

Zur Reaktion zwischen Mono- bzw. Dichlorophosphiten und Hexa- bzw. Heptamethyldisilazan Darstellung von silylierten Amidophosphiten sowie N-methylimido-verbrückten Diphosphiten

Herbert Binder* und Rudi Fischer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

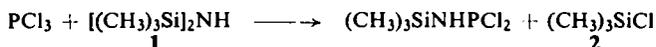
Eingegangen am 19. Juli 1973

Dialkylmonochlorophosphite reagieren mit Hexa- bzw. Heptamethyldisilazan unter Substitution einer Trimethylsilylgruppe zu Dialkyl-(trimethylsilylamido)- bzw. -[methyl(trimethylsilyl)-amido]phosphiten, $(RO)_2PNHSi(CH_3)_3$ (**4**) bzw. $(RO)_2PN(CH_3)Si(CH_3)_3$ (**8**). Verbindungen vom Typ **4** stehen in einem temperaturabhängigen tautomeren Gleichgewicht mit der Imidform, $(RO)_2P(H)=NSi(CH_3)_3$ (**5**). Durch Abspaltung beider Trimethylsilylgruppen vom Heptamethyldisilazan erhält man die bisher unbekanntenen Methylimido-bis(dialkylphosphite), $CH_3N[P(OR)_2]_2$ (**9**). Die Reaktion von Alkyldichlorophosphiten mit Heptamethyldisilazan liefert Alkyl-bis[methyl(trimethylsilyl)amido]phosphite, $[(CH_3)_3SiNCH_3]_2POR$ (**10**). — Die ^{31}P -NMR-Spektren werden diskutiert.

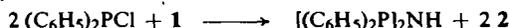
The Reaction between Mono- or Dichloroalkylphosphites and Hexa- or Heptamethyldisilazane The Preparation of Silylated Amidophosphites and N-Methylimido-bridged Diphosphites

Dialkylmonochlorophosphites react with hexa- or heptamethyldisilazane with replacement of a trimethylsilyl group to give dialkyl (trimethylsilylamido)- or -[methyl(trimethylsilyl)-amido]phosphites, $(RO)_2PNHSi(CH_3)_3$ (**4**) or $(RO)_2PN(CH_3)Si(CH_3)_3$ (**8**). Compounds such as **4** exist in a temperature-dependent tautomeric equilibrium with the imide form, $(RO)_2P(H)=NSi(CH_3)_3$ (**5**). It is also possible to split off two trimethylsilyl groups from heptamethyldisilazane to obtain the previously unknown methylimido-bis(dialkylphosphites), $CH_3N[P(OR)_2]_2$ (**9**). The reaction between alkyldichlorophosphites and heptamethyldisilazane leads to alkyl bis[methyl(trimethylsilyl)amido]phosphites, $[(CH_3)_3SiNCH_3]_2POR$ (**10**). — ^{31}P -n.m.r. spectra are reported.

Reaktionen von Phosphor(III)-halogeniden mit Hexa- bzw. Heptamethyldisilazan waren schon mehrfach Gegenstand früherer Untersuchungen. Je nach den gewählten Reaktionsbedingungen gelangt man so zu silylierten Amino-phosphor(III)-Derivaten bzw. zu NH- oder NCH₃-verbrückten Diphosphor(III)-Verbindungen. Ein Beispiel für die erste Möglichkeit, bei der nur eine Trimethylsilylgruppe abgespalten wird, beschreiben *Becke et al.*¹⁾:



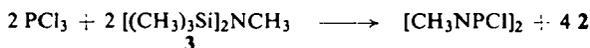
Zu einem NH-verbrückten Diphosphin gelangten *Nöth et al.*²⁾ bei der Reaktion von $(C_6H_5)_2PCl$ mit **1**:



¹⁾ M. Becke-Goehring und H. Krill, Chem. Ber. **94**, 1059 (1961).

²⁾ H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Chem. **349**, 225 (1967).

Schließlich sei noch die analoge Umsetzung von PCl_3 und **3** erwähnt, die zuerst von *Abel et al.*^{3,4)} beschrieben wurde:



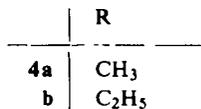
Dieses Resultat steht jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen von *Jefferson et al.*⁵⁾, die als Reaktionsprodukt eine kettenförmige Verbindung formulieren:



Wir berichten über das bisher unbekannt Verhalten der Mono- und Dichlorphosphite gegenüber den Disilazanen **1** und **3**. In der Tabelle sind die chemischen Verschiebungen, die Kopplungskonstanten $J_{\text{P-H}}$ sowie die Siedepunkte und Ausbeuten der neuen Verbindungen zusammengestellt.

Reaktion von Monochlorphosphiten, $(\text{RO})_2\text{PCI}$, mit Hexamethyldisilazan (**1**)

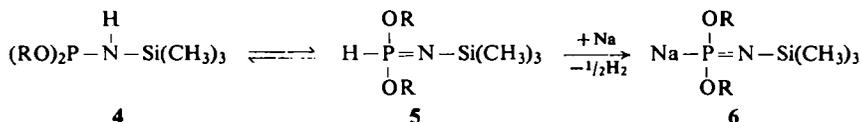
Bei den Umsetzungen von Monochlorphosphiten mit **1** im Molverhältnis 1:1, die ohne Lösungsmittel ausgeführt werden können, findet exotherme Reaktion statt. Aus den Reaktionsmischungen lassen sich nach Entfernen des Trimethylchloresilans (**2**) die Produkte **4a** und **b** abdestillieren.



Tab. Chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten, $J_{\text{P-H}}$, sowie Siedepunkte und Ausbeuten

Verbindung	δ ³¹ P [ppm]	$J_{\text{P-H}}$ [Hz]	Sdp. °C/Torr	% Ausb.
4a $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PN}(\text{H})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-142.0		60-62/14	41
5a $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{H})=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	+4.6	665		
4b $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PN}(\text{H})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-138.5		35/0.8	54
5b $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{H})=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	+7.4	654		
8a $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-147.7		57-60/12	58
8b $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-143.2		75-78/12	53
9a $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{OCH}_3)_2$	-145.0		92-94/12	46
9b $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	-141.0		68-69/3	43
10a $(\text{CH}_3\text{O})\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	-131.6		45/3	10
10b $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	-131.0		84/6	21

Das ³¹P-NMR-Spektrum, das sowohl für **4a** als auch für **4b** neben einem Singulett noch ein Dublett aufweist, demonstriert eindeutig das Vorliegen eines tautomeren Gleichgewichts:



³⁾ E. W. Abel und G. R. Willey, Proc. Chem. Soc. (London) **1962**, 308.

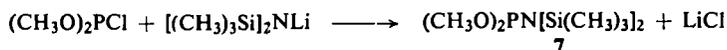
⁴⁾ E. W. Abel, D. A. Armitage und G. R. Willey, J. Chem. Soc. A **1969**, 57.

⁵⁾ R. Jefferson, J. F. Nixon und T. M. Painter, J. C. S. Chem. Commun. **1969**, 622.

wobei das Dublett durch die P-H-Kopplung verursacht wird. Dieses Gleichgewicht erweist sich als temperaturabhängig. So beträgt bei 20°C der Imidanteil (5) ca. 30%, bei 70°C ca. 40%, d.h. Temperaturerhöhung begünstigt die Imidform; dieser Prozeß ist reversibel. Einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen einer P-H-Bindung liefert die Reaktion mit Natrium in Tetrahydrofuran. Unter H₂-Entwicklung fällt ein Salz aus, wonach im ³¹P-NMR-Spektrum keine Resonanzlinie mehr erscheint. Diese Umsetzung, die wahrscheinlich über die Imidform (5) verläuft, ist analog der Reaktion zwischen Alkalimetallen und Dialkylphosphorigsäureestern, die ebenfalls unter H₂-Entwicklung zu den entsprechenden Alkalimetallsalzen führt^{6,7)}.

6 liefert bei der Hydrolyse wieder 5 bzw. mit H₂O-Überschuß H₃PO₃, wie ³¹P-NMR-Untersuchungen ergeben.

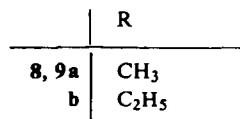
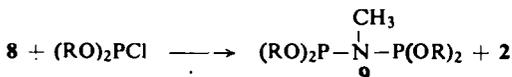
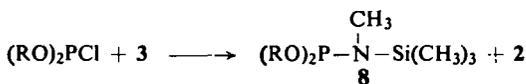
Die Reaktion von Hexamethyldisilazan (1) mit Monochlorophosphiten kann nicht allein durch die Bildung von 4 beschrieben werden. So findet man im Falle von (C₂H₅O)₂PCI außer den Signalen, die von 4b und 5b herrühren, noch drei weitere Linien bei -163.0, -152.5 und -132.5 ppm, die nicht zugeordnet werden konnten. Die Ursache, weshalb das untersuchte System auf so vielfältige Weise reagiert, ist in der Rolle von sekundär gebildetem ROH bzw. HCl zu sehen, die zu weiteren Ligandenaustauschreaktionen Anlaß geben. Einen wesentlich einfacheren Reaktionsverlauf nimmt hingegen eine kürzlich von Scherer et al.⁸⁾ beschriebene Umsetzung zwischen (CH₃O)₂PCI und Lithium-bis(trimethylsilylamid):



Obleich es denkbar ist, daß 7 auch bei der Reaktion von (CH₃O)₂PCI mit 1 entsteht, war 7 auf diesem Weg nicht zu erhalten.

Reaktion von Monochlorophosphiten, (RO)₂PCI, und Heptamethyldisilazan (3)

Während die Umsetzungen der Monochlorophosphite mit 1 sehr komplex sind, erweisen sich die analogen Reaktionen mit 3 als wesentlich einfacher und überschaubarer. So gelingt es, je nach den gewählten Molverhältnissen, eine oder beide Trimethylsilylgruppen abzuspalten:



Um 9 herzustellen, ist es keineswegs erforderlich die Vorstufe 8 zu isolieren. Nebenreaktionen, die zu Ausbeuteverlusten führen, sind auf Reorganisationsreaktionen von (RO)₂PCI zurückzuführen⁹⁾.

6) J. W. Brühl, Ber. Deut. Chem. Ges. 35, 3516 (1902).

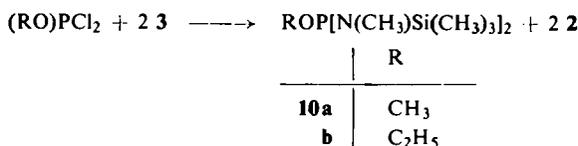
7) P. Nylen, Ber. Deut. Chem. Ges. 57, 1023 (1924).

8) O. J. Scherer und R. Thalacker, Z. Naturforsch. 27B, 1429 (1972).

9) E. Fluck und J. R. Van Wazer, Z. Anorg. Chem. 307, 113 (1961).

Reaktion von Dichlorophosphiten, (RO)PCl₂, mit Hexa- bzw. Heptamethyldisilazan (1 bzw. 3)

Dichlorophosphite, (RO)PCl₂, setzen sich mit **1** zu nicht näher untersuchten Polymeren um. Diese harzartigen, farblosen Feststoffe sind in polaren und unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Hingegen ist es möglich, bei der Reaktion mit **3**, wenn auch in geringer Ausbeute, zu definierten Verbindungen zu kommen. Der großen Reaktivität der Dichlorophosphite ist es zuzuschreiben, daß im wesentlichen hochviskose Polymere gebildet werden. Die Produkte **10a**, **b** wurden durch das ³¹P-NMR-Spektrum sowie die Elementaranalyse charakterisiert. Es sind farblose Flüssigkeiten, die unzerstört aufbewahrt werden können.



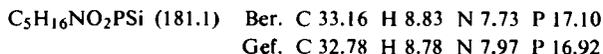
Herrn Prof. Dr. E. Fluck sind wir für die Förderung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. R. Schliebs von den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, danken wir für die Überlassung von Trimethyl- und Triäthylphosphit. Herrn Dr. G. Heckmann gebührt unser Dank für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die ³¹P-NMR-Spektren sind mit einem HFX-Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe, aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85proz. wäßrige Orthophosphorsäure.

Die nachstehend aufgeführten Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt: Hexamethyldisilazan (**1**)¹⁰, Heptamethyldisilazan (**3**)¹¹, Monochlorodimethylphosphit ((CH₃O)₂PCl)¹², Monochlorodiäthylphosphit ((C₂H₅O)₂PCl)¹³, Dichloromethylphosphit ((CH₃O)PCl₂)¹⁴, Dichloroäthylphosphit ((C₂H₅O)PCl₂)¹³.

Dimethyl-(trimethylsilylamido)phosphit (4a): Zu 32 g (0.2 mol) **1** werden bei Eiskühlung innerhalb von 15 min 12.9 g (0.1 mol) (CH₃O)₂PCl getropft. Der sich bildende farblose Niederschlag wird danach über eine G3-Fritte abgetrennt. Anschließend wird bei Normaldruck das entstandene **2** abdestilliert und der Rückstand bei 14 Torr über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausb. 7.3 g **4a** (41%). Sdp. 60–62°C/14 Torr.



Diäthyl-(trimethylsilylamido)phosphit (4b): Zu einer Mischung aus 80.5 g (0.5 mol) **1** und 79.0 g (1.0 mol) Pyridin werden in 15 min unter Eiskühlung 78.25 g (0.5 mol)

¹⁰ R. O. Sauer und R. H. Hasek in *Inorganic Syntheses*, Bd. V, S. 56, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto und London 1957.

¹¹ R. O. Sauer und R. H. Hasek in *Inorganic Syntheses*, Bd. V, S. 58, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto und London 1957.

¹² Shell Development Co, Erf.: A. R. Stiles, US-Pat. 2895982, July 21, (1959) [C. A. **53**, 20681c (1959)].

¹³ H. G. Cook, J. D. Ilett, B. C. Saunders, G. J. Stacey, H. G. Watson, I. G. Wilding und S. J. Woodcock, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2921.

¹⁴ D. R. Martin und Ph. J. Pizzolato, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4584 (1950).

(C₂H₅O)₂PCl getropft. Der entstandene Niederschlag wird über eine G3-Fritte abgetrennt und aus dem Filtrat bei Normaldruck das überschüssige Pyridin sowie das entstandene **2** abdestilliert. Der Rückstand wird bei 0.8 Torr über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausb. 56.7 g **4b** (54%). Sdp. 35°C/0.8 Torr.

C₇H₂₀NO₂PSi (209.1) Ber. C 40.20 H 9.56 N 6.70 P 14.81
Gef. C 39.56 H 9.51 N 6.70 P 14.61

Dimethyl-[methyl(trimethylsilyl)amido]phosphit (8a): Zu 35.0 g (0.2 mol) siedendem **3** werden in 15 min 25.7 g (0.2 mol) (CH₃O)₂PCl getropft. Nach 2stdg. Rückflußkochen wird abgekühlt, dann zuerst bei Normaldruck das entstandene **2** abdestilliert und hernach der Rückstand bei 12 Torr über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausb. 22.7 g **8a** (58%). Sdp. 57 - 60°C/12 Torr.

C₆H₁₈NO₂PSi (195.1) Ber. C 36.94 H 9.22 N 7.18 P 15.87
Gef. C 36.90 H 9.32 N 6.99 P 15.81

Diäthyl-[methyl(trimethylsilyl)amido]phosphit (8b): Zu 35.0 g (0.2 mol) siedendem **3** werden in 15 min 31.3 g (0.2 mol) (C₂H₅O)₂PCl getropft. Aufarbeitung wie vorstehend liefert 23.5 g **8b** (53%). Sdp. 75 - 78°C/12 Torr.

C₈H₂₂NO₂PSi (223.1) Ber. C 43.06 H 9.86 N 6.28 P 13.88
Gef. C 42.58 H 9.66 N 6.61 P 13.63

Methylimido-bis(dimethylphosphit) (9a): Eine Mischung aus 51.4 g (0.4 mol) (CH₃O)₂PCl und 35.0 g (0.2 mol) **3** wird 4 h unter Rückfluß gekocht. Danach wird bei Normaldruck das entstandene **2** abdestilliert; der Rückstand wird bei 12 Torr über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausb. 19.9 g **9a** (46%). Sdp. 92 - 94°C/12 Torr.

C₅H₁₅NO₄P₂ (215.0) Ber. C 27.93 H 6.98 N 6.51 P 28.81
Gef. C 28.23 H 7.06 N 6.80 P 28.64

Methylimido-bis(diäthylphosphit) (9b): Eine Mischung aus 62.6 g (0.4 mol) (C₂H₅O)₂PCl und 35.0 g (0.2 mol) **3** wird 3 h unter Rückfluß gekocht. Danach wird entstandenes **2** bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand bei 3 Torr über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausb. 23.2 g **9b** (43%). Sdp. 68 - 69°C/3 Torr.

C₉H₂₃NO₄P₂ (271.0) Ber. C 39.89 H 8.49 N 5.17 P 22.86
Gef. C 39.61 H 8.46 N 4.98 P 22.75

Methyl-bis[methyl(trimethylsilyl)amido]phosphit (10a): Zu 175 g (1.0 mol) **3** werden bei 90°C 39.9 g (0.3 mol) (CH₃O)PCl₂ innerhalb von 10 min eingetropft. Danach wird noch insgesamt 14 h bei 90°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird bei 4 Torr die Fraktion zwischen 52 und 75°C gesammelt und noch zweimal über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausb. 8.3 g **10a** (10%). Sdp. 45°C/3 Torr.

C₉H₂₇N₂OPSi₂ (266.3) Ber. C 40.59 H 10.14 N 10.52 P 11.63
Gef. C 39.95 H 9.72 N 10.53 P 11.40

Äthyl-bis[methyl(trimethylsilyl)amido]phosphit (10b): Zu 52.5 g (0.3 mol) **3** werden bei Siedetemp. innerhalb von 10 min 14.7 g (0.1 mol) (C₂H₅O)PCl₂ eingetropft. Anschließend wird noch 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren von **2** wird der Rückstand bei 6 Torr über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausb. 5.8 g **10b** (21%). Sdp. 84°C/6 Torr.

C₁₀H₂₉N₂OPSi₂ (280.3) Ber. C 42.85 H 10.35 N 10.00 P 11.05
Gef. C 43.50 H 10.55 N 10.94 P 11.25

[275/73]