

Zur Reaktion eines 1,3-Diaza-2-phospha-4-silacyclobutans

Uwe Klingebiel*, Peter Werner und Anton Meller

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 15. November 1976

2,4,4-Trichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (**1**) reagiert mit Dimethylamin oder (Dimethylamino)trimethylsilan unter Spaltung der P–Cl-Bindung zu **2**. Höhere Mono- und Dialkylamine, die entsprechenden Silylamine sowie Anilin reagieren hingegen unter Spaltung der Si–Cl-Bindung zu **3–7**. Das Auftreten beider Strukturisomeren (**4** und **10**, **9** und **11**) ist in der Umsetzung von **1** mit lithiierten Aminen zu beobachten, während die sterisch anspruchsvollen Lithiumsalze des Hexamethyldisilazans und des *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amins ausschließlich am Phosphor reagieren (**12**, **13**). Die thermische Zersetzung von **13** führt unter Isobutenabspaltung zu **14**. – Die Massen-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren dieser Verbindungen werden mitgeteilt.

On the Reaction of a 1,3-Diaza-2-phospha-4-silacyclobutane

2,4,4-Trichloro-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutane (**1**) reacts with dimethylamine or (dimethylamino)trimethylsilane with cleavage of the P–Cl bond to give **2**. In contrast, higher mono- and dialkylamines, the corresponding silylamines as well as aniline react under cleavage of the Si–Cl bond to give **3–7**. The formation of both structure isomers (**4** and **10**, **9** and **11**) has been observed in the reaction of **1** with lithiated amines, whereas the bulky lithium salts of hexamethyldisilazane and *tert*-butyl(trimethylsilyl)amine lead to substitution only at the phosphorus atom (**12**, **13**). The thermal decomposition of **13** leads to **14** under elimination of isobutene. – The mass, ^1H - and ^{31}P NMR spectra of these compounds are reported.

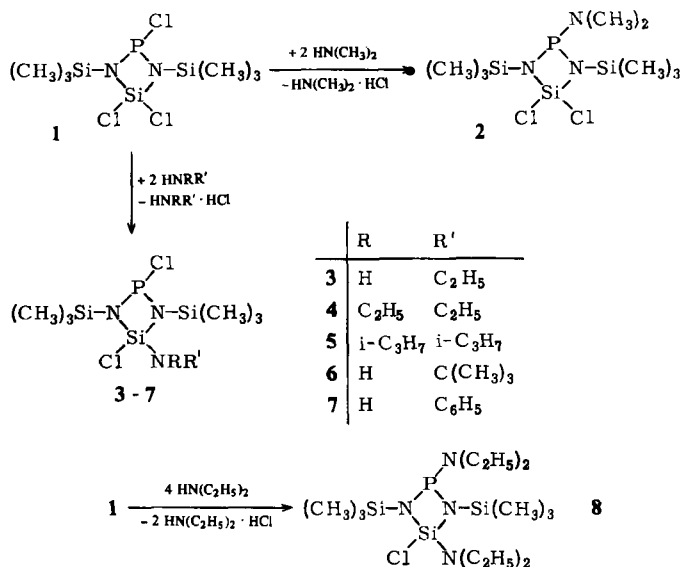
Obwohl die Synthese halogensubstituierter Diazaphosphasilacyclobutane in den letzten Jahren mehrfach beschrieben wurde^{1–3)}, ist bisher über das Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse wenig bekannt. Für Substitutionsreaktionen steht z. B. beim 2,4,4-Trichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (**1**) je ein aktives Zentrum am Ringsilicium-, sowie am Phosphoratom zur Verfügung. In der Reaktion von **1** mit Aminen, Silylaminen, sowie lithiierten Aminen und Silylaminen überprüften wir die Reaktivität dieser Gruppierungen.

Dimethylamin reagiert in Petrolether sowohl im molaren Verhältnis 1:1 mit Triethylamin als HCl-Fänger als auch im Molverhältnis 1:2 unter Substitution am Phosphor mit **1** zu **2**. Analog verhält sich (Dimethylamino)trimethylsilan, das unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan ebenso **2** ergibt. Weitere Amine und Silylamine zeigen unter gleichen Reaktionsbedingungen ausschließlich eine Reaktion an der $>\text{SiCl}_2$ -Gruppierung (**3–7**).

¹⁾ E. Niecke und W. Bitter, Chem. Ber. **109**, 415 (1976).

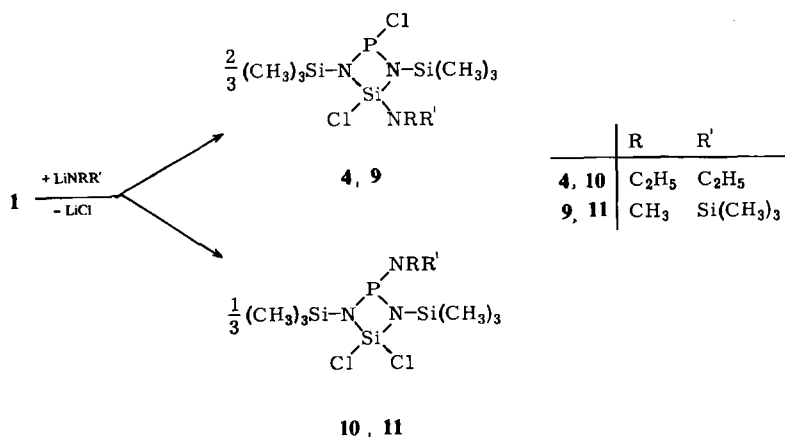
²⁾ E. Niecke und O. Scherer, Nachr. Chem. Tech. **23**, 395 (1975).

³⁾ U. Klingebiel, P. Werner und A. Meller, Monatsh. Chem. **107**, 939 (1976).



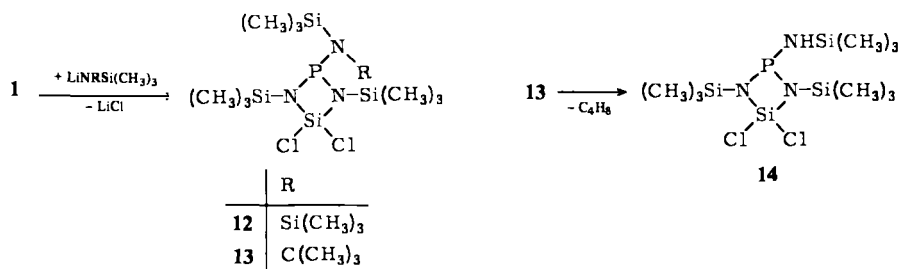
Umsetzungen mit einem größeren Überschuß an Amin führen hier in zweiter Stufe zur Substitution an der >P-Cl -Gruppe (8).

Die erhöhte Reaktivität lithierter Amine und Silylamine in Diethylether erklärt in der Reaktion mit **1** das Auftreten beider Strukturisomere, die NMR-spektroskopisch in einem Verhältnis $\text{>P-NRR}'$ zu $\text{>Si<NRR}'$ von etwa 1:2 vorliegen (4 und 10, 9 und 11).



Die Diazaphosphasilacyclobutane **2–6** und **8–11** sind nach der Vakuumdestillation bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten, die sich nach längerem Stehenlassen gelb bis braun färben. **7** ist ein farbloser Festkörper. Die Hydrolysebeständigkeit der Verbindungen steigt mit Abnahme der Chloratome und Zunahme der Substituentengröße.

Lithiumsalze sterisch anspruchsvoller Silylamine, wie Lithium-bis(trimethylsilyl)amin und Lithium-*tert*-butyl(trimethylsilyl)amin, ergeben an der Dichlorsilylgruppe keine Substitution mehr.



Im Falle von **12** zeigt das ¹H-NMR-Spektrum eine Kopplungskonstante von 4.1 Hz für eine der beiden R₃Si-Gruppen der exocyclischen Bis(trimethylsilyl)aminogruppe, während die zweite keine ⁴J_{HP}-Kopplung aufweist. Diese unterschiedlichen Kopplungskonstanten lassen darauf schließen, daß eine der beiden Trimethylsilylgruppen zwischen den am Ringstickstoff gebundenen Si-Atomen sterisch fixiert ist, während die zweite durch diese Fixierung in größerer räumlicher Entfernung zum P-Atom festgelegt ist. Dies entspricht Beobachtungen am 1,3-Bis(trimethylsilyl)-*trans*-2,4-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,3,2λ³,4λ³-diazadiphosphetidin, die durch eine Röntgenstrukturanalyse gestützt sind⁴⁾. Auch in **13** weist die ungewöhnlich hohe Kopplungskonstante ⁴J_{HP} = 5.1 Hz der exocyclischen Silylgruppe auf eine rotationsbehinderte Aminogruppe hin. **12** und **13** sind farblose Feststoffe, die sich in organischen Lösungsmitteln gut lösen.

Die thermische Zersetzung von **13** führt unter Isobutenabspaltung zu **14**.

In den IR-Spektren von **3**, **6**, **7** und **14** beobachtet man die charakteristischen N-H-Valenzschwingungen im Bereich von 3420–3320 cm⁻¹. Weiterhin sollten außer den C-H- und C=C-Schwingungen relativ lagekonstant auftretende Absorptionen dieser Verbindungen wie folgt eingeordnet werden können⁵⁾: Im Bereich von ca. 1120–1100 cm⁻¹ ν_s(Ring); 1020–995, 890 cm⁻¹ ν_{as}(Ring); 790–780 cm⁻¹ ν_s(Ring); 720–690, 635 bis 610 cm⁻¹ ν_{as}(SiC), ν_s(SiN), ν_s(SiC); 575–555 cm⁻¹ ν_{as}(SiCl); 465–455, 420 cm⁻¹ ν(PCl), ν_s(SiCl). Die NMR-Parameter sind in der Tabelle aufgeführt. Für **3–9** treten die zu erwartenden *cis/trans*-Isomeren im ³¹P-NMR-Spektrum im Verhältnis von etwa 1:4 auf^{*)}. Eine J_{HP}-Kopplung der am Ringsiliciumatom gebundenen Aminogruppen wird in den ¹H-NMR-Spektren nicht beobachtet. Die großen ⁴J_{HP}-Kopplungen der exocyclischen Silylgruppierungen in **12** und **13** sind durch eine Raumkopplung zu erklären.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

^{*)} Versuche, die *cis/trans*-Isomerengemische zu trennen, verliefen sowohl gas- als auch flüssigkeitschromatographisch erfolglos. Eine exakte Zuordnung der Isomeren anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen im ³¹P-NMR-Spektrum erschien daher nicht möglich.

⁴⁾ E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, *Angew. Chem.* **88**, 305 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 309 (1976).

⁵⁾ H. Bürger, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A* **3**, 425 (1968).

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. — Massenspektren: CH-5 Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV. — ^1H -NMR-Spektren: Bruker E-60 Kerninduktions-Spektrometer; ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker-HX-8 Kernresonanzgerät.

Darstellung der 1,3-Diaza-2-phospha-4-silacyclobutane 2–8: Eine Vorlage von 34,0 g (0,1 mol) 2,4,4-Trichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (**1**) in 200 ml Petrolether

Tab.: Chemische Verschiebungen^{a)} $\delta^1\text{H}$, $\delta^{31}\text{P}$ und Kopplungskonstanten J_{HP} der dargestellten Verbindungen^{b)}

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (ppm) ^{c)}	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) ^{d)}	J_{HP} (Hz)
2	−0.14 Si(CH ₃) ₃	−109.9	0.6 PNSi(CH ₃) ₃
	−2.63 N(CH ₃) ₂		8.7 PN(CH ₃) ₂
3^{e)}	−0.25 Si(CH ₃) ₃	−173.1	0.8 PNSi(CH ₃) ₃
	−1.13 CCH ₃	−170.5	
	−2.97 NCH ₂		
4^{e)}	−0.23 Si(CH ₃) ₃	−173.2	0.7 PNSi(CH ₃) ₃
	−1.07 CCH ₃	−169.9	
	−1.10 CCH ₃		
	−3.16 NCH ₂		
5^{e)}	−0.27 Si(CH ₃) ₃	−175.2	1.0 PNSi(CH ₃) ₃
	−1.26 CCH ₃	−172.9	
	−3.83 NCH		
6^{e)}	−0.29 Si(CH ₃) ₃	−173.2	0.7 PNSi(CH ₃) ₃
	−1.27 C(CH ₃) ₃	−172.2	
	−1.36 C(CH ₃) ₃		
7^{e)}	−0.18 Si(CH ₃) ₃	−174.1	0.7 PNSi(CH ₃) ₃
	−7.1 C ₆ H ₅	−169.9	
8^{e)}	−0.1 Si(CH ₃) ₃	−102.0	0.7 PNSi(CH ₃) ₃
	−1.08 CCH ₃	−95.5	
	−3.0 SiNCH ₂		
	−3.13 PNCH ₂		
9^{e)}	−0.23 NRSi(CH ₃) ₃	−173.4	0.7 PNSi(CH ₃) ₃
	−0.25 Si(CH ₃) ₃	−171.4	
	−2.73 NCH ₃		
10	−0.16 Si(CH ₃) ₃	−108.2	0.5 PNSi(CH ₃) ₃
	−1.1 CCH ₃		8.7 PNCH ₂
	−3.12 NCH ₂		
11	−0.15 Si(CH ₃) ₃	−105.4	0.6 PNSi(CH ₃) ₃
	−0.19 NRSi(CH ₃) ₃		
	−2.53 NCH ₃		
12	−0.22 Si(CH ₃) ₃	−122.0	0.5 PNSi(CH ₃) ₃
	−0.33 NRSi(CH ₃) ₃		4.1 PNRSi(CH ₃) ₃
	−0.39 NRSi(CH ₃) ₃		
13	−0.25 Si(CH ₃) ₃	−108.4	0.6 PNSi(CH ₃) ₃
	−0.38 NRSi(CH ₃) ₃		5.1 PNRSi(CH ₃) ₃
	−1.54 NC(CH ₃) ₃		
14	−0.18 Si(CH ₃) ₃	−105.6	0.6 PNSi(CH ₃) ₃
	−0.19 NHSi(CH ₃) ₃		

^{a)} $\delta(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) < 0$ bedeutet niedrige Feldstärke relativ zum Standard.

^{b)} 30proz. Lösung in CH₂Cl₂.

^{c)} TMS interner Standard.

^{d)} H₃PO₄ externer Standard.

^{e)} *cis/trans*-Isomerenmische.

wird unter Rühren mit 0.2 mol (bei 2–7) bzw. 0.4 mol (bei 8) der entsprechenden Amine versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 1 h unter Rückfluß erhitzt (Kühler mit Trockenturm), anschließend das entstandene Hydrochlorid abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Die Verbindungen 2–6 und 8 werden dann über eine Vigreux-Kolonnen destilliert, 7 wird sublimiert.

4,4-Dichlor-2-dimethylamino-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (2): Sdp. 51°C/0.01 Torr, Ausb. 17 g (50%). – MS: $m/e = 347$ (17%) $[M]^+$, 332 (11) $[M - CH_3]^+$, 312 (69) $[M - Cl]^+$, 303 (100) $[M - N(CH_3)_2]^+$ und weitere Bruchstücke.

$C_8H_{24}Cl_2N_3PSi_3$ (348.4) Ber. C 27.58 H 6.94 Cl 20.35 N 12.06 P 8.89
Gef. C 27.71 H 6.89 Cl 20.15 N 12.06 P 8.85

2,4-Dichlor-4-ethylamino-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (3): Sdp. 94°C/0.01 Torr, Ausb. 14 g (40%). – MS: $m/e = 347$ (33%) $[M]^+$, 332 (48) $[M - CH_3]^+$, 312 (100) $[M - Cl]^+$, 303 (35) $[M - NHC_2H_5]^+$ und weitere Bruchstücke.

$C_8H_{24}Cl_2N_3PSi_3$ (348.4) Ber. C 27.58 H 6.94 Cl 20.35 N 12.06 P 8.89
Gef. C 27.17 H 6.54 Cl 19.86 N 11.78 P 8.82

2,4-Dichlor-4-diethylamino-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (4): Sdp. 67°C/0.05 Torr, Ausb. 21 g (55%). – MS: $m/e = 375$ (29%) $[M]^+$, 360 (69) $[M - CH_3]^+$, 340 (100) $[M - Cl]^+$, 303 (77) $[M - N(C_2H_5)_2]^+$ und weitere Bruchstücke.

$C_{10}H_{28}Cl_2N_3PSi_3$ (376.5) Ber. C 31.90 H 7.50 Cl 18.83 N 11.16 P 8.23
Gef. C 31.77 H 7.53 Cl 18.53 N 11.12 P 8.07

2,4-Dichlor-4-diisopropylamino-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (5): Sdp. 82°C/0.01 Torr, Ausb. 15 g (37%). – MS: $m/e = 403$ (18%) $[M]^+$, 388 (100) $[M - CH_3]^+$, 368 (34) $[M - Cl]^+$, 352 (24) $[M - Cl, CH_4]^+$, 310 (22), 303 (38) $[M - N(C_3H_7)_2]^+$ und weitere Bruchstücke.

$C_{12}H_{32}Cl_2N_3PSi_3$ (404.5) Ber. C 35.63 H 7.97 Cl 17.52 N 10.39 P 7.66
Gef. C 35.32 H 7.53 Cl 17.95 N 9.98 P 7.46

4-tert-Butylamino-2,4-dichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (6): Sdp. 98°C/0.1 Torr, Ausb. 23 g (60%). – MS: $m/e = 375$ (17%) $[M]^+$, 360 (22) $[M - CH_3]^+$, 340 (41) $[M - Cl]^+$, 324 (100) $[M - Cl, CH_4]^+$ und weitere Bruchstücke.

$C_{10}H_{28}Cl_2N_3PSi_3$ (376.5) Ber. C 31.90 H 7.50 Cl 18.83 N 11.16 P 8.23
Gef. C 31.55 H 7.34 Cl 18.40 N 11.21 P 8.18

4-Anilino-2,4-dichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (7): Schmp. 73°C, Ausb. 12 g (30%). – MS: $m/e = 395$ (21%) $[M]^+$, 380 (18) $[M - CH_3]^+$, 359 (100) $[M - HCl]^+$, 344 (22) $[M - HCl, CH_3]^+$ und weitere Bruchstücke.

$C_{12}H_{24}Cl_2N_3PSi_3$ (396.5) Ber. C 36.35 H 6.10 Cl 17.88 N 10.60 P 7.81
Gef. C 36.08 H 5.89 Cl 17.45 N 10.31 P 7.62

4-Chlor-2,4-bis(diethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (8): Sdp. 94°C/0.01 Torr, Ausb. 23 g (55%). – MS: $m/e = 412$ (13%) $[M]^+$, 397 (2) $[M - CH_3]^+$, 340 (100) $[M - N(C_2H_5)_2]^+$, 268 (12) $[M - 2N(C_2H_5)_2]^+$ und weitere Bruchstücke.

$C_{14}H_{38}ClN_4PSi_3$ (413.2) Ber. C 40.70 H 9.27 Cl 8.58 N 13.56 P 7.50
Gef. C 40.76 H 9.20 Cl 8.61 N 13.63 P 7.50

Darstellung der 1,3-Diaza-2-phospha-4-silacyclobutane 9–13: Eine Vorlage von 34.0 g (0.1 mol) **1** in 50 ml Petrolether wird unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 0.1 mol des entsprechenden lithiierten Amins (bei **10**) bzw. der lithiierten Silylamine (bei **9**, **11–13**) in 200 ml Diethylether und 10 ml Tetrahydrofuran versetzt. In exothermer Reaktion ist LiCl-Bildung zu beobachten. Nach beendeter Zugabe wird 10 h unter Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel

i. Vak. abgezogen. Die entstandenen Strukturisomeren **4** und **10**, sowie **9** und **11** konnten destillativ nicht getrennt werden, **12** und **13** wurden durch Sublimation gereinigt.

4,4-Dichlor-2-diethylamino-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (10) und **4**: Sdp. 60–65°C/0.01 Torr, Ausb. 17 g (45%). – MS: $m/e = 375$ (20%) $[M]^+$, 360 (26) $[M - CH_3]^+$, 340 (46) $[M - Cl]^+$, 303 (100) $[M - N(C_2H_5)_2]^+$ und weitere Bruchstücke.

$C_{10}H_{28}Cl_2N_3PSi_3$ (376.5) Ber. C 31.90 H 7.50 Cl 18.83 N 11.16 P 8.23
Gef. C 32.02 H 7.56 Cl 18.57 N 11.23 P 8.03

2,4-Dichlor-4-[methyl(trimethylsilyl)amino]-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (9) und **4,4-Dichlor-2-[methyl(trimethylsilyl)amino]-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (11)**: Sdp. 64–67°C/0.01 Torr, Ausb. 14 g (35%). – MS: $m/e = 405$ (58%) $[M]^+$, 390 (44) $[M - CH_3]^+$, 370 (100) $[M - Cl]^+$, 354 (9) $[M - HCl, CH_3]^+$, 303 (60) $[M - N(CH_3)Si(CH_3)_3]^+$ und weitere Bruchstücke.

$C_{10}H_{30}Cl_2N_3PSi_4$ (406.6) Ber. C 29.54 H 7.44 Cl 17.44 N 10.34 P 7.62
Gef. C 29.76 H 7.65 Cl 17.09 N 10.43 P 7.43

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4,4-dichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (12): Schmp. 56°C, Ausb. 39 g (85%). – MS: $m/e = 463$ (81%) $[M]^+$, 448 (100) $[M - CH_3]^+$, 432 (7) $[M - CH_3, CH_4]^+$, 428 (3) $[M - Cl]^+$, 391 (35) $[M - CH_2Si(CH_3)_2]^+$, 376 (65), 372 (34), 357 (44), 340 (21), 315 (62), 303 (70), $[M - N(Si(CH_3)_3)_2]^+$ und weitere Bruchstücke.

$C_{12}H_{36}Cl_2N_3PSi_5$ (464.8) Ber. C 31.01 H 7.81 Cl 15.25 N 9.04 P 6.67
Gef. C 31.18 H 7.91 Cl 15.04 N 9.31 P 6.53

2-[tert-Butyl(trimethylsilyl)amino]-4,4-dichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (13): Schmp. 63°C, Ausb. 34 g (77%). – MS: $m/e = 447$ (16%) $[M]^+$, 432 (10) $[M - CH_3]^+$, 412 (2) $[M - Cl]^+$, 390 (100) $[M - C(CH_3)_3]^+$, 376 (76) $[M - CH_2, C(CH_3)_3]^+$, 360 (11), 346 (16), 331 (23), 324 (10), 315 (20), 303 (47) $[M - NC(CH_3)_3]^+$ und weitere Bruchstücke.

$C_{13}H_{36}Cl_2N_3PSi_4$ (448.7) Ber. C 34.80 H 8.09 Cl 15.80 N 9.37 P 6.90
Gef. C 34.97 H 8.27 Cl 15.51 N 9.31 P 7.01

4,4-Dichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-trimethylsilylamino-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (14): 44.9 g (0.1 mol) **13** werden in einem 50-ml-Kolben mit Innenthermometer, Rückflußkühler und angeschlossener Kühlfalle unter Rühren auf eine Temp. von 200–250°C gebracht. Schon unterhalb 200°C setzt eine merkliche Isobutenabspaltung ein. Isobuten wurde IR- und massenspektroskopisch charakterisiert. Nach 0.5–1 h ist die Reaktion beendet. **14** wird über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Sdp. 71°C/0.01 Torr, Ausb. 11 g (28%). – MS: $m/e = 391$ (79%) $[M]^+$, 376 (100) $[M - CH_3]^+$, 360 (15), 356 (15) $[M - Cl]^+$, 340 (8), 324 (9), 315 (16), 303 (42) $[M - NHSi(CH_3)_3]^+$ und weitere Bruchstücke.

$C_9H_{28}Cl_2N_3PSi_4$ (392.6) Ber. C 27.54 H 7.19 Cl 18.06 N 10.70 P 7.89
Gef. C 27.77 H 7.38 Cl 17.94 N 10.61 P 7.97

[482/76]