

²⁹Si-, ³¹P- und ¹³C-Kernresonanzuntersuchungen an N-silylierten Triorganophosphiniminen

Silicon-29, Phosphorus-31, and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance
Investigations of N-Silylated Triorganophosphine Imines

WOLFGANG BUCHNER und WERNER WOLFSBERGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **32b**, 967-974 [1977]; eingegangen am 22. Juni 1977)

²⁹Si NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR, N-Silyl-phosphine Imines, Staudinger Reaction

²⁹Si, ³¹P and, in part, ¹³C NMR data are reported for N-trimethylsilyl-triorganophosphine imines as well as some siliconsubstituted methoxy and chloro derivatives. The spin-spin splitting pattern of the ²⁹Si{¹H} spectra is discussed for disilanes of the type (RR'R''P=N-SiMe₂)₂. A qualitative interpretation of ²⁹Si chemical shifts is preferably being based on hyperconjugation rather than a (p-d) π bonding mechanism. The preparation of a series of bis(phosphinimino)silanes and 1,2-bis(phosphinimino)disilanes is described.

Einleitung

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹ haben wir ¹³C- und ³¹P-Kernresonanzergebnisse für N-Trimethylsilyl-triorganophosphinimine mitgeteilt und insbesondere den Einfluß der Substituenten am Phosphor auf dessen chemische Verschiebung diskutiert. Der Einfluß von phosphorständigen Substituenten auf die ¹³C-Verschiebungen von Alkylgruppen wurde von QUIN *et al.*² für verschiedene Typen von Phosphorverbindungen beschrieben. In der vorliegenden Arbeit erweitern wir unsere früheren Untersuchungen auf siliciumfunktionelle Phosphinimine und durch Einbeziehung der ²⁹Si-Kernresonanz. Diese Methode wurde auf einige N-Trimethylsilyl-phosphinimine bereits von SCHMUTZLER *et al.*³ sowie erst kürzlich von MARSMANN *et al.*⁴ angewendet. Die Diskussion der ²⁹Si-Verschiebungen ist vor allem durch ENGELHARDT *et al.*⁵, ERNST *et al.*⁶ sowie HARRIS und KIMBER⁷ vorangetrieben worden. Diese Autoren zeigten, daß sich die chemische Verschiebung von ²⁹Si nur in ganz groben Zügen durch eine U-förmige Funktion der Summe aus den Elektronegativitäten der Substituenten beschreiben

läßt, und daß andere Faktoren, wie z. B. die Fähigkeit des Siliciumatoms zu (p-d) π -Rückbindungen⁸ oder die Hyperkonjugation⁹, eine Rolle spielen können oder müssen. Auch die an unseren Verbindungen beobachteten ²⁹Si-Verschiebungen lassen sich nicht in das Schema der allein aufgrund der Elektronegativitäten der Substituenten zu erwartenden Werte einordnen, sondern können nur unter Zuhilfenahme der oben erwähnten theoretischen Vorstellungen^{8,9} diskutiert werden.

Ergebnisse

Die aus den ¹³C-Spektren erhaltenen Daten sind in Tab. I zusammengestellt. Die Resultate der an einer weitaus größeren Zahl von Verbindungen vorgenommenen ²⁹Si- und ³¹P-Messungen sind in Tab. II angegeben.

Bei den ¹³C-Verschiebungen macht sich der Einfluß der Substituenten am Silicium naturgemäß in der siliciumständigen Methylgruppe am stärksten bemerkbar. Auffälligerweise bewirkt hier von den beiden elektronegativen Substituenten -Cl und -OCH₃ das Chlor eine Tieffeld-, die Methoxygruppe hingegen eine Hochfeldverschiebung. Da letzteres auch für die Ethylgruppe zutrifft, darf daraus nicht auf eine Betätigung als π -Donor geschlossen werden¹⁰. Eher scheint es sich um einen γ -Effekt der

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. BUCHNER oder Dr. W. WOLFSBERGER, Institut für Anorg. Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg.

Tab. I. ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **1**, **3**, **4**, **6**, **7**, **16–21** und **30–35**.

Nr.	δ_{CSi}	δ_{CP}	δ_{CCP}	δ_{CCCP}	δ_{CO}	$J(^{13}\text{CSiN}^{31}\text{P})$	$J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})$	$J(^{13}\text{CC}^{31}\text{P})$	$J(^{13}\text{CCC}^{31}\text{P})$	$J(^{13}\text{C}^{29}\text{Si})$
1	4,40	20,65				3,5	69,1			56,0
3	4,64	21,92	6,28			2,7	67,1	4,6		56,9
4	4,66	32,83	16,06	16,04		2,7	66,2	3,7	14,7	56,5
6	4,63	26,07	17,19			2,0	63,7	2,4		57,8
7	4,60	41,21	23,67	25,01		2,1	65,8	3,9	7,9	57,2
16	7,80	20,99	6,08			3,4	67,5	4,8		70,1
17	9,36	20,20	5,99			5,6	67,4	4,9		
18		20,01	5,74				67,5	5,0		
19	7,12	31,59	15,80	15,88		3,4	66,3	3,7	15,1	68,6
20	9,32	30,70	15,60	15,73		5,9	66,2	3,9	15,5	
21		30,19	15,49	15,57			66,4	4,0	15,6	
30	1,68	21,80	6,22		49,09	3,1	69,5	4,7		70,0
31	-2,85	21,60	6,17		49,56	2,8	67,6	4,8		
32		21,70	6,13		50,43		67,8	4,8		
33	1,73	32,62	16,06	16,04	49,11	3,1	66,4	3,7	14,9	68,9
34	-2,89	32,33	15,99	16,06	49,45	2,9	66,4	3,7	15,0	
35		32,12	15,94	16,04	50,45		66,5	3,9	15,0	

Methylgruppen zu handeln. Die ¹³C-Verschiebung der Methoxygruppe selbst kann mit der von (CH₃)₃SiOCH₃, $\delta = 48,9$ ppm¹¹, verglichen werden. Diese Resonanz verschiebt sich durch sukzessive Einführung weiterer Methoxygruppen am Silicium jeweils nur geringfügig zu tieferen Feldstärken. Für den am Phosphor gebundenen Kohlenstoff führt die Chlorsubstitution am Silicium zu einer fortschreitenden Hochfeldverschiebung, während der Einfluß der Methoxygruppen hier wesentlich geringer ist. Eine Diskussion der beobachteten Effekte ist problematisch, zumal bei derartig geringen Verschiebungsdifferenzen Konzentrationseinflüsse (es wurde in C₆D₆ gemessen) nicht vernachlässigt werden können. Im übrigen liegen die ¹³C-Verschiebungen der phosphorständigen Substituenten in dem früher ermittelten Erwartungsbereich¹ (vgl. hierzu auch ²).

Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt. Jedoch sind die Werte $^2J(^{13}\text{C}^{31}\text{P})$ aufgrund eigener Untersuchungen¹ sowie anderer Vergleichsdaten¹² als negativ anzusehen. Wegen der negativen magnetogyrischen Konstanten γ für ²⁹Si gilt das negative Vorzeichen auch für $^1J(^{13}\text{C}^{29}\text{Si})$ ¹³. Diese Kopplung steigt dem Betrag nach bei Einführung eines elektronegativen Substituenten an⁷. Leider erlaubte das ungünstige Signal/Rauch-Verhältnis keine Bestimmung von $^1J(^{13}\text{C}^{29}\text{Si})$ in den am Silicium mit zwei elektronegativen Resten substituierten Verbindungen **17**, **20**, **31** und **34**. Die nur dem Betrag nach ermittelten Kopplungskonstanten $^2J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$ zeigen im allgemeinen die folgenden Trends: Zunahme bei Einführung

raumerfüllender Gruppen am Phosphor oder elektronegativer Substituenten am Silicium. Siliciumständiges Chlor bildet jedoch eine Ausnahme: Der Austausch einer Methylgruppe durch ein Chloratom verkleinert $^2J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$ so sehr, daß der Wert der entsprechenden Trimethylsilylverbindung bei Einführung eines zweiten Chloratoms noch nicht wieder erreicht wird. Erst in den Trichlorsilylderivaten kommt es zu einer erheblichen Vergrößerung von $^2J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$.

Bemerkenswert ist das Aufspaltungsmuster der ²⁹Si-Resonanz der symmetrischen Verbindungen $[RR'R''P=N-Si(CH_3)_2]_2$ (mit Ausnahme von $[(t-C_4H_9)_2CH_2P=N-Si(CH_3)_2]_2$):

Wegen der geringen Isotopenhäufigkeit von ²⁹Si tragen praktisch nur Moleküle mit einem ²⁹Si-Kern zum Spektrum bei. Durch Kopplung mit den von diesem verschieden weit entfernten Phosphorkernen erwartet man ein Dublett von Dubletts. Tatsächlich sind jedoch die beiden mittleren Linien im Vergleich zu den äußeren von geringerer Intensität, zusätzlich tritt im Zentrum noch eine kleine breite Linie auf. Dieses Erscheinungsbild läßt sich folgendermaßen verstehen: Das Spinsystem, bestehend aus einem ²⁹Si- und zwei ³¹P-Kernen, ist vom Typ ABX¹⁴, mit (abgesehen von der vernachlässigbaren Isotopieverschiebung¹⁵) $\nu_A = \nu_B$. Der Spektrentyp A₂X scheidet aufgrund der durch das ²⁹Si-Isotop bedingten Unsymmetrie des Moleküls aus, die Phosphorkerne koppeln unterschiedlich mit dem ²⁹Si-Kern. Da die Phosphorkerne durch fünf Bindungen voneinander getrennt sind, dürfte J_{AB} sehr klein bzw..

Tab. II. ²⁹Si- und ³¹P-NMR-Spektren der Verbindungen 1–54.

Nr.	Formel	($\delta^{29}\text{Si}$)	$\delta^{31}\text{P}$	$J(^{29}\text{Si}^{31}\text{P})$
1	(CH ₃) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	— 13,75	— 3,5	18,6
2	(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃ PNSi(CH ₃) ₃	— 14,98	+ 15,5	20,5
3	(C ₂ H ₅) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	— 15,73	+ 14,1	22,0
4	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	— 15,97	+ 8,3	22,0
5	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	— 16,08	+ 9,3	22,5
6	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	— 18,12	+ 23,7	25,4
7	(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	— 16,92	+ 3,5	25,4
8	(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	— 19,70	+ 31,9	26,1
9	(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ CH ₃ PNSi(CH ₃) ₃	— 16,49	+ 24,7	21,0
10	<i>t</i> -C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂ PNSi(CH ₃) ₃	— 15,23	+ 13,3	20,9
11	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ PNSi(CH ₃) ₃	— 12,72	— 4,2	21,0
12	(C ₆ H ₅) ₃ PNSi(CH ₃) ₃	— 11,29	— 1,5	22,0
13	(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	— 5,43	+ 17,2	17,6
14	(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃ PNSi(CH ₃)Cl ₂	— 24,31	+ 23,0	20,0
15	(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃ PNSiCl ₃	— 53,31	+ 25,9	35,5
16	(C ₂ H ₅) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	— 7,87	+ 21,7	20,5
17	(C ₂ H ₅) ₃ PNSi(CH ₃)Cl ₂	— 25,29	+ 27,3	21,5
18	(C ₂ H ₅) ₃ PNSiCl ₃	— 54,35	+ 30,2	36,1
19	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	— 8,20	+ 16,0	20,1
20	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃)Cl ₂	— 25,63	+ 22,0	21,2
21	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSiCl ₃	— 54,61	+ 24,0	36,4
22	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	— 11,15	+ 30,4	25,0
23	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	— 8,24	+ 17,0	20,3
24	(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	— 9,75	+ 11,8	23,8
25	(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ CH ₃ PNSi(CH ₃) ₂ Cl	— 9,68	+ 31,6	21,0
26	(CH ₃) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ N ₃	— 16,17	+ 3,3	22,9
27	(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃ PNSi(CH ₃) ₂ OCH ₃	— 16,47	+ 10,3	24,5
28	(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃ PNSiCH ₃ (OCH ₃) ₂	— 39,58	+ 12,8	29,3
29	(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃ PNSi(OCH ₃) ₃	— 69,56	+ 16,4	36,5
30	(C ₂ H ₅) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ OCH ₃	— 17,26	+ 15,3	25,9
31	(C ₂ H ₅) ₃ PNSiCH ₃ (OCH ₃) ₂	— 40,07	+ 17,8	32,4
32	(C ₂ H ₅) ₃ PNSi(OCH ₃) ₃	— 69,94	+ 20,9	37,1
33	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ OCH ₃	— 17,38	+ 9,3	25,9
34	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSiCH ₃ (OCH ₃) ₂	— 40,47	+ 12,1	31,3
35	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(OCH ₃) ₃	— 70,06	+ 15,5	37,1
36	[(CH ₃) ₃ PN] ₂ Si(CH ₃) ₂	— 31,76	— 6,7	16,5
37	[(C ₂ H ₅) ₃ PN] ₂ Si(CH ₃) ₂	— 33,79	+ 10,1	19,3
38	[(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ PN] ₂ Si(CH ₃) ₂	— 34,18	+ 4,2	19,8
39	[(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ PN] ₂ Si(CH ₃) ₂	— 33,96	+ 5,1	19,8
40	[(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃ PN] ₂ Si(CH ₃) ₂	— 39,29	+ 17,5	27,4
41	[(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ PN] ₂ Si(CH ₃) ₂	— 37,44	— 1,3	26,1
42	[(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ CH ₃ PN] ₂ Si(CH ₃) ₂	— 36,82	+ 18,4	24,1
43	[<i>t</i> -C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂ PN] ₂ Si(CH ₃) ₂	— 32,63	+ 9,6	18,5
44	[(CH ₃) ₃ PNSi(CH ₃) ₂] ₂	— 23,42	— 2,9	10,9/6,2
45	[(C ₂ H ₅) ₃ PNSi(CH ₃) ₂] ₂	— 25,18	+ 14,0	11,1/7,1
46	[(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃) ₂] ₂	— 25,55	+ 8,1	11,1/7,1
47	[(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNSi(CH ₃) ₂] ₂	— 25,52	+ 9,0	11,1/7,1
48	[(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃) ₂] ₂	— 27,33	+ 22,7	11,4/8,6
49	[(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNSi(CH ₃) ₂] ₂	— 26,54	+ 3,6	11,6/8,2
50	[(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ CH ₃ PNSi(CH ₃) ₂] ₂	— 26,20	+ 24,0	8,7/8,7
51	[<i>t</i> -C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂ PNSi(CH ₃) ₂] ₂	— 24,07	+ 13,4	10,1/6,7
52	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ <i>S</i> i(CH ₃) ₃	— 24,67 — 23,43	+ 13,2	15,3 6,5
53	(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ <i>S</i> i(CH ₃) ₃	— 26,40 — 23,06	+ 25,5	16,1 7,0
54	(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ PNSi(CH ₃) ₂ <i>S</i> i(CH ₃) ₃	— 25,64 — 23,29	+ 7,8	16,6 6,8

in guter Näherung, null sein. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich für den X-Teil des Spektrums gerade das nach erster Näherung zu erwartende

Dublett von Dubletts. Die kleine, breite Linie im Zentrum des X-Teils läßt sich aufgrund des Vorhandenseins eines ¹³C-Kernes in einem der phosphor-

ständigen Substituenten erklären. Dadurch wird das Spin-System zum Typ ABMX (^{31}P , ^{31}P , ^{13}C , ^{29}Si) erweitert. Von den Spin-Spin-Kopplungen des ^{13}C -Kernes M braucht jedoch nur diejenige mit dem nächstliegenden Phosphorkern, dies sei z. B. der Kern A, berücksichtigt zu werden, was sich zweckmäßigerweise durch Einführen der effektiven chemischen Verschiebungen¹⁶ $\nu_{A, \text{eff}} = \nu_A \pm 1/2 J_{AM}$ erreichen läßt. Je nach der Größe von J_{AM} ist nun die effektive chemische Verschiebung $\nu_{A, \text{eff}}$ mehr oder weniger verschieden von ν_B . Dann wird aber $2 |D_+ - D_-|$ kleiner oder viel kleiner als $|J_{AX} - J_{BX}|$. Somit tragen diese Moleküle zu den beiden mittleren Linien des Dubletts von Dubletts nichts bei, sondern stattdessen zu der kleinen, breiten Linie im Zentrum. Aus dieser Analyse folgt auch, daß der Abstand der beiden äußeren Linien $|J_{AX} + J_{BX}|$ ist, also J_{AX} und J_{BX} gleiches Vorzeichen besitzen.

Bezüglich des Einflusses der phosphorständigen Substituenten auf die chemische Verschiebung des Phosphors verweisen wir auf unsere frühere Arbeit¹. Eine Abweichung von der dort gefundenen Systematik ergibt sich jedoch bei $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**2**), dessen Verschiebung bei tieferem Feld liegt als die von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**3**). Auch im Vergleich zu den am Silicium mit Chlor oder Methoxygruppen substituierten Homologen **13–15** und **27–29** liegt $\delta(^{31}\text{P})$ für **2** bei zu tiefem Feld. Ansonsten führt die Substitution eines siliciumständigen Methylrestes durch eine Methoxygruppe oder durch ein Chloratom generell zu einer Tieffeldverschiebung des Phosphorsignals.

Die ^{29}Si -Verschiebungen liegen, bezogen auf TMS, alle zu hohem Feld, wie es auch für andere Trimethylsilylverbindungen, in denen die Silylgruppe an Stickstoff der Koordinationszahl zwei gebunden ist^{3, 4, 17–19}, beobachtet wird. Eine Phenyl- oder Vinylgruppe verschiebt die ^{29}Si -Resonanz ebenfalls zu hohem Feld²⁰, und für diese Verbindungen liegt bereits eine ausführliche Diskussion vor^{10, 21}. Während, ausgehend vom Tetramethylsilan, die erheblich verstärkte Abschirmung des ^{29}Si -Kernes durch die Einführung eines einzigen elektronegativen Substituenten ungewöhnlich und im wesentlichen auf die obigen, π -Elektronen enthaltenden Verbindungen beschränkt ist, verhält sich in anderer Hinsicht die Triorganophosphiniminogruppe als Substituent am Silicium völlig normal. Sie verkleinert die Tieffeldverschiebung bzw. vergrößert nach Vorzeichenumkehr die Hochfeldverschiebung durch weitere

elektronegative Substituenten. Durch eine zweite gleiche Phosphiniminogruppe wird die ^{29}Si -Verschiebung stets etwas mehr als verdoppelt. Die Abhängigkeit von den phosphorständigen Alkylgruppen ist recht erheblich, in der Reihe der N-Trimethylsilyl-Verbindungen **1–12** z. B. liegen die ^{29}Si -Signale in einem Bereich von über 8 ppm. Dabei wirkt sich im allgemeinen ein zunehmender Raumbedarf der Alkylreste in einer Hochfeldverschiebung der ^{29}Si -Resonanz aus.

Diskussion der ^{29}Si -Verschiebungen

Bei der Diskussion der ^{29}Si -Verschiebungen können wir uns auf neue Arbeiten^{10, 21} an Phenyl- und Vinylsilanen beziehen, für die unter Einbeziehung von ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten ein geeignetes bindungstheoretisches Modell aufgestellt wurde. In Analogie hierzu ist auch bei den von uns untersuchten Verbindungen die Hochfeldverschiebung durch einen elektronegativen Substituenten nur durch dessen Eigenschaft als π -Donor zu erklären. In der oben zitierten Arbeit¹⁰ wird jedoch offen gelassen, ob bzw. inwieweit als Akzeptororbitale des Siliciums eher dessen d-Orbitale oder geeignete Linearkombinationen der antibindenden σ^* -Orbitale (Hyperkonjugation) in Frage kommen. Die Vorstellung von der (p-d) π -Rückbindung ist im Hinblick auf Verbindungen der 4. Hauptgruppe von ATTRIDGE⁸ und speziell für N-silylierte Phosphinimine von SCHMIDBAUR²² diskutiert worden. Die Hyperkonjugation wurde von PRITT⁹ theoretisch behandelt und mit der (p-d) π -Bindung verglichen.

Der Einfluß der d-Orbitale auf die chemische Verschiebung wurde von VAN WAZER^{23, 24} für Phosphor diskutiert. Die von diesem Autor entwickelte Theorie, die sich auf den paramagnetischen Anteil der chemischen Verschiebung beschränkt, sagt eine Tieffeldverschiebung mit zunehmender Besetzung der d-Orbitale voraus. Die sich hieraus ergebende Diskrepanz zum experimentellen Befund dürfte sich schwerlich durch den diamagnetischen Anteil erklären lassen, selbst wenn man berücksichtigt, daß dessen Einfluß auf die chemische Verschiebung für die d-Orbitale noch nicht so weitgehend geklärt ist wie bei Atomen der ersten Periode für die p-Orbitale²⁵. Ein zusätzliches Argument gegen einen wesentlichen Einfluß der d-Orbitale ergibt sich aus dem Vergleich des Substituenteneffektes von Phenylgruppen auf $\delta(^{29}\text{Si})$ in Silanen und auf $\delta(^{31}\text{P})$ in den

Tab. III. Chemische Verschiebung des Zentralatoms M in Verbindungen des Typs Ph_nMMe_{4-n} (M = ³¹P[⊕] oder ²⁹Si; Ph = C₆H₅; Me = CH₃).

M	MMe ₄	PhMMe ₃	Ph ₂ MMe ₂	Ph ₃ MMe	Ph ₄ M
P [⊕]	25,1 ^a	23,3 ^b	22,1 ^a	22,7 ^a	23,2 ^a
Si	0,0	-5,1 ^c	-9,4 ^c	-11,9 ^c	

^a Lit. 29, ^b Lit. 12, ^c Lit. 5.

dazu isoelektronischen Phosphoniumionen. Durch die um eine Einheit größere Kernladung des Phosphors sollten die d-Orbitale eine erhebliche Kontraktion erfahren und daher in den Phosphoniumsalzen einen weitaus größeren Einfluß haben als in den Silanen. Die experimentellen Daten widersprechen einer solchen Interpretation, die Phosphorverschiebungen liegen innerhalb von 3 ppm (Tab. III). Nimmt man jedoch die Hyperkonjugation als überwiegenden Mechanismus für die Akzeptorfunktion des Zentralatoms an, so tritt diese Schwierigkeit nicht auf. Die Atomorbitale des elektronegativeren P[⊕] sind, verglichen mit denen des Siliciums, stärker an den bindenden σ -Orbitalen beteiligt, und stehen dementsprechend weniger für die antibindenden σ^* -Orbitale zur Verfügung. Im Gegensatz zu POLA *et al.*²⁶, die wegen der weitgehenden Konstanz von $^1J(^{13}C^1H)$ in Verbindungen des Typs (CH₃)₃SiOR die (p-d) π -Wechselwirkung bevorzugen, weisen diese Überlegungen auf die überwiegende Bedeutung der Hyperkonjugation hin. Legt man dieses Bild zugrunde, so ist ein Einfluß auf die ²⁹Si-Verschiebungen von folgenden Gegebenheiten zu erwarten:

1. Direkter Einfluß der Elektronegativitäten der Substituenten^{5,6} auf die σ -Orbitale,

2. π -Donorfähigkeit der Substituenten,

3. Verfügbarkeit der σ^* -Orbitale als (in geeigneter Linearkombination) π -Akzeptororbitale, die wiederum von der Elektronegativität der Liganden abhängt und

4. Zurückdrängung der π -Bindung mit einem Substituenten durch weitere π -Donor-Gruppen²⁷.

In den Tabn. IV und V ist je eine Reihe von $\delta(^{29}Si)$ -Werten für gemischt mit Chlor- und Methylgruppen bzw. mit Methoxy- und Methylgruppen substituierte Silylphosphinimine zusammengestellt, in denen der Substituenteneffekt $\Delta\delta$ für den Ersatz einer Methyl- durch eine Phosphiniminogruppe die auffälligsten Variationen zeigt. Danach nimmt $\Delta\delta$ in Tab. IV mit zunehmender Chlorsubstitution dem Betrag nach monoton zu, was auf den direkten und indirekten Einfluß der Elektronegativität (Punkte 1 und 3 der obigen Aufstellung) zurückgeführt werden kann. Bei zunehmender Einführung von Methoxygruppen hingegen (Tab. V) durchläuft $|\Delta\delta|$ ein Maximum, was sich nur durch die gegenseitige Zurückdrängung der π -Bindungen (Punkt 4) erklären läßt. Die bereits erwähnte Abhängigkeit der ²⁹Si-Verschiebung von der Raumerfüllung der phos-

Tab. IV. Substituenteneffekt der Et₃P=N-Gruppe in chlorsubstituierten Methylsilanen (Et = C₂H₅).

Verbindung	$\delta(^{29}Si)$	Verbindung	$\delta(^{29}Si)^a$	$\Delta\delta$
Et ₃ PNSiMe ₃	-15,73	Me ₄ Si	0,0	-15,7
Et ₃ PNSiMe ₂ Cl	-7,87	Me ₃ SiCl	29,5	-37,4
Et ₃ PNSiMeCl ₂	-25,29	Me ₂ SiCl ₂	32,0	-57,3
Et ₃ PNSiCl ₃	-54,35	MeSiCl ₃	12,1	-66,5
		SiCl ₄	-18,5	

^a Lit. 5.Tab. V. Substituenteneffekt der Et₃P=N-Gruppe in methoxysubstituierten Methylsilanen.

Verbindung	$\delta(^{29}Si)$	Verbindung	$\delta(^{29}Si)^a$	$\Delta\delta$
Et ₃ PNSiMe ₃	-15,73	Me ₄ Si	0,0	-15,7
Et ₃ PNSiMe ₂ (OMe)	-17,26	Me ₃ Si(OMe)	17,2	-34,5
Et ₃ PNSiMe(OMe) ₂	-40,07	Me ₂ Si(OMe) ₂	-2,5	-37,6
Et ₃ PNSi(OMe) ₃	-69,94	MeSi(OMe) ₃	-41,4	-28,5
		Si(OMe) ₄	-79,2	

^a Lit. 5.

phorständigen Substituenten dürfte über die π -Donorfähigkeit des Phosphiniminorestes (Punkt 2) zu erklären sein, wie sich durch folgende Vorstellung veranschaulichen läßt. Die sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen bedingen eine Aufweitung der C-P-C-Bindungswinkel. Dadurch wird in den betreffenden Bindungen der s-Charakter und damit die Orbital-Elektronegativität²⁸ am Phosphor erhöht. Wie oben ausgeführt, verringert sich damit die Verfügbarkeit der σ^* -Orbitale, so daß die π -Elektronen in Richtung zum Silicium hin verschoben werden. Andere Faktoren wie z. B. die Winkelaufweitung am Stickstoff können diesen Effekt unterstützen.

Insgesamt zeigen die angestellten Überlegungen, daß das gewählte Modell der π - σ^* -Wechselwirkung⁹ zusammen mit der allgemeinen Theorie der ²⁹Si-Verschiebungen^{5,6} zu einem brauchbaren qualitativen Verständnis der in dieser Arbeit gefundenen δ (²⁹Si)-Werte führt.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren dementsprechend vorbehandelt.

Die ³¹P-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian XL 100/15 bei 40,5 MHz und 85-proz. H₃PO₄ als externem Standard aufgenommen. Die ²⁹Si- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WH 90 Spektrometer bei 17,866 bzw. 22,636 MHz unter Verwendung der Fourier-Transform-Technik vermessen, wobei TMS als interner Standard diente. Sämtliche Spektren wurden in C₆D₆ bei 30 °C und unter totaler ¹H-Entkopplung aufgenommen; im Falle der ²⁹Si-Spektren wurde der Entkoppler zur Unterdrückung des Kern-Overhausereffektes gepulst, und eine Repetitionszeit von 50 sec verwendet. Kopplungskonstanten sind in Hz, chemische Verschiebungen in ppm angegeben; negative Vorzeichen bedeuten höhere Feldstärken, bezogen auf den Standard. Die Meßgenauigkeit für die aus den ¹³C-Spektren entnommenen Kopplungskonstanten wurde durch Verwendung einer Acquisitionszeit von 8,2 sec auf etwa $\pm 0,2$ Hz erhöht. Bei den aus den ²⁹Si-Spektren entnommenen ²⁹Si-³¹P-Kopplungen ergibt sich jedoch aufgrund der durch den benachbarten Quadrupolkern ¹⁴N bedingten Linienverbreiterung eine teilweise erheblich größere Ungenauigkeit. Diese Linienverbreiterung steigt von einigen zehntel Hertz bei den Trimethylsilylverbindungen bis zu mehreren Hertz bei den am Siliciumatom mehrfach mit Chlor- oder Methoxygruppen substituierten Verbindungen, so daß bei letzteren mit einem Meßfehler von bis zu ± 1 Hz zu rechnen ist. Die chemischen Verschiebungen sind auf weniger als $\pm 0,1$ ppm genau.

Darstellung der Verbindungen 1-54

1-12^{30,31}, 13-15³¹, 16-18³², 26³³, 27-31^{34,35}, 33-35^{34,35}, 36³², 37³² und 52-54³⁴ wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

N-Trimethoxysilyl-triäthylphosphinimin (32)

In einem 100 ml-Zweihalskolben, der mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührstab versehen war, wurden 3,19 g (24,0 mmol) (C₂H₅)₃PNH³⁶ in 50 ml Benzol vorgelegt und unter Rühren und Eis-kühlung 11,7 ml einer 2,05 N Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan innerhalb von 15 min zugetropft, wobei Gasentwicklung (Butan) beobachtet wurde. Anschließend wurde noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann 4,40 g (28,1 mmol) ClSi(OCH₃)₃³⁷, gelöst in 20 ml Benzol, langsam zugegeben. Unter Abscheidung von LiCl trat eine exotherme Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht weitergerührt, vom ausgefallenen LiCl abgefrittet und das Filtrat destillativ aufgearbeitet. Ausbeute: 2,66 g (10,5 mmol; 44%) 32.

Die erhaltene Substanz war identisch mit einem bereits beschriebenen³⁵, aus (C₂H₅)₃PNSiCl₃ und NaOCH₃ gewonnenen Produkt.

Bis(phosphinimino)dimethylsilane (38-43)

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte nach der Staudinger-Reaktion³⁸. In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührstab wurde das jeweilige Trialkylphosphin³⁰⁻⁴¹ auf etwa 80-100 °C hochgeheizt und dann langsam mit (CH₃)₂Si(N₃)₂⁴² versetzt. Es trat Gasentwicklung (N₂) ein. Nach der Zugabe des Azids wurde noch zwei Stunden auf 120-140 °C erhitzt. Die Reinigung der so erhaltenen Rohprodukte erfolgte durch Vakuumdestillation. Ansätze, Ausbeuten, physikalische Konstanten und Analysendaten können den Tabn. VI und VII entnommen werden.

N-Chlor(methyl)silyl-triorganophosphinimine (19-25)

Die Darstellung von 19-25 erfolgte aus 38-42 nach dem Synthese-Prinzip der Umsilylierung³². Dazu wurden 38-42 in einem 10 ml-Rundkolben vorgelegt und das jeweilige Halogensilan auf einmal zugegeben. Zur vollständigen Umsetzung war entweder lediglich ein Stehenlassen über Nacht (19, 21, 23) oder aber mehrstündiges Rückflußkochen (20, 22, 24, 25) erforderlich. Die durch Vakuumdestillation gereinigten Substanzen waren identisch mit Verbindungen, die aus N-Trimethylsilyl-triorganophosphinimininen und Halogensilanen erhalten wurden³¹. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. VI.

1,2-Bis(phosphinimino)tetramethyldisilane (44-51)

a) Tetramethyldisilanyldiazid,



Da wir zeigen konnten³⁴, daß die von WASHBURN *et al.*⁴² entwickelte Methode zur Darstellung von

Tab. VI. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung der Verbindungen 19–25 und 38–51.

Komponente 1 Nr. bzw. Formel	g	mmol	Komponente 2 Formel	g	mmol	Produkt		
						Nr.	g	mmol %
38	1,18	2,90	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	1,07	8,29	19	1,35	5,04 87
38	1,48	3,64	CH ₃ SiCl ₃	2,60	17,4	20	1,82	6,31 87
38	1,22	3,00	SiCl ₄	1,49	8,77	21	1,66	5,38 90
40	1,26	3,10	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	1,07	8,29	22	1,43	5,34 86
39	1,38	2,81	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	1,07	8,29	23	1,55	5,00 89
41	1,29	2,63	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	1,07	8,29	24	1,39	4,48 85
42	1,22	3,00	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	1,07	8,29	25	1,35	5,04 84
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ P	6,00	41,2	(CH ₃) ₂ Si(N ₃) ₂	2,85	20,0	38	7,25	17,8 89
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ P	2,79	13,8	(CH ₃) ₂ Si(N ₃) ₂	0,98	6,89	39	2,69	5,84 80
(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃ P	2,90	18,1	(CH ₃) ₂ Si(N ₃) ₂	1,28	9,00	40	3,04	7,48 83
(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ P	3,45	17,1	(CH ₃) ₂ Si(N ₃) ₂	1,21	8,51	41	3,27	6,66 78
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ CH ₃ P	2,84	17,7	(CH ₃) ₂ Si(N ₃) ₂	1,26	8,86	42	2,75	6,76 76
<i>t</i> -C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂ P	2,09	17,7	(CH ₃) ₂ Si(N ₃) ₂	1,25	8,79	43	2,35	7,29 83
(CH ₃) ₃ P	1,68	22,1	(CH ₃) ₄ Si ₂ (N ₃) ₂	1,85	9,23	44	2,26	7,62 83
(C ₂ H ₅) ₃ P	1,82	15,4	(CH ₃) ₄ Si ₂ (N ₃) ₂	1,47	7,34	45	2,24	5,88 80
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₃ P	1,91	11,9	(CH ₃) ₄ Si ₂ (N ₃) ₂	1,13	5,64	46	2,20	4,73 84
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ P	1,55	7,66	(CH ₃) ₄ Si ₂ (N ₃) ₂	0,77	3,84	47	1,66	3,02 79
(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₃ P	1,52	9,49	(CH ₃) ₄ Si ₂ (N ₃) ₂	0,95	4,74	48	1,93	4,15 88
(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ P	1,89	9,34	(CH ₃) ₄ Si ₂ (N ₃) ₂	0,94	4,69	49	1,98	3,61 77
(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ CH ₃ P	1,38	8,61	(CH ₃) ₄ Si ₂ (N ₃) ₂	0,86	4,29	50	1,60	3,44 80
<i>t</i> -C ₄ H ₉ (CH ₃) ₂	0,89	8,29	(CH ₃) ₄ Si ₂ (N ₃) ₂	0,75	3,74	51	1,17	3,07 82

Tab. VII. Schmelz- und Siedepunkte, sowie IR-Absorption ν P=N, Molgewichte und C-, H-, N-Analysen der Verbindungen 38–43 und 45–51.

Nr.	Schmp. [°C]	Sdp. [°C/Torr]	ν P=N [cm ⁻¹]	Mol.-Gew. ^a		C [%]		H [%]		N [%]	
				gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
38	23–24	120–121/0,1	1274	391	406,7	59,15	59,07	11,86	11,90	6,74	6,89
39		154–156/0,01	1262	481	490,8	63,93	63,63	12,39	12,32	5,89	5,71
40		134–135/0,1	1306	398	406,7	59,08	59,07	11,89	11,90	7,15	6,89
41		140–142/0,01	1296	477	490,8	46,10	63,63	12,39	12,32	5,74	5,71
42	42–43	129–130/0,1	1274	422	406,7	59,59	59,07	12,18	12,32	7,37	6,89
43	–2(–1)	84–85 /0,1	1262	309	322,5	51,88	52,14	11,19	11,25	8,51	8,69
45	5–6	117–118/0,1	1297	367	380,7	50,25	50,49	11,02	11,12	7,47	7,36
46	27–28	156–158/0,1	1286	473	464,8	56,60	56,85	11,76	11,71	6,11	6,03
47	30–32	175–177/0,01	^b	536	549,0	61,51	61,26	12,27	12,12	5,26	5,10
48	83–84	173–175/0,1	1317	476	464,8	57,13	56,85	11,86	11,71	5,97	6,03
49	25–26	181–183/0,01	1320	533	549,0	61,51	61,26	12,16	12,12	5,17	5,10
50	51–52	172–175/0,1	1302	447	464,8	57,15	56,85	11,69	11,71	6,19	6,03
51	8–9	103–104/0,1	^b	375	380,7	50,59	50,49	11,43	11,12	7,42	7,36

^a Kryoskopisch in Benzol; ^b eine eindeutige Zuordnung ist hier nicht möglich.

Silylaziden auf Disilanylazide nicht übertragbar ist (Spaltung der Si–Si-Bindung!), mußte zur Synthese von (CH₃)₄Si₂(N₃)₂ auf ein älteres, mit großem Zeitbedarf verbundenes Verfahren^{43,44} zurückgegriffen werden: 10,1 g (53,9 mmol) (CH₃)₄Si₂Cl₂⁴⁵ und 9,75 g (150 mmol) NaN₃ wurden 10 Tage in 80 ml Äther bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene NaCl und das unumgesetzte NaN₃ wurden dann abgefrittet, der Äther abgezogen und der verbleibende, flüssige Rückstand fraktioniert, wobei sich der zwischen 91–92 °C/13 Torr übergehende Anteil als reines Produkt erwies. Ausbeute: 9,15 g (45,7 mmol; 85%).

C₄H₁₂N₆Si₂ (200,4)

Ber. C 23,98 H 6,04 N 41,95,
Gef. C 23,74 H 6,09 N 42,34.

¹H-NMR (CH₂Cl₂, TMS int.): δ CH₃: 0,98; $J(^1\text{HC}^{29}\text{Si})$: 6,6.

b) Die Umsetzung von (CH₃)₄Si₂(N₃)₂ mit Trialkylphosphinen zu 44–51 erfolgte analog zu der Darstellung von 38–43. Ansätze, Ausbeuten und physikalische Konstanten sind in den Tabn. VI und VII zusammengefaßt. Verbindung 44 war mit einem früher⁴⁶ beschriebenen, aus (CH₃)₃PNH und (CH₃)₅Si₂Cl gewonnenen Produkt identisch.

Der Institutsleitung (Prof. Dr. M. SCHMIDT und Prof. Dr. H. WERNER) danken wir für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln. (*i*-C₃H₇)₃P und (*n*-C₄H₉)₃P wurden uns von der Fa. Ciba-Geigy, Marienberg, die benötigten Chlorsilane von der Fa. Bayer AG, Leverkusen, zur Verfügung gestellt.

- 1 W. BUCHNER u. W. WOLFSBERGER, Z. Naturforsch. **29b**, 328 [1974].
- 2 L. D. QUIN, M. D. GORDON u. S. O. LEE, Org. Magn. Reson. **6**, 503 [1974].
- 3 O. SCHLAK, W. STADELMANN, O. STELZER u. R. SCHMUTZLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **419**, 275 [1976].
- 4 E.-P. FLINDT, H. ROSE u. H. C. MARSMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. **430**, 155 [1977].
- 5 G. ENGELHARDT, R. RADEGLIA, H. JANCKE, E. LIPPMAA u. M. MÄGI, Org. Magn. Reson. **5**, 561 [1973].
- 6 C. R. ERNST, L. SPIALTER, G. R. BUELL u. D. L. WILHITE, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5375 [1974].
- 7 R. K. HARRIS u. B. J. KIMBER, J. Magn. Reson. **17**, 174 [1975].
- 8 C. J. ATTRIDGE, Organomet. Chem. Rev. Sect. A **5**, 323 [1970].
- 9 C. G. PITT, J. Organomet. Chem. **61**, 49 [1973].
- 10 J. SCHRAML, V. CHVALOVSKY, M. MÄGI u. E. LIPPMAA, Coll. Czech. Chem. Commun. **42**, 306 [1977].
- 11 G. ENGELHARDT, H. JANCKE, M. MÄGI, T. PEHK u. E. LIPPMAA, J. Organomet. Chem. **28**, 293 [1971].
- 12 G. MAVEL in E. F. MOONEY: Annual Reports on NMR Spectroscopy. Vol. **5 B**, S. 1, Academic Press, New York 1973.
- 13 W. MCFARLANE, Q. Rev. Chem. Soc. **23**, 187 [1969].
- 14 J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, in: High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, S. 132, McGraw-Hill, New York 1959.
- 15 H. BATIZ-HERNANDEZ u. R. A. BERNHEIM, in J. W. EMSLEY, J. FEENAY u. L. H. SUTCLIFFE: Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. **3**, S. 63, Pergamon Press, New York 1967.
- 16 R. J. ABRAHAM, in: The Analysis of High Resolution NMR Spectra, S. 60, Elsevier, New York 1971.
- 17 E. NIECKE u. W. FLICK, Angew. Chem. **85**, 586 [1973]; **86**, 128 [1974]; **87**, 355 [1975]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12**, 585 [1973]; **13**, 134 [1974]; **14**, 363 [1975]; E. NIECKE, W. FLICK u. S. POHL, Angew. Chem. **88**, 305 [1976]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **15**, 309 [1976]; E. NIECKE u. W. BITTER, Chem. Ber. **109**, 415 [1976].
- 18 A. BLASCHETTE, D. RINNE u. H. C. MARSMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 55 [1976].
- 19 I. RUPPERT, Angew. Chem. **89**, 366 [1977]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 311 [1977].
- 20 R. L. SCHOLL, G. E. MACIEL u. W. K. MUSKER, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6376 [1972].
- 21 NGUYEN-DUC-CHUY, V. CHVALOVSKY, J. SCHRAML, M. MÄGI u. E. LIPPMAA, Coll. Czech. Chem. Commun. **40**, 875 [1975].
- 22 H. SCHMIDBAUR, Adv. Organomet. Chem. **9**, 259 [1970].
- 23 J. R. VAN WAZER in F. C. NACHOD u. J. J. ZUCKERMAN: Determination of Organic Structures by Physical Methods, Vol. **4**, S. 323, Academic Press, New York 1971.
- 24 M. M. CRUTCHFIELD, C. H. DUNGAN, J. H. LETCHER, V. MARK, J. R. VAN WAZER, in: ³¹P Nuclear Magnetic Resonance, Interscience Publishers, New York 1967.
- 25 K. A. K. EBRAHEEM, G. A. WEBB u. M. WITANOWSKI, Org. Magn. Reson. **8**, 317 [1976].
- 26 J. POLA, Z. PAPOUSKOVA u. V. CHVALOVSKI, Coll. Czech. Chem. Commun. **41**, 239 [1976].
- 27 H. H. JAFFÉ, J. Phys. Chem. **58**, 185 [1954].
- 28 J. E. HUBBEEY, in: Inorganic Chemistry, S. 162, Harper & Row, New York 1972.
- 29 S. O. GRIM, W. MCFARLANE, E. F. DAVIDOFF u. T. J. MARKS, J. Phys. Chem. **70**, 581 [1966].
- 30 W. WOLFSBERGER, Z. Naturforsch. **30b**, 900 [1975] und dort zitierte Literatur; **30b**, 904 [1975].
- 31 W. WOLFSBERGER, Z. Naturforsch. **32b**, 961 [1977].
- 32 W. WOLFSBERGER, J. Organomet. Chem. **88**, 133 [1975].
- 33 H. SCHMIDBAUR, W. WOLFSBERGER u. K. SCHWIRTEN, Chem. Ber. **102**, 556 [1969].
- 34 W. WOLFSBERGER, Z. Naturforsch. **30b**, 907 [1975].
- 35 W. WOLFSBERGER, Chem.-Ztg. **101**, 359 [1977].
- 36 L. BIRKOFER u. S. M. KIM, Chem. Ber. **97**, 2100 [1964].
- 37 D. F. PEPPARD, W. G. BROWN u. W. C. JOHNSON, J. Am. Chem. Soc. **68**, 70 [1946].
- 38 H. STAUDINGER u. J. MEYER, Helv. Chim. Acta **2**, 635 [1919].
- 39 W. WOLFSBERGER u. H. SCHMIDBAUR, Synth. Inorg. Met. Org. Chem. **4**, 149 [1974].
- 40 J. MEISENHEIMER, J. CASPAR, M. HÖRING, W. LAUTER, L. LICHTENSTADT u. W. SAMUEL, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 [1926].
- 41 H. HOFFMANN u. P. SCHELLENBECK, Chem. Ber. **100**, 692 [1967].
- 42 S. S. WASHBURN u. W. R. PETERSON (Jr.), J. Organomet. Chem. **33**, 153 [1971].
- 43 J. S. THAYER, Organomet. Chem. Rev. **1**, 157 [1966].
- 44 H. SCHMIDBAUR u. W. WOLFSBERGER, Chem. Ber. **100**, 1000 [1967].
- 45 H. SAKURAI, K. TOMINAGA, P. WATANABE u. M. KUMADA, Tetrahedron Lett. **1966**, 5493.
- 46 H. SCHMIDBAUR u. W. VORNBERGER, Chem. Ber. **105**, 3187 [1972].