

Reaktionen von Lithio-aminofluorsilanen mit kovalenten Elementhalogeniden

Jutta Neemann und Uwe Klingebiel*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 10. Juni 1980

Halogenverbindungen der Elemente Bor, Germanium, Phosphor und Arsen reagieren mit Lithio-aminofluorsilanen (**1a** – **e**) unter Lithiumhalogenid-Abspaltung und Substitution (\rightarrow **2a**, **b**, **3c**, **4b**, **5b**, **5d**, **6b**). In Abhängigkeit von der Substituentengröße und den Reaktionsbedingungen wird außer Lithiumhalogenid Halogensilan abgespalten, wobei viergliedrige Ringe (**8d**, **10b**, **11b**, **13b**, **14b**) entstehen. Bei der Reaktion von **1e** mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPF}_2$ wird das Aminoiminophosphan **9e** unter zusätzlicher 1,3-Silylgruppenwanderung vom Alkyl- zum Arylaminstickstoff gebildet. **5d** reagiert mit lithiiertem (2,4,6-Trimethylphenyl)(trimethylsilyl)amin zu **15d** und LiF. Das Aminoiminophosphan **16d** wird durch thermische Difluorsilan-Abspaltung aus **15d** erhalten. Ein Aminoiminodifluorophosphan (**12b**) entsteht bei der Reaktion von **1b** mit PF_5 unter Abspaltung von Isobuten, *tert*-Butyldifluorphenylsilan und LiF.

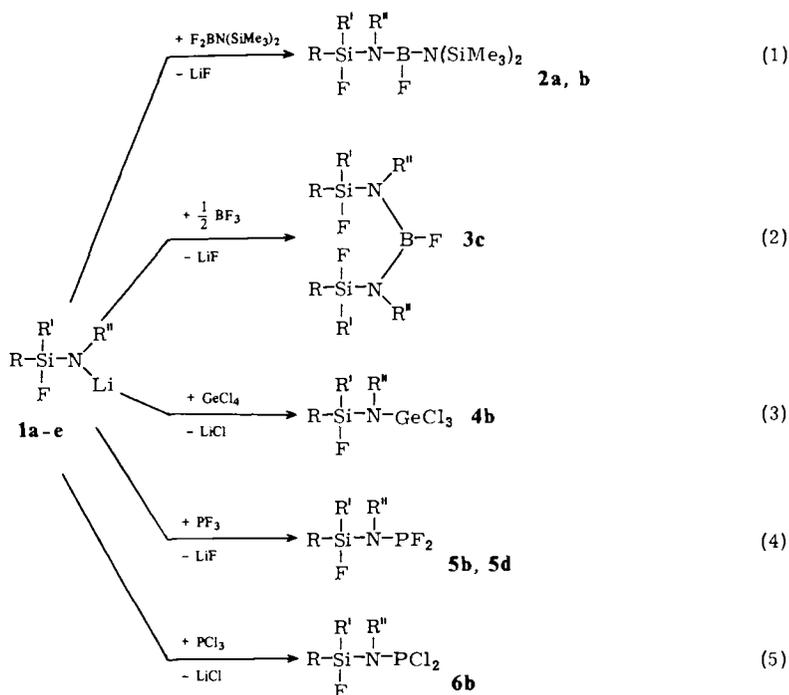
Reactions of Lithio-aminofluorosilanes with Covalent Element Halides

Halides of boron, germanium, phosphorus, and arsenic react with lithio-aminofluorosilanes (**1a** – **e**) with elimination of lithium halide and substitution (\rightarrow **2a**, **b**, **3c**, **4b**, **5b**, **5d**, **6b**). Depending on the bulkiness of the substituents and the reaction conditions, halosilanes are also cleaved off and four-membered rings (**8d**, **10b**, **11b**, **13b**, **14b**) are formed. The reaction of **1e** with $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPF}_2$ leads to the formation of the aminoiminophosphane **9e**. A 1,3-migration of a silyl group from the alkyl- to the arylamino-nitrogen is observed in this reaction. **5d** reacts with lithiated (2,4,6-trimethylphenyl)(trimethylsilyl)amine to give **15d** and LiF. The aminoiminophosphane **16d** is obtained by thermal difluorosilane elimination from **15d**. An aminoiminodifluorophosphane (**12b**) is formed in the reaction of **1b** with PF_5 , isobutene, *tert*-butyldifluorophenylsilane, and LiF being cleaved off.

Während das Reaktionsverhalten metallierter Silylamine gegenüber kovalenten Elementhalogeniden bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war¹⁾, fehlen derartige Studien mit Lithio-aminofluorsilanen. Bisher konnten wir zeigen, daß Lithio-aminofluorsilane gegenüber ungesättigten ylidischen Verbindungen das Reaktionsverhalten von Silaiminen zeigen²⁾. Mit Fluorsilanen und Trimethylzinnchlorid hingegen reagieren Lithio-aminofluorsilane unter LiHal -Abspaltung und Substitution zu thermisch sehr beständigen Verbindungen mit dem Grundgerüst $\text{>SiF} - \overset{\text{Li}}{\text{N}} - \text{E} \leftarrow$ ³⁾.

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung neuer Verbindungstypen gleichen Grundbausteins mit Elementhalogeniden des Bors, Germaniums, Phosphors und Arsens. Für die Untersuchungen wählten wir Aminofluorsilane, die bei der Umsetzung mit Butyllithium bei Raumtemperatur die stabilen Lithiumsalze **1a** – **e** bilden.

1a und **b** reagieren mit [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorboran zu den bisher nicht beschriebenen *N*-substituierten Diaminofluorboranen **2a** und **b** (Gl. (1)).



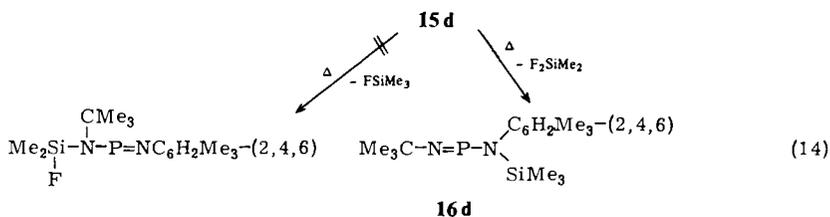
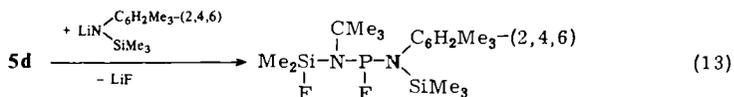
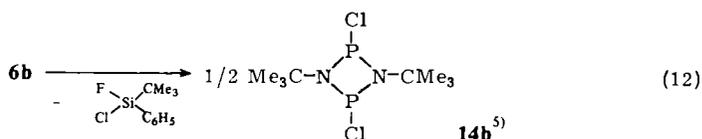
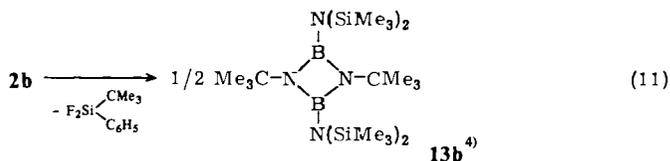
	R	R'	R''		R	R'	R''
a	Me	Me	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	d	Me	Me	CMe ₃
b	CMe ₃	C ₆ H ₅	CMe ₃	e	Me	C ₆ H ₅	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂
c	CMe ₃	C ₆ H ₅	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂				

2b zerfällt bereits bei Raumtemperatur unter Spaltung der Si-N-Bindung und Bildung von *tert*-Butyldifluorphenylsilan und des 1,3,2,4-Diazadiboretidins **13b**⁴⁾ (Gl. (11)). Die erhöhte Stabilität von **2a** im Vergleich zu **2b** sollte sterisch bedingt sein. Die größeren Substituenten in **2b** begünstigen eine intramolekulare Fluorsilan-Abspaltung.

Die Umsetzung von **1c** mit BF₃·Et₂O verläuft im molaren Verhältnis 2:1 zu **3c** (Gl. (2)), während die Lithiumsalze **1b** bzw. **d** mit Germaniumtetrachlorid, Phosphor-trifluorid und -trichlorid zu den erwarteten monosubstituierten, hydrolyseempfindlichen Verbindungen **4b**, **5b**, **5d** und **6b** reagieren (Gl. (3)–(5)).

Bei der destillativen Aufarbeitung von **6b** wird unter *tert*-Butylchlorfluorphenylsilan-Abspaltung die Bildung des 1,3,2,4-Diazadiphosphetidins **14b**⁵⁾ beobachtet (Gl. (12)).

Bisher bekannte Aminoiminophosphate⁶⁾ wurden aus Verbindungen des Typs **15d** unter intramolekularer Halogen-trimethylsilan-Eliminierung synthetisiert. In **15d** ist sowohl die FSiMe_3 - als auch eine F_2SiMe_2 -Abspaltung denkbar (Gl. (14)). Beobachtet wird jedoch bei der thermischen Zersetzung von **15d** ausschließlich die Difluorsilan-Abspaltung zu **16d**.



Ein weiteres Aminoiminophosphan (**9e**) entsteht bei der Reaktion von **1e** mit $\text{F}_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$. Nicht abgefangen wurde dabei das Substitutionsprodukt (Gl. (7)). Analog Gl. (14) tritt eine Difluorsilan-Abspaltung ein.

9e wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert. Erklärt werden kann die Bildung von **9e** mit einer 1,3-Silylgruppenwanderung, die nach vorausgegangener Difluorsilan-Abspaltung vom Bis(trimethylsilyl)amin-Substituenten zur primär gebildeten 2,4,6-Trimethylphenylimino-Gruppe erfolgt. Derartige Umlagerungen zum partiell negativer geladenen Stickstoff wurden bereits an anderen Systemen beobachtet⁷⁾.

Die Reaktion von **1b** mit Phosphortrihalogeniden führte zur Bildung der acyclischen Verbindungen **5b**, **5d** und **6b**. In vergleichbarer Umsetzung von **1b** mit AsF_3 wird kein offenkettiges Produkt, sondern der Heterocyclus **10b** als *cis/trans*-Isomerenmischung im Verhältnis 6:1 erhalten (Gl. (8)). Bei Zugabe von **1b** zu AsF_3 entsteht **11b** (Gl. (9)). Wie bereits in Gl. (6) und (11) aufgezeigt, erfolgt in diesen Reaktionen (Gl. (8) und (9)) die Ringbildung unter Difluorsilan-Abspaltung.

Tab.: Chemische Verschiebungen $\delta^1\text{H}$, $\delta^{19}\text{F}$, $\delta^{29}\text{Si}$, $\delta^{31}\text{P}$ und Kopplungskonstanten J_{HF} , J_{SiF} , J_{PF} , J_{HP} , J_{PSi} , J_{FF} der dargestellten Verbindungen

	$\delta^1\text{H}^{\text{a)}$	$\delta^{19}\text{F}^{\text{a)}$	$\delta^{29}\text{Si}^{\text{b)}$	$\delta^{31}\text{P}^{\text{c)}$	J_{HF} [Hz]	J_{SiF} [Hz]	J_{PF} , J_{HP} , J_{PSi} , J_{FF} [Hz]
2a	0.1 SiMe ₃ 0.15 SiMe ₂ 2.23 C ₆ H ₂ Me ₃ 6.8 C ₆ H ₂	22.8 SiF 82.6 BF	3.92 SiMe ₃ 9.65 SiF		1.2 FBNSi(CH ₃) ₃ 10.6 FSi(CH ₃) ₂ 1.2 FBNSi(CH ₃) ₂	4.7 FBNSiMe ₃ 285.1 SiF 7.0 FBNSiMe ₂	
2b	-0.03 SiMe ₃ 0.25 SiMe ₃ 1.09 SiCMe ₃ 1.46 NCMe ₃ 7.5 C ₆ H ₅	11.3 SiF 103.2 BF			2.2 FSiCCH ₃ 1.5 FBNSiCCH ₃		
3c	1.01 SiCMe ₃ ^{d)}	-0.4 SiF 68.3 BF	-8.7 SiF			286.3 SiF 4.3 FBNSi	
4b	1.32 SiCMe ₃ 1.48 NCMe ₃ 7.7 C ₆ H ₅	24.5 SiF	-3.27 SiF		1.2 FSiCCH ₃	275.4 SiF	
5b	1.06 SiCMe ₃ 1.38 NCMe ₃ 7.5 C ₆ H ₅	4.2 SiF 99.08 PF 103.13 PF	-3.7 SiF	150.9 PF ₂		293.5 SiF 8.1 F ₂ PNSi	9.5 FPF 8 (\pm 1) FSiNPF 1260 PF 17.6 PNSiF 40 PNSi
5d	0.44 SiMe 1.5 NCMe ₃	21.6 SiF 104.3 PF ₂	11.0 SiF		7.2 FSiCH ₃ 1.6 F ₂ PNSiCH ₃	285 SiF 8.9 FPNSi	1215 PF 2.8 PNSiCH ₃ 16.2 PNSi 36 FSiNP
6b	1.1 SiCMe ₃ 1.6 NCMe ₃ 7.5 C ₆ H ₅	7.8 SiF		151.94 PCl ₂			
8d	0.57 SiMe ₂ 1.3 NCMe ₃		27.4 SiMe ₂	210 PCl			1.4 PNCCH ₃ 9.1 PNSi

Tab. (Fortsetzung)

	$\delta^1\text{H}^{\text{a)}$	$\delta^{19}\text{F}^{\text{a)}$	$\delta^{29}\text{Si}^{\text{b)}$	$\delta^{31}\text{P}^{\text{c)}$	J_{HF} [Hz]	J_{SiF} [Hz]	$J_{\text{PF}}, J_{\text{HP}}, J_{\text{PSi}}, J_{\text{FF}}$ [Hz]
15d	-0.12 SiMe ₂	29.6 SiF	6.9 SiF	155.6 PF	8 FSi(CH ₃) ₂	287.4 SiF	1025.6 PF
	0.17 SiMe ₃	73.9 PF	10.7 SiMe ₃			2.0 FPNSiMe ₃	1.4 PNsI(CH ₃) ₃
	1.5 NCM ₃					7.0 FPNSiMe ₂	2.5 PNsI(CH ₃) ₂
	2.2 2,6-Me ₂ C ₆ H ₂						39.1 PNsSiMe ₃
	2.3 4-MeC ₆ H ₂						9 PNsSiF
	6.8 C ₆ H ₂						1.8 P = NCCH ₃
16d	0.14 SiMe ₃		7.02 SiMe ₃	320.3			3.4 PNsI
	1.34 NCM ₃						
	2.18 C ₆ H ₂ Me ₃						
9e	6.85 C ₆ H ₂						
	0.08 SiMe ₃						
11b	0.24 SiMe ₃ e)			305.8			
	1.2 SiCM ₃	103.6 AsF	14.8 SiCM ₃				
	1.4 NCM ₃	99.1 AsF	13.6 SiCM ₃			6.2 FAsNSi	
	7.6 C ₆ H ₅					5.7 FAsNSi	
12b	0.10 SiCM ₃	11.2 SiF	-21.4 SiF	-14.0 PF ₂	1 FSiCCH ₃	285.7 SiF	967 PF
	1.23 NCM ₃ d)	100.5 PF ₂					42.5 PNsI

a) Vermessen als 30proz. Lösungen in CH₂Cl₂, TMS und C₆F₆ intern. — b) 50proz. Lösungen in CH₂Cl₂/C₆F₆, TMS intern. — c) 30proz. Lösungen in CDCl₃, H₃PO₄ externer Standard. — d) Weitere $\delta^1\text{H}$ -Werte: 1.75, 1.86, 2.08 C₆H₂Me₃; 6.2, 6.47 C₆H₅. — e) Weitere $\delta^1\text{H}$ -Werte: 2.17 2,6-Me₂C₆H₂; 2.22 4-MeC₆H₂; 6.8 C₆H₂. — f) 3.1 NH; 7.5 C₆H₅.

Mit PF_5 reagiert **1b** zum Aminoiminodifluorphosphan **12b**. Als weitere Reaktionsprodukte entstehen neben LiF *tert*-Butyldifluorphenylsilan und Isobuten (Gl. (10)).

Im Vergleich zu thermisch stabilen Substitutionsprodukten des Siliciums³⁾, Germaniums (**4b**) und Zinns³⁾ wird also bei Halogenverbindungen des Bors, Phosphors und Arsens in Abhängigkeit von der Ligandengröße Fluor(halogen)silan-Abspaltung unter Bildung von Heterocyclen (**13b**, **14b**, **8d**, **10b**, **11b**) oder Aminoiminophosphanen (**9e**, **16d**) beobachtet.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter der neu dargestellten Verbindungen sind in der Tabelle aufgeführt. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2b** zeigt für die zwei SiMe_3 -Gruppen unterschiedliche chemische Verschiebungen (-0.03 und 0.25 ppm). Über eine Raumkopplung ist die Größe der $^6J_{\text{HF}}$ -Kopplung (1.5 Hz) der SiCMe_3 -Gruppe zu erklären.

Grundsätzlich verschieden ist das Bild der ^{19}F -NMR-Spektren von **5b** und **5d**. **5d** zeigt im PF_2 -Bereich das erwartete Dublett. In **5b** sind, bewirkt durch das chirale Silicium, die Fluoratome des Phosphors nicht äquivalent und treten bei 99.08 bzw. 103.13 ppm mit gleichen J_{PF} -Kopplungen von 1260 Hz sowie $^2J_{\text{FF}}$ -Kopplungen von 9.5 Hz in Resonanz. Das PF -Signal bei tieferem Feld weist zusätzlich eine $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplung von $8 (\pm 1)$ Hz auf und erscheint somit als Dublett von Pseudotripletts. Ein Dublett von Dubletts mit $^3J_{\text{PF}} = 17.6$ und $^4J_{\text{FF}} = 8 (\pm 1)$ Hz zeigt der Fluorsilyl-Bereich von **5b**.

Die starken Tieffeldverschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren von **16d** (320.3 ppm) und **9e** (305.8 ppm) sind für Verbindungen des zweifach koordinierten Phosphors zu erwarten. Der Heterocyclus **11b** wurde, wie aus den ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektren ersichtlich, als *cis/trans*-Isomerengemisch im Verhältnis von ca. 3:1 isoliert. ^1H -NMR-Messungen in benzolischer Lösung zeigen ebenfalls vier Signale, die dem *cis/trans*-Isomerengemisch entsprechen: $\delta^1\text{H} = 1.10/1.14$ SiCMe_3 , $1.30/1.40$ NCMe_3 . Die Strukturisomeren zeigen unterschiedliche $^3J_{\text{SiF}}$ -Kopplungen von 5.7 und 6.2 Hz. Für **10b** ließ sich anhand des ^{19}F -NMR-Spektrums ein *cis/trans*-Isomerengemisch von 6:1 ermitteln. Versuche zur Auftrennung der Isomerengemische wurden nicht unternommen.

Gefördert mit Hilfe von Forschungsmitteln des *Landes Niedersachsen*.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. Die Ausbeuten sind bezogen auf 0.10 mol Lithio-aminofluorsilan. – Massenspektren: CH 5 Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (Peaks bis Basispeak = 100% mit mehr als 5% , Molekülpeak auch bei geringerer Intensität). – ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. – ^{29}Si -NMR-Spektren: Bruker HX 8-Kernresonanzgerät. – ^{31}P -NMR-Spektren: FT 80-Varian-Kernresonanzgerät.

Darstellung der Verbindungen 2a, b, 4b, 5b, 5d, 6b, 9e: 0.10 mol der jeweiligen (Monoorganylamino)fluorsilane in 100 ml Petrolether werden mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (15% Lösung in Hexan) bei Raumtemp. unter Rühren lithiiert. Nach beendeter Butanabspaltung werden 0.10 mol der zugehörigen Reagenzien (**2a, b:** $\text{F}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$; **4b:** GeCl_4 ; **5b, 5d:** PF_3 ; **6b:** PCl_3 ; **9e:** $\text{F}_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$) eingeleitet bzw. in 50 ml Petrolether zugetropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt und die entstandenen Pro-

dukte fraktioniert destilliert. Mit organischen Lösungsmitteln sind die dargestellten Verbindungen gut mischbar.

Darstellung der Verbindungen 3c, 8d, 11b: In 100 ml Petrolether werden 0.050 mol der jeweiligen Reagenzien (**3c**: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; **8d**: PCl_3 ; **11b**: AsF_3) bei Raumtemp. vorgelegt. Unter Rühren wird eine Aufschlammung von 0.10 mol der zugehörigen Lithio-aminofluorsilane in 100 ml Petrolether portionsweise zugefügt. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Rohprodukte werden fraktioniert destilliert. Der Heterocyclus **11b** kristallisierte nach der Destillation aus und wurde zusätzlich sublimiert.

Darstellung der Verbindungen 15d, 16d: 0.10 mol Lithium-(2,4,6-trimethylphenyl)(trimethylsilyl)amid und 100 ml Petrolether werden unter Rühren mit der äquimolaren Menge des Difluorosphans **5d** in 100 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Nach 1 h Erhitzen zum Sieden wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Reinigung der Produkte erfolgt über fraktionierte Destillation. Neben dem Aminoiminophosphan **16d** werden Difluordimethylsilan und Diaminofluorophosphan als niedriger bzw. höher siedende Fraktion isoliert.

Darstellung von 12b: 0.10 mol *tert*-Butyl(*tert*-butylamino)fluorphenylsilan werden in 100 ml Petrolether bei Raumtemp. mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) lithiiert. Nach beendeter Butanabspaltung werden 0.050 mol PF_5 unter Eisbadkühlung eingeleitet. Nach 1 h Erhitzen zum Sieden werden die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch fraktionierte Destillation.

[Bis(trimethylsilyl)amino]fluor[(fluordimethylsilyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amino]boran (2a): Sdp. $91^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 22 g (55%). – MS (rel. Int. %): $m/e = 400$ (9) $[\text{M}]^+$, 385 (11) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 308 (7) $[\text{M} - \text{SiMe}_3, - \text{F}]^+$, 293 (89) $[\text{M} - \text{SiMe}_4, - \text{F}]^+$, 289 (15), 268 (41), 239 (100) $[\text{M} - \text{HN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{BF}_2\text{N}_2\text{Si}_3$ (400.5) Ber. C 50.98 H 8.81 Gef. C 50.55 H 9.29

*[Bis(trimethylsilyl)amino][*tert*-butyl(*tert*-butylfluorphenylsilyl)amino]fluorboran (2b):* Sdp. $110^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 33 g (75%). – MS: $m/e = 442$ (≤ 1) $[\text{M}]^+$, 427 (11) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 385 (60) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 371 (21), 329 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{BF}_2\text{N}_2\text{Si}_3$ (442.6) Ber. C 54.27 H 9.34 Gef. C 55.47 H 9.35

*Bis(*tert*-butylfluorphenylsilyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amino]fluorboran (3c):* Sdp. $220^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Schmp. 136°C , Ausb. 20 g (62%). – MS: $m/e = 658$ (19) $[\text{M}]^+$, 601 (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$.

$\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{BF}_3\text{N}_2\text{Si}_2$ (658.8) Ber. C 69.28 H 7.65 Gef. C 69.21 H 8.11

*[*tert*-Butyl(*tert*-butylfluorphenylsilyl)amino]trichlorgerman (4b):* Sdp. $126^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 19 g (46%). – MS (^{74}Ge): $m/e = 431$ (≥ 1) $[\text{M}]^+$, 374 (25) $[\text{M} - \text{Cl}, - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 318 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{FGeNSi}$ (431.4) Ber. C 38.98 H 5.37 Gef. C 39.43 H 5.77

*[*tert*-Butyl(*tert*-butylfluorphenylsilyl)amino]difluorosphan (5b):* Sdp. $62^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 22 g (68%). – MS: $m/e = 321$ (7) $[\text{M}]^+$, 265 (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{NPSi}$ (321.4) Ber. C 52.32 H 7.21 Gef. C 52.9 H 8.0

*[*tert*-Butyl(fluordimethylsilyl)amino]difluorosphan (5d):* Sdp. $66^\circ\text{C}/50$ Torr, Ausb. 11 g (52%). – MS: $m/e = 217$ (9) $[\text{M}]^+$, 202 (30) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 162 (13), 155 (11), 114 (16), 106 (100).

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{F}_3\text{NPSi}$ (217.3) Ber. C 33.17 H 6.96 Gef. C 33.63 H 7.36

*[*tert*-Butyl(*tert*-butylfluorphenylsilyl)amino]dichlorosphan (6b):* Sdp. $106^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 23 g (65%). – MS: $m/e = 353$ (9) $[\text{M}]^+$, 296 (32) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 261 (19) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9, - \text{Cl}]^+$, 250 (10), 240 (15), 235 (46), 216 (58), 204 (42), 179 (41), 159 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{FNPSi}$ (354.2) Ber. C 47.44 H 5.55 Gef. C 47.97 H 6.08

1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (8d): Sdp. 53°C/0.01 Torr, Ausb. 8.0 g (60%). – MS: $m/e = 266$ (21) $[M]^+$, 251 (44) $[M - CH_3]^+$, 231 (100) $[M - Cl]^+$.

$C_{10}H_{24}ClN_2PSi$ (266.8) Ber. C 45.02 H 9.06 Gef. C 44.75 H 8.70

[(2,4,6-Trimethylphenyl)(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan (9e): Sdp. 102°C/0.01 Torr, Ausb. 10 g (30%). – MS: $m/e = 324$ (77) $[M]^+$, 309 (100) $[M - CH_3]^+$.

$C_{15}H_{29}N_2PSi_2$ (324.6) Ber. C 55.51 H 9.01 Gef. C 55.0 H 9.0

1,3,4-Tri-tert-butyl-2-fluor-4-phenyl-1,3-diaza-2-arsa-4-silacyclobutan (11b): Sdp. 135°C/0.01 Torr, Schmp. 74°C, Ausb. 16 g (78%). – MS: $m/e = 398$ (2) $[M]^+$, 383 (21) $[M - CH_3]^+$, 379 (10) $[M - F]^+$, 341 (82) $[M - C_6H_9]^+$, 285 (40), 229 (100).

$C_{18}H_{32}AsFN_2Si$ (398.5) Ber. C 54.26 H 8.10 Gef. C 54.53 H 8.02

[tert-Butyl(tert-butylfluorphenylsilyl)amino]difluoriminophosphoran (12b): Sdp. 94°C/0.01 Torr, Ausb. 4.0 g (22%). – MS: $m/e = 336$ (4) $[M]^+$, 279 (100) $[M - C_4H_9]^+$.

$C_{14}H_{24}F_3N_2PSi$ (336.4) Ber. C 49.99 H 7.19 Gef. C 50.58 H 7.60

[tert-Butyl(fluordimethylsilyl)amino]fluor[(2,4,6-trimethylphenyl)(trimethylsilyl)amino]phosphan (15d): Sdp. 105°C/0.01 Torr, Ausb. 12 g (30% neben 40% **16d**). – MS: $m/e = 404$ (9) $[M]^+$, 348 (32), 333 (65), 207 (100).

$C_{18}H_{35}F_2N_2PSi_2$ (404.6) Ber. C 53.43 H 8.72 Gef. C 52.92 H 8.82

(tert-Butylimino)[(2,4,6-trimethylphenyl)(trimethylsilyl)amino]phosphan (16d): Sdp. 98°C/0.01 Torr, Ausb. 12 g (40% neben 30% **15d**). – MS: $m/e = 308$ (37) $[M]^+$, 293 (39) $[M - CH_3]^+$, 266 (24), 252 (62) $[M - C_4H_9]^+$, 236 (42), 206 (21), 191 (26), 174 (28), 164 (100).

$C_{16}H_{29}N_2PSi$ (308.5) Ber. C 62.30 H 9.48 Gef. C 61.55 H 9.47

-
- 1) D. Harris und M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. Library **2**, 13 (1976), und dort zitierte Lit.
 - 2) U. Klingebiel, Chem. Ber. **111**, 2735 (1978); Z. Naturforsch., Teil B **33**, 950 (1978).
 - 3) U. Klingebiel, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 521 (1978); U. Klingebiel, D. Bentmann und J. Neemann, Z. Anorg. Allg. Chem. **447**, 143 (1978).
 - 4) E. Bachholz, Staatsexamensarbeit, Univ. Göttingen 1976.
 - 5) O. J. Scherer und P. Klusmann, Angew. Chem. **81**, 743 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 752 (1969).
 - 6) E. Niecke und O. J. Scherer, Nachr. Chem. Techn. **23**, 395 (1975).
 - 7) U. Klingebiel und J. Neemann, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1155 (1980).
 - 8) G. A. Olah und A. A. Oswald, Can. J. Chem. **38**, 1431 (1960); H.-J. Vetter, H. Nöth und W. Jahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **328**, 144 (1964).

[184/80]