

Udo Biermann und Oskar Glemser

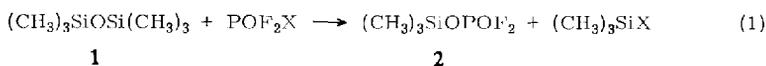
## Über die Darstellung und Reaktionen des Trimethylsilyldifluorophosphats<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

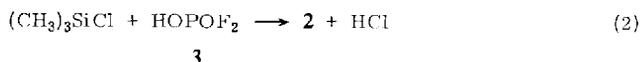
(Eingegangen am 23. April 1969)

Bei den Reaktionen von Hexamethyldisiloxan (**1**) mit Phosphoroxyhalogeniden  $\text{POF}_2\text{X}$ , ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) bzw. Thiophosphoryltrifluorid  $\text{PSF}_3$  entsteht Trimethylsilyldifluorophosphat (**2**), ferner auch bei der Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Difluorophosphorsäure (**3**). Die Silicium-Sauerstoff-Bindung des Trimethylsilyldifluorophosphats wird von nucleophilen Agentien bei Raumtemperatur gespalten. Dabei entstehen in guter Ausbeute die Trimethylsilylverbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiR}$ .

Wird Hexamethyldisiloxan (**1**) mit überschüssigen Phosphoroxyfluoriden der allgemeinen Formel  $\text{POF}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) längere Zeit auf ca.  $100^\circ$  erhitzt, dann entsteht in guter Ausbeute Trimethylsilyldifluorophosphat (**2**):

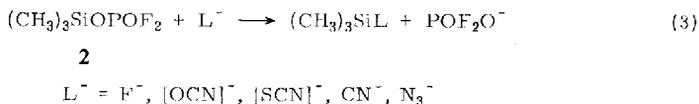


Aus Difluorophosphorsäure (**3**) und Trimethylchlorsilan bildet sich bei wenig erhöhter Temperatur unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung ebenfalls **2**:



Läßt man überschüssiges Thiophosphorylfluorid bei  $160^\circ$  auf **1** einwirken, dann entsteht neben Schwefel und Trimethylfluorsilan auch **2**.

Nucleophile Agentien  $\text{L}^-$  spalten bei Raumtemperatur die Silicium-Sauerstoffbindung<sup>2)</sup> im Trimethylsilyldifluorophosphat gemäß

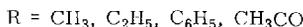
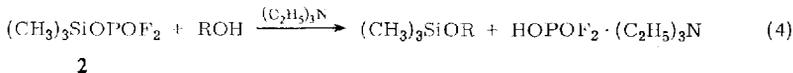


Dabei bilden sich die flüchtigen Trimethylsilylverbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiL}$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}, (\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}, (\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}, (\text{CH}_3)_3\text{SiCN}, (\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3]$ . Kaliumchlorid trat nicht in die Reaktion ein.

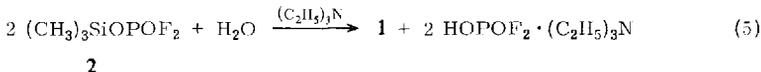
Mit  $\text{ROH}$ -Verbindungen reagiert **2** bei Raumtemperatur in Gegenwart von Triäthylamin gemäß

<sup>1)</sup> H. W. Roesky, Chem. Ber. 100, 2147 (1967); A. P. Kreshkov, V. A. Drozdov und D. Yu. Orlova, J. allg. Chem. (russ.) 36 (3), 525 (1966); zit. nach C. A. 65, 735 (1966).

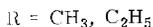
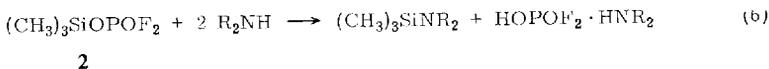
<sup>2)</sup> A. P. Kreshkov, V. A. Drozdov und D. Yu. Orlova, J. allg. Chem. (russ.) 36 (2), 307 (1966); C. A. 64, 15910 (1966).



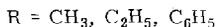
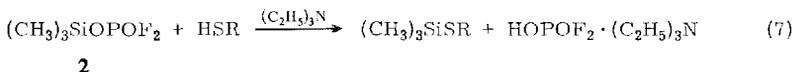
Bei der Umsetzung mit Wasser bildet sich unter gleichen Reaktionsbedingungen Hexamethyldisiloxan



Auch sekundäre Amine  $\text{R}_2\text{NH}$  spalten bei  $-50$  bis  $-40^\circ$  in ätherischer Lösung das Trimethylsilyldifluorophosphat an der Si—O-Bindung gemäß



Den gleichen Reaktionsverlauf beobachtet man bei der Umsetzung von **2** mit Mercaptanen in Gegenwart eines tertiärenamins.



Dem Herrn *Bundesminister für wissenschaftliche Forschung*, der *Stiftung Volkswagenwerk* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle und apparative Hilfe.

## Beschreibung der Versuche

Hexamethyldisiloxan  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3^3$ , Phosphoroxotrifluorid  $\text{POF}_3^4$ , Phosphoroxodifluoridchlorid  $\text{POF}_2\text{Cl}^5$  und Thiophosphoryltrifluorid<sup>6)</sup> werden nach Literaturverfahren dargestellt.

### 1. Trimethylsilyldifluorophosphat (**2**)

a) *Aus 1 und Phosphoroxotrifluorid*: 0,3 Mol **1** (48,6 g) und 0,45 Mol  $\text{POF}_3$  (47 g) werden in einem Monelautoklaven (300 ccm Inhalt) 30 Stdn. auf  $90^\circ$  gehalten. Nachdem der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt ist, kondensiert man überschüss.  $\text{POF}_3$  und gebildetes  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  in mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfallen aus. Der verbleibende Autoklaveneinhalt wird fraktioniert destilliert. Es haben sich 42 g **2** (Sdp.  $117-118^{(1)}$ ) gebildet, entspr. 80% Ausb., bez. auf **1**.

b) *Aus 1 und Phosphoroxodifluoridchlorid*: 0,3 Mol **1** (48,6 g) und 0,5 Mol  $\text{POF}_2\text{Cl}$  (60,5 g) werden in einem Stahlaautoklaven (500 ccm Inhalt) 24 Stdn. auf  $100-110^\circ$  erhitzt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven können 8,5 g  $\text{POF}_3$  abgelassen werden. Der verbleibende Autoklaveneinhalt wird fraktioniert destilliert. Man erhält 32,5 g  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und 20 g **2**, entspr. 40% Ausb., bez. auf **1**.

3) R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

4) H. S. Booth und F. B. Dutton, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2937 (1939).

5) H. W. Roesky, Chem. Ber. **101**, 636 (1968).

6) H. S. Booth und C. F. Swinehart, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4751 (1932).

c) *Aus 1 und Thiophosphoryltrifluorid*: In einem Monelautoklaven werden 0.4 Mol **1** (65 g) mit 0.5 Mol  $\text{PSF}_3$  (60 g) 30 Stdn. auf  $160^\circ$  gehalten. Nach dem Abkühlen des Autoklaven fängt man 0.3 Mol unumgesetztes  $\text{PSF}_3$  und 0.2 Mol gebildetes Trimethylfluorsilan in mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfallen auf. Aus der verbleibenden Flüssigkeit können 30 g **2** abdestilliert werden (85% Ausb., bez. auf umgesetztes  $\text{PSF}_3$ ). Im Autoklav bleibt Nickelsulfid zurück.

d) *Aus 3 und Trimethylchlorsilan*: In einem 2-l-Zweihalskolben aus Glas werden 5.5 Mol *Trimethylchlorsilan* (543 g) vorgegeben. Der Kolben wird mit einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter versehen. Um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wird der Rückflußkühler mit einem von trockenem Stickstoff durchgespülten T-Stück abgeschlossen. Bei Raumtemperatur werden 5 Mol **3** (510 g) zum  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  getropft. Danach wird im Wasserbad langsam auf  $60-70^\circ$  erwärmt, wobei sich HCl entwickelt. Man erwärmt so lange, bis kein HCl mehr abgespalten wird (ca. 8–9 Stdn.). Anschließend wird bei 150 bis 160 Torr über eine Füllkörperkolonne fraktioniert. **2** geht zwischen  $73$  und  $75^\circ$  über. Man erhält 650 g, entspr. 75% Ausb.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{F}_2\text{O}_2\text{PSi}$  (174.2) Ber. C 20.6 H 5.19 F 21.95 P 17.82

Gef. C 21.0 H 5.31 F 21.5 P 18.1

Das IR-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur<sup>1)</sup> beschriebenen überein.

NMR: Die  $^1\text{H}$ -  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren werden gegen TMS,  $\text{CCl}_3\text{F}$  und 85proz. Phosphorsäure als äußerer Standard bei  $30^\circ$  gemessen.  $\delta_{\text{H}} = -0.32$  ppm;  $\delta_{\text{F}} = +82.8$  ppm ( $J_{\text{FP}} = 984$  Hz);  $\delta_{\text{P}} = +29$  ppm ( $J_{\text{PF}} = 988$  Hz).

## 2. Reaktionen mit Salzen

Alle Versuche werden in einem 250-ccm-Zweihalsglaskolben, versehen mit Rückflußkühler und Tropftrichter, durchgeführt. Das Eindringen von Luftfeuchtigkeit verhindert man wie oben beschrieben.

Die getrockneten *Salze* (0.45 Mol) werden im Kolben vorgegeben. Dazu läßt man unter Rühren 0.3 Mol **2** langsam bei Raumtemperatur tropfen. Dabei erwärmt sich die Reaktionsmischung. Nachdem alles **2** eingetropft ist, wird noch 48 Stdn. bei Normaltemperatur gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Reaktionsprodukte i. Hochvak. in eine Falle, die mit flüssiger Luft gekühlt wird, abgesaugt und fraktioniert destilliert.

Bei der Umsetzung von **2** mit Natriumfluorid wird das gebildete Trimethylfluorsilan gleich bei 450 Torr in einer Kondensationsfalle aufgefangen.

Salz	Reaktionsprodukte	% Ausb.	Sdp.	Lit.
NaF	$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ , $\text{NaOPOF}_2$	85	$19^\circ$	7)
$\text{NaN}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ , $\text{NaOPOF}_2$	80	$87^\circ$	8)
KOCN	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ , $\text{KOPOF}_2$	80	$92^\circ$	9)
KSCN	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ , $\text{KOPOF}_2$	60	$143^\circ$	10)
KCN	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ , $\text{KOPOF}_2$	75	$118^\circ$	11)
KCl	keine Reaktion			

7) B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. Di Giorgio und F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. **70**, 433 (1948).

8) J. W. Connolly und G. Urry, Inorg. Chem. **1**, 718 (1962).

9) G. S. Forbes und H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1222 (1948).

10) H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **69**, 3049 (1947).

11) J. J. Bride und H. C. Beachell, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5247 (1952).

### 3. Reaktionen mit ROH-Verbindungen

Alle Versuche werden in einem 250-ccm-Zweihalskolben aus Glas, versehen mit Rückflußkühler und Tropftrichter, durchgeführt. Es wird ein äquimolekulares Gemisch von 0.3 Mol ROH und 0.3 Mol Triäthylamin vorgelegt. Dazu tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur 0.3 Mol **2**, wobei Erwärmung eintritt. Nachdem die Gesamtmenge an **2** zugetropft ist, wird 2 Stdn. im Ölbad auf 60–70° erwärmt.

Bei der Umsetzung von **2** mit Essigsäure werden diese beiden Ausgangsprodukte im Kolben vorgelegt und dazu unter Rühren das (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N getropft.

Gemäß Gl. (5) werden bei der Reaktion von Wasser mit **2** die Ausgangsprodukte wie 1 : 2 eingesetzt.

Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung werden die flüchtigen Produkte im Ölpumpenvakuum in einer mit flüssiger Luft gekühlten Kondensationsfalle ausgefroren oder abdestilliert. Diese werden zur Reinigung anschließend nochmals fraktioniert destilliert.

ROH-Verbindung	Reaktionsprodukt	Sdp./Torr	% Ausb.	Lit.
CH <sub>3</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOCH <sub>3</sub>	56°	95	12)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75–76°	85	12)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	68°/13	50	13)
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOCOCH <sub>3</sub>	104°	50	14)
H <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	100°	85	3)

### 4. Reaktionen mit sekundären Aminen

Diese Umsetzungen werden in einem 1-l-Dreihalskolben aus Glas durchgeführt, versehen mit Tropftrichter, Rückflußkühler und KPG-Rührer. 0.2 Mol **2** werden in 250 ccm trockenem Äther im Kolben vorgegeben und auf –50 bis –40° abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird das sek. Amin unter Rühren eingetropft. 0.4 Mol Diäthylamin werden in 100 ccm Äther zugegeben, während bei der Reaktion mit dem Dimethylamin der Tropftrichter durch einen mit Aceton/Trockeneis gekühlten Kondensator ersetzt wird und das Amin direkt Eintropft. Dabei fallen die Dialkylammoniumsalze der Difluorophosphorsäure aus. Nachdem alles Amin zur Reaktion gebracht worden ist, läßt man die Mischung langsam auf Raumtemperatur kommen. Bei dieser Temperatur wird dann noch 12 Stdn. gerührt. Man filtriert unter Stickstoff den Niederschlag ab. Das Lösungsmittel wird im Falle der Reaktion von **2** mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH über eine 15 cm lange Füllkörperkolonne abdestilliert, im Falle von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH saugt man dieses bei 120 Torr ab.

Die Reaktionsprodukte werden nochmals fraktioniert.

sek. Amin	Reaktionsprodukt	Sdp.	% Ausb.	Lit.
HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	86°	60	15)
HN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	127°	75	15)

### 5. Reaktionen mit Mercaptanen

Die Umsetzungen von **2** mit den Mercaptanen werden in der gleichen Weise vorgenommen, die Ansätze aufgearbeitet wie unter 3. beschrieben.

12) R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

13) E. Akerman, Acta chem. scand. **10**, 298 (1956), zit. nach C. **1957**, 7888.

14) H. A. Schuyten, J. W. Weaver und D. Reid, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2110 (1947).

15) R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Amer. chem. Soc. **68**, 241 (1946).

Nur die Reaktion von  $(CH_3)_3SiOPOF_2$  mit  $CH_3SH$  führt man bei  $0^\circ$  durch, der Rückflußkühler wird über einen Kryomaten auf  $-30^\circ$  gehalten.

Mercaptan	Reaktionsprodukt	Sdp./Torr	% Ausb.	Lit.
$CH_3SH$	$(CH_3)_3SiSCH_3$	$110^\circ$	60	16)
$C_2H_5SH$	$(CH_3)_3SiSC_2H_5$	$130^\circ$	40	17)
$C_6H_5SH$	$(CH_3)_3SiSC_6H_5$	$32^\circ/0.03$	30	16)

Alle Reaktionsprodukte werden durch Elementaranalyse sowie Vergleich der Siedepunkte, IR- und NMR-Spektren von nach Literaturverfahren dargestellten Vergleichssubstanzen charakterisiert.

<sup>16)</sup> K. A. Hooton und A. L. Allred, *Inorg. Chem.* **4**, 671 (1965).

<sup>17)</sup> E. W. Abel, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 4406.