

Hubert Schmidbaur, Werner Wolfsberger und Kurt Schwirten

Kleine anorganische Ringe, I

Ein cyclisches Alumosilazan-Kation und seine Gallium- und Indiumanalogen¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. August 1968)

Aus Bis-trialkylphosphoranylidenamino-dialkyl-silanen (**1** und **3**) und doppelt-molaren Mengen Aluminium- oder Galliumtrialkylen werden ionisch aufgebaute Produkte (**2**, **4**, **5**, **8**) gebildet, deren Kationen neuartige viergliedrige Ringsysteme enthalten. Diese kleinen Ringe vom Typ **D** sind Isostere der schon länger bekannten Verbindungsklassen **A**, **B** und **C**. Wie aus Konkurrenzexperimenten hervorgeht, werden Aluminiumatome den Galliumatomen als Ringglieder vorgezogen. Mit Indiumalkylen entstehen aus **1** nicht-ionische 2:1-Komplexe (**9**, **11**), in denen jedes Stickstoffatom des zweizähligen Donators mit je einem Metallalkyl in Wechselwirkung tritt. Eigenschaften und NMR-Spektren der neuen Verbindungen werden angegeben und diskutiert.

Bei Untersuchungen über isostere metallorganische Verbindungen^{1,2)} zeigte sich mehrfach^{3,4)} eine auffallend hohe Bildungstendenz viergliedriger Ringsysteme. Diese kleinen anorganischen Ringe bilden sich bevorzugt dann aus, wenn die Elemente Aluminium, Silicium und Phosphor einerseits und Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff andererseits bei Gegenwart sterisch anspruchsvoller Liganden in geeigneter Stöchiometrie aneinander gruppiert werden. Die Gründe hierfür sind zwar nicht völlig klar, doch wird gemeinhin eine (p → d)π-Verstärkung des anorganischen Skeletts als wahrscheinlichste Ursache angenommen⁵⁾.

¹⁾ Isostere metallorganische Verbindungen, XII; XI. Mitteil.: F. Schindler und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 101, 1656 (1968).

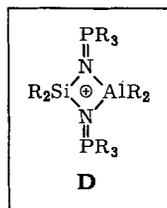
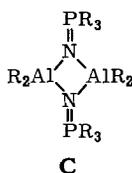
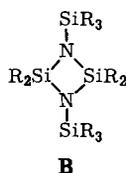
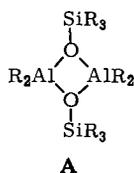
²⁾ H. Schmidbaur, Fortschr. chem. Forsch., im Druck; Allg. prakt. Chem. [Wien] 18, 138 (1967).

³⁾ H. Schmidbaur, J. organomet. Chem. 1, 28 (1963); H. Schmidbaur und F. Schindler, Chem. Ber. 99, 2178 (1966); P. J. Wheatley, J. chem. Soc. [London] 1962, 1721; 1963, 2562; M. Bonamico, G. Dessy und C. Ercolani, Chem. Commun. 1966, 24; M. Bonamico und G. Dessy, J. chem. Soc. [London] A 1967, 1786; B. Armer und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 100, 1521 (1967).

⁴⁾ H. Schmidbaur und G. Jonas, Angew. Chem. 79, 413 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 449 (1967); Chem. Ber. 101, 1271 (1968); H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und H. Kröner, ebenda 100, 1023 (1967); H. Schmidbaur, G. Kuhr und U. Krüger, Angew. Chem. 77, 866 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 877 (1965).

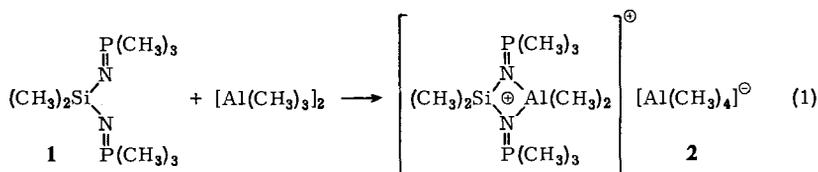
⁵⁾ Vgl. z. B. bei F. A. Cotton und G. Wilkinson, „Advanced Inorganic Chemistry“, 2. Aufl., S. 363, Interscience Publishers, New York 1966; Deutsche Übersetzung, S. 340, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

Die bisherigen Erfahrungen²⁻⁴⁾ mit den Vierringsystemen **A**, **B** und **C** ließen vermuten, daß auch einer kationischen Species der allgemeinen Formel **D** hohe Bildungstendenz und Stabilität zukommen sollte. Synthese und Eigenschaften einiger salzartiger Verbindungen, denen dieser Kationentyp zugrunde liegt, werden hier beschrieben⁶⁾. Die Versuche stehen auch in engem Zusammenhang mit Arbeiten über Komplexverbindungen mit nicht-stationärem Akzeptor²⁾, über die bereits kurz berichtet wurde⁷⁾. Hier wie dort wurden auch analoge Verbindungen des Galliums und Indiums in die Untersuchungen mit einbezogen.



Darstellung

Die gesuchten kationischen Ringsysteme vom Typ **D** sind über Komplexbildungsreaktionen von doppelt trialkylphosphoranylidenamino-substituierten Organosilanen (z. B. **1**) mit Aluminiumtrialkylen im Molverhältnis 1 : 2 zugänglich. Der Reaktionsverlauf nach Gl. (1) mutet zwar zunächst recht ungewöhnlich an, sein Ergebnis bestätigt aber die eingangs angedeuteten Überlegungen. Während eine $(\text{CH}_3)_2\text{Al}^\ominus$ -Einheit einen Ringschluß zwischen den beiden Stickstoffatomen von **1** bewirkt, tritt die zweite $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ -Molekel als Akzeptor für das verbleibende CH_3^\ominus -Teilchen auf. Insgesamt greift das Trimethylaluminium-Dimere somit formal aus der ionischen Grenzform $\text{R}_2\text{Al}^\oplus[\text{AlR}_4]^\ominus$ heraus in die Reaktion ein.

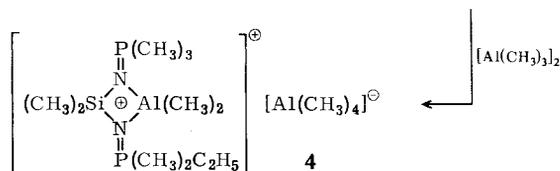
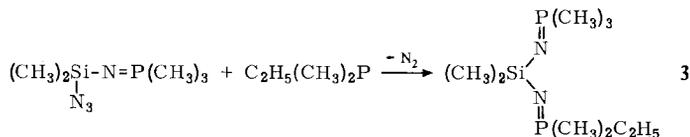


Eine entsprechende Verbindung entsteht auch aus dem unsymmetrisch bis-phosphoranylidenamino-substituierten Silan **3** mit der doppelt-molaren Menge Trimethylaluminium. **3** entsteht aus *N*-Dimethylazidosilyl-iminotrimethylphosphoran^{7,8)} und Dimethyläthylphosphin unter Stickstoffentwicklung. Seine Umsetzung mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ liefert **4** ohne Schwierigkeiten und in 61 proz. Ausbeute:

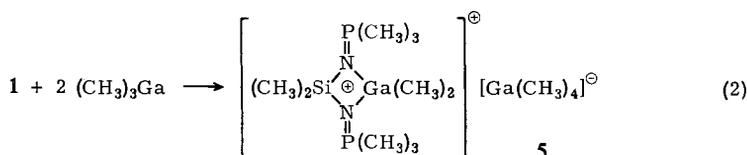
⁶⁾ Vorgetragen auf dem 3. Internat. Symposium über metallorganische Verbindungen in München im August 1967 (siehe Abstracts of Papers).

⁷⁾ H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Angew. Chem.* **79**, 411 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 448 (1967).

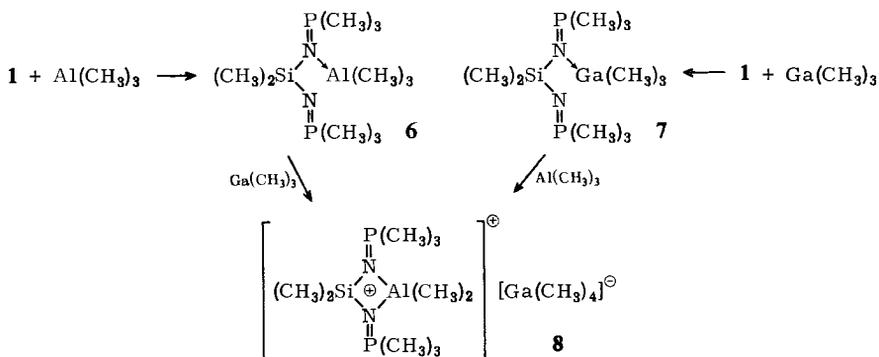
⁸⁾ Vgl. auch bei H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **101**, 1664 (1968).



Wird anstelle von $\text{Al(CH}_3)_3$ *Trimethylgallium* im Molverhältnis 2 : 1 mit **1** umgesetzt, so entsteht in analoger Weise die entsprechende Galliumverbindung **5**, in der nun eine $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}$ -Einheit das Ringsystem geschlossen hat:

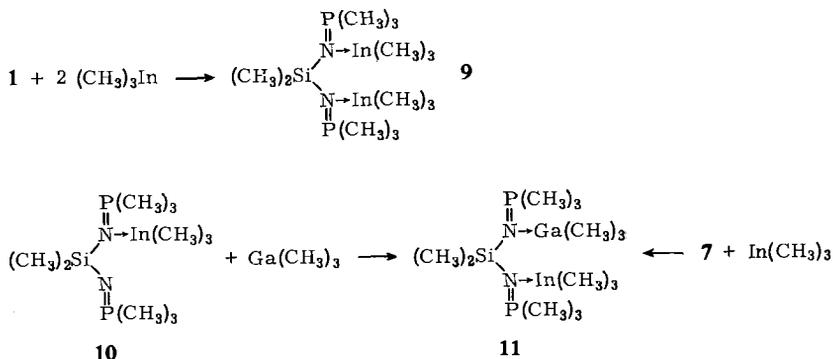


Von besonderem Interesse waren Konkurrenzexperimente, bei denen **1** mit äquimolaren Mengen $\text{Al(CH}_3)_3$ und $\text{Ga(CH}_3)_3$ konfrontiert wurde. Diese Versuche zeigten, daß **1** – ohne Rücksicht auf die Reihenfolge der Zugabe – für den Ringschluß selektiv von der *Aluminium*-Komponente Gebrauch machte, so daß der Galliumkomponente nur die Rolle des CH_3^{\ominus} -Akzeptors zukam. (Die hochinteressanten Zwischenprodukte **6** und **7** werden in anderem Zusammenhang eingehender behandelt^{6,7}.)



Die ausschließliche Bildung von **8** beweist, daß das viergliedrige Ringsystem mit Aluminium als Ringglied dem des Gallium-Analogen deutlich an Stabilität überlegen ist. Dieser Sachverhalt kann mancherlei Gründe haben, jedoch ist eine Deutung unter Annahme einer maximalen $(p-d)\pi$ -Stabilisierung des erstgenannten Systems die derzeit nächstliegende.

Die Umsetzungen von **1** mit Trimethylindium oder mit je einem Mol von $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ nehmen zwar – stöchiometrisch und analytisch gesehen – den gleichen Verlauf, die Struktur der Produkte aber weicht von der der bisher erwähnten Verbindungen **2**, **4**, **5** und **8** gänzlich ab. Spektroskopische und andere physikalische Eigenschaften (s. u.) lassen uns die Umsetzungen hier wie folgt formulieren:

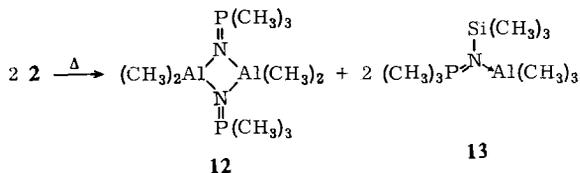


Demnach kommt es hier nicht zum Ringschluß, sondern zur Bildung einfacher 1 : 2-Komplexe, in denen **1** als zweizähliger Donator fungiert.

Chemische und physikalische Eigenschaften

Die Verbindungen **2**, **4**, **5**, **8**, **9** und **11** bilden bei Raumtemperatur farblose, extrem feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Feststoffe, die unter Inertgasatmosphäre gut lagerfähig sind. Während **9** und **11** definierte Schmelzpunkte zeigen, beobachtet man bei **2**, **4**, **5** und **8** bei höheren Temperaturen nur eine Zersetzung. Dies ist ebenso in Einklang mit den vorgeschlagenen nicht-ionischen bzw. ionischen Strukturprinzipien wie das Löslichkeitsverhalten. **9** und **11** sind auch in unpolaren Solventien gut löslich und zeigen dort einfaches Molekulargewicht. **2**, **4**, **5** und **8** lösen sich dagegen nur in Methylenchlorid und Chloroform. Molgewichtsbestimmungen in Benzol und anderen Lösungsmitteln waren hierfür nicht möglich.

Die Aluminiumverbindung **2** zerfällt (im Gegensatz zu den übrigen Substanzen) bei der thermischen Zersetzung in recht übersichtlicher Weise. Es entstehen nämlich die bereits bekannten Verbindungen **12**⁴⁾ und **13**⁹⁾ in etwa äquimolaren Mengen. Die Thermolyse ist also als alkylierende Spaltung einer Si – N-Bindung durch $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ zu klassifizieren.



⁹⁾ H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. **100**, 1000 (1967).

Spektren

Zur Klärung der Konstitution der neuen Verbindungen lieferte die *Protonen-NMR-Spektroskopie* besonders überzeugende Befunde. Aus der Zahl, der Multiplizität und dem Flächenverhältnis der auftretenden Resonanzlinien ergab sich jeweils der vermutete strukturelle Aufbau der einzelnen Produkte (Tab. 1).

Tab. 1. NMR-Daten der Verbindungen **2**, **4**, **5**, **8**, **9** und **11**^{a)}

	2	4	5	8	9	11
$\delta \text{CH}_3\text{Si}$	- 28	-- 26	- 25	- 29	- 16	- 16
$\delta (\text{CH}_3)_2\text{M}$	+ 43	+ 42	+ 7	+ 41	-	-
$\delta (\text{CH}_3)_3\text{M}$	-	-	-	-	+ 26	+ 33
$\delta (\text{CH}_3)_4\text{M}$	+ 72	+ 70	+ 50	+ 54	-	-
$\delta (\text{CH}_3)_3\text{P}$	-105	-101	-101	-106	-100	-- 99
$\delta (\text{CH}_3)_2\text{P}$	-	-- 98	-	-	-	-
$\delta \text{CH}_3\text{CH}_2$	-	- 71	-	-	-	-
$\delta \text{CH}_3\text{CH}_2$	-	-107 ^{c)}	-	-	-	-
$J(\text{CH}_3)_3\text{P}$	13.2 ^{b)}	12.8	13.1 ^{b)}	13.3 ^{b)}	12.9	12.9
$J(\text{CH}_3)_2\text{P}$	-	12.2	-	-	-	-
$J(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P})$	-	19.5	-	-	-	-
$J(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P})$	-	14 ^{c)}	-	-	-	-
$J(\text{HCAI})$	6.4	-	-	-	-	-
$J(\text{HCCH})$	-	7.8	-	-	-	-

^{a)} In CH_2Cl_2 als Lösungsmittel gegen ext. TMS. Alle Werte in Hz bei 60 MHz. Negative Vorzeichen für niedrigere Feldstärken, bezogen auf den Standard.

^{b)} Scheinbare Kopplungskonstante im System $\text{A}_9\text{XX}'\text{A}_9'$.

^{c)} Geschätzter Wert, Multiplett teilweise verdeckt.

Diese Daten werden hier nur in den Fällen, wo es angebracht erscheint, gesondert diskutiert.

Die Verbindung **2** ist NMR-spektroskopisch insofern bemerkenswert, als sich hier beim Signal der $\text{Al}(\text{CH}_3)_4^{\ominus}$ -Protonen eine $^1\text{H-C-}^{27}\text{Al}$ -Kopplung beobachten läßt, die zu einem flächengleichen Sextett führt ($s_{\text{Al}} = 5/2!$). Diese Multiplizität wurde bisher bezeichnenderweise nur bei Alkali-tetramethyl-alanaten aufgefunden¹⁰⁾. Die Resonanzen der $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Protonen von **2** erscheinen im Spektrum als $\text{A}_9\text{XX}'\text{A}_9'$ -Multiplett, wie es auch bei Ringsystemen des Typs **B** festgestellt werden konnte⁴⁾. Die starke Wechselwirkung der beiden Phosphoratome über das Ringsystem hinweg scheint typisch zu sein für derartige Struktur- und Bindungsverhältnisse. Sie tritt vermutlich auch im Kation von **4** auf, ist aber wegen der Verschiedenartigkeit der beiden P-Atome nicht in gleicher Weise beobachtbar. **5** und **8** zeigen die gleichen $\text{A}_9\text{XX}'\text{A}_9'$ -Multipletts wie **2** ($\text{X} \equiv \text{X}'$!).

Bei den Verbindungen **9** und **11** tritt für beide Metallalkylkomponenten eine einzige Protonenresonanzlinie auf. Dies ist mit der für **11** angegebenen Formel nur dann vereinbar, wenn ein rascher Alkylgruppenaustausch zwischen beiden Metallalkylen angenommen werden kann. Dies erscheint angesichts der einschlägigen Beobachtungen bei verwandten Systemen nicht ungerechtfertigt¹¹⁾. Es ist nicht ausgeschlossen, daß

¹⁰⁾ J. P. Oliver und C. A. Wilkie, J. Amer. chem. Soc. **89**, 163 (1967).

¹¹⁾ S. z. B. bei K. C. Williams und T. L. Brown, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5460 (1966).

das intermediäre Auftreten ionischer Zwischenstufen vom Typ **D** einen solchen Austausch sehr erleichtert. Der Prozeß scheint jedenfalls so rasch zu verlaufen, daß er nach NMR-spektroskopischer Prüfung noch bei -60° nicht eingefroren werden kann. Das Nichtauftreten einer ionischen Form bei **9** und **11** ist mit der Tatsache in Einklang, daß auch bei Gegenwart anderer Kationen bisher generell noch keine diskreten $\text{In}(\text{CH}_3)_4^\ominus$ -Ionen nachgewiesen werden konnten*).

Die *Infrarotspektren* der Verbindungen sind ausnahmslos sehr bandenreich, so daß eine lückenlose Zuordnung sehr erschwert wird. In dem für die Deutung der Struktur wichtigen Bereich von $1300-900/\text{cm}$ konnte aber eine zuverlässige Klassifizierung erreicht werden¹²⁾. In diesem Gebiet finden sich vor allem die CH_3 -Pendel- und CH_3 -Deformationsschwingungen sowie die $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingungen. Die letzteren sind bei den Komplexen **9** und **11** bedeutend weiter nach längeren Wellen verschoben als bei den ionisch aufgebauten Verbindungen. Dies bestätigt die obigen Strukturvorschläge, da für den ersteren Fall bereits Vergleichsmaterial von Koordinationsverbindungen einfacher Silyliminophosphorane mit Gallium- und Indiumalkylen vorliegt⁹⁾.

Es ist anzunehmen, daß die Kationen der Verbindungen **2**, **4**, **5** und **8** über ein planares anorganisches Skelett verfügen, wie es auch für die Typen A–C und für Organogallogermoxane bewiesen bzw. wahrscheinlich gemacht worden ist^{2,3)}. Das bisher vorliegende Material erlaubt es uns aber nicht, diese Annahme zu beweisen.

Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Die *NMR-Spektren* entstammen dem Gerät Varian A 60. Sie wurden bei $+35^\circ$ aufgenommen. Alle Werte sind in Hz bei 60 MHz angegeben. Negative Vorzeichen bezeichnen niedrigere Feldstärken, bezogen auf den Standard.

*N-Dimethylazidosilyl-iminotrimethylphosphoran*⁷⁾: 26.5 g *Dimethylsilyldiazid* (186 mMol) werden im Laufe von 4 Stdn. bei 30° mit 16.5 g *Trimethylphosphin* (217 mMol) versetzt. Es entwickelt sich stürmisch Stickstoff. Durch frakt. Destillation können aus dem Reaktionsgemisch 33.3 g $(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{Si}-\text{N}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (94%) erhalten werden. $\text{Sdp.}_{0.3} 40^\circ$. IR (kapillar): $\nu(\text{P}=\text{N}) 1274/\text{cm}$.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_4\text{PSi}$ (190.3) Ber. C 31.56 H 7.95 N 29.45

Gef. C 31.44 H 7.90 N 29.65

Mol.-Gew. 182 (kryoskop. i. Benzol)

Bis-trimethylphosphoranylidenamino-dimethyl-silan (**1**): 15.6 g $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ (110 mMol) und 22.8 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (300 mMol) werden in einem 250-ccm-Autoklaven 3 Stdn. auf 130° erhitzt. Die Stickstoffentwicklung führt zu einer kräftigen Drucksteigerung. Nach dem Erkalten werden aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation 19.45 g **1** (74%) gewonnen.

* *Anm. b. d. Korr.* (10. 12. 68): Vgl. dazu jedoch: H. C. Clark und A. L. Pickard, *J. organomet. Chem.* **13**, 61 (1968).

¹²⁾ Dissertat. W. Wolfsberger, S. 102, Univ. Würzburg 1968.

Die gleiche Substanz entsteht aus 33.2 g $(CH_3)_2N_3Si-N=P(CH_3)_3$ (174 mMol) und 16.5 g $(CH_3)_3P$ (217 mMol) bei 130° im Autoklaven, Ausb. 40.1 g (96%). Sdp._{0.3} 77–78°, Schmp. 24–25°. IR (kapillar): $\nu(P=N)$ 1230/cm.

¹H-NMR: (Benzol, TMS ext.): δCH_3Si +9.4 Hz (6H); δCH_3P –30.6 Hz, $J(HCP)$ 12.7 Hz (18H); in Methylenchlorid (TMS ext.): δCH_3Si +3.7 Hz; δCH_3P –86.4 Hz, $J(HCP)$ 12.75 Hz.

$C_8H_{24}N_2P_2Si$ (238.3) Ber. C 40.32 H 10.15 N 11.75

Gef. C 40.02 H 10.15 N 11.87

Mol.-Gew. 236 (kryoskop. i. Benzol)

Trimethylphosphoranylidenamino-dimethyläthylphosphoranylidenamino-dimethyl-silan (3): Aus 11.1 g $(CH_3)_2N_3Si-N=P(CH_3)_3$ (55 mMol) und 5.4 g *Dimethyläthylphosphin* (60 mMol) können in gleicher Weise 8.6 g **3** (62%) gewonnen werden. Sdp._{0.1} 82–84°.

$C_9H_{26}N_2P_2Si$ (252.4) Ber. C 42.80 H 10.36 Gef. C 42.41 H 11.10

¹H-NMR (CH_2Cl_2 , TMS ext.): δCH_3Si +6 Hz (6H); $\delta(CH_3)_3P$ –82, d (9H), $J(HCP)$ 12.0; $\delta(CH_3)_2P$ –18, d (6H), $J(HCP)$ 12.0 Hz; δCH_3CH_2P –67, dt (3H), $J(HCCP)$ 20, $J(HCC)$ 7.5; δCH_3CH_2P ca. –85, teilweise überlagertes Dublett von Quartetts (2H), $J(HCP)$ ~15.

Umsetzungen von 1 und 3 mit Metallalkylen: Zur Darstellung der Verbindungen **2**, **4**, **5**, **8**, **9** und **11** kann jeweils in gleicher Weise verfahren werden. Dazu wird eine bestimmte Menge **1** bzw. **3** in ca. 10 ccm Benzol langsam mit der ber. Menge an Trialkylmetall-ätherat versetzt. In exothermer Reaktion wird Diäthyläther freigesetzt. Zur Darstellung der Komplexe mit zwei verschiedenen Metallalkylen ist zunächst ein 1:1-Komplex darzustellen⁷⁾, der dann mit dem zweiten Metallalkyl ohne Schwierigkeiten weiterreagiert. Abschließend werden der gebildete Äther und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Benzol (**2**, **4**, **5** und **8**) bzw. Petroläther (**9**, **11**) ausgewaschen. Da eine nachträgliche Reinigung nicht ohne weiteres möglich ist, muß von vornherein auf exaktes Arbeiten und saubere Ausgangsmaterialien geachtet werden. Zahlenwerte die Tabellen 2 und 3. Die Alkylmetall-ätherate hatten folgende Zusammensetzung: $(CH_3)_3Al \cdot O(C_2H_5)_2$, $(CH_3)_3Ga \cdot 1.2(C_2H_5)_2O$ und $(CH_3)_3In \cdot 0.7(C_2H_5)_2O$.

Tab. 2. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von **2**, **4**, **5**, **8**, **9** und **11**

Nr.	Phosphoran		Alkylmetall-ätherat			Nr.	Produkt	
	g	mMol	M	g	mMol		g	%
1	1.57	6.6	Al	2.60	17.8	2	2.45	97
1	1.41	5.9	Al	2.05	14.0	2	2.25	99
1	1.05	4.4	Ga	2.23	10.9	5	2.02	98
1	1.03	4.3	Ga	2.05	10.1	5	2.00	99
3	1.25	5.0	Al	1.62	11.1	4	1.21	61
6	2.10	6.8	Ga	1.38	6.8	8	2.84	99
7	1.25	3.5	Al	0.54	3.7	8	1.41	94
1	0.95	4.0	In	1.76	8.3	9	2.06	93
7	0.87	2.5	In	0.54	2.5	11	1.21	96
10	1.50	3.8	Ga	0.77	3.9	11	1.90	98
10	1.09	2.7	Ga	0.56	2.7	11	1.39	99

Darstellung und Eigenschaften von **6**, **7** und **10** wurden bereits kurz beschrieben⁷⁾. Einzelheiten gibt eine folgende Arbeit.

Tab. 3. Eigenschaften, Analysen und Molgewichte der Verbindungen
2, 4, 5, 8, 9 und 11

Nr.	Schmp.	Summenformel	Mol.- Gew.	C	H	N	M ^{b)}
2	136–142° (Zers.)	C ₁₄ H ₄₂ N ₂ Al ₂ P ₂ Si	Ber. 382.5	43.96	11.07	7.32	14.11
			Gef. —	42.67	10.83	7.00	13.87
4	145–150° (Zers.)	C ₁₅ H ₄₄ N ₂ Al ₂ P ₂ Si	Ber. 396.6	—	—	7.08	13.59
			Gef. —	—	—	7.12	13.10
5	135–138° (Zers.)	C ₁₄ H ₄₂ N ₂ Ga ₂ P ₂ Si	Ber. 425.2	39.54	9.95	6.59	22.74
			Gef. —	38.70	9.38	6.34	22.71
8	132–137° (Zers.)	C ₁₄ H ₄₂ N ₂ AlGaP ₂ Si	Ber. 468.0	35.93	9.05	5.99	29.79
			Gef. —	34.38	8.79	5.93	29.62
9	84–86°	C ₁₄ H ₄₂ N ₂ In ₂ P ₂ Si	Ber. 558.2	30.13	7.58	5.02	41.14
			Gef. 578 ^{a)}	29.58	7.20	4.85	40.76
11	82–84°	C ₁₄ H ₄₂ N ₂ GaInP ₂ Si	Ber. 513.2	32.77	8.25	5.46	35.94
			Gef. 542 ^{a)}	32.01	7.83	5.24	35.86

a) Kryoskop. in Benzol.

b) M = Al, Ga, In; gegebenenfalls als Summe, komplexometrisch.

Thermolyse von 2: Dieser Versuch kam nur halbquantitativ zur Ausführung. Dazu wurden ca. 2.5 g **2** langsam auf 160° erhitzt. Ab 136° trat merklich Zersetzung ein. Das wieder erhaltene Reaktionsgemisch lieferte bei der fraktionierten Kristallisation aus Benzol/Petroläther-Gemischen zwei kristalline Komponenten, von denen die leichter lösliche als das *Trimethylaluminium-Addukt 13* von *Trimethylsilyl-iminotrimethylphosphoran*⁹⁾ erkannt wurde. Schmp. 79–80°. Ausb. ca. 0.8 g. Die zweite Komponente erwies sich als *N-Dimethylalumino-imino-trimethylphosphoran*⁴⁾ (**12**), Schmp. 129–131° nach Sublimation bei 120°/1 Torr, Ausb. ca. 1.1 g.

[343/68]