der vier

möglichen Bromsilane (mit Dimethyldibromsilan als Hauptprodukt), die sich jedoch an einer 1 m langen Drehbandkolonne sehr gut trennen lassen.

Dimethyldijodsilan wurde aus Dimethyldichlorsilan und Bortrijodid* erhalten. Dazu wurden 8.2 g (21 mMol) Bortrijodid und 7.4 g (57 mMol) Dimethyldichlorsilan zusammengegeben und drei Tage unter Rückfluss bei 120° gerührt. Das Rohprodukt wurde dann zur Entfernung des während der Reaktion gebildeten Jods mit Kupferpulver bis zur Entfärbung gekocht und anschliessend an einer Drehbandkolonne destilliert. Ausbeute 6.5 g (69% d.Th.).

Darstellung von (II)–(IV)

Zur Darstellung von (II)–(IV) wurde jeweils eine genau abgewogene Menge (I) in Methylenchlorid gelöst und das entsprechende Dimethyldihalogensilan bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Unter leichter Erwärmung fielen die gewünschten Verbindungen sofort als farblose Niederschläge aus. Nach einer Stunde wurden diese Produkte mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert, mit Methylenchlorid gewaschen und anschliessend im Ölpumpenvakuum vom Methylenchlorid befreit. Da eine weitere Reinigung der Verbindungen (II)–(IV) von unlöslichen und nichtflüchtigen Substanzen nicht möglich ist, muss exakt und mit extrem sauberen Ausgangsstoffen gearbeitet werden. Zahlenwerte sind aus den Tabellen 1 und 2 ersichtlich.

TABELLE 1

ANSÄTZE UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN (II)–(IV) (MIT SCHMELZPUNKTEN)

(I)		Me_2SiX_2			CH_2Cl_2 (cm)^3	Produkt			Schmp. (°C)
(g)	(mMol)	X	(g)	(mMol)		Nr.	(g)	(%)	
1.06	4.45	Cl	0.58	4.49	15	(II)	1.62	99	179–181
1.93	8.10	Br	1.78	8.16	20	(III)	3.38	91	305–312 Z.
1.14	4.78	I	1.50	4.81	15	(IV)	2.55	97	225–240 Z.

TABELLE 2

ANALYSENWERTE UND IR-ABSORPTIONEN ν(P=N) DER VERBINDUNGEN (II)–(IV) [(I) ALS VERGLEICHSSUBSTANZ]

			Analysenwerte, gef. (ber.) (%)			
Nr.	ν(P=N)	Summenformel	C	H	N	Hal.
(2)	1068 Sch 1052 sst	$C_{10}H_{30}Cl_2N_2P_2Si_2$	31.93 (32.69)	8.94 (8.23)	8.94 (7.63)	18.73 (19.30)
(3)	1061 Sch 1049 sst	$C_{10}H_{30}Br_2N_2P_2Si_2$	25.30 (26.32)	6.18 (6.63)	5.79 (6.14)	35.25 (35.02)
(4)	1062 sst 1053 Sch	$C_{10}H_{30}I_2N_2P_2Si_2$	21.15 (21.38)	5.42 (5.50)	5.27 (5.09)	45.37 (46.12)
(1)	1230 sst					

* Herrn Dr. W. Siebert danken wir für die Überlassung von Bortrijodid.

DANK

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für die grosszügige Überlassung von Chemikalien.

LITERATUR

1 H. SCHMIDBAUR, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 13 (1969) 167; *Allg. Prakt. Chem.* Wien, 18 (1967) 138.
2 H. SCHMIDBAUR UND F. SCHINDLER, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2178, und dort zitierte Literatur.
3 W. FINK, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 1081; *Angew. Chem.*, 78 (1966) 803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 760.
4 W. WOLFSBERGER UND H. SCHMIDBAUR, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 41, und dort zitierte Literatur.
5 H. SCHMIDBAUR, W. WOLFSBERGER UND K. SCHWIRTEN, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 556.
6 H. SCHMIDBAUR, K. SCHWIRTEN UND H. H. PICKEL, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 564.
7 H. SCHMIDBAUR UND W. MALISCH, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 97.
8 W. WOLFSBERGER, Veröffentlichung in Vorbereitung.
9 H. SCHMIDBAUR UND W. WOLFSBERGER, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1000.
10 J. GOUBEAU, *Naturwissenschaften*, 35 (1948) 246.
11 P. J. WHEATLEY, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1721; (1963) 2562; M. BONAMICO, G. DESSY UND C. ERCOLANI, *Chem. Commun.*, (1966) 24; M. BONAMICO UND G. DESSY, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1786.
12 H. SCHMIDBAUR UND W. WOLFSBERGER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 448.
13 H. SCHMIDBAUR UND G. JONAS, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1120; 101 (1968) 1271.