

UMSILYLIERUNGSREAKTIONEN AN SILYLPHOSPHINIMINEN

W. WOLFSBERGER, H. H. PICKEL UND H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 27. November 1970)

SUMMARY

New functional silylated phosphine imines are prepared from *N*-(trimethylsilyl)triorganophosphinimines and polyfunctional halosilanes. This reaction is very simple and gives high yields. The resulting silicon compounds are not in every case stable in the expected form. The silicon-halogen bond energy, the donor strength of the nitrogen atom, the acceptor properties of the silicon atom and steric effects are the factors which decide whether the products are stable monomers with covalent character, or dimers with an ionic principle of structure, containing a dicationic four-membered ring system. The transsilylation mechanism is discussed.

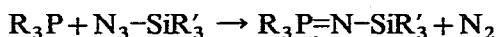
ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von *N*-(Trimethylsilyl)triorganophosphinimininen mit polyfunktionellen Halogensilanen führt zu neuen siliciumfunktionellen Phosphinimininen. Diese Reaktion stellt eine einfache und schonende Methode dar, die zu hohen Ausbeuten führt. Die entstehenden siliciumfunktionellen Verbindungen sind nicht in allen Fällen in der erwarteten Form stabil. Die Silicium-Halogen-Bindungsenergie, die Donorfähigkeit des Stickstoffatoms, die Akzeptorfähigkeit des Siliciumatoms sowie sterische Effekte entscheiden, ob sie als monomere kovalent aufgebaute Moleküle existieren oder unter Halogenidabspaltung zu salzartigen Verbindungen mit dikationischen Vierringsystemen dimerisieren. Der Reaktionsmechanismus der Umsilylierung wird diskutiert.

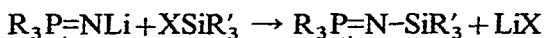
EINFÜHRUNG

N-Silylierte Phosphinimine sind im allgemeinen nach zwei grundlegend verschiedenen Methoden leicht zugänglich und zwar:

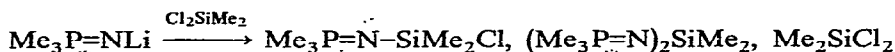
1. aus Triorganophosphinen und Silylaziden unter Stickstoffentwicklung, ein Verfahren, das vor etwa zehn Jahren von mehreren Arbeitskreisen¹⁻⁴ gleichzeitig und unabhängig voneinander entwickelt wurde.



2. aus *N*-Lithiotriorganophosphinimininen und Halogensilanen unter Lithiumhalogenid-Abspaltung, eine Reaktion, die auf Schmidbaur und Jonas⁵, und auf Rave und Hays⁶ zurückgeht.



Ein Nachteil dieser beiden Syntheseverfahren ist, dass sie praktisch nur zur Darstellung peralkylierter bzw. perarylierter Verbindungen geeignet sind. Die Synthese siliciumfunktioneller Phosphinimine nach diesen beiden Methoden ist mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, die für die erstgenannte in der Gewinnung der benötigten funktionellen Silylazide liegen und für das zweite Verfahren in der Reaktion selbst begründet sind. So würde z.B. die Umsetzung von *N*-Lithiotrimethylphosphinin mit Dimethyldichlorsilan im Molverhältnis 1/1 ein Gemisch von gewünschter Verbindung, Bis(trimethylphosphininimino)dimethylsilan und überbleibendem Dimethyldichlorsilan ergeben, was neben Trennungsschwierigkeiten natürlich zu unergiebigen Ausbeuten führen würde.

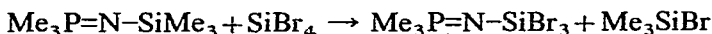
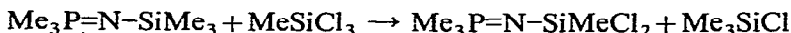


Die Darstellung siliciumfunktioneller Phosphinimine ist nun nach einem neuen Verfahren sehr leicht durchzuführen. Dieses beruht auf einem Austausch von Trimethylsilylgruppen gegen die verschiedenartigsten funktionellen Silylgruppen und wurde deshalb von uns mit "Umsilylierung" bezeichnet. Über Umsilylierungsreaktionen bei Phosphinmethylenen wurde bereits berichtet⁷.

ERGEBNISSE

Umsilylierungsreaktionen

Zur Darstellung siliciumfunktioneller Phosphinimine versetzt man das in Methylenchlorid gelöste *N*-(Trimethylsilyl)triorganophosphinin bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an dem jeweiligen polyfunktionellen Halogensilan, wobei meist unter Erwärmung und stets unter Trimethylhalogensilan-Abspaltung quantitativ das entsprechende Umsilylierungsprodukt entsteht, z.B.:

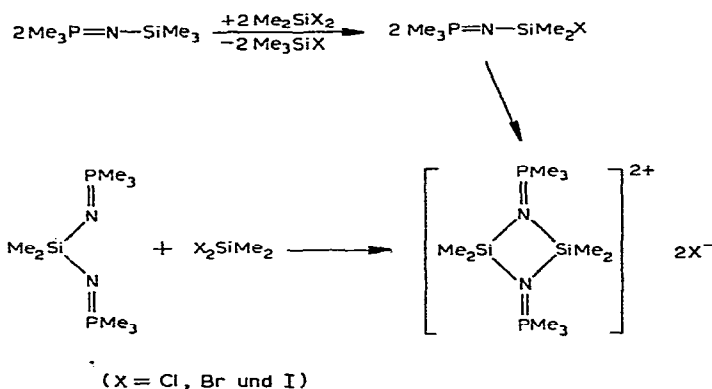


Da sowohl das im Überschuss eingesetzte Halogensilan, das entstehende Trimethylhalogensilan als auch das Lösungsmittel leichtflüchtige Komponenten darstellen, bleiben nach beendeter Reaktion beim Abziehen dieser niedrigsiedenden Substanzen im Ölpumpenvakuum die siliciumfunktionellen Verbindungen in schon relativ reiner Form zurück. Eine weitere Reinigung der Produkte kann nach den üblichen Methoden erreicht werden.

Umsilylierungsversuche mit Dimethyldihalogensilanen erbrachten überraschenderweise andere Ergebnisse. Beim Zutropfen der einzelnen Dimethyldihalogensilane zu in Methylenchlorid gelöstem *N*-(Trimethylsilyl)trimethylphosphinin fiel nämlich jedesmal ein weißer Feststoff aus, der auf Grund seiner Unlöslichkeit in den gängigen aprotischen Solventien nicht dem erwarteten kovalent gebauten Umsilylierungsprodukt der Formel $(CH_3)_3P=N-Si(CH_3)_2X$ entsprechen konnte, jedoch dessen analytische Elementzusammensetzung aufwies. NMR-spektroskopische Untersuchungen der bei diesen Reaktionen anfallenden Filtrate ergaben, dass im Verlauf der Umsetzungen die erwarteten Trimethylhalogensilane gebildet worden waren. Die erhoffte Umsilylierung hatte demnach offenbar stattgefunden, die entstandenen

Produkte mussten sich jedoch auf unbekannte Weise unter Umlagerung weiter stabilisiert haben.

Die Lösung des Problems ergab sich aus den IR-Spektren der gebildeten Feststoffe, die zeigten, dass in diesen Verbindungen das Iminstickstoffatom an koordinativen Bindungen beteiligt sein musste. Die der $P=N$ -Valenzschwingung zuzuordnende Bande, die beim Austausch siliciumständiger Alkylgruppen gegen ein oder mehrere Halogenatome praktisch lagekonstant bleibt, hat in diesem Falle eine beträchtliche Verschiebung um mehr als 200 cm^{-1} in den längerwelligen Bereich erfahren. Weiterhin konnten keine $Si-Hal$ -Valenzschwingungen aufgefunden werden. Die aufgeführten Fakten lassen folgende Annahme gerechtfertigt erscheinen: nach beendeter Umsilylierung tritt durch nukleophilen Angriff der Iminostickstoffatome auf die Siliciumatome unter heterolytischer Spaltung der Silicium-Halogen-Bindungen eine Dimeri-



sierung unter Vierringbildung ein. Der Befund, dass die aus Bis(trimethylphosphinimino)dimethylsilan und Dimethyldihalogensilanen erhaltenen Substanzen⁸ mit den durch die obig formulierte Umsilylierungsreaktion gewonnenen identisch sind, stützt diese These in überzeugender Weise.

Diese Ergebnisse regten zu einer Anzahl weiterer Versuche an, deren Resultate Aussagen darüber zulassen sollten, wann für ein Umsilylierungsprodukt die genannte Folgereaktion zum dikationischen Vierringsystem durch die jeweils vorhandenen Substituenten begünstigt ist. Die gefundenen Resultate sind nachfolgend tabellarisch zusammengestellt (Tabelle 1).

Die angeführten sechzehn Beispiele genügen bereits, um annähernd die Faktoren deutlich werden zu lassen, die die Art des Endproduktes hauptsächlich beeinflussen, nämlich:

- (a) die Donatorfähigkeit des Stickstoffatoms,
- (b) die Akzeptorstärke des Siliciumatoms,
- (c) die Bindungsenergie der Silicium-Halogen-Bindung, sowie
- (d) die sterischen Gegebenheiten.

Ihre Auswirkungen müssen gegeneinander abgewogen werden, um zu entscheiden, ob ein siliciumfunktionelles Phosphinimin in monomerer kovalenter Form stabil ist oder zur Ausbildung einer ionischen Struktur neigt.

Dies sei an Hand der obigen Beispiele kurz erläutert. Zur Entstehung der ionischen Vierringprodukte ist eine Dissoziation der Silicium-Halogen-Bindung des

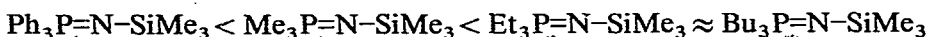
TABELLE 1

RESULTATE DER UMSILYLIERUNGSREAKTIONEN

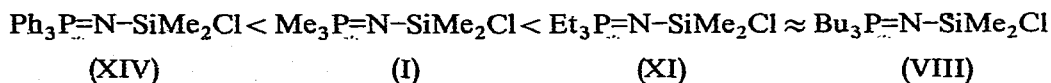
Es bedeuten: Me = CH₃, Et = C₂H₅, Bu = CH₃CH₂CH₂CH₂, Ph = C₆H₅.

Phosphinimin	Halogen-silan	Vermutetes Zwischenprodukt	Endprodukt	Nr.
Me ₃ PNSiMe ₃	Me ₂ SiCl ₂	Me ₃ PNSiMe ₂ Cl	(Me ₃ PNSiMe ₂) ₂ ²⁺ 2Cl ⁻	(I)
	Me ₂ SiBr ₂	Me ₃ PNSiMe ₂ Br	(Me ₃ PNSiMe ₂) ₂ ²⁺ 2Br ⁻	(II)
	Me ₂ SiI ₂	Me ₃ PNSiMe ₂ I	(Me ₃ PNSiMe ₂) ₂ ²⁺ 2I ⁻	(III)
	MeSiCl ₃		Me ₃ PNSiMeCl ₂	(IV)
	SiCl ₄		Me ₃ PNSiCl ₃	(V)
	SiBr ₄		Me ₃ PNSiBr ₃	(VI)
	EtSiCl ₃		Me ₃ PNSiEtCl ₂	(VII)
Et ₃ PNSiMe ₃	Me ₂ SiCl ₂		Et ₃ PNSiMe ₂ Cl	(VIII)
	Me ₂ SiBr ₂	Et ₃ PNSiMe ₂ Br	(Et ₃ PNSiMe ₂) ₂ ²⁺ 2Br ⁻	(IX)
	Me ₂ SiI ₂	Et ₃ PNSiMe ₂ I	(Et ₃ PNSiMe ₂) ₂ ²⁺ 2I ⁻	(X)
Bu ₃ PNSiMe ₃	Me ₂ SiCl ₂		Bu ₃ PNSiMe ₂ Cl	(XI)
	Me ₂ SiBr ₂	Bu ₃ PNSiMe ₂ Br	(Bu ₃ PNSiMe ₂) ₂ ²⁺ 2Br ⁻	(XII)
	Me ₂ SiI ₂	Bu ₃ PNSiMe ₂ I	(Bu ₃ PNSiMe ₂) ₂ ²⁺ 2I ⁻	(XIII)
Ph ₃ PNSiMe ₃	Me ₂ SiCl ₂		Ph ₃ PNSiMe ₂ Cl	(XIV)
	Me ₂ SiBr ₂		Ph ₃ PNSiMe ₂ Br	(XV)
	Me ₂ SiI ₂		Ph ₃ PNSiMe ₂ I	(XVI)

siliciumfunktionellen Phosphinimins notwendig. Die *Silicium-Halogen-Bindungsenergie* nimmt in der Reihenfolge SiCl > SiBr > SiI (90, 75 und 60 kcal/Mol) ab*. Aus diesem Grunde ist zu erwarten, dass bei den Verbindungen R₃P=N-SiMe₂X ionische Strukturen in Fällen mit X = I häufiger auftreten werden als in Fällen mit X = Cl, wie dies auch tatsächlich gefunden wird. Mit zunehmender Substitution der siliciumständigen Alkylgruppen gegen Halogenatome wird auf Grund induktiver Effekte die *Donorfähigkeit des Stickstoffatoms* herabgesetzt werden. Die Reaktion von *N*-Silylphosphiniminen mit Tri- und Tetrahalogensilanen muss deshalb zu Produkten führen, die nicht spontan in eine ionische Form übergehen können. Aus der Zusammenstellung in Tabelle 1 ist ersichtlich, dass bei der Einführung von zwei oder drei Halogenatomen am Siliciumatom des Phosphinimins in der Tat nur kovalent aufgebaute Verbindungen erhältlich sind. Die *Akzeptorstärke des Siliciumatoms* in allen diesen Verbindungen ist nur schwer abschätzbar, da induktiver und mesomerer Effekt der Substituenten einander entgegengesetzt gerichtet sind. Der Einfluss *sterischer Effekte* auf die Art des Endproduktes hingegen lässt sich an den Beispielen (I), (VIII), (XI) und (XIV) gut veranschaulichen. Aus anderen Versuchen ist bekannt^{10,11}, dass die Donatorstärke der Phosphinimine gegenüber den meisten metallorganischen Akzeptoren in der hier gegebenen Reihenfolge abgestuft ist:



Man darf annehmen, dass sich diese Verhältnisse bei einem Austausch einer siliciumständigen Methylgruppe gegen Chlor nicht grundlegend ändern werden:



* Werte entnommen aus Ref. 9.

Verbindung (I) ist, wie schon erwähnt, in kovalenter Form überhaupt nicht fassbar, da sich sofort das ionisch gebaute Isomere bildet. Das Nichtauftreten ionischer Formen bei (VIII) und (XI) dürfte wenigstens zum Teil auf ungünstige sterische Bedingungen zurückzuführen sein. Bei (XIV) kommt dazu die durch die induktive Wirkung der Phenylgruppen bedingte verminderte Donatorfähigkeit der Stickstoffatome.

Eigenschaften und Spektren der Verbindungen (I)–(XVII)

Die Verbindungen (I)–(III) sind bereits beschrieben und diskutiert⁸. Die analogen ionogenen Verbindungen (IX), (X), (XII) und (XIII) stellen ebenso wie (I)–(III) farblose Festkörper dar, die in allen gängigen inerten Solventien unlöslich sind und, bezeichnend für ihre salzartige Struktur, einen relativ hohen Schmelzpunkt besitzen (teilweise unter Zersetzung). Für Leitfähigkeitsmessungen wurde kein geeignetes Lösungsmittel gefunden. Protische Lösungsmittel, wie Methanol oder Wasser, solvolysieren die Substanzen zu Poly(dimethylsiloxan) und Triorganophosphinimoniumhalogeniden, was durch NMR-spektroskopischen Vergleich mit auf anderem Wege dargestellten Verbindungen¹² gesichert wurde.

Die kovalenten Verbindungen (IV)–(VIII), (XI) und (XIV)–(XVI) ähneln in ihren Eigenschaften denen der entsprechenden Ausgangsphosphinimine^{10,11}. Durch die grössere Polarität ist jedoch im Vergleich zu diesen die Löslichkeit in unpolaren Solventien herabgesetzt und die Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit gesteigert.

TABELLE 2

SCHMELZ- UND SIEDEPUNKTE, SOWIE IR-ABSORPTIONEN $\nu(\text{P}=\text{N})$ UND $\nu(\text{Si}-\text{Hal})$ DER VERBINDUNGEN (I)–(XVII)^a

Verbindung	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/mm)	$\nu(\text{P}=\text{N})$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{Si}-\text{Hal})$ (cm ⁻¹)
(I)	179–181		1068 Sch 1052 sst	
(II)	305–312 Z.		1061 Sch 1049 sst	
(III)	225–240 Z.		1062 sst 1053 Sch	
(IV)	33– 35	71– 72/ 0.2	1275 sst	^b
(V)	128–130	74– 76/ 0.2 ^c	1280 sst	542 sst
(VI)	93– 95	55– 56/ 0.2 ^c	1280 sst	440 sst
(VII)	^d	124–126/12	1278 sst	512 st
(VIII)	^d	119–120/ 9	1308 sst	554 sst
(IX)	227–229		1028 sst	
(X)	220–230 Z.		1027 sst	
(XI)	^d	100–101/ 0.1	1315 sst	580 m
(XII)	167–168		1028 sst	
(XIII)	170–185 Z.		1030 sst	
(XIV)	190–200 Z.	174–176/ 0.1 ^e	1273 sst 1285 sst	^f
(XV)	210–220 Z.		1278 sst	^f
(XVI)	200–210 Z.		1272 sst	^g
(XVII)	^d	56– 58/ 0.2		

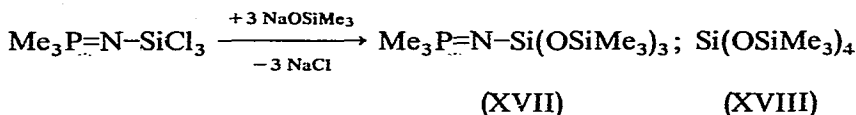
^a $\nu(\text{P}=\text{N})$: $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ ¹¹, 1286 sst; $\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ ¹¹, 1310 sst; $\text{Bu}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$, 1314 sst; $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ ¹¹, 1315 sst, 1302 sst. ^b Zuordnung schwierig; in Betracht kommen: 612 st oder 496 sst. ^c Sublimiert.

^d Fp. < 0°. ^e Ein grosser Teil bleibt zersetzt in Kolben zurück. ^f Von Phenylschwingungen überlagert.

^g Liegt ausserhalb des von uns vermessbaren Bereiches.

Unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt sind die Substanzen aber unbegrenzt haltbar. Nach kryoskopischen bzw. ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol bzw. Methylenchlorid zeigen sie einfaches Molgewicht (Tabelle 5). Die Schmelz- und Siedepunkte sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Die Kristallisationsfähigkeit ist, zum Teil bedingt durch den unsymmetrischen Bau der Moleküle, sehr gering. So konnten (VII), (VIII) und (XI) noch nicht kristallin erhalten werden. Die Schmelzpunkte dürften in diesen Fällen wahrscheinlich unter 0° liegen.

Die Reaktionsfähigkeit der siliciumfunktionellen Gruppen ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. Erste Versuche zeigen jedoch bereits, dass sich zahlreiche Möglichkeiten für weitere Synthesen bieten. So erhält man zum Beispiel aus (V) und Natrium-trimethylsilanolat die Verbindung (XVII), eine Substanz, die wegen ihrer Isosteriebeziehung zum Pentasiloxan (XVIII) von Bedeutung ist.



Die IR-Spektren der Verbindungen (I)–(XVII) sind, sieht man von den arylierten Vertretern (XIV)–(XVI) ab, relativ bandenarm, so dass eine teilweise Zuordnung der einzelnen Linien möglich war. Im Gebiet von 1300–800 cm⁻¹, einem für die Deu-

TABELLE 3

NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN (IV)–(VIII), (XI), (XIV)–(XVI) UND EINIGER VERGLEICHSSUBSTANZEN

Verbindung	$\delta[\text{CH}_3(\text{Si})]$	$\delta[\text{R}(\text{P})]$	$J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$	$J(^1\text{HCSi}^{31}\text{P})$	Integral P/Si	
					Ber.	Gef.
$\text{Me}_3\text{PNSiMe}_3^{11}$	+ 3.8	– 82.5 ^b	12.4	0.34		
(IV)	– 43.5	– 98 ^b	13.3	0.85	3	3.1
(V)		– 101 ^b	13.35			
(VI)		– 105 ^b	13.45			
(VII)	– 65 ^a	– 98 ^b	13.25		1.8	1.8
$\text{Et}_3\text{PNSiMe}_3^{11}$	+ 2.5	– 64 ^b	10.5	0.32		
		– 89 ^c	16.6 ^d			
(VIII)	– 21.5	– 68 ^b	11.0	0.45	2.5	2.5
		– 89 ^c	17.0 ^d			
$\text{Bu}_3\text{PNSiMe}_3$	± 0	– 57 ^b				
		– 88 ^c				
(XI)	– 22.5	– 58 ^b			4.5	4.8
		– 93 ^c				
$\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3^{11}$	+ 1.5	– 438 ^f bis		0.28		
		– 480				
(XIV)	– 20.5	– 420 ^f bis		0.45	2.5	2.7
		– 462				
(XV)	– 30.2	– 416 ^f bis		0.45	2.5	2.6
		– 471				
(XVI)	– 43.5	– 425 ^f bis		0.45	2.5	2.5
		– 470				

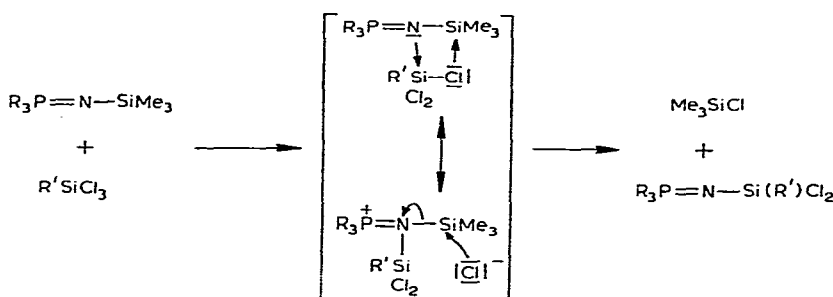
^a C₂H₅-Gruppe: verbreitertes, etwas strukturiertes "Singulett" (A₃B₂). ^b CH₃(P) bzw. CH₃(CH₂P) bzw. CH₃CH₂CH₂(CH₂P). ^c (CH₃)CH₂(P). ^d J(¹HCC³¹P). ^e (CH₃CH₂CH₂)CH₂(P). ^f C₆H₅(P).

tung der Struktur der neuen Verbindungen besonders wichtigen Bereich, konnte eine zuverlässige Klassifizierung erreicht werden¹³. Hier finden sich vor allem CH₃-Pendel- und CH₃-Deformationsschwingungen, sowie die P=N-Valenzschwingung. Die Lage der letzteren und die der Si-Hal-Valenzschwingung verdient besonderes Interesse, da sie zusammen mit anderen Resultaten die Strukturvorschläge für (I)–(XVI) entscheidend stützt (s. o.). Aus diesem Grund sind zunächst nur diese beiden Banden in die Tabelle 2 aufgenommen worden.

NMR-Spektren konnten, wie bereits angedeutet, nur für die löslichen, kovalent gebauten Verbindungen vermessen werden. Die erhaltenen Werte sind mit den NMR-Daten der Ausgangsphosphinimine (zu Vergleichszwecken) in der Tabelle 3 zusammengestellt. Die Zahl, die Multiplizität und das Flächenverhältnis der auftretenden Resonanzlinien sind mit der Zusammensetzung und den für die einzelnen Verbindungen postulierten Strukturen in Einklang. Die Kopplungskonstanten zeigen die schon früher^{10,14} beobachtete Zunahme für den schrittweisen Ersatz der Alkylgruppen am Siliciumatom durch Halogenatome, bzw. beim Übergang vom Substituenten Chlor über Brom nach Jod.

Zum Reaktionsmechanismus

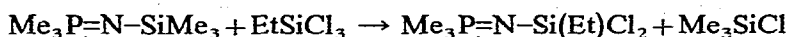
In Analogie zu mechanistischen Vorstellungen für Reaktionen in der Siloxanchemie, zum Beispiel der Umsetzung von Hexamethyldisiloxan mit Borhalogeniden¹⁵, wird als erster Schritt der Umsilylierung ein nukleophiler Angriff des Stickstoffatoms auf das Siliciumatom des Halogensilans vermutet. Die Halogenatome des letzteren



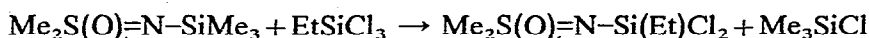
können dann das Siliciumatom des Phosphinimins attackieren, so dass es unter Spaltung der Silicium-Stickstoff- und Silicium-Halogen-Bindungen zur Bildung von Trimethylhalogensilan kommt. Ein Vierzentrenmechanismus ist denkbar. Aber auch der Weg über ein Phosphoniumsalz im Sinne einer Dissoziation der postulierten Zwischenstufe ist nicht ausgeschlossen. Die bei einigen Umsetzungen zu Reaktionsbeginn auftretenden Trübungen, die sich nach relativ kurzer Zeit wieder auflösen, sowie die bekannte Bildung stabiler Phosphoniumsalze aus *N*-silylierten Phosphiniminen und Trimethyljodsilan¹², lassen eine Diskussion ionischer Zwischenstufen in einigen Fällen angebracht erscheinen.

Ein direkter Halogen-Alkylgruppen-Austausch am Siliciumatom des Phosphinimins kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Man erhält nämlich aus *N*-(Trimethylsilyl)trimethylphosphinimin und Äthyltrichlorsilan neben Trimethylchlorsilan als einziges Reaktionsprodukt die erwartete, am Siliciumatom äthylierte

Verbindung. Analog erhält man aus *N*-(Trimethylsilyl)dimethylsulfoximin ebenfalls



nur die entsprechende Äthylverbindung. Die letzte Reaktionsgleichung deutet bereits



an, dass die *Umsilylierung* ein allgemein anwendbares Reaktionsprinzip darstellt, das sich an *N*-silylierten Sulfoximin¹⁶, silylierten Phosphinmethylenen⁷, *N*-silylierten Sulfdiimin¹³ und zahlreichen anderen Verbindungsreihen mit Erfolg einsetzen lässt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines

Die Versuche wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren dementsprechend vorgetrocknet und mit Stickstoff oder Argon geschützt.

Analysen. Die C-, H- und N-Werte entstammen Verbrennungsanalysen, die im hiesigen Institut von Frau Ullrich durchgeführt wurden. Der Halogengehalt wurde argentometrisch bestimmt. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in einer geschlossenen Beckmanapparatur in Benzol oder ebullioskopisch in Methylenchlorid bestimmt.

Spektren. Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian A 60 bei 60 MHz und 35° aufgenommen, wobei Methylenchlorid als Lösungsmittel und Tetramethylsilan als externer Standard diente. Die chemischen Verschiebungen wurden in Hz gemessen. Negative Werte geben die Lage des Signals bei niederen Feldstärken bezogen auf den Standard an. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Modell 337 aufgenommen. Festsubstanzen wurden mit Nujol verrieben, Flüssigkeiten in reiner Form in kapillarer Schichtdicke vermessen.

Ausgangsmaterialien

Die *N*-(Trimethylsilyl)triorganophosphinimine wurden aus Trimethylsilylazid und den entsprechenden Phosphinen dargestellt^{1,11}. Trimethylsilylazid¹¹ liess sich durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan und Natriumazid, Trimethyl- und Triäthylphosphin durch Grignardierung von Triphenylphosphit erhalten⁸. Tri-*n*-butyl- und Triphenylphosphin sind käuflich. Trimethylchlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Methyltrichlorsilan, Triphenylphosphit und Octamethylcyclotetrasiloxan wurde uns freundlicherweise von den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, zur Verfügung gestellt. Dimethyldibromsilan⁸ wurde aus Octamethylcyclotetrasiloxan und Aluminiumtribromid dargestellt. Dimethyldijodsilan⁸ ist aus Dimethyldichlorsilan und Bortrijodid erhältlich. Siliciumtetrabromid und Äthyltrichlorsilan wurden von der Fa. Schuchardt, München, bezogen.

Darstellung der Umsilylierungsprodukte

Die Synthese der Verbindungen (I)–(XVI) erfolgte im Prinzip immer in der gleichen Weise, so dass hier eine allgemeine Vorschrift genügt, um eine Nacharbeitung der Versuche zu ermöglichen.

In einem 50 ml Zweihalskolben wurde das jeweilige *N*-Silylphosphinin genau eingewogen (etwa 5–20 mMol), anschliessend mit 10–20 ml Methylenchlorid verdünnt und dann das entsprechende Halogensilan in mässigem Überschuss langsam unter Rühren zugetropft. Eine leichte Erwärmung zeigt die sofort einsetzende Reaktion an. Es wurde dann meistens über Nacht weitergerührt. Die Aufarbeitung, die bei diesen kleinen Ansätzen bereits schon nach einer Stunde erfolgen kann, gestaltet sich problemlos, da die gewünschten Produkte jeweils die schwerstflüchtige Komponente des anfallenden Reaktionsgemisches darstellen. So liefert das Abziehen des Lösungsmittels und der leichtflüchtigen Bestandteile (Halogensilane) im Ölpumpenvakuum schon ein sehr reines Rohprodukt. Eine Weiterreinigung der Verbindungen (IV)–(VIII), (XI) und (XIV) kann durch Destillation bzw. Sublimation erfolgen, während sich für (XV) und (XVI) eine Umkristallisation aus niedrig siedendem Petroläther empfiehlt. Die Reinigung der salzartigen Produkte (I)–(III), (IX), (X), (XII) und (XIII) erfolgt am besten durch mehrmaliges Auswaschen mit verschiedenen Lösungsmitteln wie Methylenchlorid, Benzol oder Äther. Verbindung (XVII) lässt sich ähnlich wie oben beschrieben aus (V) und Natrium-trimethylsilanolat darstellen. Man verwendet hier aus Löslichkeitsgründen Äther als Solvens und filtriert das während der Reaktion ausfallende Natriumchlorid vor der destillativen Aufarbeitung mit Hilfe einer Umkehrfritte ab. Weitere Informationen liefert die Tabelle 4.

TABELLE 4

ANSÄTZE UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN (I)–(XVII)

Silylphosphinin			R_xSiX_y			CH_2Cl_2 (cm ³)	Produkt		
R	(g)	(mMol)	Formel	(g)	(mMol)		Nr.	(g)	(%)
$R_3PNSiMe_3$									
Me	1.62	9.92	Me ₂ SiCl ₂	1.28	9.92	10	(I)	1.78	98
Me	1.49	9.13	Me ₂ SiCl ₂	2.25	18.20	15	(I)	1.59	95
Me	1.51	9.25	Me ₂ SiCl ₂	0.59	4.57	10	(I)	0.78	93
Me	1.29	7.90	Me ₂ SiBr ₂	1.8	7.89	20	(II)	1.77	98
Me	1.88	11.51	Me ₂ SiI ₂	3.8	12.18	15	(III)	3.05	96
Me	3.81	23.43	MeSiCl ₃	3.8	25.42	15	(IV)	4.06	85
Me	5.17	31.66	SiCl ₄	6.0	41.48	25	(V)	5.36	78
Me	2.45	15.04	SiBr ₄	6.0	17.25	20	(VI)	4.66	87
Me	2.56	16.33	EtSiCl ₃	3.0	18.35	15	(VII)	2.93	83
Et	3.37	16.41	Me ₂ SiCl ₂	3.0	23.24	20	(VIII)	3.21	87
Et	0.97	4.72	Me ₂ SiBr ₂	1.5	6.88	10	(IX)	1.09	86
Et	0.83	4.04	Me ₂ SiI ₂	1.5	4.81	10	(X)	1.28	100
Bu	3.80	13.12	Me ₂ SiCl ₂	1.8	13.95	20	(XI)	3.95	97
Bu	3.50	12.09	Me ₂ SiBr ₂	3.0	13.76	20	(XII)	3.43	80
Bu	3.12	10.77	Me ₂ SiI ₂	3.8	12.18	20	(XIII)	4.07	94
Ph	2.65	7.58	Me ₂ SiCl ₂	1.5	11.62	10	(XIV)	1.46	52
Ph	1.77	5.05	Me ₂ SiBr ₂	1.2	5.50	15	(XV)	1.83	87
Ph	2.69	7.70	Me ₂ SiI ₂	2.5	8.01	11	(XVI)	2.45	69
$Me_3PNSiCl_3$									
	1.50	6.68	NaOSiMe ₃	2.26	20.16	35 ^a	(XVII)	2.01	78

^a Diäthyläther als Lösungsmittel.

TABELLE 5

ANALYSEN UND MOLEKULARGEWICHTE DER VERBINDUNGEN (I)–(XVII)

Nr.	C (%)		H (%)		N (%)		Hal. (%)		Mol.-Gew.	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
(I)	32.69	32.2	8.23	8.53	7.63	7.46	19.30	18.72	367.4	^a
(II)	26.32	25.7	6.63	6.27	6.14	6.01	35.02	34.83	456.3	^a
(III)	21.83	21.4	5.50	5.33	5.09	5.16	46.12	45.54	550.3	^a
(IV)	23.54	23.2	5.92	5.68	6.86	6.94	34.74	34.38	204.1	227 ^b
(V)	16.05	16.0	4.04	3.82	6.24	6.84	47.37	46.84	224.5	249 ^c
(VI)	10.07	9.68	2.54	3.26	3.92	3.85	67.01	66.71	357.9	^a
(VII)	27.53	27.6	6.47	6.71	6.42	6.38	32.55	31.95	218.2	237 ^c
(VIII)	42.56	42.9	9.38	9.58	6.20	6.46	15.70	15.67	225.8	230 ^b
(IX)	35.55	35.2	7.38	7.32	5.18	5.27	29.57	29.20	540.5	^a
(X)	30.29	30.0	6.67	6.42	4.41	4.46	40.00	39.48	634.5	^a
(XI)	54.25	54.8	10.73	11.2	4.52	4.05	11.44	11.06	309.9	328 ^b
(XII)	47.45	46.8	9.39	9.11	3.95	3.79	22.55	23.03	708.8	^a
(XIII)	41.89	41.2	8.29	7.98	3.49	3.15	31.62	31.50	802.8	^a
(XIV)	64.94	64.4	5.72	5.52	3.79	3.65	9.59	9.42	369.9	378 ^b
(XV)	57.97	57.4	5.11	5.62	3.38	3.54	19.26	19.11	414.4	432 ^b
(XVI)	52.07	52.3	4.59	4.82	3.04	3.11	27.51	27.33	461.4	454 ^b
(XVII)	37.36	37.7	9.41	9.56	3.63	3.63			385.8	412 ^b

^a Löst sich ungenügend bzw. nicht in Benzol oder Methylenchlorid. ^b Kryoskopisch in Benzol. ^c Ebullioskopisch in Methylenchlorid.

DANK

H. H. Pickel dankt dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

LITERATUR

- 1 L. BIRKOFER, A. RITTER UND P. RICHTER, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 293, 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1 (1962) 267; *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2750.
- 2 R. WEST UND J. S. THAYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1763.
- 3 N. WIBERG, F. RASCHIG UND R. SUSTMANN, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 388, 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1 (1962) 551.
- 4 W. T. REICHLE, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 402.
- 5 H. SCHMIDBAUR UND G. JONAS, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1120; *Angew. Chem.*, 79 (1967) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 449.
- 6 W. T. RAVE UND H. R. HAYS, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 2894.
- 7 H. SCHMIDBAUR UND W. MALISCH, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 77; W. MALISCH, Dissertation, Univ. Würzburg, 1970; *Chem. Ber.*, 104 (1971) 150.
- 8 W. WOLFSBERGER UND H. SCHMIDBAUR, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 301.
- 9 E. A. V. EBSWORTH, in A. G. MACDIARMID (Ed.), *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, Vol. 1, Part I, Dekker, New York, 1968, p. 45.
- 10 W. WOLFSBERGER, Dissertation, Univ. Würzburg, 1968.
- 11 H. SCHMIDBAUR UND W. WOLFSBERGER, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1000.
- 12 W. WOLFSBERGER, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 13 W. WOLFSBERGER UND H. H. PICKEL, unveröffentlichte Arbeiten, 1970.
- 14 H. SCHMIDBAUR, W. WOLFSBERGER UND H. KRÖNER, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1023.
- 15 H. J. EMELEÚS UND M. ONYSZCHUK, *J. Chem. Soc.*, (1958) 604.
- 16 W. WOLFSBERGER UND H. SCHMIDBAUR, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 317.