

Journal of Organometallic Chemistry. 88 (1975) 133-147
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

UM- UND ENTSILYLIERUNGSREAKTIONEN AN BIS(TRIALKYLPHOSPHINIMINO)DIMETHYLSILANEN

W. WOLFSBERGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 87 Würzburg, Am Hubland (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Oktober 1974)

Summary

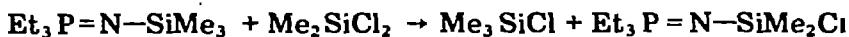
The reactivity of the bis(trialkylphosphinimino)dimethylsilanes towards halosilanes or halogermanes is investigated. Depending on the nature of the halosilanes or halogermanes reactions occur with formation of dicationic four-membered ring compounds and/or functional silylated or germylated phosphine imines. A mechanistic interpretation of the experimental results is given.

Zusammenfassung

Das Reaktionsverhalten der Bis(trialkylphosphinimino)dimethylsilane I und II gegenüber Halogensilanen oder Halogengermanen wurde untersucht. Abhängig von der Art des Halogensilans oder Halogengermans erhält man dикationische Vierringverbindungen und/oder silicium- oder germanium-funktionelle Phosphinimine. Die experimentellen Ergebnisse werden anhand mechanistischer Vorstellungen interpretiert.

Einführung

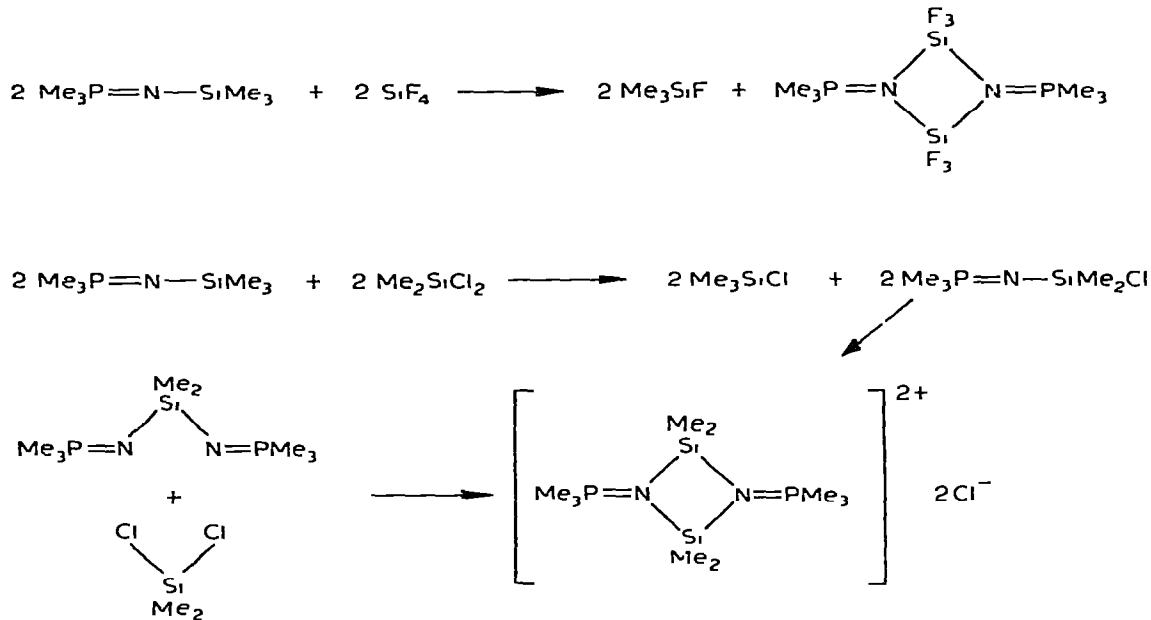
Die Darstellung siliciumfunktioneller Phosphinimine gelingt in einfacher Weise durch Umsilylierungsreaktionen an entsprechenden *N*-trimethylsilylsubstituierten Verbindungen mit (Organo)halogensilanen [1], z.B.:*



Im Gegensatz zu vielen anderen Verbindungsklassen mit silicium-funktionellen Gruppen (als Beispiele seien hier die Phosphinmethylene [2], Sulfoxime

* Es gilt: Me = CH₃, Et = C₂H₅.

[3] oder Schwefel(VI) diimide [4,5] genannt), bei denen nur monomere, kovalent aufgebaute Moleküle gebildet werden, treten bei den Phosphiniminderivaten daneben auch kovalente oder ionogene Dimere auf [1, 6], z.B.:



So entzieht sich das monomere $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ allen Isolierungsversuchen, da es sich unter Dimerisierung zu einem dikationischen Vierringsystem stabilisieren kann [1]. Dieses Dimere erhält man bezeichnenderweise auch aus Bis(trimethylphosphinimino)dimethylsilan, $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}=\text{PMe}_3$, (I), und Me_2SiCl_2 , [7]. Bei der Sichtung eines umfangreichen Materials zeigte sich, dass die Natur der zu erwartenden Produkte sich insgesamt nach bestimmten Regeln vorhersagen lässt [1, 6, 8].

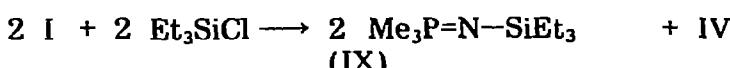
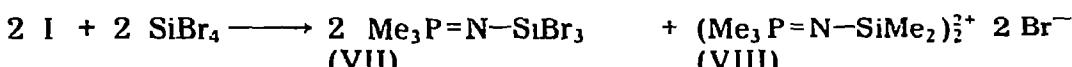
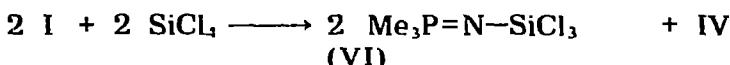
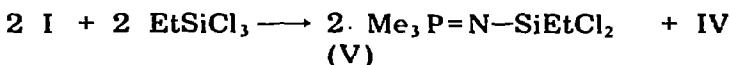
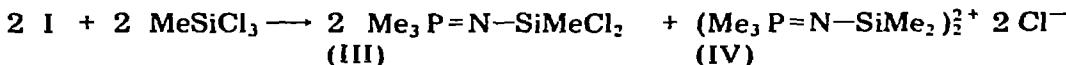
In Fortführung früherer Arbeiten haben wir in letzter Zeit unsere Untersuchungen auf das reaktive Verhalten von I und $\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}=\text{PEt}_3$, (II) gegenüber (Organo)halogensilanen konzentriert, weil diese Versuche die Richtigkeit dieser Regeln aufzeigen konnten. Da sich die oben skizzierten Koordinationsphänomene bei germaniumfunktionellen Phosphiniminen sogar in verstärktem Maße zeigen [9] (z.B. $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiCl}_3$, aber $(\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeCl}_3)_2$) wurden auch einige (Organo)halogengermane in diese Untersuchungen mit einbezogen.

Ergebnisse

Bis(trimethylphosphinimino)dimethylsilan (I) und (Organo)halogensilane

In CH_2Cl_2 gelöstes I reagierte bei der Zugabe von Halogensilanen im allgemeinen rasch unter Erwärmung und gleichzeitiger Bildung eines Niederschlages. Lediglich die Umsetzung mit Et_3SiCl benötigte längere Zeit. Die IR-spektroskopische und elementaranalytische Untersuchung der angefallenen Feststoffe ergab die Identität mit Substanzen, die aus I und Dimethyldihalogenosilanen

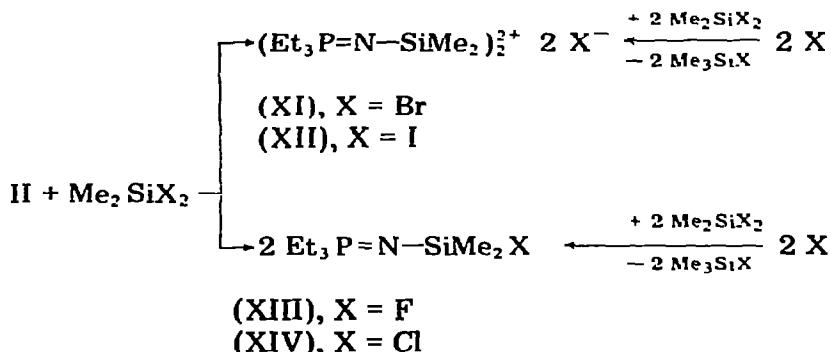
erhalten wurden [7]. Aus dem Filtrat der einzelnen Umsetzungen konnte aber ein zweites Produkt isoliert werden, das sich auf Grund der Spektren und der analytischen Daten ebenfalls als ein siliciumfunktionelles Phosphinimin erwies. Im Sinne der folgenden Gleichungen trat also jeweils die Spaltung einer Si–N-Bindung in I ein:



Da eine der beiden entstehenden Verbindungen, nämlich IV bzw. VIII, in CH_2Cl_2 unlöslich ist und somit nach ihrer Bildung dem Reaktionssystem entzogen wird, verliefen die oben formulierten Umsetzungen stets quantitativ unter vollständigem Verbrauch von I.

Bis(triethylphosphinimino)dimethylsilan (II) und (Organo)halogensilane

Die durch Umsilylierungsreaktionen an $\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (X) und Me_2SiX_2 gewonnenen siliciumfunktionellen Phosphinimine des allgemeinen Typs $\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_2\text{X}$ waren in den Fällen mit $\text{X} = \text{F}$ und Cl nur als kovalente Monomere fassbar, während für $\text{X} = \text{Br}$ und I unter Dissoziation der Si-X-Bindung die Bildung dikationischer Vierringsysteme erfolgte [1, 8]. Falls die von uns früher [1, 6] diskutierten Faktoren bzw. Regeln Gültigkeit besitzen, durften aus den Umsetzungen von II mit Me_2SiX_2 nur Verbindungen mit denselben Strukturmerkmalen erhalten werden.



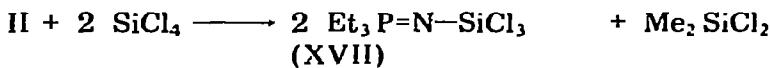
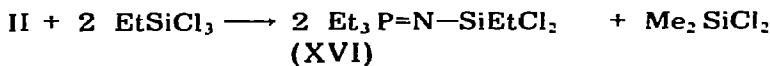
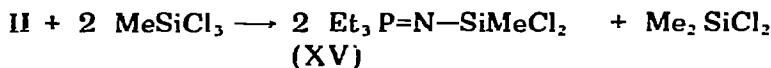
In der Tat reagierten Me_2SiBr_2 und Me_2SiL_2 mit II zu den erwarteten ionischen Dimeren XI und XII. Bei der Zugabe von Me_2SiCl_2 zu II fiel wohl zunächst ein Niederschlag aus, der aber innerhalb von wenigen Minuten wieder in Lösung ging.

Die Ausbildung eines ionogenen Dimeren ist hier also nicht mehr begünstigt. Ebenso wurde aus II und Me_2SiF_2 nur das kovalente XIII erhalten.

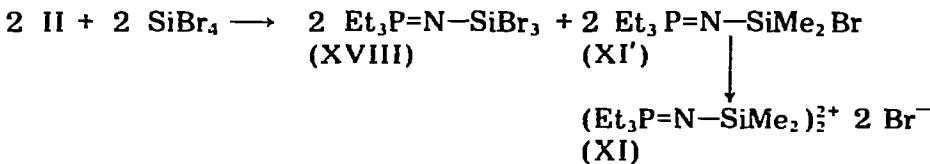
Die Umsetzungen von II mit den Halogensilanen RSiX_3 und SiX_4 führten zu einem Gemisch aus einem siliciumfunktionellen Phosphinimin und XIV im Molverhältnis von etwa 1.2/1 bis 1.3/1 neben geringen Mengen an Me_2SiCl_2 . Dieses Ergebnis wies darauf hin, dass auch das während der Reaktion entstehende XIV zu einer Umsilylierung mit dem eingesetzten Halogensilan befähigt ist. Dieser



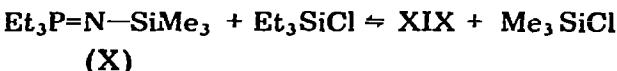
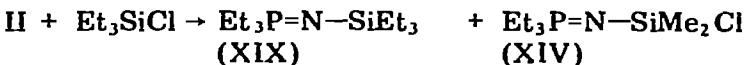
Schluss liess sich durch Umsetzung von reinem, aber auf anderem Wege dargestellten XIV mit den in Frage kommenden Halogensilanen bestätigen. Die Reaktion von II mit 2 Mol $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ sollte demnach neben Me_2SiCl_2 nur ein siliciumfunktionelles Phosphinimin ergeben. Die Resultate entsprechender Versuche wurden diesen Erwartungen gerecht.



Die Reaktion von II mit SiBr_4 lief dagegen nach folgender Gleichung ab, da das wohl intermediär entstehende XI' zu dem in CH_2Cl_2 unlöslichen XI dimeri-



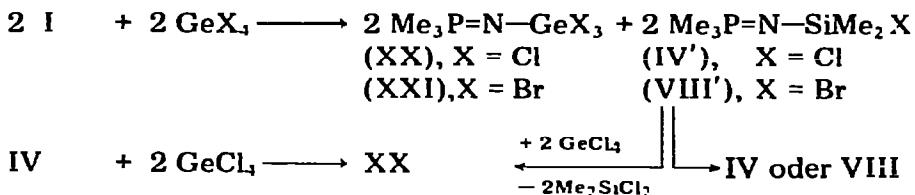
siert, bevor es mit weiterem SiBr_4 eine Umsilylierung eingehen kann. Die Umsetzung von II mit Et_3SiCl verlief auch bei höheren Temperaturen nur sehr langsam und lieferte ein nicht trennbares Gemisch aus den Verbindungen XIV und XIX. In reiner Form (zur Charakterisierung) liess sich XIX durch Umsilylierung von X mit



Et_3SiCl erhalten, wenn das dabei sich bildende Me_3SiCl kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wurde.

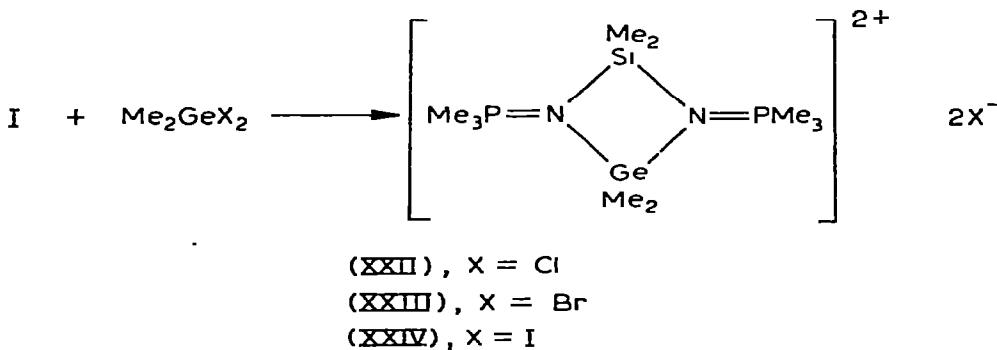
Bis(trimethylphosphinimino)dimethylsilan (I) und (Organo)halogengermane
N-Trimethylsilyltrialkylphosphinimine (wie z.B. X) konnten mit einer

Reihe von Organohalogengermanen erfolgreich unter Bildung von germaniumfunktionellen Phosphiniminen entsilyliert werden [9]. Überraschenderweise führten die Umsetzungen von I mit GeCl_4 und GeBr_4 zu unterschiedlichen Endresultaten. Während GeBr_4 , das gleiche Verhalten wie SiCl_4 und SiBr_4 zeigte, also mit I zu den erwarteten Produkten VIII und XXI im Molverhältnis 1/1 abreagierte, war dieses Verhältnis bei der Umsetzung von I mit GeCl_4 zugunsten von XX verschoben, wobei gleichzeitig Me_2SiCl_2 nachgewiesen werden konnte. Bei sofortiger Zugabe eines Überschusses an GeCl_4 wurde I sogar ausschliesslich in XX übergeführt. Einmal ausgefallenes oder ein auf anderem Wege dargestelltes IV liess sich mit GeCl_4 jedoch nicht mehr in XX umwandeln.



Eine vollständige Um- bzw. Entsilierung von I durch MX_4 setzt offenbar (1) eine relativ lange Lebensdauer der Zwischenstufen IV' und VIII' und (2) eine relativ grosse Akzeptorstärke von MX_4 voraus, damit der Angriff von MX_4 auf IV', VIII' vor der unter Si—X-Bindungsspaltung eintretenden Stabilisierung von IV', VIII' zu IV, VIII stattfinden kann. Da die Bindungsenergie der Si—X-Bindung von Si—Cl nach Si—Br abnimmt und die Akzeptorstärke von MX_4 gegenüber allen bis jetzt untersuchten Donatoren in der Reihenfolge $\text{SiBr}_4 < \text{GeBr}_4 \approx \text{SiCl}_4 < \text{GeCl}_4$ zunimmt, sind für das Paar IV'/ GeCl_4 besonders günstige Bedingungen erfüllt. Bei allen anderen Kombinationen liegen die Verhältnisse wohl so, dass die Dimerisierungen von IV', VIII' zu IV, VIII unter Spaltung der Si—X-Bindung den Um- oder Entsilierungen von IV', VIII' durch MX_4 den Rang ablaufen.

Die Umsetzungen von I mit Me_2GeX_2 führten in exothermer Reaktion zu in CH_2Cl_2 unlöslichen Produkten, denen wir in Analogie zu entsprechenden Silicium- [7] (Si_2N_2 -Vierring) oder Germanium-verbindungen [9] (Ge_2N_2 -Vierring) ebenfalls eine Vierringstruktur (SiGeN_2) zuschreiben.

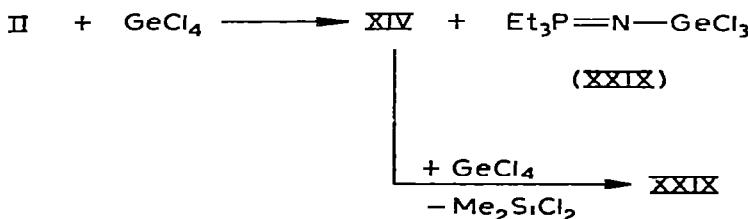
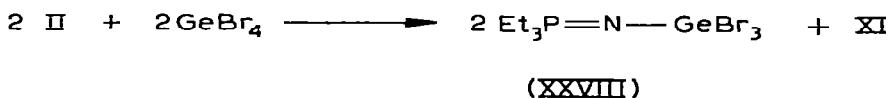
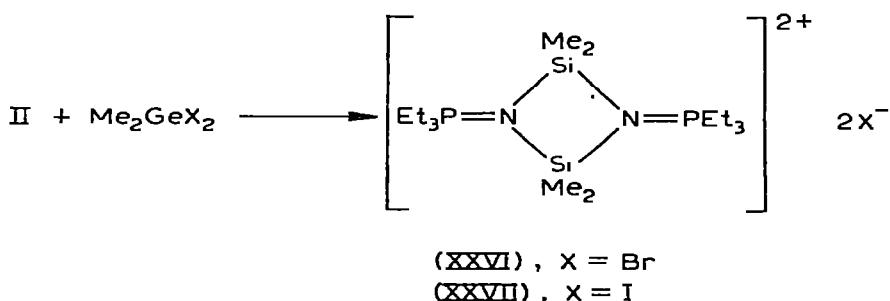
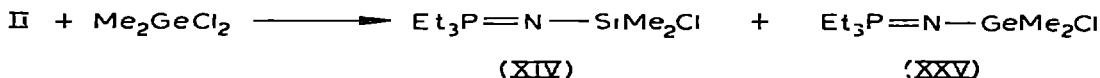


* Lediglich gegenüber aliphatischen Nitroxiden scheint die Akzeptorstärke des SiCl_4 die des GeCl_4 zu übertreffen, wie in einer jüngst erschienenen Arbeit [11] gezeigt werden könnte.

Auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen können Symmetrisierungen zu Si_2N_2 - und Ge_2N_2 -Ringsystemen sowohl bei der Darstellung als auch bei längerer Lagerung der Verbindungen XXII-XXIV ausgeschlossen werden.

Bis(triethylphosphinimino)dimethylsilan (II) und (Organo)halogengermane

Aus früheren Arbeiten [1, 9] war bekannt, dass XIV und XXV* als kovalente Monomere auftreten. Bei den Umsetzungen von II mit Me_2GeX_2 konnte man also nur für $\text{X} = \text{Br}$ und I ionogene Dimere erwarten. Durch das Experiment wurde dies bestätigt. Das reaktive Verhalten von II gegenüber GeCl_4 und GeBr_4 entsprach dem von I. Während II mit GeBr_4 , XI und XXVIII im Molverhältnis 1/1 ergaben, ist das aus II und GeCl_4 entstehende XIV entsilylierbar, wie Kontrollversuche von XIV mit GeCl_4 , sowie Umsetzungen von II mit einem Überschuss an GeCl_4 zeigten, die jeweils zu reinem XXIX führten. Die folgenden Gleichungen geben der Verlauf der durchgeführten Reaktionen wider:



* Es sei darauf hingewiesen, dass dies für XXV nur im gelösten Zustand gilt.

Eigenschaften und Spektren

Die bei den einzelnen Umsetzungen angefallenen Substanzen wurden, falls sie schon beschrieben waren [1, 9], durch IR- und NMR-spektroskopischen Vergleich identifiziert. Die neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalysen und IR-Spektren (und soweit als möglich auch durch Molekulargewichtsbestimmungen und $^1\text{H-NMR}$ Spektren) sowie durch ihre physikalischen Konstanten charakterisiert und in ihrer Zusammensetzung und Struktur gesichert (Tabellen 1, 2 und 4).

Die Eigenschaften der Verbindungen variieren sehr erheblich. II, IX, XIII und XV-XIX sind farblose, destillierbare und stark hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten, die in Benzol nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen monomer vorliegen. Dementsprechend zeigen die halogenhaltigen Verbindungen im IR-Spektrum auch eine Si-Hal-Valenzschwingung. Im Gegensatz dazu sind die Substanzen XXII-XXIV, XXVI und XXVII farblose, nur noch schwach hydrolyseanfällige Feststoffe, die in allen geprüften inerten aprotischen Solventien unlöslich sind und in protonenaktiven Lösungsmitteln einer schnellen Solvolyse unterliegen. Dies lässt sich NMR-spektroskopisch gut verfolgen. So führt die Reaktion mit Wasser sofort zu Phosphinoxid, Poly(dimethylsiloxan), Poly(dimethylgermoxan) und Ammoniumhalogeniden, während die Umsetzung mit einfachen Alkoholen zunächst rasch zu Dimethylalkoxi-silan und -german sowie Ammoniumhalogeniden und Trialkylphosphinimoniumhalogeniden [8] führt (Fig. 1). Die weitere Alkoholyse von $\text{R}_3\text{P}-\text{NH}_2^+\text{X}^-$ zu Phosphinoxiden verläuft dagegen nur sehr langsam.

Wenn auch die Unlöslichkeit der Verbindungen XXII-XXIV, XXVI, XXVII in brauchbaren Solventien Kernresonanzuntersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen unmöglich machen, lassen sich doch weitgehende Aussagen über die Struktur dieser Verbindungen machen. Sowohl der hohe Schmelzpunkt (teilweise unter Zersetzung) als auch die IR-Spektren sprechen für einen ionischen

(Fortsetzung s. S. 142)

TABELLE 1

SCHMELZ- UND SIEDEPUNKTE SOWIE IR-ABSORPTIONEN $\nu(\text{P}=\text{N})$ UND $\nu(\text{Si}-\text{Hal})$ DER VERBINDUNGEN I, II, IX, XIII, XV-XIX, XXVI UND XXVII

| Verb. | Schmp. ($^\circ\text{C}$) | Sdp. ($^\circ\text{C/mm}$) | $\nu(\text{P}=\text{N})$ (cm^{-1}) | $\nu(\text{Si}-\text{Hal})$ (cm^{-1}) |
|-------|-----------------------------|------------------------------|--|---|
| I | 24-25 | 77-78/0.3 | 1230 sst | |
| II | | 93-94/0.2 | 1232 sst | |
| IX | -30(-29) | 35-36/0.1 | 1318 sst | |
| XIII | -13(-12) | 36-37/0.1 | 1315 sst | |
| XV | -5(-4) | 60-61/0.1 | 1315 sst | 495 st |
| XVI | -36(-35) | 68-69/0.1 | 1315 sst | 515 st |
| XVII | 13-14 | 77-78/0.1 | 1320 sst | 545 st |
| XVIII | 15-16 | 92-93/0.1 | 1317 sst | 450 sst |
| XIX | | 55-57/0.1 | 1328 sst | |
| XXII | 185-187 | | { 1047 (Sch) 1038 sst | |
| XXIII | ab 200 Zers. | | { 1046 sst 1037 sst | |
| XXIV | ab 220 Zers. | | { 1044 sst 1035 sst | |
| XXVI | 189-190 | | 1036 sst | |
| XXVII | ab 180 Zers. | | 1032 sst | |

TABELLE 2

^1H -NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN I, II, IX, XIII und XV–XIX. (δ IN ppm; J IN Hz)

| Verb. | $\delta(\text{CH}_3(\text{P}))$ | $\delta(\text{CH}_2(\text{P}))$ | $\delta(\text{CH}_3(\text{Si}))$ | $\delta(\text{CH}_2(\text{Si}))$ | $J(^1\text{H} \text{C}^{31}\text{P})$ | $J(^1\text{H} \text{C}^{29}\text{Si})$ | $J(^1\text{H} \text{C}^{29}\text{Si})$ |
|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| I | -1.36 | | 0.11 | | 12.6 | | 6.6 |
| II ^a | -1.08 | -1.52 | 0.17 | | 10.6 | 16.2 | 6.6 |
| IX | -1.36 | | -0.00 | -0.38 | 12.6 | | |
| XIII ^b | -1.07 | -1.67 | -0.05 | | 11.0 | 16.6 | 0.36 |
| XV | -1.12 | -1.68 | -0.67 | | 11.0 | 16.9 | 0.1 |
| XVI ^c | -1.19 | -1.77 | -1.08 ^d | | 11.0 | 17.1 | 0.65 |
| XVII | -1.13 | -1.73 | | | 11.0 | 17.6 | |
| XVIII ^c | -1.28 | -1.89 | | | 11.0 | 17.7 | |
| XIX | -1.05 | -1.62 | -0.90 | -0.39 | 10.6 | 16.3 | |

^a In CCl_4 , TMS ext. ^b ^{19}F -NMR (CDCl_3 , CCl_3F als externer Standard); ^c δF : 127.6 ppm, $J(^1\text{H} \text{C}^{19}\text{F})$ 6.86 Hz. ^d In CH_2Cl_2 , TMS ext. ^d Verbreitertes, etwas strukturiertes Singulett ($\Lambda_3\text{B}_2$).

TABELLE 3

ANSÄTZE, AUSDEUTEN UND REAKTIONSBEDINGUNGEN DER DURCHGEFÜHRTEN UMSETZUNGEN

| Phosphiniminn | $\text{R}_x \text{SiX}_y$ | | | Temp. (°C) | CH_2Cl_2 (ml) | Dauer (Std.) | Produkt 1 | | | Produkt 2 | | |
|---------------|---------------------------|--------|----------------------------|------------|-------------------------------|--------------|-----------|--------|-----|-----------|------|--------|
| | Nr. (g) | (mmol) | Formel | | | | (g) | (mmol) | (g) | Nr. | (g) | (mmol) |
| I | 1.74 | 7.30 | Me_2SiCl_3 | 1.56 | 10.44 | 25 | 20 | 2 | III | 1.45 | 7.10 | 97 |
| I | 1.88 | 7.89 | Et_2SiCl_3 | 1.30 | 7.95 | 25 | 20 | 2 | V | 1.68 | 7.70 | 98 |
| I | 1.96 | 8.22 | SiCl_4 | 1.79 | 10.63 | 25 | 20 | 2 | V | 1.81 | 8.06 | 98 |
| I | 1.70 | 7.51 | SiBr_4 | 3.60 | 10.35 | 25 | 20 | 2 | VII | 1.49 | 4.44 | 50 |
| I | 1.91 | 8.01 | Et_3SiCl | 1.36 | 8.96 | 25 | 20 | 15 | IX | 1.15 | 5.60 | 70 |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|------|------|-----------------------------------|------|-------|-----|----|------|--------|------|------|----------------|
| II | 0.88 | 2.73 | Me ₂ SBr ₂ | 0.89 | 4.08 | 60 | 20 | 1 | XI | 1.36 | 2.52 | 92 |
| II | 0.85 | 2.64 | Me ₂ Si ₂ | 0.86 | 2.72 | 60 | 20 | 1 | XII | 1.54 | 2.43 | 92 |
| II | 1.29 | 4.00 | Me ₂ SiF ₂ | 0.60 | 5.20 | 10 | 20 | 1 | XIII | 1.57 | 7.50 | 94 |
| II | 1.08 | 3.35 | Me ₂ SiCl ₂ | 0.46 | 3.66 | 10 | 20 | 1 | XIV | 1.48 | 6.55 | 98 |
| II | 1.88 | 5.96 | MeSiC ₃ | 0.88 | 5.89 | 26 | 20 | 1 | XV | 1.36 | 5.52 | 94 |
| II | 0.98 | 2.76 | MeSiCl ₃ | 0.85 | 6.69 | 50 | 6 | | XV | 1.33 | 5.40 | 98 |
| XIV | 1.03 | 4.56 | MeSiCl ₃ | 0.85 | 5.69 | 60 | 6 | | XV | 1.08 | 4.39 | 96 |
| II | 1.23 | 3.81 | Et ₂ SiCl ₃ | 0.63 | 3.86 | 20 | 3 | XVI | 0.98 | 3.77 | 99 | XIV |
| II | 0.87 | 2.70 | Et ₂ SiC ₃ | 0.95 | 5.81 | 50 | 6 | XVII | 1.32 | 5.07 | 94 | |
| XIV | 0.91 | 4.03 | Et ₂ SiCl ₃ | 0.82 | 5.01 | 50 | 3 | XVII | 0.96 | 3.60 | 92 | |
| II | 1.33 | 4.12 | SiCl ₄ | 0.70 | 4.12 | 50 | 20 | 1 | XVII | 1.07 | 4.01 | 97 |
| II | 0.79 | 2.45 | SiCl ₄ | 0.95 | 5.69 | 50 | 2 | XVII | 1.19 | 4.46 | 91 | |
| XIV | 0.96 | 4.26 | SiCl ₄ | 0.88 | 6.18 | 50 | 2 | XVII | 0.92 | 3.45 | 81 | |
| II | 0.89 | 2.76 | SiBr ₄ | 1.16 | 3.31 | 50 | 20 | 1 | XVII | 0.98 | 2.47 | 90 |
| II | 0.87 | 2.70 | Et ₃ SiCl | 1.85 | 12.27 | 90 | 18 | XIX | | | | XIV |
| X | 1.06 | 5.11 | Et ₃ SiCl | 1.37 | 9.09 | 90 | 15 | XIX | 1.16 | 4.69 | 92 | |
| I | 1.34 | 6.62 | GeCl ₄ | 1.21 | 6.64 | 50 | 20 | 1 | XX | 1.45 | 5.30 | 96 |
| I | 1.24 | 5.20 | GeCl ₄ | 3.25 | 16.16 | 26 | 20 | 1 | XX | 1.28 | 4.76 | 91 |
| IV | 0.81 | 2.21 | GeCl ₄ | 0.66 | 3.08 | 50 | 12 | | | | | keine Reaktion |
| I | 1.43 | 6.00 | GeBr ₄ | 3.13 | 7.98 | 50 | 20 | 1 | XXI | 1.67 | 4.16 | 69 |
| I | 1.93 | 8.10 | Me ₂ GeCl ₃ | 1.95 | 11.23 | 100 | 20 | 1 | XXII | 2.82 | 6.85 | 85 |
| I | 1.45 | 6.08 | Me ₂ GeBr ₂ | 2.22 | 8.46 | 100 | 20 | 1 | XXII | 2.92 | 5.83 | 96 |
| I | 1.45 | 6.08 | Me ₂ GeCl ₂ | 2.50 | 7.01 | 100 | 20 | 1 | XXIV | 3.54 | 5.95 | 98 |
| II | 1.01 | 3.13 | Me ₂ GeCl ₂ | 1.55 | 8.93 | 25 | 20 | 3 | XXV | 0.63 | 2.17 | 69 |
| II | 0.98 | 3.04 | Me ₂ GeBr ₂ | 0.85 | 3.24 | 100 | 20 | 1 | XXVI | 1.66 | 2.84 | 93 |
| II | 0.97 | 3.01 | Me ₂ GeCl ₂ | 1.15 | 3.23 | 100 | 20 | 1 | XXVII | 1.98 | 2.92 | 97 |
| II | 0.97 | 3.01 | GeBr ₄ | 1.24 | 3.16 | 25 | 20 | 2 | XXVIII | 1.12 | 2.41 | 80 |
| II | 0.87 | 2.70 | GeCl ₄ | 0.58 | 2.70 | 80 | 20 | 2 | XXIX | 0.74 | 2.23 | 83 |
| II | 0.87 | 2.70 | GeCl ₄ | 1.66 | 7.23 | 10 | 20 | 2 | XXIX | 1.69 | 5.10 | 95 |
| XIV | 0.78 | 3.46 | GeCl ₄ | 0.89 | 4.16 | 20 | 4 | XXX | 1.01 | 3.05 | 88 | |

^a Die Bildung der Verbindungen XIX und XIV wurde NMR-spektroskopisch gesichert. Auf Grund der sehr geringen Siedepunktsdifferenzen war eine destillative Trennung und Isolierung der beiden Verbindungen nicht möglich.

TABELLE 4

ANALYSEN UND MOLEKULARGEWEICHE DER ERSTMALS DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN
II, IX, XIII, XV-XIX, XXII-XXIV, XXVI und XXVII

| Verb. | Mol.-Gew. | C | H | Hal | N |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| | Gef. (ber.) | Gef. (ber.) | Gef. (ber.) | Gef. (ber.) | Gef. (ber.) |
| II | 317 (322.5) | 51.87 (52.14) | 11.19 (11.25) | | 8.51 (8.69) |
| IX | 213 (205.4) | 52.00 (52.64) | 11.91 (11.78) | | 6.88 (6.82) |
| XIII | 217 (209.3) | 45.68 (45.90) | 10.16 (10.11) | | 6.48 (6.69) |
| XV | 258 (246.2) | 33.82 (34.15) | 7.94 (7.37) | 28.64 (28.80) | 5.55 (5.69) |
| XVI | 257 (260.2) | 36.39 (36.92) | 8.10 (7.75) | 27.21 (27.25) | 5.40 (5.38) |
| XVII | 278 (266.6) | 26.65 (27.03) | 6.12 (5.67) | 39.41 (38.89) | 5.19 (5.25) |
| XVIII | 412 (400.0) | 17.77 (18.02) | 3.95 (3.78) | 59.62 (59.94) | 3.39 (3.50) |
| XIX | 251 (247.4) | 58.12 (58.25) | 12.47 (12.22) | | 5.52 (5.66) |
| XXII | 28.94 (411.9) ^a | 7.07 (29.16) | 16.81 (7.34) | | 6.84 (6.80) |
| XXIII | | 23.90 (500.8) ^a | 6.23 (23.98) | 31.51 (6.04) | 5.39 (5.59) |
| XXIV | | 20.62 (594.8) ^a | 5.12 (20.19) | 42.56 (5.08) | 4.78 (42.67) |
| XXVI | | 32.91 (585.0) ^a | 7.16 (32.85) | 27.42 (7.24) | 4.68 (27.32) |
| XXVII | | 27.93 (679.0) ^a | 6.41 (6.24) | 37.69 (37.38) | 4.12 (4.13) |

^a unlöslich in allen gängigen aprotischen Lösungsmitteln.

Aufbau. So sind die IR-Spektren der Verbindungen XXII-XXIV als auch die von XXVI und XXVII nicht nur innerhalb der Fehlergrenzen identisch, sondern zeigen auch keine Ge-Hal-Valenzschwingungen. Daneben ist bemerkenswert, dass die P-N-Valenzschwingungen der Ausgangskomponenten I bzw. II bei der Umsetzung mit den Dimethyldihalogermanen eine Verschiebung um fast 200 cm⁻¹ in den längerwelligen Bereich erfahren. Diese Befunde stehen alle im Einklang mit der vorgeschlagenen dikationischen Vierringstruktur. Neben dieser Vorstellung kann natürlich, solange keine Röntgenstrukturanalyse vorliegt, ein anderer oligomerer Aufbau als Alternative nicht völlig ausgeschlossen werden. Systematische Untersuchungen [12] über Verbindungen des allgemeinen Typs R₃X-Y-ZR₂ haben allerdings gezeigt, dass, falls die monomere Struktureinheit aus irgendwelchen Gründen energetisch ungünstig ist, sich diese oft bevorzugt durch Dimerisierung zu Vierringsystemen stabilisiert, was in einigen Fällen neben den üblichen analytischen Methoden zusätzlich durch Röntgenstrukturanalysen [13] gesichert wurde.

Zum Reaktionsmechanismus

In Analogie zu mechanistischen Vorstellungen für die Reaktionen von N-

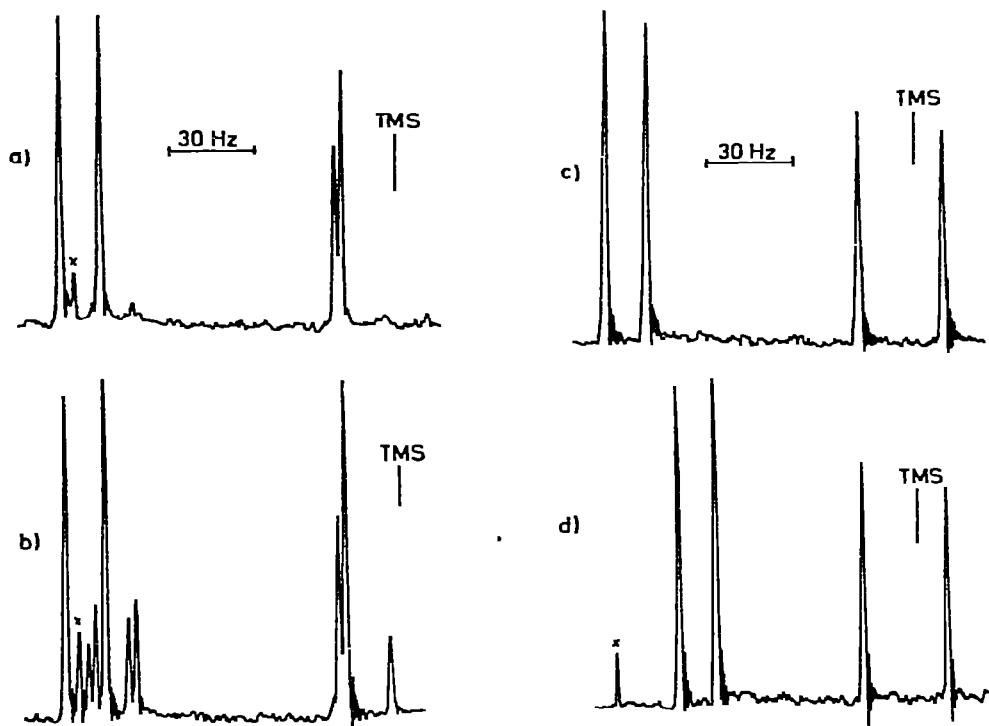


Fig. 1. ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Methanolysen der Verbindung XXIV in reinem Methanol (60 MHz). Der Lösungsmittelbereich, in dem auch die Signale der CH_3O -Gruppen des Dimethyldimethoxilsans und -germans liegen, ist nicht mit abgebildet.

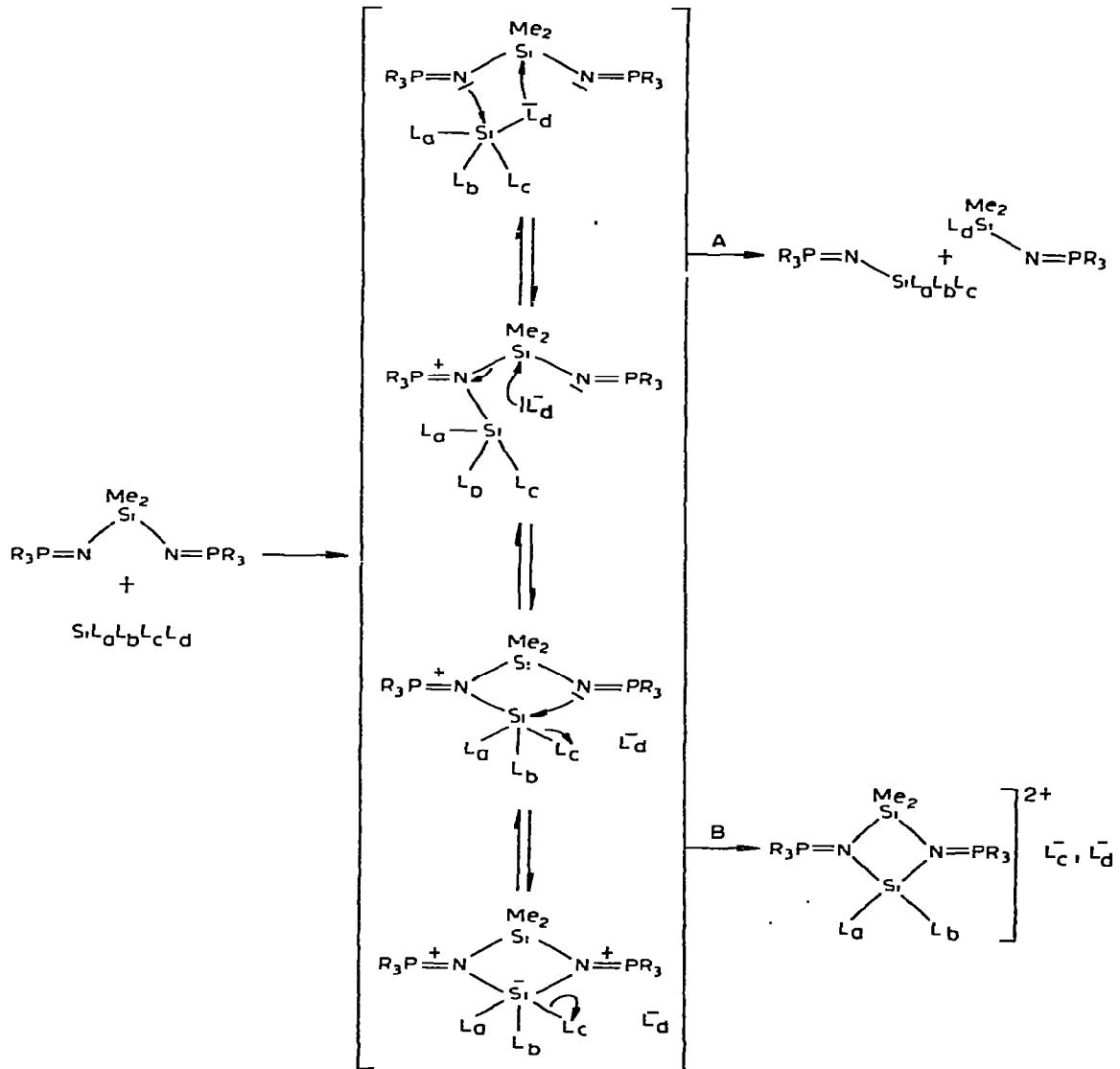
(a) Aufnahme des Spektrums, sofort nach dem Auflösen von XXIV in Methanol. (b) Nach 25 Min., (c) nach 9 Std. ist die Methanolysen von XXIV zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$, $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2$ und $\text{Me}_3\text{P}=\text{NH}_2 \text{I}^-$ beendet. (d) Nach 36 Std. ist die Methanolysen des $\text{Me}_3\text{P}=\text{NH}_2 \text{I}^-$ zu Me_3PO und NH_4I beendet. X, vom Methanol herührendes Signal.

Trimethylsilyl-triorganophosphiniminen mit Halogensilanen [1] und von Disiloxanen mit Borhalogeniden [14] vermuten wir als ersten Reaktionsschritt einen nukleophilen Angriff eines der beiden Stickstoffatome von I, II auf das Halogensilan oder Halogengerman. Je nachdem, welche Endprodukte letztlich erhalten werden, kann man den weiteren Verlauf folgendermassen deuten. Erfolgt gleichzeitig im Sinne eines Vierzentrenmechanismus ein nukleophiler Angriff eines Halogenatoms des Halogensilans (germans) auf das Siliciumatom von I, II, so kommt es unter Spaltung der $\text{Si}(\text{Ge})-\text{Hal}$ - und $\text{Si}-\text{N}$ -Bindungen zur Bildung zweier Produkte. Da bei fast allen Umsetzungen, die in dieser Richtung verlaufen, zu Beginn der Reaktion Trübungen auftreten, die sich in relativ kurzer Zeit wieder aufklären, muss daneben zusätzlich ein Weg über ein Phosphoniumsalz, gebildet durch Dissoziation der postulierten Zwischenstufe, diskutiert werden. Die Existenz stabiler Phosphoniumsalze aus silylierten Phosphiniminen und Trimethyljodsilan [8] stützt diese Vorstellung (Weg A).

Tritt dagegen nach Bildung der von uns als primär angenommenen Zwischenstufe im nächsten Schritt ein nukleophiler Angriff des zweiten Stickstoffatoms von I, II auf das Zentralatom des Halogensilans oder Halogengermans ein, so kann man unter Abspaltung eines Halogenatoms zu der für die Verbindungen

XXII-XXIV, XXVI und XXVII postulierten dikationischen Vierringstruktur gelangen. Neben einem synchronen Ablauf dieses Geschehens muss hier auch ein Zweistufenmechanismus in Betracht gezogen werden, der über ein Intermediat mit 5-fach koordinierten Siliciumatom (stabile Si_2N_2 -Vierringssysteme mit Siliciumatomen der KZ 5 sind beschrieben [6]) und anschliessender Abdissoziation eines Halogenatoms verläuft (Weg. B).

SCHEMA 1



Beispiel für Weg A: $\text{L}_a = \text{Me}, \text{L}_b = \text{L}_c = \text{L}_d = \text{Cl}$ (MeSiCl_3)

Beispiel für Weg B: $\text{L}_a = \text{L}_b = \text{Me}, \text{L}_c = \text{L}_d = \text{Br}$ (Me_2SiBr_2)

Beschreibung der Versuche

Allgemeines

Alle Versuche wurden zum Ausschluss von Luftfeuchtigkeit unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren dementsprechend vorbehandelt. Die C-, H- und N-Werte entstammen Verbrennungsanalysen von Frau E. Ullrich im hiesigen Institut. Der Halogengehalt wurde argentometrisch ermittelt. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol in einer geschlossenen Beckmannapparatur bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit den Perkin-Eltmer Modellen 337 und 457 aufgenommen. Flüssigkeiten wurden in kapillarer Schichtdicke, Festsubstanzen in Nujol-Suspensionen zwischen KBr- oder CsI-Fenstern vermessen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Gerät Varian A 60 bei 60 MHz und 35° aufgenommen, wobei CH_3Cl_2 als Lösungsmittel und TMS als interner Standard diente. Die Werte der chemischen Verschiebung sind in ppm angegeben, negative Vorzeichen bedeuten niedere Feldstärken bezogen auf den Standard.

Ausgangsmaterialien

Me_2SiBr_2 [7], Me_2SiL_2 [7], Me_2SiF_2 [15], SiBr_4 [16], Me_2GeCl_2 [17], GeCl_4 [18], GeBr_4 [19], $\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ [20] und $\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ [1] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 und MeSiCl_3 waren Geschenke der Fa. Bayer Ag, Leverkusen. EtSiCl_3 und SiCl_4 wurden von der Fa. Schuchardt, München, bezogen. Me_2GeBr_2 wurde durch AlBr_3 -Spaltung von $(\text{Me}_2\text{GeO})_4$ (dargestellt durch alkalische Hydrolyse von Me_2GeCl_2 [21]) erzeugt. Da die Reaktion erst bei Temperaturen von 160-180° zügig verläuft, entsteht durch Disproportionierung ein Gemisch der vier möglichen Bromgermane (mit Me_2GeBr_2 als Hauptprodukt), die sich jedoch an einer 1m langen Drehbandkolonne sehr gut trennen lassen.

Me_2GeL_2 wurde aus Me_2GeCl_2 und Bi_3 [22] dargestellt. Dazu wurden 8.2 g (20.9 mMol) Bi_3 und 5.3 g (30.5 mMol) Me_2GeCl_2 zusammengegeben und der Reaktionskolben 5 Tage auf 120-150° gehalten. Das Rohprodukt wurde dann zur Entfernung von elementarem Jod mit Kupferpulver bis zur Entfärbung erhitzt und anschliessend über eine 40 cm lange Vigreuxkolonne destilliert. Sdp. 57-59°/1mm. Ausbeute: 8.25 g (23.1 mMol; 76% d. Th.).

Bis(trimethylphosphinimino)dimethylsilan (I)

In einem 250 ml Zweihalskolben, der mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Rührfisch versehen war, wurden 10.6 g (116 mMol) $\text{Me}_3\text{P}=\text{NH}$ [23] in 80 ml Benzol suspendiert und unter Röhren und Eiskühlung 56 ml einer 2.07 N Lösung von n-Butyllithium (116 mMol) innerhalb von 20 Min. zugetropft, wobei Gasentwicklung (Butan) beobachtet wurde. Nachdem noch 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden unter Eiskühlung 15.0 g (116 mMol) Me_2SiCl_2 , gelöst in 50 ml Äther, langsam zugetropft. Unter Abscheidung von LiCl trat eine exotherme Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht weitergerührt und dann destillativ aufgearbeitet. Die bei 75-80°/0.3mm übergehende Fraktion wurde nochmals destilliert und ergab 21.5 g (90 mMol; 78% d. Th.) an I mit einem Sdp. von 77-78°/0.3mm. Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften der erhaltenen Verbin-

dung waren identisch mit dem früher [24] beschriebenen, aus $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ und PMc_3 gewonnenem Produkt.

Bis(triäthylphosphinimino)dimethylsilan (II)

(a). Analog zur Darstellung von I wurden aus 16.9 g (127 mMol) $\text{Et}_3\text{P}=\text{NH}$ [20], einer Lösung von 127 mMol n-Butyllithium in 61.5 ml Hexan und 8.2 g (65 mMol) Me_2SiCl_2 12.9 g (40 mMol; 63% d. Th.) an II erhalten.

(b). In wesentlich besserer Ausbeute wurde II nach der Staudinger-Reaktion [25] gewonnen. 6.5 g (55 mMol) PEt_3 [26] wurden auf 80° hochgeheizt und dann 3.7 g (26 mMol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ [27] so zugetropft, dass die N_2 -Entwicklung nicht zu stürmisch verlief. Die destillative Aufarbeitung ergab 7.8 g (24 mMol; 92% d. Th.) II.

Reaktionen von I, II, X und XIV mit Halogensilanen und -germanen

Die Umsetzungen der Verbindungen I, II, X und XIV mit den einzelnen Halogensilanen(germanen) erfolgten im Prinzip einheitlich. Daher genügen zwei allgemeine Arbeitsvorschriften, um die Versuche nachzuvollziehen. Ansätze, Ausbeuten sowie die genauen Reaktionsbedingungen sind aus der Tabelle 3 ersichtlich.

(a). Umsetzungen, bei denen nur kovalente Monomere entstehen: Das jeweilige Phosphinimin wurde in einem 10 ml-Rundkolben genau eingewogen und dann das entsprechende Halogensilan(german) auf einmal zugegeben. Nach dem Ende der Reaktion wurde dann der Kolbeninhalt einer fraktionierten Destillation oder Sublimation unterworfen.

(b). Umsetzungen, bei denen sich die Vierringverbindungen IV, VIII, XI, XII, XXII-XXIV, XXVI und XXVII bilden: Hier wurden sowohl das in einem Rundkolben passender Grösse genau eingewogene Phosphinimin als auch das sehr langsam zugetropfte Halogensilan(german) mit CH_2Cl_2 verdünnt. Zur Aufarbeitung der Reaktionsgemische wurden die ausgefallenen Feststoffe mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert, mehrmals mit kleinen Portionen CH_2Cl_2 gewaschen und im Ölumpenvakuum kurzzeitig getrocknet. Falls die Filtrate eine zweite Komponente enthielten, wurden diese bei Normaldruck vom Lösungsmittel befreit und im Ölumpenvakuum durch Destillation bzw. Sublimation gereinigt.

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur danke ich für anregende Diskussionen und sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit, dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, für die grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

Literatur

- 1 W. Wolfsberger, H.H. Pickel und H. Schmidbaur, J. Organometal. Chem., 28 (1971) 307.
- 2 H. Schmidbaur und W. Malusch, Chem. Ber., 104 (1971) 150.
- 3 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, J. Organometal. Chem., 28 (1971) 317.
- 4 O.J. Scherer und R. Wies, Z. Naturforsch., 25b (1970) 1486.
- 5 W. Wolfsberger und H.H. Pickel, Z. Anorg. Allg. Chem., 384 (1971) 131.
- 6 W. Wolfsberger, H.H. Pickel und H. Schmidbaur, Chem. Ber., 104 (1971) 1830.
- 7 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, J. Organometal. Chem., 28 (1971) 301.
- 8 W. Wolfsberger, unveröffentlicht.

- 9 W. Wolfsberger und H.H. Pickel, J. Organometal. Chem., 54 (1973) C8.
- 10 J.M. Miller und M. Onyszchuk, J. Chem. Soc. A, (1967) 1132 und dort zitierte Literatur.
- 11 A.H. Cohen und B.M. Hoffman, Inorg. Chem., 13 (1974) 1484.
- 12 H. Schmidbaur, Fortschr. Chem. Forsch., 13 (1969) 167 und dort zitierte Literatur; H. Schmidbaur, *Advan. Organometal. Chem.*, 9 (1970) 259 und dort zitierte Literatur.
- 13 P.J. Wheatley, J. Chem. Soc., (1962) 1721; (1963) 2562; M. Bonamico und G. Dassy, J. Chem. Soc. A, (1967) 1786.
- 14 H.J. Emeleus und M. Onyszchuk, J. Chem. Soc., (1958) 604.
- 15 H.S. Booth und J.F. Suttle, J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946) 2658.
- 16 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 1. Aufl., F. Enke-Verlag, Stuttgart (1954), S. 520.
- 17 I. Ruidisch und M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem., 311 (1961) 331.
- 18 Ref. 16, S. 537.
- 19 Ref. 16, S. 539.
- 20 L. Birköfer und S.M. Kim, Chem. Ber., 97 (1964) 2100.
- 21 M.P. Brown und E.G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 4166.
- 22 Th. Renner, Angew. Chem., 69 (1957) 478.
- 23 H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber., 101 (1968) 1271.
- 24 H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und K. Schwüten, Chem. Ber., 102 (1969) 556.
- 25 H. Staudinger und J. Meyer, Helv. Chim. Acta, 2 (1919) 635.
- 26 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Syn. Inorg. Metal-org. Chem., 4 (1974) 149.
- 27 S.S. Washburne und W.R. Peterson Jr., J. Organometal. Chem., 33 (1971) 153.