

Werner Wolfsberger, Hans-Hermann Pickel und Hubert Schmidbaur

## Phosphinimino-fluorsilane mit tetra- und pentakoordinierten Siliciumatomen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 1. März 1971)

Für die *N*-Silyl-phosphinimine der Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{F}_n$  ( $n = 1$  (2), 2 (3), 3 (4)) wurden bequeme und ergiebige Synthesemethoden ausgearbeitet, ausgehend von *N*-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin und den entsprechenden Fluorsilanen. Die neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmungen, IR- und NMR- sowie Massenspektren charakterisiert. Die Identität von 3 und 4 wurde durch eine unabhängige Synthese aus den analogen Chlorverbindungen mit Natriumfluorid bestätigt. Die Trifluorverbindung ist dimer und enthält fünfbindige Siliciumatome.

### (Phosphinimino)fluorosilanes with Tetra- and Pentacoordinate Silicon Atoms

A convenient high-yield synthesis for the *N*-silylphosphinimines of the formula  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{F}_n$  ( $n = 1$  (2), 2 (3), 3 (4)) is given, starting with *N*-(trimethylsilyl)-trimethylphosphinimine and the corresponding fluorosilanes. The new compounds are characterized by elemental analysis, molecular weight determinations, i.r., n.m.r., and mass spectra. The identity of 3 and 4 is confirmed by an independent synthesis from the analogous chloro compounds with sodium fluoride. The trifluoro compound is a dimer containing pentacoordinate silicon.

### Einführung

Fluorsilanverbindungen zeichnen sich gegenüber ihren Analogen mit schwereren Halogenen oft durch stark abweichende physikalische und chemische Eigenschaften aus<sup>1-4</sup>). Der spezielle Einfluß von Fluoratomen macht sich vor allem dann bemerkbar, wenn das Siliciumatom gleichzeitig stärker basische Zentren trägt, z. B. Stickstoff, Sauerstoff oder carbanionische Kohlenstoffatome.

Aus diesem Grunde waren auch für *N*-fluorsilylsubstituierte *Phosphinimine* besondere Eigenschaften zu erwarten, die sich u. a. auch in neuartigen Koordinationsphänomenen ausdrücken sollten.

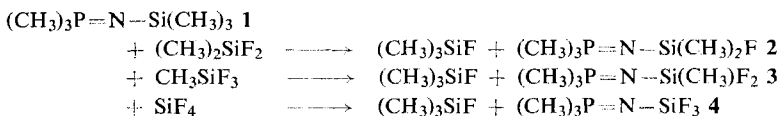
- 1) E. A. V. Ebsworth, *Volatile Silicon Compounds*, Pergamon, Oxford 1963; und *Organometallic Compounds of the Group IV Elements (A. G. MacDiarmid, Herausgeber)*, Bd. I, Teil 1, Marcel Dekker, New York 1968.
- 2) H. Schmidbaur in *Advances in Organometallic Chemistry (F. G. A. Stone und R. West, Herausgeber)*, Vol. IX, S. 259f, Acad. Press, New York 1970.
- 3) I. Ruidisch, H. Schmidbaur und H. Schumann in *Halogen Chemistry (V. Gutmann, Herausgeber)*, Bd. II, S. 233ff, Acad. Press, N. Y. 1967.
- 4) E. Hengge in *Halogen Chemistry (V. Gutmann, Herausgeber)*, Bd. II, S. 169f, Acad. Press, N. Y. 1967.

Im Anschluß an Arbeiten über andere Halogen- und Perhalogensilyl-phosphinimine<sup>5)</sup> wurden deshalb auch Untersuchungen über die Fluorverbindungen dieses Typs in Angriff genommen, über deren Ergebnis hier berichtet wird.

### Darstellung und Eigenschaften

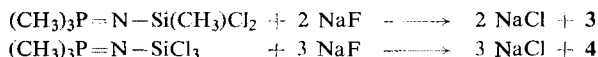
Zur Synthese der Verbindungen dieses Typs konnte das Reaktionsprinzip der „Umsilylierung“ übernommen werden, das sich bei einschlägigen Reaktionen bereits mehrfach ausgezeichnet bewährt hat, so bei der Darstellung siliciumfunktioneller Phosphinimine<sup>5)</sup>, Sulfoximine<sup>6)</sup>, Schwefeldiimine<sup>7,8)</sup> und Phosphinalkylene<sup>9)</sup>. Dieses Verfahren wurde hier erstmals auf Fluorsilane angewandt.

Trotz der niedrigen Siedepunkte der verwendeten Fluorsilane ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> + 3°, CH<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub> -30°, SiF<sub>4</sub> -95°)<sup>3)</sup> wurde zunächst versucht, bei den geplanten Reaktionen ohne Druckgefäß auszukommen. Dazu wurden die Methylfluorsilane auf eine Lösung von *N*-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin (**1**) in Methylenchlorid kondensiert, der



Reaktionskolben anschließend fest verschlossen und bei Raumtemperatur stehengelassen. Unter diesen Bedingungen laufen die gewünschten Umsilylierungen langsam, aber vollständig nach den oben formulierten Gleichungen ab. Selbst im Falle des Siliciumtetrafluorids war ein Autoklav nicht notwendig.

**3** und **4** lassen sich ebensogut aus den analogen Chlorsilyl-phosphiniminen<sup>5)</sup> mit Natriumfluorid in Acetonitril synthetisieren, eine Methode, die zur Darstellung von **2** allerdings ungeeignet ist, da das entsprechende Chloranaloge als ionogene Substanz in inerten Lösungsmitteln unlöslich ist<sup>5)</sup> (s. u.).



Nur **3** hat, als farblose leichtbewegliche Flüssigkeit, den Analogen mit Chlor oder Brom entsprechende Eigenschaften. **2** dagegen ist, im Gegensatz zu den salzartig gebauten Chlor-, Brom- und Jodverbindungen<sup>5)</sup>, ebenfalls eine leicht flüchtige Flüssigkeit, während **4** wieder ein sublimierbarer Festkörper ist, dessen Flüchtigkeit, gemessen am Formelgewicht zu gering erscheinen muß.

**2–4** lösen sich mäßig bis gut in inerten organischen Solventien wie Methylenchlorid, Benzol u. a., in protonenaktiven Lösungsmitteln tritt dagegen sofort Solvolyse ein. Auf Grund der Hydrolyseanfälligkeit müssen die Verbindungen unter trockenem Schutzgas gehandhabt werden. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß **2** und **3** monomer, **4** jedoch *dimer* vorliegt, was auch mit spektroskopischen Daten

<sup>5)</sup> W. Wolfsberger, H. H. Pickel und H. Schmidbaur, J. organomet. Chem., im Druck.

<sup>6)</sup> W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, J. organomet. Chem., im Druck.

<sup>7)</sup> O. J. Scherer und R. Wies, Z. f. Naturforsch. **256**, 1486 (1970).

<sup>8)</sup> W. Wolfsberger und H. H. Pickel, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>9)</sup> H. Schmidbaur und W. Malisch, Angew. Chem. **82**, 84 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 77 (1970); Chem. Ber. **104**, 150 (1971).

(s. u.) in Einklang steht. Die Dimerisierung erklärt die relativ hohen Schmelz- und Sublimationstemperaturen von **4** (Tab. 1). Im Gaszustand sind unter den Bedingungen der Massenspektrometrie (70 eV) sowohl für **2** und **3**, als auch für **4** nur monomere Einheiten nachweisbar.

Tab. 1. Physikalische Konstanten und Molekulargewichte

-trimethylphosphinimin	Nr.	Schmp.	Sdp./Torr	Mol.-Gew.		
				Ber.	Gef.	MS <sup>a)</sup>
<i>N</i> -Trimethylsilyl- <sup>10)</sup>	<b>1</b>	3–4°	169°/760	163.3	159 <sup>b)</sup>	
<i>N</i> -[Fluor-dimethylsilyl]-	<b>2</b>	–16 bis –17°	52–53°/2.5	167.2	151 <sup>b)</sup>	167
<i>N</i> -[Difluor-methylsilyl]-	<b>3</b>	4–5°	70–71°/4	171.2	176 <sup>b)</sup>	171
<i>N</i> -Trifluorsilyl-(Dimeres)	<b>4</b>	73–74°	55–60°/0.2 <sup>c)</sup>	350.4	382 <sup>d)</sup>	175

a) Massenspektroskop. gefundene größte Molekülmasse [*m/e*].

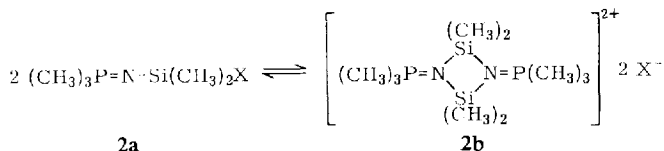
b) Kryoskop. in Benzol.

c) Sublimiert.

d) Ebullioskop. in Methylenechlorid.

## Struktur und Spektren

**2** ist die einzige Monohalogenverbindung der Bruttoformel  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{X}$ , die als *Monomeres* existenzfähig ist. Nur im Falle  $\text{X} = \text{F}$  liegt somit das Gleichgewicht vollständig auf der linken Seite. Auch Temperaturerhöhung kann die Ausbildung



der ionogenen Form nicht erzwingen; ab etwa 220° (!) erfolgt lediglich eine langsam vor sich gehende Zersetzung. Bei den Vertretern mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{J}$  ist eine kovalente Form nicht bekannt. Versuche zu ihrer Darstellung<sup>5)</sup> liefern stets die ionischen Vierringverbindungen. Die Gründe, die für die Bevorzugung der einen bzw. der anderen Struktur entscheidend sind, wurden bereits ausführlich diskutiert<sup>5)</sup>: Die Nichtausbildung des ionischen Dimeren, d. h. die Bevorzugung der monofunktionellen Verbindung im Falle  $\text{X} = \text{F}$  dürfte vor allem in der im Vergleich zur Si–Cl- oder gar Si–J-Bindung hohen Bindungsenergie der Si–F-Bindung begründet sein. Hinzu kommen mit Sicherheit noch Beiträge aus den Gitterenergien der Salze. Die sehr großen und mit organischen Resten umhüllten Kationen sollten große Anionen bevorzugen.

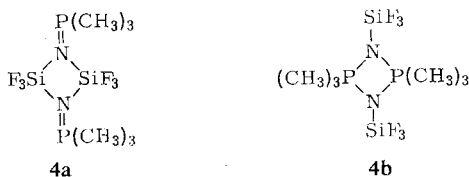
**3** entspricht in seinen Eigenschaften, die es als echte Molekülverbindung ausweisen, weitgehend den Homologen mit schwereren Halogenatomen<sup>5)</sup>.

Von **2–4** wurden <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren aufgenommen (Tab. 2). Die Zahl, die Multiplizität und das Flächenverhältnis der einzelnen Resonanzen bestätigen die

<sup>10)</sup> H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. **100**, 1000 (1967).

geforderte Zusammensetzung und Konstitution von **2** und **3**. So zeigen beide im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  neben dem Dublett der  $(\text{CH}_3)_3\text{P-Gruppe}$  ein Dublett (**2**) bzw. ein Triplett (**3**) für die Silyl-Methylprotonen, das jeweils durch Kopplung mit  $^{31}\text{P}$  dublettisiert ist. Die  $^{19}\text{F-NMR-Spektren}$  zeigen für **2** das erwartete, durch  $^{31}\text{P}$  dublettisierte Septett, für **3** ein scheinbares „Quintett“, das durch zufällige Überlagerung zweier durch  $^{31}\text{P-Kopplung}$  hervorgerufener Quartetts entsteht.

Die NMR-Spektren mußten vor allem auch dazu dienen, die zunächst unbekannte Struktur von **4** zu klären. Für dieses Dimere sind prinzipiell zwei Möglichkeiten zu diskutieren, von denen **4a** pentakoordinierte Silicium-, **4b** aber pentakoordinierte



Phosphoratome impliziert. Das  $^{19}\text{F-NMR-Spektrum}$  liefert zunächst auf Grund der Triplettisierung des einzigen Signals die Gewißheit, daß im Molekül *zwei* gleichwertige Phosphoratome enthalten sind, ohne zwischen **4a** und **4b** zu entscheiden. Das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  spricht aber klar gegen **4b**, denn in diesem Falle sollte man für das  $(\text{CH}_3)_3\text{P-Signal}$  ein Kopplungsschema vom Typ  $A_0XX'A_0'$  erwarten<sup>11)</sup>. Das als scharfes Dublett auftretende Signal läßt sich nur mit der Struktur **4a** mit fünfbindigem Silicium vereinbaren.

Tab. 2.  $^1\text{H-}$ ,  $^{19}\text{F-}$  und  $^{31}\text{P-NMR-Daten}$  der Verbindungen **2–4**

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	
$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$ :	$\delta\text{CH}_3(\text{Si})$	−3.5	−8.5	—
	$\delta\text{CH}_3(\text{P})$	−85.5	−88.5	−94.5
	$J(^1\text{HC}^{29}\text{Si})$	7.3	8.8	—
	$J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$	13.1	13.3	13.5
	$J(^1\text{HCSi}^{19}\text{F})$	6.05	4.30	—
	$J(^1\text{HCSiN}^{31}\text{P})$	0.45	0.35	—
Integral				
P: Si	ber.	3 : 2	3 : 1	—
	gef.	2.9 : 2	3.1 : 1	—
$^{19}\text{F-NMR}^{\text{b)}$ :	$\delta\text{SiF}$ (ppm)	128	124	169
	$J(^{19}\text{F}^{29}\text{Si})$	260	258	c)
	$J(^{19}\text{FSiN}^{31}\text{P})$	2.5	4.3	2.5
$^{31}\text{P-NMR}^{\text{d)}$ :	$\delta\text{P}$ (ppm)	—	—	−17

<sup>a)</sup> In Methylchlorid als Lösungsmittel gegen TMS extern. Verschiebungen und Kopplungskonstanten in [Hz] bei 60 MHz und 33°, negative Vorzeichen für kleinere Feldstärken, bezogen auf den Standard.

<sup>b)</sup> **2** und **3** in Substanz, **4** in Methylchlorid, bei 56.4 MHz und 32° gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$  als inneren Standard vermessen. Positive Werte der chemischen Verschiebung (in ppm) für größere Feldstärken, bezogen auf den Standard;  $J$  in [Hz].

<sup>c)</sup> Nicht aufzufinden, Löslichkeit in Methylchlorid zu gering.

<sup>d)</sup> In Methylchlorid bei 24.3 MHz und 32°; Standard 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern.

<sup>11)</sup> C. W. Haigh, J. chem. Soc. [London] A 1970, 1682.

Siliciumatome mit der Koordinationszahl fünf wurden schon mehrfach postuliert<sup>12)</sup> und sind in neuester Zeit in einigen Verbindungen durch Röntgenstrukturanalyse auch endgültig gesichert worden<sup>13)</sup>. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **4** ergibt schließlich ein Signal in einem Bereich (−17 ppm), der typisch für vierfach koordinierte Phosphoratome ist<sup>14–16)</sup>, was nochmals gegen die Struktur **4b** spricht und somit ein weiteres Indiz für **4a** liefert.

Die bei **4a** mögliche strukturelle Nichtäquivalenz der drei Fluoratome fällt vermutlich einer raschen Pseudorotation zum Opfer. Die Strukturverhältnisse im Grundzustand sollten nicht unähnlich denen sein, wie man sie an den Siliciumatomen des (pentameren) Silyl-dimethyl-amins<sup>13a)</sup> bzw. an den Phosphoratomen des (dimeren) *N*-Methyl-trichlorphosphinimins<sup>17)</sup> findet.

Die *IR-Spektren* von **2–4** wurden im Bereich 3500–400/cm vermessen. Trotz der Einfachheit der Spektren, die eine fast lückenlose Zuordnung der einzelnen Banden erlaubte (Tab. 3), konnten die Silicium–Fluor-Valenzschwingungen nicht ausgesondert werden. In dem für diese Schwingung zuständigen Bereich (etwa 900–850/cm) treten bei **4** mehrere Banden auf. Bei **2** und **3** können diese Schwingungen durchaus von den sehr intensiven und breiten Banden der Pendelschwingungen der CH<sub>3</sub>-Gruppen am Silicium verdeckt sein. Bemerkenswert ist, daß die Phosphor–Stickstoff-Valenzschwingung durch den CH<sub>3</sub>/F-Austausch bei den monomeren Verbindungen **2** und **3** keine Lageveränderung erfährt ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=N–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: νP=N 1286 sst<sup>10)</sup>). Diese Bande ist jedoch, wie erwartet, bei **4** gegenüber **1** um über 240/cm in den längerwelligen Bereich verschoben, ein erneuter Beweis für eine koordinative Betätigung der Iminostickstoffatome. Erwartungsgemäß kann nur bei **2** und **3** eine Stickstoff–Silicium-Valenzschwingung eindeutig zugeordnet werden.

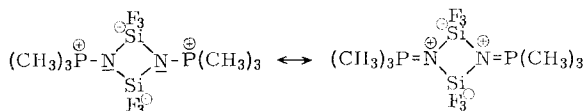
- 12) 12a) L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism, and Silicon*, McGraw Hill Book Co., New York 1965; — 12b) J. Y. Corey und R. West, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 4034 (1963); — 12c) C. L. Frye, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3170 (1964); — 12d) B. J. Aylett und J. M. Campbell, *Chem. Commun.* **1967**, 159; — 12e) F. Klanberg und E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **7**, 155 (1968); — 12f) H. C. Clark und K. R. Dixon, *Chem. Commun.* **1967**, 717; — 12g) H. C. Clark, K. R. Dixon und J. G. Nicolson, *Inorg. Chem.* **8**, 450 (1969); — 12h) K. Behrends und G. Kiel, *Naturwissenschaften* **54**, 537 (1967); — 12i) J. J. Harris und B. Rudner, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 515 (1968); — 12j) D. I. Cook, R. Fields, R. N. Haszeldine, B. R. Files, A. Jones und M. F. Newlands, *J. chem. Soc. [London] A* **1966**, 887; — 12k) J. E. Ferguson, D. K. Grant, R. H. Hickford und C. J. Wilkins, *J. chem. Soc. London* **1959**, 99; — 12l) R. Müller und C. Dathe, *Z. anorg. allg. Chem.* **343**, 150 (1966).
- 13) 13a) R. Rudman, W. C. Hamilton, S. Novick und T. D. Goldfarb, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5157 (1967); — 13b) J. W. Turley und F. P. Boer, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4026 (1968); — 13c) F. P. Boer, J. W. Turley und J. J. Flynn, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5102 (1968); — 13d) F. P. Boer, J. J. Flynn und J. W. Turley, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6973 (1968); — 13e) J. W. Turley und F. P. Boer, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 4129 (1969); — 13f) F. P. Boer und J. W. Turley, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 4134 (1969); — 13g) F. P. Boer und F. P. von Remoortere, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 801 (1970); — 13h) H. C. Clark, P. W. R. Corfield, K. R. Dixon und J. A. Ibers, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3360 (1967).
- 14) J. H. Letcher und J. R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. IV, 3. Kapitel, Interscience, New York 1965.
- 15) G. Mavel in *Progress in NMR Spectroscopy* (J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, Herausgeber), Bd. 1, S. 251, Pergamon Oxford 1966.
- 16) G. S. Reddy und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **25b**, 1199 (1970).
- 17) H. Hess und D. Forst, *Z. anorg. allg. Chem.* **342**, 240 (1966).

Tab. 3. IR-Daten (in  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a)</sup> der Verbindungen 2–4

2	3	4	Zuordnung
1322 sst	1325 st	1319 m	
1293 sst	1297 sst	1304 st	$\delta\text{CH}_3(\text{P})$
1282 sst	1286 st	1041 sst	$\nu\text{P}=\text{N}$
1252 st	1255 st	—	$\delta\text{CH}_3(\text{Si})$
978 s	968 s	980 Sch	
937 st	942 st	963 sst	$\rho\text{CH}_3(\text{P})$
		912 m	
		880 m	
		851 st	
		824 m	
854 sst	858 sst	—	
838 sst	798 st	—	$\rho\text{CH}_3(\text{Si})$
780 st			
747 m	738 m	752 m	
728 m		701 m	$\nu\text{PC}_3$
650 m	677 m	—	$\nu\text{SiC}$
578 s	583 s		$\nu\text{SiN}$
		497 m	
		478 ss	Gerüst-
		450 m	schwingungen

<sup>a)</sup> Perkin Elmer Infracord, Modell 337; 2 und 3 wurden kapillar, 4 als Nujolsuspension zwischen KBr-Fenstern vermessen.

Insgesamt erscheint damit eine Molekülstruktur **4a** mit pentakoordinierten Siliciumatomen sichergestellt. Möglichkeiten zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse ergeben sich u. a. aus den nachfolgend angegebenen Grenzstrukturen, von denen die eine den zwitterionischen Phosphonium-, die andere den Imoniumcharakter stärker betont. Dieses Konzept wurde an anderer Stelle in breitem Rahmen diskutiert<sup>2)</sup>.



Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* durch Sachmittel und von den *Farbenfabriken Bayer AG* durch Chemikalienspenden in dankenswerter Weise unterstützt. Herrn Dr. *W. Murray*, Univ. Braunschweig, danken wir für die Aufnahme von <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-Spektren.

## Beschreibung der Versuche

*Allgemeines und Ausgangsmaterialien:* Alle Versuche wurden zum Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren dementsprechend vorbehandelt. Die C,H,N-Werte entstammen Verbrennungsanalysen, die im hiesigen Institut durchgeführt wurden. Die folgenden Ausgangsverbindungen erhielten wir nach Literaturvorschriften:  $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ <sup>18)</sup>,  $\text{CH}_3\text{SiF}_3$ <sup>19)</sup>,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>10)</sup> (**1**),  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ <sup>5)</sup> und  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{SiCl}_3$ <sup>5)</sup>.

<sup>18)</sup> H. S. Booth und J. F. Suttle, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2658 (1946).

<sup>19)</sup> H. S. Booth und W. F. Martin, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2655 (1946).

**Umsilylierungsreaktionen:** Zur Umsilylierung von **1** mit *Dimethyldifluor-* und *Methyltrifluorsilan* wurde in einem 50-ccm-Rundkolben eine kleine Menge **1** genau eingewogen, mit 25 ccm Methylenchlorid verdünnt und über ein Verbindungsstück mit dem jeweiligen Fluorsilan-Vorratskolben verbunden. Der Reaktionskolben wurde nun auf ca.  $-50^{\circ}$  abgekühlt und das entsprechende Fluorsilan in genügender Menge überkondensiert, was sich an der Abnahme des Flüssigkeitsspiegels im Vorratsgefäß grob abschätzen läßt. Dann wurde der Reaktionskolben auf etwa  $-20$  bis  $-10^{\circ}$  aufgetaut, mit einem Schliffstopfen *fest* verschlossen und bei Raumtemp. mehrere Tage stehengelassen. Durch Rückwägung der Vorratskolben wurde die eingesetzte Menge Fluorsilan genauer bestimmt.

Zur Darstellung von **4** wurde in einem 50-ccm-Zweihalskolben mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr eine abgewogene Menge **1** in 30 ccm Methylenchlorid gelöst, dann auf ca.  $-20^{\circ}$  abgekühlt und *Siliciumtetrafluorid*<sup>20)</sup> in langsamem Strom über mehrere Stdn. eingeleitet. Da sich bei dieser Temp. noch immer größere Mengen Siliciumtetrafluorid in Methylenchlorid lösen, wurde nach dem Einleiten der Reaktionskolben fest verschlossen und zwei Tage zur weiteren Umsetzung stehengelassen.

**2**–**4** wurden nach Abziehen des Lösungsmittels und Trimethylfluorsilans sowie der überschüssigen Ausgangsfluorsilane durch Vakuumdestillation bzw. -sublimation erhalten. Ansätze und Ausbb. gibt die Tab. 4, Analysenwerte die Tab. 5.

**Natriumfluorid-Methode:** In einem 100-ccm-Rundkolben mit Rührfisch und Rückflußkühler wurden eine abgewogene Menge  $(CH_3)_3P=N-Si(CH_3)Cl_2$  bzw.  $(CH_3)_3P=N-SiCl_3$  und eine Aufschlämmung von *Natriumfluorid* in 50 ccm Acetonitril zusammengegeben und mehrere Tage bei  $80^{\circ}$  unter Rühren gekocht. Nach beendeter Reaktion wurde *NaCl* zusammen mit im Überschuß eingesetztem *NaF* mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert; dann wurde wie oben aufgearbeitet. Ansätze und Ausbb. siehe Tab. 4.

Tab. 4. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von **2**–**4**

Ausgangsphosphinimin <sup>a)</sup> Formel	g		Formel	Fluorid		Nr.	Produkt	
	g	mMol		g	mMol		g	%
$Me_3P=N-SiMe_3$ ( <b>1</b> )	3.00	18.37	$Me_2SiF_2$	4.5	46.8	<b>2</b>	2.10	69
$Me_3P=N-SiMe_3$ ( <b>1</b> )	2.77	16.96	$MeSiF_3$	3.0	30.0	<b>3</b>	1.97	68
$Me_3P=N-SiMe_3$ ( <b>1</b> )	3.50	21.25	$SiF_4$	b)	b)	<b>4</b>	2.95	80
$Me_3P=N-SiMeCl_2$	3.88	19.02	$NaF$	2.5	59.5	<b>3</b>	1.75	54
$Me_3P=N-SiCl_3$	4.84	21.55	$NaF$	4.0	95.2	<b>4</b>	2.68	71

a) Me =  $CH_3$ .

b) Nicht gewogen, siehe Text.

Tab. 5. Analysenwerte der Verbindungen **2**–**4**

Nr.	Summenformel	(Mol.-Gew.)	C		H		N	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
<b>2</b>	$C_5H_{15}FNPSi$	(167.2)	35.90	35.5	9.04	8.85	8.37	8.03
<b>3</b>	$C_4H_{12}F_2NPSi$	(171.2)	28.06	27.4	7.06	6.79	8.18	7.80
<b>4</b>	$C_6H_{18}F_6N_2P_2Si_2$	(350.4)	20.60	19.9	5.17	5.66	7.98	7.42

<sup>20)</sup> G. Brauer, Handbuch d. Präp. Anorg. Chemie, 1. Aufl., S. 202, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1954.