

Hubert Schmidbaur, Werner Wolfsberger und Hans Kröner

Isostere metallorganische Verbindungen, VI<sup>1)</sup>

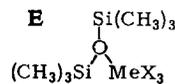
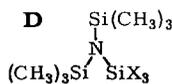
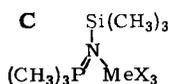
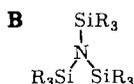
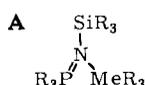
## Aluminiumtrihalogenidkomplexe von *N*-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin und ihre Thermolyse

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 5. Oktober 1966)

■  
Aus Aluminium-, Gallium- bzw. Indiumtrihalogeniden und *N*-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin (**1**) entstehen sehr stabile 1:1-Komplexe (**2–7**), deren Grundgerüst mit dem der Trisilylamine isoelektronisch ist. Aus den IR- und NMR-Spektren lassen sich Aussagen über die relative Acceptorstärke der Metallhalogenide machen. Die Thermolyse des Komplexes **3** aus Aluminiumtribromid und **1** liefert neben Trimethylbromsilan das dimere Trimethylphosphazo-aluminiumdibromid **9**. Dieses Isostere des kürzlich beschriebenen dimeren Trimethylsiloxo-aluminiumdibromids **8** läßt sich mittels Methylolithium in das dimere Trimethylphosphazo-dimethylaluminium **11** überführen. **11** besitzt als Grundgerüst eine neue Aluminium-Stickstoff-Vierringstruktur und ist damit ein drittes Isosteres in der Reihe des Cyclo-silazans **12** und des Cyclo-alumosiloxans **10**.

■  
Aus *N*-Trialkylsilyl-trialkylphosphiniminen  $R_3Si-N=PR_3$  und Trialkylaluminium-, -gallium bzw. -indium entstehen stabile 1:1-Komplexe<sup>2)</sup>, deren Grundgerüst zu dem der Tris-trialkylsilyl-amine isoelektronisch ist (A, B: Me = Al, Ga, In; R = Alkyl).



Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Aluminium-, Gallium- bzw. Indium-trihalogenid-Komplexe **C** (X = Cl, Br, J) des Trimethylsilyl-trimethylphosphinimins erschienen uns nicht nur deshalb von Interesse, weil auch hierzu entsprechende isostere Bis-trimethylsilyl-trihalosilyl-amine (**D**) existieren<sup>3)</sup>, sondern weil entsprechende isostere Metallhalogenid-Komplexe **E** des Hexamethyldisiloxans *nicht* existenzfähig sind<sup>4,5)</sup>.

<sup>1)</sup> V. Mittel.: H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. 100, 1016 (1967), vorstehend.

<sup>2)</sup> H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. 100, 1000 (1967), vorstehende IV. Mittel.

<sup>3)</sup> Zusammenfassung: U. Wannagat in Advances Inorg. Chem. Radiochem. (H. J. Emeleus und A. G. Sharpe, Hrsg.), Vol. VI, Acad. Press, New York 1964.

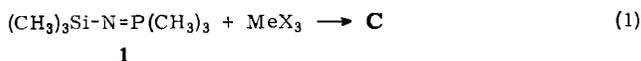
<sup>4)</sup> H. Schmidbaur, H. Hussek und F. Schindler, Chem. Ber. 97, 255 (1964), dort weitere Literaturangaben.

<sup>5)</sup> E. A. V. Ebsworth, Volatile Silicon Compounds, Pergamon Press, Oxford 1963.

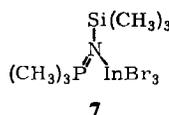
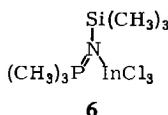
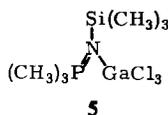
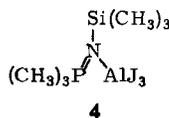
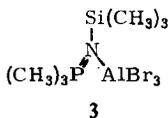
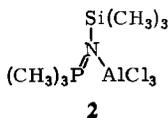
Komplexe des Typs E werden sofort unter Eliminierung von Trimethylhalogensilan zu interessanten Heterosiloxanverbindungen mit Vierringstruktur gespalten<sup>4)</sup>. Ein analoges Verhalten schien uns auch für die bisher unbekanntenen Komplexe des Typs C möglich. Unsere Erwartungen, daß sich auf diese Weise ein Zugang zu einer Verbindungsklasse mit einem neuen Aluminium-Stickstoff-Vierringsystem erschließen lassen sollte, wurden wenigstens an einem Vertreter der Reihe erfüllt.

## I. Koordinationsverbindungen 2—7 von *N*-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin (1) mit Aluminium-, Gallium- und Indiumtrihalogeniden

1. *Darstellung*: Lösungen von *N*-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin<sup>2)</sup> (1) in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff reagieren bei Zugabe äquivalenter Mengen der wasserfreien Metalltrihalogenide unter starker Wärmeentwicklung. In der Hitze werden die Metallhalogenide in dem jeweiligen Solvens vollständig aufgelöst. Beim Abkühlen und Einengen kristallisieren die erwarteten 1:1-Komplexe. Aus Benzol lassen sie sich umkristallisieren.



Tetrachlorkohlenstoff eignet sich nur bei den Umsetzungen mit Aluminium- und Galliumtrichlorid. Mit den übrigen Aluminiumhalogeniden tritt Halogenaustausch ein, so daß auch bei Einsatz von  $\text{AlBr}_3$  oder  $\text{AlI}_3$  nur die  $\text{AlCl}_3$ -Komplexe erhalten werden.



2. *Eigenschaften*: Die Verbindungen 2 bis 7 sind kristalline, stark feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, von denen nur 4 wegen unvermeidbarer Spuren von elementarem Jod meist nicht völlig farblos erhalten werden kann. Sie lösen sich gut in Benzol, sind in Methylenechlorid mäßig und in Cyclohexan oder Petroläther nur sehr wenig löslich. Unter völligem Feuchtigkeitsausschluß sind sie lange unzersetzt haltbar. An der Luft verwittern sie langsam unter Entwicklung von Halogenwasserstoffgas und Bildung eines farblosen Metallhydroxid/Ammoniumhalogenid-Überzugs, der größere Kristalle vor weiterem Angriff schützt. In viel Wasser tritt Totalhydrolyse zu Halogenwasserstoffsäure, Metallhydroxid, Ammoniumhalogenid und Hexamethyldisiloxan sowie Trimethylphosphinoxid ein. Beim Erhitzen zersetzen sich die Verbindungen bei recht unterschiedlichen Temperaturen von 130° und mehr. Dabei tritt meist Gasentwicklung ein. 3 ist unzersetzt schmelzbar und zersetzt sich erst weit oberhalb des Schmelzpunkts. Bei dieser Verbindung verläuft die Zersetzung einheit-

lich und wurde deshalb genauer studiert (s. u.). Die übrigen Substanzen zeigen einen weniger übersichtlichen Verlauf der Thermolyse. Meistens treten jedoch schwankende Mengen Trimethylhalogensilan als Hauptanteil der flüchtigen Produkte auf. Die dunkel gefärbten festen Rückstände der Pyrolyse enthalten nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen jeweils eine ganze Reihe von noch nicht identifizierten Spaltprodukten.

Versuche zur Bestimmung der Molekulargewichte stießen auf Schwierigkeiten, da die Substanzen z. B. bei der Kristallisation von benzolischen Lösungen jeweils mit auskristallisierten. Osmometrische Untersuchungen scheiterten an der hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit. Da die analogen Metallalkyl-Komplexe von **1** vom Typ **A** durchwegs monomer aufgebaut sind<sup>2)</sup>, hat man Gründe zu der Annahme, daß dies auch für **2**–**7** zutrifft.

**3. Protonenresonanzspektren:** Von den Verbindungen **1** bis **7** wurden an Lösungen in Methylenchlorid <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen. Die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff, dem Standardlösungsmittel unserer übrigen Untersuchungen, verbot sich wegen der hier einsetzenden Halogenaustauschreaktionen (s. o.). Die Daten sind in Tab. 3 (Versuchsteil) zusammengestellt.

Die Spektren aller sechs Verbindungen zeigen im Prinzip das gleiche Erscheinungsbild. Wie erwartet, treten jeweils ein Singulett der Trimethylsilylgruppe und ein Dublett der Trimethylphosphingruppe auf (Flächenverhältnis 1:1).

Von besonderem Interesse ist die relative Lage dieser Signale, bezogen auf den freien Donator **1** und auf den Standard Tetramethylsilan, sowie die charakteristische Veränderung der Kopplungskonstanten in Abhängigkeit vom Acceptor MeX<sub>3</sub>. Unter den letzteren kamen vor allem die Konstanten  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$  und  $J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$  in Frage.

Es zeigt sich, daß bei der Komplexbildung von **1** die Signale durchwegs stark nach niederen Feldstärken verschoben werden. Diese Verschiebung ist an der (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P-Gruppierung jeweils größer als an der (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Gruppierung, wie dies schon bei den Alkylmetallkomplexen der Fall war<sup>2)</sup>. Die Veränderung erreicht beim AlJ<sub>3</sub>-Komplex ein Maximum und ist im übrigen im Sinne folgender Reihenfolge abgestuft:



Diese Abstufung gilt für Trimethylsilyl- und Trimethylphosphingruppierungen in gleicher Weise, wenn auch die Absolutwerte der einzelnen Differenzen verschieden sind.

Die für die eben dargelegten Abstufungen bei der chemischen Verschiebung nahelegendste Deutung ist die auf der Basis von gleichlaufend abgestuften *Acceptorstärken* der Metallhalogenide. Ein solcher Schluß vernachlässigt natürlich alle Einflüsse von Anisotropie- und Kontakteffekten auf die chemische Verschiebung, deren Bedeutung noch immer nicht klar übersehen wird<sup>6)</sup>. Die so abgeleitete Abstufung der Acceptorstärken von AlJ<sub>3</sub> > AlBr<sub>3</sub> > AlCl<sub>3</sub> deckt sich auffallend gut mit jener, die bei den

<sup>6)</sup> S. Monographien über NMR-Spektroskopie. Vgl. auch I. c.<sup>4)</sup>, H. Schmidbaur und I. Ruidisch, Inorg. Chem. 3, 599 (1964), und H. Schmidbaur und F. Schindler, J. organometal. Chem. 2, 466 (1964).

Borhalogeniden schon vor längerer Zeit gefunden wurde:  $\text{BJ}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3$ <sup>7)</sup>. Auch neuere Arbeiten von Wallbridge et al.<sup>8)</sup> ergaben in der Reihe der Dialkylaluminiumhalogenide einen vergleichbaren Gang in den Acceptorstärken:  $\text{R}_2\text{AlJ} > \text{R}_2\text{AlBr} > \text{R}_2\text{AlCl}$ . Nähere Angaben über Galliumhalogenide finden sich in neueren Arbeiten von Greenwood und Mitarbb.<sup>9)</sup>

4. *Infrarotspektren*: Die von den Verbindungen 2–7 an Nujolsuspensionen im Bereich von 1400–400/cm erhaltenen Infrarotspektren waren verhältnismäßig bandenarm, und ihre Linien konnten daher zum größeren Teil verlässlich zugeordnet werden. Der Bereich von 4000–1400/cm liefert im Zusammenhang mit unserer Problemstellung keine wesentlichen Resultate und wird deshalb nicht diskutiert.

Die Deformations- und Pendelschwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen sowie die P–C- und Si–C-Valenzschwingungen zeigen erwartungsgemäß nur geringe Abweichungen in Abhängigkeit von der Natur des jeweils vorhandenen Metallhalogenids. Vor allem bei den P–N- und Si–N-Valenzschwingungen sollten sich dagegen Effekte zeigen, die hier von besonderem Interesse waren.  $\nu(\text{P–N})$  ist in den Spektren eindeutig zuzuordnen und weist in der Tat starke Verschiebungen innerhalb der Reihe 2–7 (Tab. 4, Versuchsteil) auf.  $\nu(\text{Si–N})$  war dagegen nicht mit Sicherheit auffindbar. Diese Bande liegt für 1 bereits bei 556/cm und dürfte sich bei der Addition der Metallhalogenide noch stark nach kleineren Wellenzahlen verschoben haben. Der Bereich von 400–500/cm wird aber von den  $\nu(\text{Me–X})$ -Schwingungen beherrscht, so daß  $\nu(\text{Si–N})$  unter diesen starken Banden nicht mehr deutlich genug hervortritt.

Die Verschiebung von  $\nu(\text{P–N})$  bei der Komplexbildung von 1 zeigt nun für die einzelnen Acceptoren die folgende Abstufung:



Abgesehen von einer Vertauschung der Verbindungen  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{GaCl}_3$ , die aber nur auf einer Differenz von  $\pm 2$ /cm beruht, deckt sich dieser Gang mit der vorher bei den chemischen Verschiebungen aufgestellten Reihenfolge. Die Unterschiede der  $\nu(\text{P–N})$ -Werte für die drei Metallchloride  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$  sind nur sehr gering und fallen schon fast in die Fehlergrenze der Messungen. Die Ausnahmestellung von  $\text{AlJ}_3$  und  $\text{AlBr}_3$  als besonders kräftige Lewis-Säuren ist aber wiederum offensichtlich.

Die Valenzschwingungen  $\nu(\text{Me–N})$ , die im Zusammenhang mit dieser Diskussion ebenfalls von Bedeutung gewesen wären, liegen mit Sicherheit weit außerhalb des von uns vermeßbaren IR-Bereichs.

## II. Dimeres Trimethylphosphazo-aluminiumdibromid 9

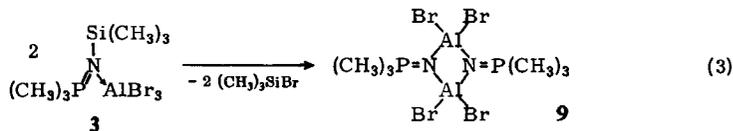
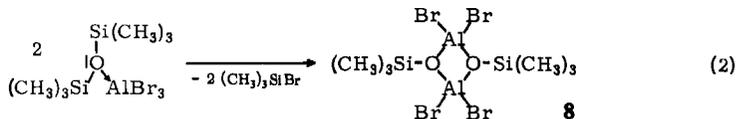
Verbindungen des Typs E unterliegen unmittelbar nach ihrer (mutmaßlichen) Bildung einer heterolytischen Spaltung zu Trimethylhalogensilan und dimeren Trimethyl-

7) H. C. Brown und R. R. Holmes, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2173 (1956), sowie N. N. Greenwood und P. G. Perkins, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1141.

8) M. G. H. Wallbridge, Vortrag auf der 9. ICCO, St. Moritz, Sept. 1966.

9) N. N. Greenwood und T. S. Srivastava, J. chem. Soc. [London] **1966**, 267, 270, 703; N. N. Greenwood, T. S. Srivastava und B. P. Straughan, ebenda **1966**, 699. Die Autoren weisen ebenfalls ausdrücklich auf die Schwierigkeiten bei der Interpretation von chemischen Verschiebungen hin.

siloxy-metalldihalogeniden. Diese Reaktion sei am Beispiel der Umsetzung von Hexamethyldisiloxan mit Aluminiumtribromid formuliert (Gl.2)<sup>4)</sup>:



Es lag nun die Vermutung nahe, daß auch Komplexe des Typs C unter geeigneten Bedingungen einer Sekundärsplattung zu Trimethylhalogensilan und neuartigen dimeren Trimethylphosphazo-metalldihalogeniden unterliegen würden.

Hinsichtlich der erwarteten dimeren Phosphazo-metallhalogenide verlief die Thermolyse jedoch nur im Falle des  $\text{AlBr}_3$ -Komplexes einheitlich und übersichtlich (Gl.3).

Beim Erhitzen des Komplexes **3** auf  $215^\circ$  trat vollständige Spaltung ein unter Bildung äquimolarer Mengen Trimethylbromsilan und dimerem Trimethylphosphazo-aluminiumdibromid **9**. **9** bildet farblose, etwas feuchtigkeitsempfindliche Kristalle vom Schmp.  $291-294^\circ$ . Das NMR-Spektrum einer Lösung in Methylenechlorid zeigt nur ein scharfes Dublett der Trimethylphosphingruppierung; das Signal der Trimethylsilylgruppierung ist verschwunden. Übereinstimmend damit fehlen im IR-Spektrum alle Banden, die bei **3** auf das Vorhandensein einer  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppierung hingewiesen hatten. Die Linien der  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Gruppierung erscheinen in etwas veränderten Positionen, verglichen mit den entsprechenden Linien der Ausgangsverbindung (Tab. 4, Versuchsteil). Unter Heranziehung der Isosteriebeziehung der Verbindungen **8** und **9** ist für **9** eine planare Vierringstruktur anzunehmen, wie sie vor kurzem für **8** eindeutig nachgewiesen werden konnte<sup>4,10,11)</sup>. Der dimere Aufbau des Methylierungsproduktes **11** bestätigt diese Annahme (s. u.).

### III. Dimeres Trimethylphosphazo-dimethyl-aluminium **11**

Trialkylsiloxy-aluminiumdihalogenide können mittels Methylolithium leicht zu Trialkylsiloxy-dimethylaluminium-Verbindungen methyliert werden<sup>12)</sup>. Auch dieser Reaktionstyp sollte auf das isostere **9** übertragbar sein.

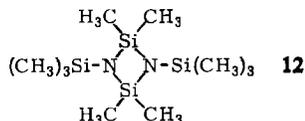
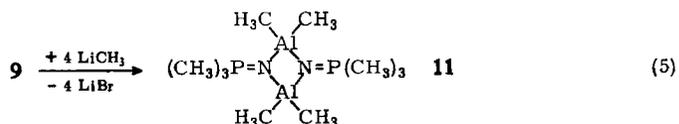
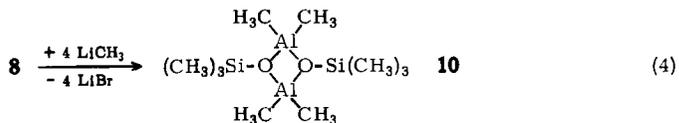
Die Umsetzung von **9** mit der vierfach molaren Menge Methylolithium in Diäthyläther liefert unter Abscheidung von Lithiumbromid hohe Ausbeuten an dimerem Trimethylphosphazo-dimethylaluminium **11**. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (kryoskop. in Benzol) belegen die Summenformel  $[(\text{CH}_3)_2\text{AlNP}]_2$ . Im NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ -Lösung) erscheint für **11** ein Dublett der phosphorständigen und ein

<sup>10)</sup> H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **77**, 206 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 201 (1965).

<sup>11)</sup> M. Bonamico, G. Dessy und C. Ercolani, *Chem. Commun.* **1966**, 24; C. Ercolani, A. Camilli und G. Sartori, *J. chem. Soc. [London]* **1966**, 603.

<sup>12)</sup> H. Schmidbaur, *J. organometal. Chem.* **1**, 28 (1963).

Singulett der aluminiumständigen Methylgruppen (Flächenverhältnis 3:2). Im IR-Spektrum zeigen sich die charakteristischen Banden für  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ - und  $(\text{CH}_3)_2\text{Al}$ -Gruppen. Die P—N-Valenzschwingung ist gegenüber der in **9** beträchtlich nach kurzen Wellenlängen verschoben, wie es bei einer abnehmenden koordinativen Beanspruchung der Stickstoffatome zu erwarten ist. Die genannten Befunde sind ausnahmslos mit Strukturformel **11** vereinbar.



**11** ist damit das gesuchte *dritte* Isostere zu den Verbindungen **10**<sup>10,12-14</sup>) und **12**<sup>15</sup>). Verbindungen des Typs **11** sind inzwischen auch nach zwei weiteren Verfahren gut zugänglich. Darüber wird in einer vor kurzem erschienenen vorläufigen Mitteilung<sup>16</sup>) und in einer nachfolgenden Arbeit<sup>17</sup>) berichtet.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, sind wir für seine großzügige Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Gewährung eines Stipendiums (H. K.) und für die Bereitstellung von Mitteln, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für das zur Verfügung gestellte NMR-Spektrometer.

### Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren dementsprechend vorgetrocknet und mit Stickstoff geschützt. **1** wurde, wie vorstehend beschrieben<sup>2</sup>), aus Trimethylsilylazid und Trimethylphosphin erhalten. Wasserfreie Aluminiumhalogenide sind käuflich, Gallium- und Indiumtrihalogenide wurden aus den Metallen nach Standardvorschriften dargestellt<sup>18</sup>). Methylolithiumlösungen wurden in bekannter Weise aus Lithiummetall und Chlormethan erhalten<sup>19</sup>).

<sup>13</sup>) H. Schmidbaur und F. Schindler, Chem. Ber. **99**, 2178 (1966).

<sup>14</sup>) H. Schmidbaur und M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1069 (1962).

<sup>15</sup>) W. Fink, Angew. Chem. **78**, 803 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 760 (1966); Chem. Ber. **96**, 1071 (1963); Helv. chim. Acta **45**, 1081 (1962) und **46**, 720 (1963); Angew. Chem. **73**, 736 (1961).

<sup>16</sup>) H. Schmidbaur, G. Kuhr und U. Krüger, Angew. Chem. **77**, 866 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 877 (1965).

<sup>17</sup>) H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber., in Vorbereitung.

<sup>18</sup>) Vgl. Handbücher der präparativen anorganischen Chemie.

<sup>19</sup>) M. Schmidt und I. Ruidisch, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 331 (1961).

*Darstellung der Komplexe 2–7*

Da im Prinzip immer in der gleichen Weise verfahren wurde, genügen zur Versuchsbeschreibung die folgenden allgemeinen Angaben, die durch Tab. 1 ergänzt werden.

In einem 100-ccm-Kolben wurde das wasserfreie *Metallhalogenid* (Tabb. 1 und 2) mit Lösungsmittel überschichtet und langsam unter Rühren mit der Lösung einer äquimolaren Menge *N-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin* (**1**)<sup>2)</sup> versetzt.

Die stark exotherme Reaktion ist durch Kühlen mit Eiswasser unter Kontrolle zu halten. Am Ende der Reaktion, bei der stets ein geringer Überschuß von leichter entfernbarem **1** von Vorteil ist, war das Reaktionsprodukt klar gelöst. Bei längerem Stehenlassen in der Kälte kristallisierten die *Komplexe* langsam aus. Durch Abziehen des Lösungsmittels ließen sich die Rohprodukte in quantitativen Ausbeuten erhalten. Sie werden aus Benzol umkristallisiert.

*Dimeres Trimethylphosphazo-aluminiumdibromid* (**9**) und *-dimethylaluminium* (**11**): 14.2 g **3** (33 mMol) wurden in einem 50-ccm-Rundkolben mit aufgesetzter Destillationsapparatur langsam auf 215° erhitzt (Ölbadtemperatur). Im Laufe einer Stde. destillierten 4.8 g *Trimethylbromsilan* (94%) in die Vorlage. Im Kolben verblieben 9.1 g (**9**) (99.3%) als grauweiße kristalline Substanz zurück. Schmp. 291–294°.

$C_6H_{18}Al_2Br_4N_2P_2$  (553.8) Ber. C 13.01 H 3.28 Al 9.74 Br 57.72 N 5.06

Gef. C 12.82 H 3.53 Al 9.82 Br 58.06 N 4.85

NMR (in  $CH_2Cl_2$ ; ext. TMS):  $\delta CH_3 - 116.7$  Hz,  $J(^1H-C-^{31}P) = 13.65$  Hz.

In einem 100-ccm-Kolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 8.8 g **9** (15.9 mMol) in 20 ccm Diäthyläther gelöst. Obwohl sich nicht die gesamte Menge klar löste, wurde nicht mehr Äther verwendet. Zu dieser Mischung wurde unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von *Methylithium* in 33.5 ccm Äther (Gehalt 19.8 mMol/10 ccm) gegeben. Die Reaktionswärme brachte das Gemisch vorübergehend zum Sieden, und es trat ein weißer Niederschlag auf. Es wurde noch 1 Stde. bei Raumtemperatur weitergerührt und nach Absitzenlassen durch eine Umkehrfritte filtriert. Beim Eindampfen des Filtrats hinterblieben farblose Kristalle, die sich i. Vak. bei 120–125°/1 Torr sublimieren ließen. Ausb. 4.2 g **11** (90%), Schmp. 129–131°.

$C_{10}H_{30}Al_2N_2P_2$  (294.3) Ber. C 40.82 H 10.28 Al 18.34 N 9.52

Gef. C 40.36 H 10.03 Al 18.36, 18.23 N 9.27

Mol.-Gew. 279, 284 (kryoskop. in Benzol)

NMR (in  $CH_2Cl_2$ ; ext. TMS):  $\delta CH_3P - 84.0$  Hz,  $J(^1H-C-^{31}P) = 12.85$ ;  $\delta CH_3Al + 61.1$  Hz.

*Spektren:* Die *NMR-Spektren* wurden in einem Varian A 60-Spektrometer bei 30–35° und 60 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden in Hz gegen den jeweils verwendeten Standard gemessen. Negative Werte geben die Lage des Signals bei niedrigeren Feldstärken bezogen auf den Standard an. Fehlergrenzen bei  $\delta$ -Werten und großen Kopplungskonstanten  $\pm 1-2$  Hz. Bei kleinen Kopplungskonstanten ( $< 15$  Hz) wurde die Fehlergrenze durch eine große Zahl von Messungen und Mittelwertbildung auf  $\pm 0.1-0.2$  Hz verringert. **1–7** wurden in Methylenchlorid gegen den externen Standard Tetramethylsilan vermessen. Die gleichen Bedingungen gelten für **9**. **11** konnte, wie sonst üblich, auch in  $CCl_4$  als Lösungsmittel aufgenommen werden ( $\delta CH_3Al = +67.0$ ;  $\delta CH_3P = -85.0$ ; int. TMS).

Die *IR-Spektren* wurden in einem Perkin Elmer Infracord, Modell 337, aufgenommen. Die Substanzen lagen als Nujolsuspension kapillar zwischen Kaliumbromidscheiben vor. Fehlergrenzen 2–3/cm.

*Analysen:* Der Metallgehalt wurde nach Hydrolyse der Verbindungen komplexometrisch, der Halogengehalt argentometrisch bestimmt. C-, H- und N-Werte der Tab. 2 stammen aus Verbrennungsanalysen.

Tab. 1. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von 2—7

	MeX <sub>3</sub>	1	Lösungsmittel	Ausb. <sup>a)</sup>
2	4.3 g (32 mMol) AlCl <sub>3</sub>	5.5 g (34 mMol)	15 ccm CCl <sub>4</sub>	6.2 g (65%)
3	7.0 g (26 mMol) AlBr <sub>3</sub>	4.35 g (26 mMol)	40 ccm Benzol	6.19 g (55%)
4	7.24 g (18 mMol) AlI <sub>3</sub>	3.05 g (18 mMol)	25 ccm Benzol	2.9 g (28.5%)
5	3.13 g (18 mMol) GaCl <sub>3</sub>	3.11 g (19 mMol)	30 ccm Benzol	3.8 g (62%)
6	3.86 g (17 mMol) InCl <sub>3</sub>	3.18 g (19 mMol)	25 ccm Benzol	5.1 g (76%)
7	6.50 g (18 mMol) InBr <sub>3</sub>	3.2 g (19 mMol)	30 ccm Benzol	4.1 g (59%)

a) Reinausb. nach dem Umkristallisieren. Die Rohausbeuten sind jeweils quantitativ.

Tab. 2. Analysen von 2—7 (C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>NPSi·MeX<sub>3</sub>)

	2	3	4	5	6	7
Mol.-Gew.	296.6	430.0	571.0	339.4	384.5	517.9
C Ber.	24.29	16.76	12.62	21.23	18.74	13.92
C Gef.	24.43	15.77	12.79	21.34	19.01	14.52
H Ber.	6.12	4.22	3.18	5.35	4.72	3.50
H Gef.	6.04	4.16	3.01	5.50	4.95	3.66
N Ber.	4.72	3.26	2.45	4.13	3.64	2.70
N Gef.	4.74	3.31	2.40	3.80	3.48	2.50
Me Ber.	9.10	6.27	4.73	20.54	29.86	22.17
Me Gef.	8.87	6.23	4.96	20.23	29.37	22.29
X Ber.	35.86	55.75	66.68	31.34	27.67	46.30
X Gef.	35.19	55.78	66.33	31.16	27.39	46.00

Tab. 3. NMR-Daten der Verbindungen 1—7

	1	2	3	4	5	6	7
δ(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	+3.8	-30.5	-36.8	-43.4	-30.4	-26.2	-29.8
δ(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	-82.5	-122.5	-129.5	-136.5	-123.5	-119.4	-122.6
<i>J</i> ( <sup>1</sup> H-C- <sup>29</sup> Si)	6.4	6.8	6.75	6.7	6.9	6.8	6.75
<i>J</i> ( <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C-Si)	117	120	119.5	119	119.5	—	119
<i>J</i> ( <sup>1</sup> H-C- <sup>31</sup> P)	12.4	13.15	13.0	12.85	13.05	13.15	12.9
<i>J</i> ( <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C-P)	127	131	130.5	129.5	—	—	—
Integral- verhältnis	Ber. 1:1 Gef. 1.03:1	1:1 1.02:1	1:1 1.03:1	1:1 1.01:1	1:1 1:1.02	1:1 1:1	1:1 1:1

Tab. 4. IR-Spektren der Verbindungen 2—7, 9 und 11 (in  $\text{cm}^{-1}$ )

2	3	4	5	6	7	9	11	Zuordnung
1321 m 1303 st	1320 m 1302 st	1316 m 1300 sst	1318 m 1301 st	1316 Sch 1304 st	1315 Sch 1301 st	1313 st 1299 sst	1305 st 1290 sst	$\delta\text{CH}_3\text{P}$
1278 s 1263 st	1277 s 1262 st	1275 m 1258 st	1274 s 1259 st	1272 s 1256 st	1272 Sch 1256 st	1271 Sch  1213 st 1167 sst	1215 m  1172	$\delta\text{CH}_3\text{Si}$  $\delta\text{CH}_3\text{Al}$
1024 sst 1009 sst	1015 sst 1001 sst	994 sst	1021 sst 1010 sst	1025 sst	1020 sst	1090 sst 1048 Sch 1027 Sch	1122 sst	$\nu\text{P}=\text{N}$
959 sst	957 sst	953 sst 945 sst	957 sst	955 sst	950 sst	941 sst	938 sst	$\rho_1\text{CH}_3\text{P}$
899 st	897 sst	890 sst	896 st	887 st	885 st	876 sst 862 sst	864 st 854 m	$\rho_2\text{CH}_3\text{P}$
872 s 848 sst	871 s 847 sst	868 Sch 845 sst 835 Sch	871 s 846 sst	867 m 846 sst	847 sst			$\rho_1\text{CH}_3\text{Si}$
777 m 758 m	774 m 757 m	772 st 756 m	773 m 758 m	766 st 756 st	760 st 753 st			$\rho_2\text{CH}_3\text{Si}$
748 m	744 st	732 st	738 m	721 m	721 m	751 st	743 st	$\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$ $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$
691 Sch	689 Sch	685 Sch	692 s 675 s	691 s 662 st	693 Sch 661 st			$\nu_{\text{s}}\text{PC}_3$ $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$
684 s	681 s	675 m						
646 Sch 637 s	634 s	634 s	633 s	630 s	628 s			
492 sst 474 st	464 m 424 sst	450 m 400 sst						$\nu\text{MeX}_3$
					689 sst 502 sst	689 sst 502 sst 445 sst 418 Sch	681 sst 650 Sch 638 sst 564 Sch 533 s 436 st 418 Sch	

[419/66]