

## ***N*-BROMDIMETHYLSILYL- UND *N*-IODDIMETHYLSILYL- TRIORGANOPHOSPHINIMINE**

W. WOLFSBERGER \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700  
 Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 30. Januar 1979)

### **Summary**

*N*-Bromodimethylsilyl- and *N*-iododimethylsilyl-trialkylphosphineimines are accessible by transsilylation of the corresponding *N*-trimethylsilyl compounds or by the reaction of bis(trialkylphosphinimino)dimethylsilanes with dibromo- or diiodo-dimethylsilanes. In a subsequent reaction most of the title compounds undergo a dimerisation forming dicationic four-membered ring systems. Only compounds with bulky groups at the phosphorus atom are stable as monomers. For three compounds it was found that under certain conditions a reversible change between the monomeric and dimeric structure is possible.

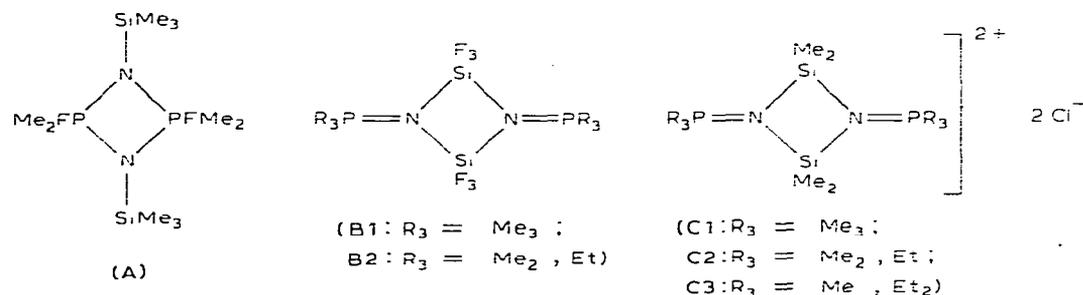
### **Zusammenfassung**

*N*-Bromdimethylsilyl- und *N*-Ioddimethylsilyl-triorganophosphinimine sind durch Umsilylierung der entsprechenden *N*-Trimethylsilylverbindungen oder durch Reaktion von Bis(trialkylphosphinimino)dimethylsilanen mit Dibrom- oder Diioddimethylsilan zugänglich. In einer Folgereaktion dimerisieren die meisten der Titelverbindungen zu dikationischen, viergliedrigen Ringsystemen. Nur Verbindungen mit sperrigen Resten am Phosphoratom sind als Monomere stabil. In drei Fällen konnte gezeigt werden, dass unter bestimmten Bedingungen die monomere und dimere Form reversibel ineinander überführbar sind.

---

*N*-Alkyl-phosphinimine,  $R-N=PR'_3$ , neigen mit steigender Elektronegativität der Reste  $R'$  zunehmend zur Bildung dimerer Moleküle, die, wie umfangreiche NMR-Untersuchungen und mehrere Röntgenstrukturanalysen belegen [1], als  $(PN)_2$ -Vierringverbindungen mit nun pentakoordinierten Phosphoratomen vorliegen. Aufgrund des in Abhängigkeit von den Gruppen  $R$  mehr oder minder stark ausgeprägten Lewisäure-Charakters der Silane,  $SiR_4$ , vermag deren Zentralatom Silicium seine Koordinationszahl ebenfalls auf fünf (oder sechs)

zu erhöhen [2]. *N*-Silyl-phosphinimine,  $R_3Si-N=PR'_3$ , die man sowohl als phosphiniminosubstituierte Silane als auch als *N*-silylsubstituierte Phosphinimine betrachten kann, sollten diese Eigenschaften der beiden Verbindungsklassen wenigstens zum Teil in sich vereinigen. Für die Dimerisierung assoziationsfähiger *N*-Silyl-phosphinimine sind somit je nach der Elektronegativität der Reste R und R' zwei Alternativen zu diskutieren, nämlich eine Verbrückung über den P=N- oder eine über den N—Si-Molekülteil. Für beide Varianten wurden in der Literatur inzwischen insgesamt drei Beispiele (A [3], B1 [4,5] und B2 [5]) beschrieben\*.



Die aus den NMR-Spektren und anderen Daten abgeleitete Struktur B wurde vor kurzem durch eine Röntgenbeugung an B1 zusätzlich abgesichert [6].

Ein detailliertes Studium an über sechzig *N*-Fluor- [5] und *N*-Chlorsilyl-Derivaten [7] erbrachte nun, dass dimere *N*-Halogensilyl-phosphinimine neben A und B noch ein drittes Strukturprinzip C verwirklichen, ein dikationisches  $(SiN)_2$ -Vierringsystem, dessen Bildung man sich ausgehend von B durch heterolytische Abspaltung zweier Halogenatome vorstellen kann.

Die Verifizierung der Struktur C hängt (neben anderen Faktoren) vor allem von der Silicium—Halogen-Bindungsenergie ab [8]. Bezeichnenderweise lassen *N*-Fluorsilyl-phosphinimine eine solche Struktur nicht zu [5], während sie bei den bislang bekannten *N*-Chlorsilyl-Derivaten in drei Fällen realisiert ist [7]. Die wenigen Beispiele der in der Struktur C vorliegenden *N*-Halogensilylphosphinimine sollten aber durch die Darstellung analoger Brom- oder Iodverbindungen leicht zu vermehren sein. Erste orientierende Versuche [8] bestätigten diese Annahme. In Fortführung dieser Arbeiten wird hier über die Synthese und Eigenschaften einer grösseren Anzahl von *N*-Brom- und *N*-Ioddimethylsilyl-triorganophosphiniminen berichtet.

## Ergebnisse und Diskussion

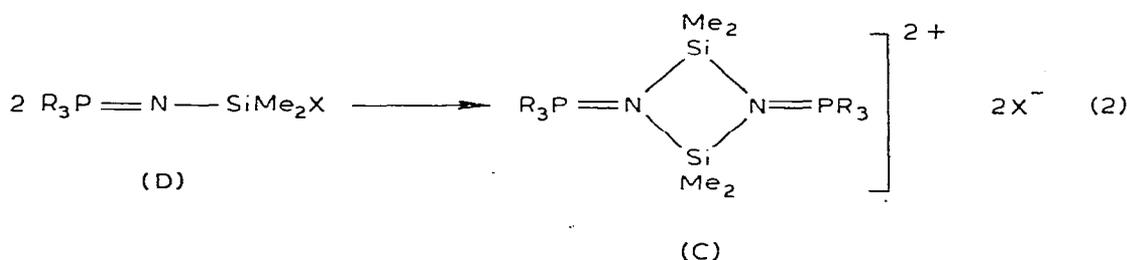
### (a) Darstellung

Zur Darstellung der gewünschten Verbindungen wurde auf das bei einer Vielzahl der verschiedensten Substanzklassen mit Erfolg angewendete Verfahren der Umsilylierung zurückgegriffen [9].

\* Es gilt: R = organischer Rest, X = Br oder I, Me =  $CH_3$ , Et =  $C_2H_5$ , Pr =  $C_3H_7$ , Bu =  $C_4H_9$  und Ph =  $C_6H_5$ .



Im Gegensatz zu den spontan und unter Wärmeentwicklung verlaufenden Umsilylierungen von *N*-Silyl-phosphiniminen mit Dichlordimethylsilan [7] reagieren Dibrom- und vor allem Diioddimethylsilan nur sehr langsam zu den entsprechenden *N*-Halogensilyl-Derivaten. Um akzeptable Reaktionszeiten zu gewährleisten, wird daher bei den Fällen, wo der primäre Schritt des Silylgruppenaustausches, der nukleophile Angriff des Stickstoffatoms des Phosphinimins auf das Siliciumatom des Halogensilans, durch sperrige Reste am Phosphoratom zusätzlich erschwert ist, eine Reaktionsführung bei höheren Temperaturen unumgänglich. Wie erhofft, erfolgt beim überwiegenden Teil der unternommenen Umsetzungen nach der Umsilylierung sofort eine Umlagerung zu dikationischen Dimeren.

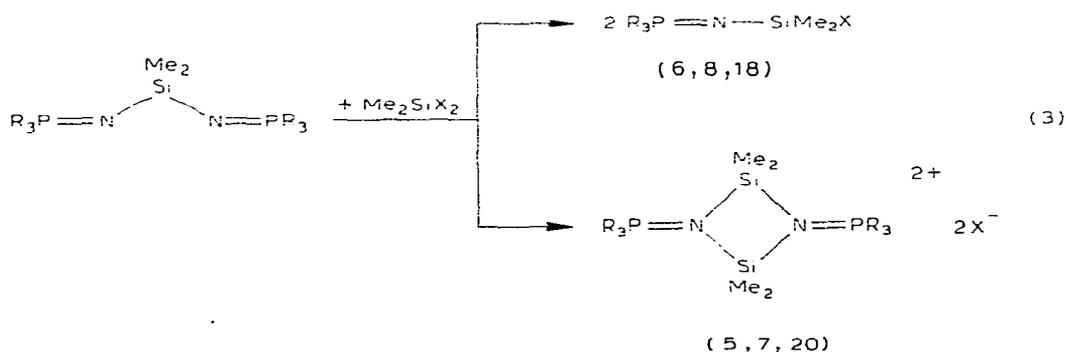


Diese Umstrukturierung, die nur bei Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen am Phosphoratom ausbleibt, ist aufgrund der abgestuften Silicium-Halogen-Bindungsenergie ( $Si-Br > Si-I$ ) in der Reihe der *N*-Ioddimethylsilyl-Verbindungen zwangsläufig leichter zu bewerkstelligen. So wird z.B. die Ausbildung der ionogenen Vierringstruktur C im Falle der *N*-Bromdimethylsilyl-phosphinimine bereits durch eine, bei den analogen Iodverbindungen dagegen erst durch zwei phosphorständige *t*-Butylgruppen verhindert. Der gesetzmässige Einfluss der beiden oben genannten Faktoren auf die (bei Normalbedingungen) verwirklichte Struktur der synthetisierten Verbindungen 1–24 wird durch die nachstehende tabellarische Aufstellung verdeutlicht.

1: $(Me_3PNSiMe_2)_2^{2+} 2 Br^-$	13: $(Me_3PNSiMe_2)_2^{2+} 2 I^-$
2: $(Me_2EtPNSiMe_2)_2^{2+} 2 Br^-$	14: $(Me_2EtPNSiMe_2)_2^{2+} 2 I^-$
3: $(MeEt_2PNSiMe_2)_2^{2+} 2 Br^-$	15: $(MeEt_2PNSiMe_2)_2^{2+} 2 I^-$
4: $(Et_3PNSiMe_2)_2^{2+} 2 Br^-$	16: $(Et_3PNSiMe_2)_2^{2+} 2 I^-$
5: $(n-Pr_3PNSiMe_2)_2^{2+} 2 Br^-$	17: $(n-Pr_3PNSiMe_2)_2^{2+} 2 I^-$
6: $i-Pr_3PNSiMe_2Br$	18: $i-Pr_3PNSiMe_2I$
7: $(n-Bu_3PNSiMe_2)_2^{2+} 2 Br^-$	19: $(n-Bu_3PNSiMe_2)_2^{2+} 2 I^-$
8: $i-Bu_3PNSiMe_2Br$	20: $(i-Bu_3PNSiMe_2)_2^{2+} 2 I^-$
9: $t-Bu_3PNSiMe_2Br$	21: $t-Bu_3PNSiMe_2I$
10: $t-Bu_2MePNSiMe_2Br$	22: $t-Bu_2MePNSiMe_2I$
11: $t-BuMe_2PNSiMe_2Br$	23: $(t-BuMe_2PNSiMe_2)_2^{2+} 2 I^-$
12: $(PhMe_2PNSiMe_2)_2^{2+} 2 Br^-$	24: $(PhMe_2PNSiMe_2)_2^{2+} 2 I^-$

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass alle nach Gl. 1 erhaltenen Verbindungen 1–24 auch aus Bis(phosphinimino)silanen und  $Me_2SiX_2$  zugänglich sein sollten, wie dies bereits in einer früheren Arbeit [10] bei der erfolgreichen Synthese von

1 und 13 sowie bei der Darstellung einiger *N*-Chlorsilyl-Derivate [11,12] demonstriert werden konnte. Die Ergebnisse der Überprüfung von sechs weiteren, willkürlich ausgewählten Reaktandenkombinationen entsprachen diesen Erwartungen.



### (b) Chemische und physikalische Eigenschaften

Die kovalent gebauten Phosphinimine sind mit Ausnahme der Tri(*t*-butyl)-Verbindungen 9 und 21 tiefschmelzende Substanzen, die ausnahmslos in den gängigen Solventien leicht löslich sind, in Benzol nach kryoskopischen Molekülmassenbestimmungen als Monomere vorliegen und deren NMR-Spektren (Tab. 1) mit der geforderten Zusammensetzung und Struktur in Übereinstimmung sind. Sie unterliegen sehr schnell der Hydrolyse, sind aber unter Inertgas aufbewahrt unbegrenzt lang haltbar.

Die gegenüber Luftfeuchtigkeit resistenteren und zum grössten Teil nur unter Zersetzung schmelzenden ionogenen Verbindungen erwiesen sich in sämtlichen geprüften Solventien als unlöslich. Dies schliesst viele Untersuchungsmöglichkeiten (NMR, Leitfähigkeit, Kryoskopie etc.) zur Absicherung der postulierten

(Fortsetzung s.S. 284)

TABELLE 1

<sup>1</sup>H- UND <sup>31</sup>P-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN 5–11, 18, 21 UND 22<sup>a</sup>

5 <sup>b</sup>	δ(CH <sub>3</sub> (Si)): 0.33; δ(CH <sub>3</sub> (C)): 0.90; δ((CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (P)): 1.56; δ(P): 24.7.
6	δ(CH <sub>3</sub> (Si)): 0.48; δ(CH <sub>3</sub> (C)): 1.17; δ(CH(P)): 2.06; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HCSiN <sup>31</sup> P): 0.35; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HC <sup>29</sup> Si): 7.35; δ(P): 31.5; <i>J</i> ( <sup>31</sup> PN <sup>29</sup> Si): 23.7.
7 <sup>c</sup>	δ(CH <sub>3</sub> (Si)): 0.28; δ(CH <sub>3</sub> (C)): 0.78; δ((CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (P)): 1.44; δ(P): 18.5.
8	δ(CH <sub>3</sub> (Si)): 0.48; δ(CH <sub>2</sub> (P)): 1.58; δ(CH(C)): 2.07; δ(CH <sub>3</sub> (C)): 1.04; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HCSiN <sup>31</sup> P): 0.35; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HC <sup>29</sup> Si): 7.35; δ(P): 13.3; <i>J</i> ( <sup>31</sup> PN <sup>29</sup> Si): 21.9
9	δ(CH <sub>3</sub> (Si)): 0.52; δ(CH <sub>3</sub> (C)): 1.32; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HCC <sup>31</sup> P): 13.1; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HC <sup>29</sup> Si): 7.4; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HCSiN <sup>31</sup> P): 0.4; δ(P): 38.2; <i>J</i> ( <sup>31</sup> PN <sup>29</sup> Si): 26.8.
10	δ(CH <sub>3</sub> (Si)): 0.47; δ(CH <sub>3</sub> (C)): 1.20; δ(CH <sub>3</sub> (P)): 1.32; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HCSiN <sup>31</sup> P): 0.35; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HC <sup>29</sup> Si): 7.35; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HC <sup>31</sup> P): 10.85; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HCC <sup>31</sup> P): 14.2; δ(P): 32.5; <i>J</i> ( <sup>31</sup> PN <sup>29</sup> Si): 19.6.
11	δ(CH <sub>3</sub> (Si)): 0.47; δ(CH <sub>3</sub> (C)): 1.12; δ(CH <sub>3</sub> (P)): 1.39; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HCSiN <sup>31</sup> P): 0.45; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HC <sup>29</sup> Si): 7.4; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HC <sup>31</sup> P): 12.05; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HCC <sup>31</sup> P): 14.9; δ(P): 22.8.
18	δ(CH <sub>3</sub> (Si)): 0.69; δ(CH <sub>3</sub> (C)): 1.18; δ(CH(P)): 2.08; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HCSiN <sup>31</sup> P): 0.4; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HC <sup>29</sup> Si): 7.4; δ(P): 32.1; <i>J</i> ( <sup>31</sup> PN <sup>29</sup> Si): 22.0.
21	δ(CH <sub>3</sub> (Si)): 0.73; δ(CH <sub>3</sub> (C)): 1.33; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HCC <sup>31</sup> P): 13.15; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HC <sup>29</sup> Si): 7.3; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HCSiN <sup>31</sup> P): 0.3; δ(P): 40.1; <i>J</i> ( <sup>31</sup> PN <sup>29</sup> Si): 24.4.
22	δ(CH <sub>3</sub> (Si)): 0.69; δ(CH <sub>3</sub> (C)): 1.20; δ(CH <sub>3</sub> (P)): 1.35; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HCSiN <sup>31</sup> P): 0.4; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HC <sup>29</sup> Si): 7.4; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HC <sup>31</sup> P): 11.05; <i>J</i> ( <sup>1</sup> HCC <sup>31</sup> P): 14.3; δ(P): 34.1 <sup>d</sup> .

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-NMR-in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegen TMS int.; <sup>31</sup>P-NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gegen 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.; δ in ppm; *J* in Hz. <sup>b</sup> In Reinsubstanz bei ~200°C. <sup>c</sup> In Reinsubstanz bei ~180°C. <sup>d</sup> In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

TABELLE 2

## ANSÄTZE, REAKTIONSBEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN 1-24

R <sub>3</sub> P=N-SiMe <sub>3</sub>	Halogensilan		Reaktionsdauer		Produkt		
	g	mmol	g	mmol	Nr.	R	
R <sub>3</sub>	g	mmol	Formel	g	mmol	temp. (°C)	Nr.
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,36	8,33	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	2,04	9,36	25	1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,76	4,29	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	1,74	7,98	25	2
CH <sub>3</sub> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1,17	6,11	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	2,05	9,40	20	3
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1,12	5,45	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	1,36	6,24	20	4
(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	1,22	4,93	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	1,67	7,66	25	5
(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	1,58	6,39	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	2,81	12,9	100	6
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,14	3,94	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	1,36	6,24	20	7
(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,44	4,97	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	3,08	14,1	100	8
(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,56	5,39	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	1,95	8,95	100	9
(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	1,23	4,97	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	3,25	14,9	90	10
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,05	5,11	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	2,55	11,7	80	11
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,29	5,72	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	2,38	10,9	25	12
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,50	9,15	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	3,30	10,6	20	13
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,85	4,79	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	2,20	7,05	20	14
CH <sub>3</sub> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1,34	7,00	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	3,08	9,87	80	15
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1,28	6,23	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	2,64	8,46	20	16
(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	1,45	5,86	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	2,09	6,70	80	17
(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	1,39	5,62	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	2,20	7,05	50	18
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,30	4,49	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	2,09	6,70	40	19
(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,23	4,25	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	2,09	6,70	90	20
(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,55	5,35	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	2,20	7,05	90	21
(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	1,73	6,99	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	2,64	8,46	45	22
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,42	6,91	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	2,64	8,46	90	23
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,46	6,48	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	2,42	7,76	20	24
(R <sub>3</sub> P=N) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>							
R <sub>3</sub>	g	mmol		g	mmol		
(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	1,37	3,37	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	1,02	4,68	20	5
(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	1,28	3,15	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	1,02	4,68	100	6
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,19	2,42	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	0,85	3,90	20	7
(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,30	2,65	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>	0,94	4,31	90	8
(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	1,32	3,25	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	1,76	5,64	80	18
(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1,05	2,14	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub>	1,32	4,23	20	20

<sup>a</sup> Der überwiegende Anteil der Verbindung 22 erleidet während der Vakuumdestillation eine Zersetzung.

TABELLE 3

SCHMELZ- UND SIEDEPUNKTE, IR-ABSORPTION  $\nu(\text{P}=\text{N})$ , MOLEKULARGEWICHTE SOWIE C-, H-, N- UND HALOGEN-ANALYSEN DER VERRINDUNGEN 1-24

Verb. Nr.	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/mmHg)	$\nu(\text{P}=\text{N})$ (cm <sup>-1</sup> )	Mol.-Gew. Gef. (ber.)	Analysen (Gef. (ber.) (%))			
					C	H	N	Hal
1	ab 305 Zers.		1048	(456.3)	26.15 (26.32)	6.47 (6.63)	6.07 (6.14)	34.82 (35.03)
2	ab 230 Zers.		1030	(484.3)	29.31 (29.76)	6.93 (7.08)	5.84 (5.78)	32.62 (33.00)
3	ab 260 Zers.		1035	(512.4)	32.78 (32.81)	7.14 (7.47)	5.36 (5.47)	30.93 (31.19)
4	232-233	195-200/100 <sup>a</sup>	1027	(540.5)	35.38 (35.56)	7.28 (7.83)	5.03 (5.18)	29.39 (29.57)
5	190-192	165-170/12 <sup>a</sup>	1025	(624.7)	42.08 (42.30)	8.52 (8.71)	4.61 (4.49)	25.47 (25.29)
6	-14 -(-13)	88-89/0.1	1342	299 (312.3)	41.98 (42.30)	8.58 (8.71)	5.02 (4.49)	25.37 (25.39)
7	167-168	160-165/0.1 <sup>a</sup>	1029	(708.8)	47.20 (47.45)	9.16 (9.39)	3.86 (3.95)	22.32 (22.55)
8	18-19	95-96/0.1	1336	338 (354.4)	46.91 (47.45)	9.25 (9.39)	3.93 (3.95)	22.34 (22.55)
9	154-155	110-115/0.01 <sup>a</sup>	1350	347 (354.4)	47.27 (47.45)	9.20 (9.39)	3.92 (3.95)	22.38 (22.55)
10	13-14	89-90/0.1	1320	323 (312.3)	41.89 (42.30)	8.68 (8.71)	4.47 (4.49)	25.78 (25.59)
11	16-17	45-47/0.1	1316	259 (270.2)	35.74 (35.56)	7.44 (7.83)	5.41 (5.18)	29.34 (29.57)
12	ab 245 Zers.		1052	(580.5)	40.95 (41.38)	6.26 (5.90)	4.82 (4.83)	27.79 (27.53)
13	ab 225 Zers.		1054	(550.3)	21.49 (21.83)	5.62 (5.50)	4.90 (5.05)	45.78 (46.12)
14	ab 220 Zers.		1030	(578.4)	24.64 (24.92)	5.78 (5.93)	4.89 (4.84)	43.77 (43.89)
15	ab 195 Zers.		1040	(606.4)	27.47 (27.73)	6.61 (6.32)	4.63 (4.62)	41.74 (41.86)

16	ab 220 Zers.	1027	(634.5)	30.26	6.52	4.50	39.90
17	ab 215 Zers.	1026	(718.6)	36.85	7.70	3.77	(40.00)
18	0-1	1340	350	(36.77)	(7.57)	(3.90)	35.08
19	ab 175 Zers.	1027	(359.3)	36.58	7.55	3.61	(35.32)
20	ab 195 Zers.	1028	(802.8)	41.76	8.13	3.54	35.14
21	154-156	1348	(802.9)	41.84	(8.29)	(3.49)	(35.32)
22	21-22	1315	390	(41.89)	8.30	3.52	31.33
23	ab 220 Zers.	1038	(401.4)	41.53	(8.29)	(3.49)	(31.62)
24	ab 180 Zers.	1047	347	(359.3)	7.33	3.75	31.55
			(634.5)	29.86	(7.57)	(3.90)	(31.62)
			(674.5)	35.16	6.72	4.44	35.04
				30.29	(6.67)	(4.42)	(35.32)
				5.22	(4.00)		39.67
				(5.08)			(40.00)
							37.37
							(37.63)

<sup>a</sup> Sublimiert.

Struktur C aus. Wie bereits diskutiert [10,11], ist diese aber aufgrund vieler Argumente anderen denkbaren Alternativen vorzuziehen.

Als ionogene Spezies besitzen 4, 5 und 7 etwas ungewöhnliche, bei den übrigen Verbindungen der Struktur C nicht anzutreffende Eigenschaften, nämlich leichte Sublimierbarkeit und scharfe Schmelzpunkte, die für 5 und 7 genügend tief liegen, um NMR-spektroskopische Experimente an den entsprechenden Flüssigkeiten vornehmen zu können. Die erhaltenen Daten (Tab. 1) sind aber in keiner Weise mit einem dikationischen Vierring C, sondern nur mit dem korrespondierenden Monomeren D zu vereinbaren. Die zuletzt aufgeführten Eigenschaften von 4, 5 und 7 sind somit dadurch zu erklären, dass, wie dies an den Verbindungen B2 und B3 schon gezeigt werden konnte [8], der Übergang vom festen in den flüssigen oder gasförmigen Zustand im Sinne einer Umkehrung der Gl. 2 mit der Dissoziation in kovalente Monomere einhergeht

( $C \xrightleftharpoons[\text{T}]{\text{T}} D$ ), ein Vorgang, der vollkommen reversibel und beliebig oft reproduzierbar ist. Der Grund für dieses Verhalten liegt wohl darin, dass es sich bei 4, 5 und 7 um Verbindungen handelt, deren Alkylreste am Phosphoratom im Vergleich zu allen in dieser Arbeit verwendeten Substituenten durch einen "mittleren" Raumbedarf charakterisiert sind, sodass relativ geringe Änderungen der äusseren Bedingungen genügen, um entweder die eine (C, Verbindungen mit kleinen phosphorständigen Resten) oder die andere Struktur (D, Verbindungen mit sehr raumbeanspruchenden Gruppen am Phosphoratom) zu erzwingen. Verbindungen der Struktur B, die möglicherweise am Prozess  $C \rightleftharpoons D$  als Intermediat beteiligt sind, konnten weder erhalten noch als kurzlebige Spezies nachgewiesen werden.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines und Ausgangsmaterialien.* Alle Versuche wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren dementsprechend vorbehandelt.  $R_3PNSiMe_3$  [13,14],  $(R_3PN)_2SiMe_2$  [12,15],  $Me_2SiBr_2$  [10] und  $Me_2SiI_2$  [10] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

*Darstellung der Verbindungen 1–24.* In einem kleinen Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde eine bestimmte Menge an  $R_3PNSiMe_3$  bzw.  $(R_3PN)_2SiMe_2$  genau eingewogen und dann langsam mit einem mässigen Überschuss an  $Me_2SiX_2$  versetzt. Je nach der in Vorversuchen ermittelten Struktur der gewünschten Produkte wurden die Umsetzungen ohne Solvens (Phosphinimine der Form D) oder in 20–60 ml Methylenchlorid, Benzol oder Toluol durchgeführt. Nach beendeter Reaktion erfolgte die Aufarbeitung wie in [11] beschrieben. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten können der Tab. 2, analytische Daten der Tab. 3. entnommen werden.

## Dank

Den Herren Prof. Dr. M. Schmidt und Prof. Dr. H. Werner danke ich für die grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

## Literatur

- 1 Vgl. z.B. R.K. Harris, M.I.M. Wazeer, O. Schlak, R. Schmutzler und W.S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 517 und dort zitierte Literatur.
- 2 vgl. z.B. D.P. Graddon und B.A. Rana, *J. Organometal. Chem.*, 136 (1977) 315; 140 (1977) 21 und dort zitierte Literatur.
- 3 R. Appel, R. Milker und I. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429 (1977) 69.
- 4 W. Wolfsberger, H.H. Pickel und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1830.
- 5 W. Wolfsberger, *J. Fluorine Chem.*, 11 (1978) 159.
- 6 W.S. Sheldrick und W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 22.
- 7 W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 961.
- 8 W. Wolfsberger, H.H. Pickel und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 307.
- 9 W. Wolfsberger und H. Fösterling, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1659 und dort zitierte Literatur.
- 10 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 301.
- 11 W. Wolfsberger, *J. Organometal. Chem.*, 88 (1975) 133.
- 12 W. Buchner und W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 967.
- 13 L. Birkofer und S.M. Kim, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2100.
- 14 W. Buchner und W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch. B*, 29 (1974) 328 und dort zitierte Literatur.
- 15 H. Schmidbaur und W. Vornberger, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3187.