

Alkali-triazaphosphinolate – Darstellung und Reaktionen

Matthias Meyer und Uwe Klingebiel*

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

Eingegangen am 11. Dezember 1987

Die Alkali-triazaphosphinolate **2**, **3**, **4** und **6** werden durch Reaktion von 2,2-Difluor- bzw. 2,2-Dichlor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (**1** bzw. **5**) mit NaOCHMe₂, NaOCMe₃, KOCHMe₂ oder KOCMe₃ sowie mit LiOSiMe₃ erhalten. NaOSiMe₂CMe₃ reagiert mit **1** im molaren Verhältnis 1:1 bzw. 2:1 zu den Siloxyverbindungen **8** und **9**. Das 2-Fluor-triazaphosphinin-2-ol **7** entsteht aus **4** und HF. **7** kann mit KOH in **2** übergeführt werden. Natrium-triazaphosphinolat **3** reagiert mit ClSiMe₃ zum Siloxy-triazaphosphinin **10**. Die *N*-Lithio-triazaphosphinin-2-amine **13** und **14** entstehen aus den aminofunktionellen Verbindungen **11** und **12** mit LiN(SiMe₃)₂. **14** reagiert mit ClSiMe₃ zu LiCl und **15**.

Alkali Triazaphosphinolates – Synthesis and Reactions

The alkali triazaphosphinolates **2**, **3**, **4**, and **6** are obtained by the reaction of 2,2-difluoro- or 2,2-dichloro-4,6-bis(trifluoromethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinine (**1** and **5**) with NaOCHMe₂, NaOCMe₃, KOCHMe₂, or KOCMe₃ and LiOSiMe₃. NaOSiMe₂CMe₃ reacts with **1** in a molar ratio 1:1 or 2:1 to give the siloxy-substituted compounds **8** and **9**²⁾. The 2-fluoro-triazaphosphinin-2-ol **7**²⁾ is formed in the reaction of **4** with HF. **7** reacts with KOH to yield **2**. The reaction of the sodium triazaphosphinolate **3** with ClSiMe₃ leads to the formation of the siloxy-triazaphosphinine **10**. The *N*-lithiotriazaphosphinine-2-amines **13** and **14** are obtained from the aminofunctional compounds **11** and **12** and LiN(SiMe₃)₂. **14** reacts with ClSiMe₃ to give LiCl and **15**.

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß primäre Alkohole und primäre Amine mit 2,2-Difluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (**1**)¹⁾ unter HF-Abspaltung zu alkoxy- bzw. aminofunktionellen Triazaphosphininen reagieren²⁾. Mit *tert*-Butylalkohol und auch mit Silanolen reagierte **1** unter C–O- bzw. Si–O-Bindungsspaltung zum ungewöhnlich stabilen Fluor-hydroxy-funktionellen Triazaphosphinin **7**²⁾. Dieser unerwartete Befund, daß Alkohole und Silanole mit voluminösen Alkylresten unter Abspaltung von Fluoralkan bzw. Fluorsilan reagieren, veranlaßte uns, das Reaktionsverhalten von **1** mit sekundären und tertiären Alkoholen sowie Silanolen zu untersuchen.

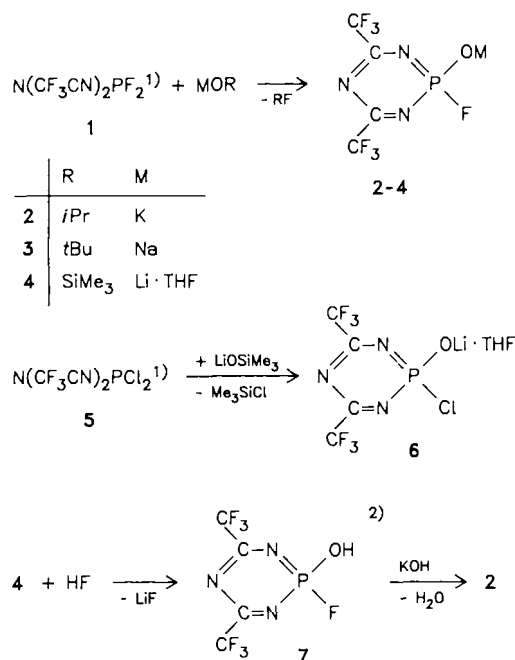
Die Umsetzung des Triazaphosphinins **1** mit Kalium-isopropylat, -*tert*-butylat bzw. Natrium-isopropylat und -*tert*-butylat sowie Lithium-trimethylsilanolat verläuft im Gegensatz zu den ebenfalls kürzlich beschriebenen Reaktionen von **1** mit Natrium- bzw. Kalium-methylat, -ethylat oder -phenolat nicht unter Alkalimetallfluorid-Abspaltung²⁾. Es werden vielmehr ebenfalls unter C–O- bzw. Si–O-Bindungsspaltung und Fluoralkan- bzw. Fluorsilan-Eliminierung die Alkali-triazaphosphinolate **2–4** gebildet.

Die Umsetzung von 2,2-Dichlor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (**5**)¹⁾ mit Lithium-trimethylsilanolat verläuft analog unter Chlorsilanabspaltung zu Verbindung **6**.

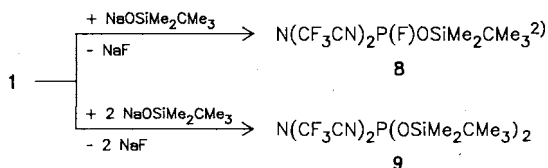
Die Alkali-triazaphosphinolate **2–4** und **6** sind unter Normalbedingungen ungewöhnlich stabil. Oberhalb 150°C tritt Zersetzung zu undefinierbaren polymeren Produkten ein. Die Lithium-triazaphosphinolate **4** und **6** werden darstellungsbedingt als THF-Addukte isoliert.

Vergleichbare P–N-Heterocyclen mit einer OM-Funktion am Phosphor wurden von Allcock et al. durch basenkatalysierte Hydrolyse von Fluoralkoxycyclophosphazenen dargestellt³⁾. Der Zugang zu Alkali-triazaphosphinolaten eröffnet die Möglichkeit, verschiedene Halogen-Element-Kombinationen mit diesen Verbindungen umzusetzen. Beispielsweise reagiert **4** mit HF unter LiF-Abspaltung zu dem auf anderem Syntheseweg kürzlich beschriebenen Fluor-hydroxy-funktionellen Triazaphosphinin **7**²⁾. Mit einem Überschuß an KOH läßt sich **7** in **2** überführen.

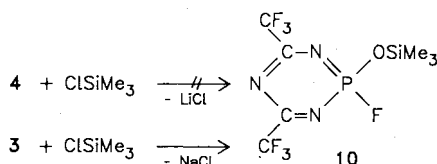
Wie bereits gezeigt wurde, reagiert **1** mit LiOSiMe₃ nicht unter LiF-Abspaltung zum siloxyfunktionellen Triazaphosphinin, sondern zum Lithium-triazaphosphinolat (**4**). Wird jedoch **1** mit Natrium-*tert*-butyldimethylsilanolat umgesetzt, so erfolgt sowohl bei äquimolarer als auch bei doppelt molarer Zugabe die bereits beschriebene Bildung der sil-



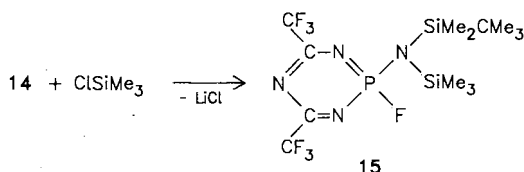
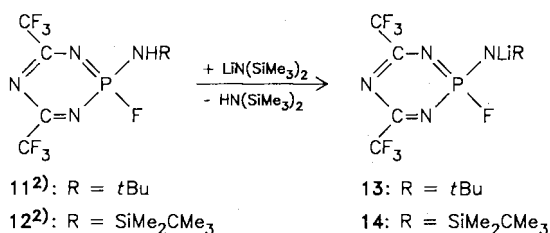
oxyfunktionellen Verbindungen **8** und **9**²⁾. Eine kinetische Reaktionssteuerung ist daher unwahrscheinlich.



Die Substitution eines F-Atoms durch die Me_3SiO -Gruppe am P-Atom des Triazaphosphinins **1** gelingt durch Reaktion der Natriumverbindung **3** mit ClSiMe_3 zum Derivat **10**. Unter gleichen Bedingungen tritt die Lithiumverbindung **4** mit ClSiMe_3 nicht in Reaktion.



Aufgrund der erstaunlich hohen Stabilität der Alkali-triazaphosphininolate stellten wir uns die Frage, ob ebenfalls vergleichbare (Lithioamino)triazaphosphinine darstellbar und stabil sind. Im Versuch wurden die aciden Protonen des (*tert*-Butylamino)-fluor-funktionellen (**11**)²⁾ und des [(*tert*-Butyldimethylsilylamino)]-fluor-triazaphosphinins **12**²⁾ mit Lithium-hexamethyldisilazan lithiiert. Es entstehen die unter Normalbedingungen stabilen Lithioamino-substituierten Triazaphosphinine **13** und **14**.



Gegenüber den Ausgangsverbindungen **11** und **12** zeigen die ³¹P-NMR-Spektren von **13** und **14** stark hochfeldverschobene Resonanzsignale. In den ¹⁹F-NMR-Spektren tritt eine Tieffeldverschiebung für die P-gebundenen Fluoratome ein. Diese spektroskopischen Befunde deuten auf eine P-N-Bindungsverkürzung und mögliche Koordination des Lithiums zum Fluor hin, wie kürzlich in lithiierten Amino-fluorsilanen gefunden⁴⁾.

Mit ClSiMe_3 reagiert **14** unter Abspaltung von LiCl zur silylierten Verbindung **15**. Eine Umhalogenierung wird nicht beobachtet.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die freundliche Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Massenspektren: CH5-Spektrometer, Varian. — Molmassenbestimmungen: Felddesorptionsmessung. Sowohl das +FD als auch das -FD zeigt ein den Salzen (beispielsweise CsF) ähnliches Fragmentierungsmuster. — NMR-Spektren 30proz. Lösungen in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ (**2–4** und **6**), $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS, CFCl_3 int., $\text{LiCl}(\text{aq})$ ext., Bruker WP 80-, Bruker AM 250-Kernresonanzgerät. — Die Reinheit von **2–4**, **6**, **7–10** und **13–15** wurde NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch überprüft.

Alkalimetall-triazaphosphininolate 2, 3, 4 und 6: 30 mmol Kalium-*tert*-butylat bzw. -isopropylat, 30 mmol Natrium-*tert*-butylat als Aufschlammung in 40 ml Toluol sowie 30 mmol Lithium-trimethylsilanolat in 40 ml THF werden unter Kühlen auf -20°C zu 30 mmol (8.1 g) **1**¹⁾ bzw. LiOSiMe_3 zu 30 mmol (9.1 g) **5**¹⁾ in 30 ml Hexan getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die farblosen amorphen Produkte werden aus Acetonitril umkristallisiert.

Kalium-2-fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin-2-olat (2): Ausb. 9.2 g (>99%). — MS: m/z (%) = 348 (100) [$\text{M}^- + 2 \text{K}^+$], 657 (20) [$2 \text{M}^- + 3 \text{K}^+$], 966 (1) [$3 \text{M}^- + 4 \text{K}^+$], 1275 (0.4) [$4 \text{M}^- + 5 \text{K}^+$] +FD; 270 (40) M^- , 579 (100) [$2 \text{M}^- + \text{K}^+$], 888 (25), [$3 \text{M}^- + 2 \text{K}^+$] 1197 (10) [$4 \text{M}^- + 3 \text{K}^+$] -FD. — ¹³C-NMR: δ = 166.4 CN; 119.2 CF_3 ($J_{\text{CF}} = 279.0$, $^4J_{\text{CF}} = 2.0$, $^3J_{\text{CP}} = 26.1$, $^2J_{\text{CF}} = 36.0$ Hz). — ¹⁹F-NMR: δ = -24.2 PF, -74.7 CF_3 ($J_{\text{FP}} = 935.0$, $^4J_{\text{FP}} = 5.6$ Hz). — ³¹P-NMR: δ = 11.9.

Natrium-2-fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin-2-olat (3): Ausb. 8.7 g (>99%). — MS: m/z (%) = 316 (100) [$\text{M}^- + 2 \text{Na}^+$], 609 (10) [$2 \text{M}^- + 3 \text{Na}^+$], 902 (1.5) [$3 \text{M}^- + 4 \text{Na}^+$], 1195 (0.4) [$4 \text{M}^- + 5 \text{Na}^+$] +FD; 270 (10) M^- , 563 (100) [$2 \text{M}^- + \text{Na}^+$], 856 (95) [$3 \text{M}^- + 2 \text{Na}^+$], 1149 (60) [$4 \text{M}^- + 3 \text{Na}^+$], 1442 (20) [$5 \text{M}^- + 4 \text{Na}^+$] -FD. — ¹³C-NMR: δ = 164.8 CN, 117.6 CF_3 ($J_{\text{CF}} = 278.3$, $^4J_{\text{CF}} = 2.0$, $^3J_{\text{CP}} = 26.5$, $^2J_{\text{CF}} = 36.2$ Hz). — ¹⁹F-NMR: δ = -25.7 PF, -75.5 CF_3 ($J_{\text{FP}} = 927.2$, $^4J_{\text{FP}} = 6.0$ Hz). — ³¹P-NMR: δ = 13.2.

Lithium-2-fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin-2-olat (4): Ausb. 8.3 g (>99%). — MS: m/z (%) = 284 (100) [$\text{M}^- + 2 \text{Li}^+$], 561 (7) [$2 \text{M}^- + 3 \text{Li}^+$], 838 (4) [$3 \text{M}^- + 4 \text{Li}^+$], 1109 (0.5) [$4 \text{M}^- + 5 \text{Li}^+$] +FD; 270 (30) M^- , 547 (100) [$2 \text{M}^- + \text{Li}^+$], 824 (40) [$3 \text{M}^- + 2 \text{Li}^+$], 1101 (20) [$4 \text{M}^- + 3 \text{Li}^+$] -FD. — ¹H-NMR: δ = 3.8 H_2CO , 1.5 H_2C . — ⁷Li-NMR: δ = -0.66. — ¹³C-NMR: δ = 166.8 CN, 117.9 CF_3 , 68.6 C_2O , 25.5 C_2 ($J_{\text{CF}} = 278.9$, $^4J_{\text{CF}} = 1.9$, $^3J_{\text{CP}} = 26.7$, $^2J_{\text{CF}} = 37.9$ Hz). — ¹⁹F-NMR: δ = -28 PF, -75.3 CF_3 ($J_{\text{FP}} = 933.0$, $^4J_{\text{FP}} = 5.8$ Hz). — ³¹P-NMR: δ = 17.5.

Lithium-2-chlor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin-2-olat (6): Ausb. 8.8 g (>99%). — MS: m/z (%) = 300 (100) [$\text{M}^- + 2 \text{Li}^+$], 593 (10) [$2 \text{M}^- + 3 \text{Li}^+$], 886 (8) [$3 \text{M}^- + 4 \text{Li}^+$], 1179 (10) [$4 \text{M}^- + 5 \text{Li}^+$] +FD; 286 (40) M^- , 579 (100) [$2 \text{M}^- + \text{Li}^+$], 865 (50) [$3 \text{M}^- + 2 \text{Li}^+$], 1165 (20) [$4 \text{M}^- + 3 \text{Li}^+$] -FD. — ¹H-NMR: δ = 3.8 H_2CO , 1.5 H_2C . — ⁷Li-NMR: δ = -0.53. — ¹³C-NMR: δ = 167.0 CN, 119.0 CF_3 , 68.6 C_2O , 25.5 C_2 ($J_{\text{CF}} = 279.1$, $^3J_{\text{CP}} = 27.3$, $^2J_{\text{CF}} = 37.2$, $^2J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz). — ¹⁹F-NMR: δ = -74.8 CF_3 ($^4J_{\text{FP}} = 6.0$ Hz). — ³¹P-NMR: δ = 32.2.

*2-Fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin-2-ol (7)*²⁾: 30 mmol (10.5 g) **4** werden in 40 ml Acetonitril gelöst. Bei -40°C werden 30 mmol HF aufkondensiert. Nach Auftauen der Reaktionslösung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend

wird von ungelösten Bestandteilen dekantiert, das Lösungsmittel i. Vak. in einer Falle kondensiert und das Produkt durch Sublimation rein erhalten. Ausb. 6.5 g (80%); Sublp. 120°C/0.01 mbar.

2-Fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-2-(trimethylsilyloxy)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin (10): 30 mmol (8.8 g) **3**, gelöst in 40 ml Acetonitril, werden unter Eisbadkühlung mit der äquimolaren Menge an Chlortrimethylsilan versetzt. Nach Abfiltrieren vom NaCl wird das Lösungsmittel vom Filtrat in eine Falle gesaugt und das Rohprodukt destilliert. Ausb. 6.7 g (65%). — MS: m/z (%) = 343 (40) M^+ , 328 (60) $[M - Me]^+$, 324 (10) $[M - F]^+$, 274 (15) $[M - CF_3]^+$, 205 (5) $[M - 2 CF_3]^+$, 77 (100) $CNPHF^+$, 73 (40) $SiMe_3^+$, 69 (25) CF_3^+ . — ¹H-NMR: δ = -0.13 $SiMe_3$. — ¹³C-NMR: δ = 170.8 CN, 118.2 CF_3 , -0.5 SiC_3 (J_{CF} = 278.7, $^3J_{CP}$ = 29.0, $^4J_{CF}$ = 1.9, $^2J_{CF}$ = 38.9 Hz). — ¹⁹F-NMR: δ = -31.5 PF, 74.7 CF_3 (J_{FP} = 955.7, $^4J_{FP}$ = 6.2 Hz). — ²⁹Si-NMR: δ = 18.5. — ³¹P-NMR: δ = 19.5.

Lithiumverbindungen 13 und 14: Zu 20 mmol der aminofunktionellen Triazaphosphinine **11** bzw. **12** in 30 ml *n*-Hexan werden unter Kühlen auf -30°C jeweils 20 mmol des lithiierten Hexamethyldisilazans als Aufschlammung in 30 ml *n*-Hexan getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung 3 h bei Raumtemp. gerührt. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan werden die Verbindungen **13** und **14** rein erhalten.

***N*-tert-Butyl-2-fluor-*N*-lithio-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin-2-amin (13):** Ausb. 6.6 g (>99%). — MS: m/z (%) = 326 (40) $[M - Li + H]^+$, 311 (100) $[M - Li - Me + H]^+$. — ¹H-NMR: δ = 1.3 CMe_3 . — ⁷Li-NMR: δ = -0.7. — ¹³C-NMR: δ = 166.5 CN, 124.3 CF_3 , 33.2 CC_3 , 31.2 CC_3 (J_{CF} = 278.9, $^3J_{CP}$ = 23.7, $^4J_{CF}$ = 1.6, $^2J_{CF}$ = 37.7 Hz). — ¹⁹F-NMR: δ = -17 PF, -75.5 CF_3 (J_{FP} = 1020, $^4J_{FP}$ = 5.1 Hz). — ³¹P-NMR: δ = 12.7.

***N*-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-fluor-*N*-lithio-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin-2-amin (14):** Ausb. 7.8 g (>99%). — MS: m/z (%) = 384 (0.5) $[M - Li + H]^+$, 365 (20) $[M - Li -$

$F + H]^+$. — ¹H-NMR: δ = 0.2 $SiMe_2$, 1.0 CMe_3 . — ⁷Li-NMR: δ = -0.58. — ¹³C-NMR: δ = 167.0 CN, 118.6 CF_3 , 25.6 CC_3 , 18.0 CC_3 , -3.6 Me (J_{CF} = 27.0, $^3J_{CP}$ = 25.7, $^2J_{CF}$ = 38.1 Hz). — ¹⁹F-NMR: δ = -10.5 PF, -76.3 CF_3 (J_{FP} = 1012, $^4J_{FP}$ = 3.6 Hz). — ²⁹Si-NMR: δ = 21.3. — ³¹P-NMR: δ = 4.0.

***N*-(tert-Butyldimethylsilyl)-2-fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-*N*-(trimethylsilyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphinin-2-amin (15):** 15 mmol (5.9 g) **14** in 20 ml *n*-Hexan werden mit der äquimolaren Menge an $ClSiMe_3$ versetzt. Nach 2 h Rühren wird das Solvens i. Vak. entfernt. **15** wird als farblose Flüssigkeit nach fraktionierter Destillation erhalten. Ausb. 3.6 g (53%). — MS: m/z (%) = 456 (0.5) M^+ , 441 (3) $[M - Me]^+$, 399 (20) $[M - CMe_3]^+$, 73 (100) $SiMe_3^+$, 57 (40) CMe_3^+ . — ¹H-NMR: δ = 0.15 $SiMe_3$, 0.17 $SiMe_2$, 0.88 CMe_3 ($^4J_{HP}$ = 0.83, $^4J_{HP}$ = 2.0, $^5J_{HP}$ = 0.76 Hz). — ¹³C-NMR: δ = 168.3 CN, 118.2 CF_3 , 26.9 CC_3 , 17.7 CC_3 , 2.9 SiC_3 , 4.7 SiC_2 (J_{CF} = 279.9, $^3J_{CP}$ = 25.2, $^4J_{CF}$ = 1.5, $^2J_{CF}$ = 38.0, $^3J_{CP}$ = 4.6, $^4J_{CP}$ = 1.0, $^3J_{CP}$ = 2.3, $^3J_{CP}$ = 3.4 Hz). — ¹⁹F-NMR: δ = -12.5 PF, -75.1 CF_3 (J_{FP} = 978.2, $^4J_{FP}$ = 5.9 Hz). — ²⁹Si-NMR: δ = 21.9 $SiMe_3$, 17.0 $SiMe_2$ ($^2J_{SiP}$ = 1.1 Hz). — ³¹P-NMR: δ = 37.6.

CAS-Registry-Nummern

1: 62473-04-5 / **2:** 113035-85-1 / **3:** 113035-86-2 / **4:** 113035-92-0 / **5:** 54316-93-7 / **6:** 113035-93-1 / **7:** 112042-68-9 / **8:** 112042-76-9 / **9:** 112042-81-6 / **10:** 113035-87-3 / **11:** 62982-73-4 / **12:** 113035-88-4 / **13:** 113035-89-5 / **14:** 113035-90-8 / **15:** 113035-91-9 / $LiOSiMe_3$: 2004-14-0

¹⁾ G. Schöning, O. Glemser, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2960.

²⁾ M. Meyer, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **121** (1988) 627.

³⁾ H. R. Allcock, E. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1971) 119.

⁴⁾ D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, im Druck.