N-Disilanyl-phosphinimine, Darstellung und Eigenschaften

N-Disilanyl-phosphine Imines, Preparation and Properties

WERNER WOLFSBERGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **30b**, 907-913 [1975]; eingegangen am 26. August 1975)

N-Disilanyl-phosphine Imines, Transsilylation, Staudinger Reaction, NMR

Several routes for the synthesis of N-pentamethyldisilanylphosphine imines have been investigated. The title compounds may be prepared by methylation of N-(2-chlorodisilanyl)-phosphine imines, from tertiary phosphines and pentamethyldisilanyl azide, from triorganophosphine imines and pentamethyldisilanyl chloride, or, by transsilylation, from the corresponding N-trimethylsilylphosphine imines. 22 new compounds were characterized by elemental analysis, molecular weights, IR and NMR spectra.

In den letzten zehn Jahren konnte durch umfangreiche Arbeiten^{1,2} gezeigt werden, daß Trialkylsilylgruppen ylidische Funktionen unerwartet stark stabilisieren. Der Disilanylrest als potentiell (p→d→d)_π-System sollte eine zusätzliche Stabilisierung ermöglichen. Erste präparative³ und spektroskopische⁴ Experimente ergaben jedoch noch keine eindeutigen Beweise für ein solches Verhalten. Um einen tieferen Einblick in diese Problematik zu gewinnen, untersuchen wir zur Zeit die UV-Photoelektronenspektren einer größeren Reihe von N-Pentamethyldisilanylphosphinimininen⁵. Hier soll nun zunächst über deren Darstellung und einige ihrer Eigenschaften berichtet werden.

Darstellung

Zur Synthese von N-Disilanylphosphinimininen bieten sich, wie nachstehend formuliert, mehrere aussichtsreiche Möglichkeiten an, die der Reihe nach überprüft werden sollten.

Als einfachster Weg erschien uns zunächst der Silylgruppenaustausch nach Gl. (1), weil einerseits analoge Experimente mit (C₂H₅)₃SiCl zum Teil recht erfolgreich verlaufen waren⁶ und andererseits Umsilylierungen mit H₅Si₂Cl die gewünschten Disilanylverbindungen ergaben⁷. Bei der Durchführung entsprechender Versuche zeigte sich dann auch, daß mit Ausnahme von [(CH₃)₃C]₃P=N-Si(CH₃)₃ alle eingesetzten Phosphinimine sich in die Disilanylverbindungen A umwandeln lassen. Die sehr langen Reaktionszeiten (bei 100 °C eine Woche und mehr), sowie Reinigungsschwierigkeiten bei nicht vollständig abgelaufenen Umsetzungen (sehr geringe Siedepunktdifferenz zwischen Ausgangsphosphinimin und seinem Disilanylhomologen A) beeinträchtigen aber den Wert dieser Darstellungsmethode.

Als wesentlich günstigeres Verfahren mit weniger Zeitaufwand und besseren Ausbeuten erwies sich

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. WOLFSBERGER, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Am Hubland, BRD.

der Umweg über die N-(2-Chlordisilanyl)-Derivate nach Gl. (2), da sowohl die Umsetzung der N-Trimethylsilylphosphinimine mit $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ ⁸, als auch die anschließende Methylierung mit LiCH_3 spontan verlaufen.

Die Herstellung von **A** gemäß Gl. (3) lieferte ebenfalls gute Ausbeuten. Als Mehrstufenprozeß ist dieser Weg jedoch mit einem größeren Zeitbedarf verbunden.

Die Staudinger-Reaktion⁹ ergab, wie erwartet, die gewünschten Verbindungen sehr rasch und in sehr guten Ausbeuten (Gl. (4)).

Aus einer vergleichenden Betrachtung ergibt sich insgesamt, daß die Wege im Sinne der Gln. (2) und (4) sich als die Methoden der Wahl zur Darstellung von Verbindungen des Typs **A** herausstellen, vor allem auch deshalb, weil sie hinsichtlich der Reste **R** am Phosphoratom offenbar keinen Einschränkungen unterworfen sind.

Nach einer oder mehreren der oben angegebenen Möglichkeiten wurden im einzelnen folgende N-Pentamethyldisilanylphosphinimine **A** synthetisiert.

- 1 $\text{R}_3 = (\text{CH}_3)_3$,
- 2 $\text{R}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3$,
- 3 $\text{R}_3 = (n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$,
- 4 $\text{R}_3 = (n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$,
- 5 $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5, (\text{CH}_3)_2$,
- 6 $\text{R}_3 = (i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$,
- 7 $\text{R}_3 = (i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$,
- 8 $\text{R}_3 = (\text{CH}_3)_3\text{C}, (\text{CH}_3)_2$,
- 9 $\text{R}_3 = [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2, \text{CH}_3$,
- 10 $\text{R}_3 = [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3$.

Chemische und physikalische Eigenschaften

Charakteristische Reaktionen der Disilane sind die nukleophile Spaltung der Si-Si-Bindung¹⁰, sowie die Sauerstoffeinschiebung unter Bildung von Disiloxanen¹¹. In Anlehnung an Arbeiten von SAKURAI *et al.*¹¹ hatten wir gehofft, im Sinne der Gl. (5)

N-(Dimethylmethoxysilyl)phosphinimine zu erhalten. Verbindungen des Typs **B** waren für uns deshalb von Interesse, weil die entsprechenden Methoxyderivate von Schwefeldiimiden,

sich als extrem instabile Substanzen einer Isolierung stets entzogen¹². Weder dreitägiges Refluxieren von **A** mit NaOCH_3 in Benzol noch fünfstündiges Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 140 °C führten jedoch zum Ziel. Die Ausgangskomponenten konnten jeweils unverändert zurückgewonnen werden. Die heterogene Reaktionsführung kann kaum für das Ausbleiben der Umsetzung verantwortlich sein, da sich unter identischen Bedingungen bei Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ mit NaOCH_3 durchaus eine Si-Si-Bindungsspaltung erzwingen läßt¹². Dies deutet darauf hin, daß der induktive Effekt einer Phosphiniminogruppierung auf die Si₂-Baueinheit wahrscheinlich zu gering ist, um die vorgegebenen sterischen Schwierigkeiten überzukompensieren.

Die Verbindungen **B** ließen sich jedoch in einfacher Weise gemäß Gl. (6) gewinnen.

Im einzelnen wurden folgende Derivate synthetisiert und charakterisiert.

- 11 $\text{R}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3$,
- 12 $\text{R}_3 = (n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$,
- 13 $\text{R}_3 = (n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$,
- 14 $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5, (\text{CH}_3)_2$,
- 15 $\text{R}_3 = (i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$,
- 16 $\text{R}_3 = (i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$,
- 17 $\text{R}_3 = (\text{CH}_3)_3\text{C}, (\text{CH}_3)_2$,
- 18 $\text{R}_3 = [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2, \text{CH}_3$,
- 19 $\text{R}_3 = [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3$.

Sie erweisen sich im Gegensatz zu den Schwefeldiimidhomologen als außerordentlich stabil.

Sauerstoffeinschiebungen in die Si-Si-Bindung der Verbindungen **A** lassen sich zum Teil noch gut bewerkstelligen. So reagieren **1** und **5** mit $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ unter Wärmeentwicklung zu den entsprechenden Disiloxanen. Aber bereits bei **2** ist ein mehrstündiges Rückflußkochen der benzolischen Lösung notwendig, um eine Umsetzung nach Gl. (7) zu erreichen.

- 20 $\text{R}_3 = (\text{CH}_3)_3$,
- 21 $\text{R}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3$,
- 22 $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5, (\text{CH}_3)_2$.

Dagegen läßt sich **10** auch nach dreitägigem Rückflußkochen mit $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ in Benzol unverändert zurückgewinnen. Unter denselben Bedingungen ist **9** erst zu etwa 10% in das korrespondierende Disiloxan übergeführt. Für eine gezielte Präparation phosphinininosubstituierter Disiloxane ist deshalb der Weg gemäß Gl. (8) sinnvoller:

Ein nach dieser Methode dargestelltes **21** erwies sich als mit dem nach Gl. (7) erhaltenen identisch.

Die Verbindungen **1–22** sind farblose, zum Teil sehr tiefschmelzende und hydrolyseempfindliche Substanzen, die in einer Inertgasatmosphäre sehr gut haltbar sind. In aprotischen organischen Solventien sind sie gut löslich und liegen in Benzol nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in monomerer Form vor. Sie lassen sich alle im Vakuum ohne Zersetzungserscheinungen destillieren bzw. sublimieren.

Die IR- und NMR-Spektren stehen mit der geforderten Zusammensetzung und Struktur in Einklang (Tabn. II und III). Kennzeichnend für die IR-Spektren der Verbindungen **11–19** sind $\nu\text{CH}_3(\text{O})$ bei 2835 bis 2825 cm^{-1} und $\nu\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ zwischen 1094 und 1088 cm^{-1} . Bei **20–22** verursacht die $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Valenzschwingung bei etwa 1045 cm^{-1} eine sehr starke Bande. Für sämtliche Verbindungen ist in der Tab. III das sehr charakteristische $\nu\text{P}=\text{N}$ aufgenommen, eine sehr starke Bande, deren Lage hauptsächlich durch die Substituenten R am Phosphoratom bestimmt und durch Variation der N-ständigen Silylgruppen kaum beeinflusst wird.

Erwähnenswert ist die geringfügige, aber eindeutig nachweisbare Aufspaltung des ^1H -NMR-Signals der N-Silylmethylprotonen zu einem 1:1-Dublett, bedingt durch Fernkopplung mit dem ^{31}P -Kern.

Experimentelles

a) *Allgemeines*: siehe l. c.⁶.

b) *Ausgangsmaterialien*

$(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{Cl}^{13}$, $(\text{CH}_3)_3\text{NO}^{14}$, $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3^{15}$, die tertiären Phosphine $\text{R}_3\text{P}^{16-18}$, sowie die Phosphinimine $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3^{19, 20}$ und

wurden nach Literaturangaben erhalten und spektroskopisch überprüft.

c) *Pentamethyldisilanylazid*, $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{N}_3$

Versuche, das in der Literatur bereits beschriebene $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{N}_3^{22-24}$, nach der Methode von WASHBURN *et al.*²⁵ aus $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{Cl}$ und NaN_3 zu synthetisieren, lieferten unter Spaltung der $\text{Si}-\text{Si}$ -Bindung als einziges flüchtiges Produkt nur $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$. Die Darstellung erfolgte deshalb nach RÜHLMANN *et al.*²³:

1) In einem 2 l-Zweihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührstab wurden 30,5 g (417 mMol) *n*-Butylamin und 43,0 g (425 mMol) Triäthylamin in 1 l Benzol vorgelegt. Unter Rühren wurden 69,4 g (416 mMol) $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{Cl}$, gelöst in 400 ml Benzol, innerhalb von zwei Stdn. zugetropft. Hierbei fiel ein weißer, voluminöser Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend noch eine Stunde am Rückfluß erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Das abgeschiedene Triäthylaminhydrochlorid wurde dann mit einer Umkehrfritte abgetrennt, aus dem Filtrat das Benzol bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand fraktioniert, Sdp. 92–93 °C/25 Torr.

Ausbeute an *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHSi}_2(\text{CH}_3)_5$: 48,4 g (238 mMol; 57%).

$\text{C}_9\text{H}_{25}\text{NSi}_2$ (203,5)

Ber. C 53,12 H 12,38 N 6,88,

Gef. C 52,78 H 12,73 N 6,83.

^1H -NMR: $\delta\text{CH}_3(\text{Si}_\text{A})$: –0,07; $\delta\text{CH}_3(\text{Si}_\text{B})$: –0,05; $\delta\text{H}(\text{N})$: –2,70.

2) 48 g (236 mMol) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHSi}_2(\text{CH}_3)_5$ und 34,5 g (235 mMol) Benzazid²⁶ wurden in einem 250 ml-Rundkolben zusammengegeben, wobei die einsetzende exotherme Reaktion durch Wasserkühlung zu mäßigen ist. Nach einer halben Stunde wurde das Kühlbad entfernt und noch zwei Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Die anschließende Destillation ergab 34 g (196 mMol; 83%) an $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{N}_3$, Sdp. 58 °C/12 Torr.

^1H -NMR: $\delta\text{CH}_3(\text{Si}_\text{A})$: –0,25; $\delta\text{CH}_3(\text{Si}_\text{B})$: –0,12; IR: νN_3 bei 2120 cm^{-1} .

d) *Umsilylierungsreaktionen von $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ mit $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{Cl}$*

In einem 25 ml-Rundkolben, der mit einem Rührstab versehen war, wurde das N-Trimethylsilylphosphinin genau eingewogen und mit der etwa doppelt molaren Menge an $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{Cl}$ versetzt. Der Kolben wurde an eine kleine Destillationsapparatur angeschlossen und so hochgeheizt, daß nur das sich bildende $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, nicht aber $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_2\text{Cl}$ abdestillierte. Die Trimethylchlorsilanabspaltung setzte sofort ein. Nach einem Tag war in allen Fällen etwa die Hälfte der eingesetzten N-Trimethylsilylkomponente umsilyliert. Gegen Ende der Reaktion verliefen die Umsetzungen sehr langsam. Die erhaltenen Rohprodukte wurden dann zweimal destilliert. Ansätze und Ausbeuten sind in der Tab. I zusammengestellt.

Tab. I. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung der Verbindungen 1–22.

Formel	Komponente 1		Formel	Komponente 2		Nr.	Ausbeute		%
	g	mMol		g	mMol		g	mMol	
(CH ₃) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	1,51	9,23	(CH ₃) ₅ Si ₂ Cl	2,77	16,6	1	1,35	6,10	66
(C ₂ H ₅) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	1,61	7,84	(CH ₃) ₅ Si ₂ Cl	2,54	15,2	2	1,52	5,77	74
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	0,86	3,48	(CH ₃) ₅ Si ₂ Cl	1,65	9,89	3	0,68	2,23	64
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	1,21	4,18	(CH ₃) ₅ Si ₂ Cl	1,74	10,4	4	0,84	2,42	58
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ PNSi(CH ₃) ₃	1,53	6,79	(CH ₃) ₅ Si ₂ Cl	2,18	13,1	5	1,38	4,87	72
(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	1,12	4,53	(CH ₃) ₅ Si ₂ Cl	1,83	11,0	6	0,82	2,68	59
(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	1,39	4,80	(CH ₃) ₅ Si ₂ Cl	1,85	11,1	7	1,08	3,11	65
[(CH ₃) ₃ C](CH ₃) ₂ PNSi(CH ₃) ₃	0,96	4,67	(CH ₃) ₅ Si ₂ Cl	1,84	11,0	8	0,71	2,69	58
[(CH ₃) ₃ C] ₂ CH ₃ PNSi(CH ₃) ₃	1,31	5,29	(CH ₃) ₅ Si ₂ Cl	1,92	11,5	9	0,98	3,21	61
(CH ₃) ₃ P	2,40	31,5	(CH ₃) ₅ Si ₂ N ₃	4,70	27,1	1	4,26	19,2	71
(C ₂ H ₅) ₃ P	3,00	25,4	(CH ₃) ₅ Si ₂ N ₃	4,30	24,8	2	5,20	19,7	79
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ P	4,80	30,0	(CH ₃) ₅ Si ₂ N ₃	5,00	28,8	3	8,06	26,4	92
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ P	2,59	12,8	(CH ₃) ₅ Si ₂ N ₃	2,41	13,9	4	3,27	9,41	74
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ P	2,47	17,9	(CH ₃) ₅ Si ₂ N ₃	3,27	18,9	5	4,40	15,5	87
(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃ P	2,86	17,8	(CH ₃) ₅ Si ₂ N ₃	3,44	19,8	6	5,02	16,4	92
(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ P	3,19	15,8	(CH ₃) ₅ Si ₂ N ₃	3,00	17,3	7	4,63	13,3	84
[(CH ₃) ₃ C](CH ₃) ₂ P	1,63	13,8	(CH ₃) ₅ Si ₂ N ₃	2,41	13,9	8	2,75	10,4	75
[(CH ₃) ₃ C] ₂ CH ₃ P	2,03	12,7	(CH ₃) ₅ Si ₂ N ₃	2,41	13,9	9	3,16	10,3	81
[(CH ₃) ₃ C] ₃ P	3,00	14,8	(CH ₃) ₅ Si ₂ N ₃	3,00	17,3	10	4,63	13,3	90
(C ₂ H ₅) ₃ PNSi ₂ (CH ₃) ₄ Cl	1,86	6,55	LiCH ₃	0,15	6,83	2	1,44	5,46	83
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ PNSi ₂ (CH ₃) ₄ Cl	1,88	6,19	LiCH ₃	0,14	6,37	5	1,41	4,97	80
(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi ₂ (CH ₃) ₄ Cl	1,82	5,58	LiCH ₃	0,13	5,92	6	1,34	4,38	78
(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNSi ₂ (CH ₃) ₄ Cl	1,47	3,99	LiCH ₃	0,10	4,55	7	1,09	3,14	79
[(CH ₃) ₃ C](CH ₃) ₂ PNSi ₂ (CH ₃) ₄ Cl	1,27	4,47	LiCH ₃	0,11	5,01	8	0,86	3,26	73
[(CH ₃) ₃ C] ₂ CH ₃ PNSi ₂ (CH ₃) ₄ Cl	1,42	4,36	LiCH ₃	0,11	5,01	9	1,14	3,73	86
(C ₂ H ₅) ₃ PNLi	1,34	9,63	(CH ₃) ₅ Si ₂ Cl	1,65	9,89	2	1,96	7,44	77
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNLi	1,68	9,27	(CH ₃) ₅ Si ₂ Cl	1,58	9,47	3	2,02	6,61	69
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNLi	1,23	5,51	(CH ₃) ₅ Si ₂ Cl	0,93	5,58	4	1,54	4,43	80
(C ₂ H ₅) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	1,74	7,71	NaOCH ₃	0,42	7,77	11	1,33	6,01	80
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	1,47	5,49	NaOCH ₃	0,30	5,55	12	1,19	4,52	82
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	1,25	4,03	NaOCH ₃	0,22	4,07	13	1,03	3,37	84
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	1,40	5,70	NaOCH ₃	0,32	5,92	14	1,12	4,64	81
(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	1,71	6,38	NaOCH ₃	0,35	6,47	15	1,23	4,67	73
(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	1,66	5,38	NaOCH ₃	0,30	5,55	16	1,18	3,86	72
[(CH ₃) ₃ C](CH ₃) ₂ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	2,00	8,86	NaOCH ₃	0,70	13,0	17	1,10	4,97	56
[(CH ₃) ₃ C] ₂ CH ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	1,44	5,38	NaOCH ₃	0,30	8,55	18	1,06	4,02	75
[(CH ₃) ₃ C] ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	1,28	4,13	NaOCH ₃	0,34	6,29	19	1,01	3,31	80
(CH ₃) ₃ PNSi ₂ (CH ₃) ₅	1,21	5,46	(CH ₃) ₃ NO	0,53	7,06	20	1,14	4,80	88
(C ₂ H ₅) ₃ PNSi ₂ (CH ₃) ₅	2,39	9,07	(CH ₃) ₃ NO	0,73	9,72	21	2,08	7,44	82
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ PNSi ₂ (CH ₃) ₅	1,95	6,88	(CH ₃) ₃ NO	0,62	8,25	22	1,72	5,74	83
(C ₂ H ₅) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	1,90	8,42	NaOSi(CH ₃) ₃	0,90	8,02	21	1,52	5,77	69

e) Darstellung der Verbindung 1–10 nach der Staudinger-Reaktion⁹

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührstab wurde das Phosphin vorgelegt und etwa 1 g (CH₃)₅Si₂N₃ zugetropft. Das Gemisch färbte sich gelb und es trat in einigen Fällen bereits bei Raumtemperatur eine sehr langsame Gasentwicklung ein, wobei sich das Reaktionsgemisch entfärbte. Mit vernünftiger Geschwindigkeit erfolgte die N₂-Entwicklung erst bei 80–100 °C. Innerhalb von 15 Min. wurde das restliche Azid zugetropft, anschließend noch 2 Stdn. auf 150 °C erwärmt und die erhaltenen Rohprodukte dann zweimal destilliert. Um die Reinigung zu erleichtern, wurde stets darauf geachtet, den leichter flüchtigen Reaktionspartner in geringem Überschuß einzusetzen. Bei dem sehr tief siedenden

Trimethylphosphin wurde ein Trockeneiskühler verwendet. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. I.

f) Umsetzung von R₃P=N–Si₂(CH₃)₄Cl mit LiCH₃

In einem 250 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührstab wurde das siliciumfunktionelle Phosphinimin, R₃P=N–Si₂(CH₃)₄Cl, eingewogen und mit 100 ml Benzol verdünnt. Unter Rühren und Eiskühlung wurde eine ätherische LiCH₃-Lösung²⁷ bekannten Gehalts langsam zugetropft. Es fiel spontan LiCl aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde über Nacht bei Zimmertemperatur weitergerührt, das ausgeschiedene LiCl mit einer Umkehrfritte abgetrennt und das Filtrat destillativ aufgearbeitet (Tab. I).

g) Darstellung von 2-4 aus R_3PNLi und $(CH_3)_5Si_2Cl$

Die nach BIRKOFER *et al.*¹⁹ dargestellten Trialkylphosphinimine, R_3PNH , wurden in einem 250 ml-Zweihalskolben eingewogen, mit 50 ml Äther verdünnt und nach einem gängigen Verfahren²⁸ mittels ätherischer $LiCH_3$ -Lösung in die entsprechenden Li-Derivate, R_3PNLi , übergeführt. Unter Eiskühlung und Rühren wurde dann $(CH_3)_5Si_2Cl$, gelöst in 30 ml Äther, langsam zugetropft, nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur das ausgefallene $LiCl$ abgefrittet, der Äther abgezogen und die zurückbleibenden Rohprodukte, i. V. destilliert. Weitere Angaben können der Tab. I entnommen werden.

h) Umsetzungen von $R_3P=N-Si(CH_3)_2Cl$ mit $NaOCH_3$ bzw. $NaOSi(CH_3)_3$

$R_3P=N-Si(CH_3)_2Cl$ wurde in einem kleinen

Zweihalskolben mit Rührstab und Rückflußkühler vorgelegt und mit 10 ml Benzol verdünnt. $NaOCH_3$ wurde portionsweise mittels eines Umfüllstückes in fester Form zugegeben, $NaOSi(CH_3)_3$ gelöst in Äther langsam zugetropft. Unter Erwärmen fiel $NaCl$ aus. Die weitere Durchführung erfolgte analog wie bei g). Weitere Einzelheiten entnehme man der Tab. I.

i) Reaktion von 1, 2 und 5 mit $(CH_3)_3NO$

Die Disilanylverbindungen 1, 2 und 5 wurden in einem 50 ml-Zweihalskolben vorgelegt, mit 10 ml Benzol verdünnt und $(CH_3)_3NO$ mittels eines Umfüllstückes portionsweise zugegeben. Nach fünfständigem Rückflußkochen wurde das überschüssige $(CH_3)_3NO$ abgefrittet und das Filtrat einer Destillation unterworfen. Weitere Angaben enthält die Tab. I.

Tab. II. 1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen 1-22*.

1:	$\delta CH_3(Si_A)$: -0,04; $\delta CH_3(P)$: -1,36; $J(^1HC^{31}P)$: 12,55; δP : -3,2.
2:	$\delta CH_3(Si_A)$: -0,04; $\delta CH_3(P)$: -1,06; $\delta CH_2(P)$: -1,53; $J(^1HC^{31}P)$: 11,1; $J(^1HCC^{31}P)$: 16,5; δP : -18,4.
3:	$\delta CH_3(Si_A)$: -0,02; δP : -13,2.
4:	$\delta CH_3(Si_A)$: -0,03; δP : -14,8.
5:	$\delta CH_3(Si_A)$: -0,09; $\delta CH_3(P)$: -1,57; $J(^1HC^{31}P)$: 12,6; δP : -0,3.
6:	$\delta CH_3(Si_A)$: -0,05; $\delta CH_3(P)$: -1,13; $\delta CH(P)$: -1,94; δP : -25,5.
7:	$\delta CH_3(Si_A)$: -0,04; $\delta CH_3(P)$: -1,03; $\delta CH_2(P)$: -1,48; $\delta CH(P)$: -2,04; δP : -7,8.
8:	$\delta CH_3(Si_A)$: -0,02; $\delta CH_3(P)$: -1,23; $\delta (CH_3)_3C(P)$: -1,06; $J(^1HC^{31}P)$: 11,6; $J(^1HCC^{31}P)$: 14,85; δP : -16,8.
9:	$\delta CH_3(Si_A)$: -0,04; $\delta CH_3(P)$: -1,18; $\delta (CH_3)_3C(P)$: -1,15; $J(^1HC^{31}P)$: 10,55; $J(^1HCC^{31}P)$: 13,7; δP : -26,1.
10:	$\delta CH_3(Si_A)$: -0,11; $\delta (CH_3)_3C(P)$: -1,28; $J(^1HCC^{31}P)$: 12,6; $J(^1HCSiN^{31}P)$: 0,55; δP : -34,1.
11:	$\delta CH_3(Si)$: +0,04; $\delta CH_3(O)$: -3,28; $\delta CH_3(P)$: -1,07; $\delta CH_2(P)$: -1,55; $J(^1HC^{31}P)$: 10,8; $J(^1HCC^{31}P)$: 16,5; δP : -15,1; $J(^{31}PN^{29}Si)$: 25,3.
12:	$\delta CH_3(Si)$: +0,06; $\delta CH_3(O)$: -3,29; δP : -9,3; $J(^{31}PN^{29}Si)$: 25,5.
13:	$\delta CH_3(Si)$: +0,05; $\delta CH_3(O)$: -3,28; δP : -10,3; $J(^{31}PN^{29}Si)$: 25,5.
14:	$\delta CH_3(Si)$: -0,01; $\delta CH_3(O)$: -3,32; $\delta CH_3(P)$: -1,58; $J(^1HC^{31}P)$: 12,8; δP : +3,5; $J(^{31}PN^{29}Si)$: 25,3.
15:	$\delta CH_3(Si)$: +0,03; $\delta CH_3(O)$: -3,31; $\delta CH_3(P)$: -1,13; $\delta CH(P)$: -1,97; δP : -24,8; $J(^{31}PN^{29}Si)$: 28,7.
16:	$\delta CH_3(Si)$: +0,05; $\delta CH_3(O)$: -3,29; $\delta CH_3(P)$: -1,03; $\delta CH_2(P)$: -1,50; $\delta CH(P)$: -2,03; δP : -5,1; $J(^{31}PN^{29}Si)$: 27,9.
17:	$\delta CH_3(Si)$: +0,05; $\delta CH_3(O)$: -3,30; $\delta CH_3(P)$: -1,28; $\delta (CH_3)_3C(P)$: -1,09; $J(^1HC^{31}P)$: 11,75; $J(^1HCC^{31}P)$: 14,9; δP : -14,6; $J(^{31}PN^{29}Si)$: 24,4.
18:	$\delta CH_3(Si)$: +0,04; $\delta CH_3(O)$: -3,30; $\delta CH_3(P)$: -1,22; $\delta (CH_3)_3C(P)$: -1,18; $J(^1HC^{31}P)$: 10,55; $J(^1HCC^{31}P)$: 13,65; δP : -25,7; $J(^{31}PN^{29}Si)$: 25,9.
19:	$\delta CH_3(Si)$: -0,01; $\delta CH_3(O)$: -3,36; $\delta (CH_3)_3C(P)$: -1,30; $J(^1HC^{31}P)$: 12,7; δP : -32,9; $J(^{31}PN^{29}Si)$: 29,6.
20:	$\delta CH_3(Si_A)$: +0,05; $\delta CH_3(Si_B)$: -0,06; $\delta CH_3(P)$: -1,32; $J(^1HC^{31}P)$: 12,65; $J(^1HC-Si_A)$: 7,1; $J(^1HC^{29}Si_B)$: 6,65; $J(^1HCSiN^{31}P)$: 0,55; δP : -3,9.
21:	$\delta CH_3(Si_A)$: +0,05; $\delta CH_3(Si_B)$: -0,06; $\delta CH_3(P)$: -1,03; $\delta CH_2(P)$: -1,46; $J(^1HC^{31}P)$: 10,5; $J(^1HCC^{31}P)$: 16,4; $J(^1HC^{29}Si_A)$: 7,1; $J(^1HC^{29}Si_B)$: 6,65; $J(^1HCSiN^{31}P)$: 0,35; δP : -20,5; $J(^{31}PN^{29}Si)$: 18,0.
22:	$\delta CH_3(Si_A)$: ± 0 ; $\delta CH_3(Si_B)$: -0,06; $\delta CH_3(P)$: -1,59; $J(^1HC^{31}P)$: 12,75; $J(^1HC^{29}Si_A)$: 7,1; $J(^1HC^{29}Si_B)$: 6,5; $J(^1HCSiN^{31}P)$: 0,45; δP : -1,2.

* Zur Wiedergabe der NMR-Daten wurden die Siliciumatome folgendermaßen indiziert:

Die Aufnahme der ^{31}P -NMR der Verbindungen 1-10 und 20-22 erfolgte in $CDCl_3$, die von 11-19 in C_6D_6 . Folgende Werte wurden nicht einzeln aufgeführt, da deren Beträge für sämtliche Verbindungen innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind:

1-10: $\delta CH_3(Si_B)$: ± 0 ; 1-9: $J(^1HCSiN^{31}P)$: 0,35; 11-19: $J(^1HC^{29}Si)$: 6,75; $J(^1HCSiN^{31}P)$: $\leq 0,3$; $J(^1HCO^{29}Si)$: 4,1.

Tab. III. Molgewichte, C-, H-, N-Analysen, Schmelz- und Siedepunkte, sowie IR-Absorption ν P=N der Verbindungen 1–22.

		Mol.-Gew.	C [%]	H [%]	N [%]	Schmp. [°C]	Sdp. [°C/Torr]	IR [cm ⁻¹] ν P=N
1	ber.	221,4	43,39	10,92	6,33	–2–(–1)	102–103/17	1284
	gef.	213	43,05	11,14	6,54			
2	ber.	263,5	50,14	11,48	5,32	–16–(–15)	108–109/4	1313
	gef.	248	50,07	11,84	5,48			
3	ber.	305,6	55,02	11,87	4,58	–21–(–20)	75–76/0,1	1320
	gef.	296	55,46	12,09	4,32			
4	ber.	347,7	58,73	12,18	4,03	–3–(–2)	99–100/0,1	1324
	gef.	328	59,29	12,54	3,97			
5	ber.	283,5	55,07	9,24	4,94		73–74/0,1	1286
	gef.	279	55,47	9,04	4,98			
6	ber.	305,6	55,02	11,87	4,58		65–67/0,1	1342
	gef.	293	54,63	11,89	4,63			
7	ber.	347,7	58,73	12,18	4,03		78–79/0,1	1335
	gef.	334	58,56	12,27	3,88			
8	ber.	263,5	50,14	11,48	5,32	–22–(–21)	51–52/0,1	*
	gef.	245	50,08	11,75	5,39			
9	ber.	305,6	55,02	11,87	4,58	–32–(–31)	66–67/0,1	*
	gef.	290	55,04	12,01	4,36			
10	ber.	347,7	58,73	12,18	4,03	39–40	101–102/0,1	1346
	gef.	352	59,03	12,28	4,47			
11	ber.	221,4	48,83	10,93	6,33	–45–(–44)	97–98/6	1318
	gef.	209	49,12	11,09	6,53			
12	ber.	263,4	54,71	11,48	5,32	–1–(±0)	59–60/0,1	1320
	gef.	249	54,79	11,69	5,44			
13	ber.	305,4	58,97	11,88	4,58	–7–(–5)	76–77/0,1	1322
	gef.	288	58,79	11,93	4,56			
14	ber.	241,4	54,74	8,35	5,80	–9–(–8)	73–74/0,1	1282
	gef.	253	54,53	8,39	5,86			
15	ber.	263,4	54,71	11,48	5,32	–27–(–26)	54–55/0,1	1345
	gef.	271	55,11	11,60	5,41			
16	ber.	305,5	58,97	11,88	4,58	–13–(–12)	62–63/0,1	1337
	gef.	303	59,12	12,11	4,68			
17	ber.	221,4	48,83	10,93	6,33	–14–(–13)	87–88/5	1318
	gef.	222	49,33	11,08	6,33			
18	ber.	263,4	54,71	11,48	5,32	–6–(–5)	51–52/0,1	1320
	gef.	247	54,46	11,28	5,28			
19	ber.	305,5	58,97	11,88	4,58	121–122	95–100/0,1**	1346
	gef.	293	58,47	11,98	4,61			
20	ber.	237,4	40,47	10,19	5,90	–32–(–31)	89–90/11	*
	gef.	233	40,64	10,48	5,84			
21	ber.	279,5	47,27	10,82	5,01		101–102/3	1312
	gef.	267	46,81	11,06	5,00			
22	ber.	299,5	52,13	8,75	4,68		83–84/0,2	*
	gef.	280	52,35	9,03	4,63			

* Eine eindeutige Zuordnung ist hier nicht möglich; ** sublimiert.

Herrn Prof. Dr. H. SCHMIDBAUR danke ich für hilfreiche Diskussionen und dem Institutsvorstand,

Prof. Dr. M. SCHMIDT, für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

¹ H. SCHMIDBAUR, Acc. Chem. Res. **8**, 62 [1975] und dort zitierte Literatur.² H. SCHMIDBAUR, Adv. Organometal. Chem. **9**, 260 [1970].³ H. SCHMIDBAUR u. W. VORNBERGER, Chem. Ber. **105**, 3173, 3187 [1972].⁴ K. A. OSTOJA STARZEWSKI, H. TOM DIECK u. H. BOCK, J. Organometal. Chem. **65**, 311 [1974].⁵ Diese Untersuchungen, die in Zusammenarbeit mit K. A. OSTOJA STARZEWSKI erfolgen, sind noch nicht abgeschlossen.⁶ W. WOLFSBERGER, Z. Naturforsch. **30b**, 900 [1975].⁷ J. E. DRAKE, N. GODDARD u. C. RIDDLE, J. Chem. Soc. (A) **1969**, 2704.⁸ W. WOLFSBERGER, Z. Naturforsch. **30b**, 904 [1975].⁹ H. STAUDINGER u. J. MEYER, Helv. Chim. Acta **2**, 635 [1919].¹⁰ H. SAKURAI u. F. KONDO, J. Organometal. Chem. **92**, C48 [1975].¹¹ F.-P. TSUI, T. M. VOGEL u. G. ZON, J. Org. Chem. **40**, 761 [1975] und dort zitierte Literatur.

- ¹² W. WOLFSBERGER u. H. FÖRSTERLING, unveröffentlicht.
- ¹³ H. SAKURAI, K. TOMINAGA, T. WATANABE u. M. KUMADA, *Tetrahedron Letters* **1966**, 5493.
- ¹⁴ J. MEISENHEIMER u. K. BRATRING, *Liebigs Ann. Chem.* **397**, 284 [1913].
- ¹⁵ L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA u. F. C. WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2282 [1946].
- ¹⁶ W. WOLFSBERGER u. H. SCHMIDBAUR, *Syn. Inorg. Metal.-org. Chem.* **4**, 149 [1974].
- ¹⁷ J. MEISENHEIMER, J. CASPER, M. HÖRING, W. LAUTER, L. LICHTENSTADT u. W. SAMUEL, *Liebigs Ann. Chem.* **449**, 213 [1926].
- ¹⁸ H. HOFFMANN u. P. SCHELLENBECK, *Chem. Ber.* **100**, 692 [1967].
- ¹⁹ L. BIRKOFER u. S. M. KIM, *Chem. Ber.* **97**, 2100 [1964].
- ²⁰ W. BUCHNER u. W. WOLFSBERGER, *Z. Naturforsch.* **29b**, 328 [1974] und dort zitierte Literatur.
- ²¹ W. WOLFSBERGER, H. H. PICKEL u. H. SCHMIDBAUR, *J. Organometal. Chem.* **28**, 307 [1971], sowie unveröffentlicht.
- ²² J. S. THAYER, *Organometal. Chem. Rev.* **1**, 157 [1966].
- ²³ E. ETTENHUBER u. K. RÜHLMANN, *Chem. Ber.* **101**, 743 [1968].
- ²⁴ D. W. KLEIN u. J. W. CONNOLLY, *J. Organometal. Chem.* **33**, 311 [1971].
- ²⁵ S. S. WASHBURNE u. W. R. PETERSON (Jr.), *J. Organometal. Chem.* **33**, 153 [1971].
- ²⁶ J. L. HERMANNSON u. R. OLSON, *Trans. Kansas Acad. Sci.* **64**, 231 [1961].
- ²⁷ M. SCHMIDT u. I. RUIDISCH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **311**, 331 [1961].
- ²⁸ H. SCHMIDBAUR u. G. JONAS, *Chem. Ber.* **100**, 1120 [1967].