

## **N-HALOGENSILYL-PHOSPHINIMINE; EIN NEUARTIGER CHLOR-FLUOR-AUSTAUSCH**

U. KLIEBISCH und U. KLINGEBIEL\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. April 1986)

### **Summary**

$(t\text{-Bu})_2\text{SiFNH}_2$  reacts with  $\text{PHal}_5$  (Hal = Cl, F) in a molar ratio 2/1 via fluorosilylaminophosphoranes  $(t\text{-Bu})_2\text{SiFNHPHal}_4$  (I, II) to give fluorosilylphosphinimines  $(t\text{-Bu})_2\text{SiFNPHal}_3$  (III, IV). IV is formed into  $(t\text{-Bu})_2\text{SiCINPCl}_2\text{F}$  (V) in a chloro-fluoro exchange. After the reaction of  $(i\text{-Pr})_2\text{SiFNH}_2$  with  $\text{PCl}_5$ ,  $(i\text{-Pr})_2\text{SiCINPCl}_2\text{F}$  (VI) is isolated. Substitution at the phosphorus atom occurs in the reaction of V with alcoholates and silylamines (VII–XIV). 2-Silylimino-1,3-diaza-2 $\lambda^5$ -phospha-4-silacyclobutanes (XV, XVI) result from the reaction of V with  $(\text{LiN-}t\text{-Bu})_2\text{SiMe}_2$ .

### **Zusammenfassung**

$(t\text{-Bu})_2\text{SiFNH}_2$  reagiert mit  $\text{PHal}_5$  (Hal = Cl, F) im molaren Verhältnis 2/1 über Fluorsilylaminophosphorane  $(t\text{-Bu})_2\text{SiFNHPHal}_4$  (I, II) zu den Fluorsilylphosphiniminen  $(t\text{-Bu})_2\text{SiFNPHal}_3$  (III, IV). In einem Chlor-Fluoraustausch entsteht  $(t\text{-Bu})_2\text{SiCINPCl}_2\text{F}$  (V) aus IV. Ausgehend von  $(i\text{-Pr})_2\text{SiFNH}_2$  wird in der Reaktion mit  $\text{PCl}_5$   $(i\text{-Pr})_2\text{SiCINPCl}_2\text{F}$  (VI) isoliert. V reagiert mit Alkoholaten und Silylaminen unter Substitution am Phosphoratom (VII–XIV). 2-Silylimino-1,3-diaza-2 $\lambda^5$ -phospha-4-silacyclobutane (XV, XVI) entstehen in der Reaktion von V mit  $(\text{LiN-}t\text{-Bu})_2\text{SiMe}_2$ .

### **Einführung**

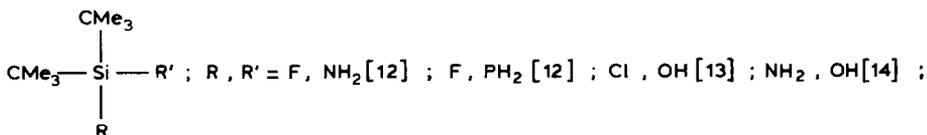
*N*-Silylphosphinimine sind mit vielfachen Substitutionsmustern bekannt und gut untersucht [1–10]. Ihre Synthese gelingt auf mehreren Reaktionswegen, z.B. der Einwirkung von Phosphanen auf Silylazide [1,2], der Reaktion von Lithium-disilazan mit  $\text{P}^{\text{V}}$ -Halogeniden [3,4], der von Chlor-disilazan mit  $\text{P}^{\text{III}}$ -Halogeniden [5] oder der Addition von Halogenverbindungen an Iminophosphane [6]. Siliciumfunktionelle *N*-Silylphosphinimine werden in Umsilylierungsreaktionen aus *N*-Trimethylsilylphosphiniminen mit Halogensilanen erhalten [7]. Diese Phosphinimine sind in Abhängigkeit von der Grösse der Substituenten am Phosphor und der Elektronegativität des Halogens kovalente Monomere, kovalente Dimere oder

ionogene Dimere [8–10]. *N*-Silylphosphinimine mit Halogensubstituenten am Phosphor zersetzen sich thermisch zu Cyclophosphazenen und Halogensilanen [3–5, 11].

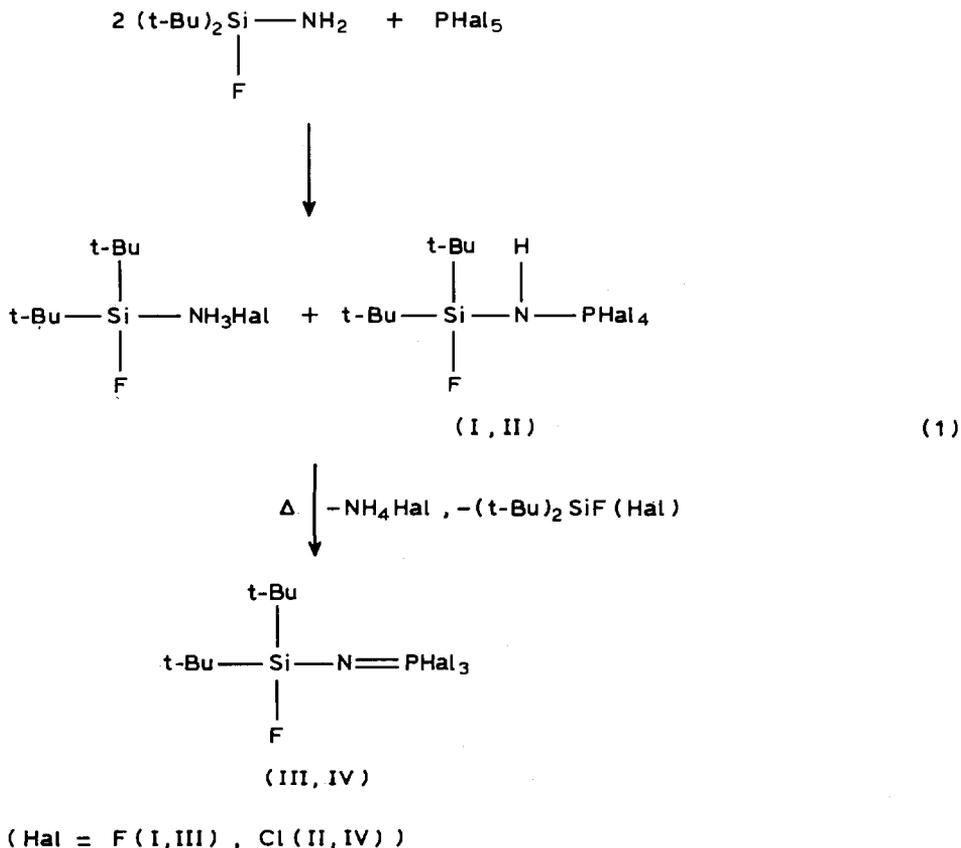
Wir stellen in dieser Arbeit bisher unbekannte, thermisch stabile, auf neuem Syntheseweg erhaltene *N*-Halogensilyl-trihalogenphosphinimine vor, deren Stabilität auf dem kinetisch wirksamen Effekt silylgebundener *t*-Butylgruppen basiert.

### Ergebnisse und Diskussion

Mittels silylgebundener *t*-Butylgruppen gelang in den letzten Jahren bereits die Stabilisierung von Molekülen, die aufgrund der Neigung von Siliciumverbindungen zu kondensieren nur als intermediäre Zwischenstufen in Reaktionsmechanismen auftraten, z.B.



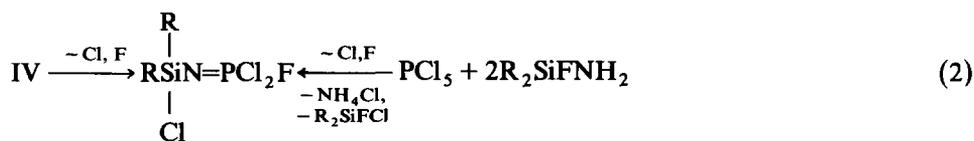
Wird das Di-*t*-butyl(fluor)silylamin mit  $\text{PF}_5$  oder  $\text{PCl}_5$  im Molverhältnis 2/1 umgesetzt, fungiert primär 1 Mol des Silylamins als Halogenwasserstofffänger – eine für die wenig basischen Silylamine ungewöhnliche Eigenschaft. Die Phosphoranverbindungen I und II zerfallen beim Erwärmen unter  $\text{HHal}$ -Abspaltung zu III und IV,  $\text{NH}_4\text{Hal}$  und  $(\text{t-Bu})_2\text{SiF(Hal)}$ . I kann im Gegensatz zu II durch fraktionierte Kondensation rein erhalten werden (Gl. 1).



Die Bildung von III und IV zeigt, dass die voluminösen *t*-Butyl-gruppen hier die Spaltung der Si-N-Bindung durch Mineralsäuren erschweren.

IV ist nach destillativer Reinigung und gaschromatographischer Reinheitskontrolle nicht lagerfähig. Im Reinzustand hat IV bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von ca. einer Woche. In einem bisher an *N*-Halogensilyl-phosphinimininen unbekanntem Fluor-Chlor-Austausch entsteht das Chlorsilyl-dichlor(fluor)phosphinimin V. Der Austausch erfolgt quantitativ und ist in seiner Richtung unerwartet, da die Si-F-Bindung, die im Molekül energetisch stärkste, gelöst wird.

In der Reaktion von Fluordiisopropylsilylamin mit Phosphorpentachlorid konnte das zu IV analoge Molekül nicht isoliert werden. Als Reaktionsprodukte werden die durch Chlor-Fluor-Austausch entstandene Verbindung VI und *i*-Pr<sub>2</sub>SiClF erhalten (Gl. 2).



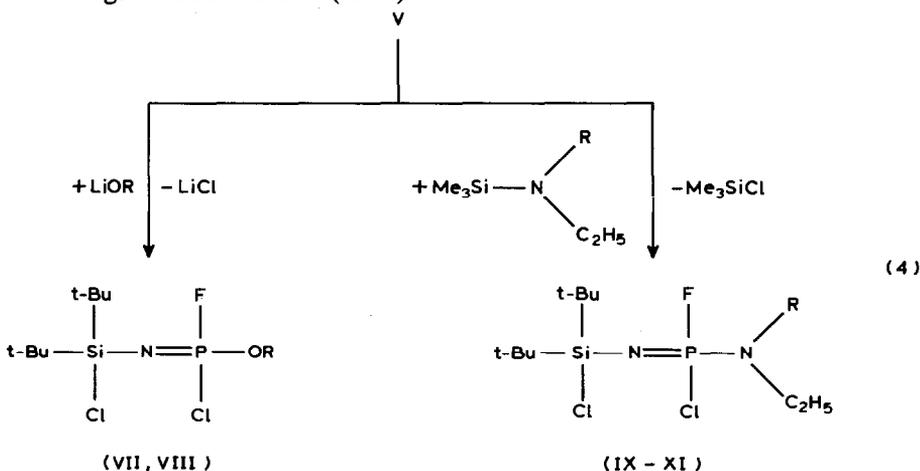
(V, VI)

(R = *t*-Bu (V), *i*-Pr (VI))

IV und V sind farblos, hydrolyseempfindlich und thermisch sehr beständig. I, III und VI weisen eine wesentlich geringere thermische Stabilität auf. I, III und VI sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten. I und III können bei Temperaturen < +50°C durch fraktionierte Kondensation getrennt werden. Oberhalb +50°C spaltet I ein weiteres Äquivalent Fluorwasserstoff ab und bildet III, das gleich VI > 80°C in trimeres (NPF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und R<sub>2</sub>SiHal<sub>2</sub> zerfällt. III ist ebenfalls durch Fluorierung von IV darstellbar (Gl. 3).



Reaktionen von V mit Lithiumalkoholaten und Silylaminen führen zur Substitution eines *P*-gebundenen Chlors (Gl. 4).



	VII	VIII	IX	X	XI
R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	SiMe <sub>3</sub>



von IV und VI erfolgt nach Abtrennung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  destillativ. V ist nach 2–3 Wochen quantitativ aus IV entstanden.

I. Gef.: C, 33.85; H, 6.71.  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{F}_5\text{NPSi}$  (283.3) ber.: C, 33.92; H, 6.76%. Ausb. 4.2 g (30%); MS (70 eV):  $m/z$  263 ( $M^+ - \text{HF}$ );  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.10 ( $\text{CH}_3$ ,  $J(\text{HF})$  1.2 Hz), 2.9 (NH).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  26.91 ( $\text{SiCC}_3$ ), 20.86 ( $\text{SiCC}_3$ ,  $^2J(\text{CF})$  12.70 Hz);  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  103.4 (PF),  $-4.2$  ( $\text{SiF}$ ,  $^4J(\text{FF})$  3.2 Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  6.0 ( $J(\text{SiF})$  297.4,  $J(\text{SiP})$  8.6 Hz)  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$   $-65.02$  ( $J(\text{PF})$  855,  $^3J(\text{PF})$  31.6 Hz).

III. Gef.: C, 36.59; H, 6.75.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{F}_4\text{NPSi}$  (263.3) ber.: C, 36.50; H, 6.89%. Ausb. 5.2 g (40%); MS (70 eV):  $m/z$  263 ( $M^+$ );  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.03 ( $J(\text{HF})$  0.97 Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  26.77 ( $\text{SiCC}_3$ ,  $^3J(\text{CF})$  0.6 Hz), 19.90 ( $\text{SiCC}_3$ ,  $^2J(\text{CF})$  15.3,  $J(\text{CP})$  4.8,  $^4J(\text{CF})$  1.05 Hz);  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  80.9 (PF,  $J(\text{PF})$  1000.9,  $^4J(\text{FF})$  2.86,  $^3J(\text{PF})$  3.6 Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$   $-8.26$  ( $J(\text{SiF})$  303.3,  $J(\text{SiP})$  36.0 Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$  46.1.

IV. Gef.: C, 30.43; H, 6.08.  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{FNPSi}$  (312.7) ber.: C, 30.73; H, 5.80%. Ausb. 13 g (84%); Kp  $104^\circ\text{C}/10$  mbar; MS (70 eV):  $m/z$  311 ( $M^+$ );  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.05 ( $J_{\text{HF}}$  1.0,  $J(\text{HP})$  0.5 Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  26.8 ( $\text{SiCC}_3$ ,  $^3J(\text{CF})$  0.6,  $^4J(\text{CP})$  0.4 Hz), 20.01 ( $\text{SiCC}_3$ ,  $^2J(\text{CF})$  15.3,  $^3J(\text{CP})$  4.9 Hz);  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$   $-1.2$  ( $J(\text{PF})$  3.0 Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$   $-8.52$  ( $J(\text{SiF})$  307.8,  $J(\text{SiP})$  7.5 Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$   $-53.8$ .

V. Gef.: C, 30.43; H, 6.08.  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{FNPSi}$  (312.7) ber.: C, 30.73; H, 5.80%. Ausb. 12.4 g (96%); Kp  $104^\circ\text{C}/10$  mbar; MS (70 eV):  $m/z$  311 ( $M^+$ );  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.08 ( $J(\text{HP})$  0.5 Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  27.2 ( $\text{SiCC}_3$ ), 22.75 ( $\text{SiCC}_3$ ,  $J(\text{CP})$  5.2,  $J(\text{CF})$  1.2 Hz);  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  162.9 ( $J(\text{PF})$  1114.4 Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  6.9 ( $J(\text{SiP})$  10.4 Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$   $-33.9$ .

VI. Gef.: C, 25.54; H, 5.16.  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{FNPSi}$  (284.6) ber.: C, 25.32; H, 4.96%. Ausb. 1.3 g (9%); Kp  $121^\circ\text{C}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  283 ( $M^+$ );  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  161.8 ( $J(\text{PF})$  1114.1 Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  6.82 ( $J(\text{SiP})$  15.56 Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$   $-31.74$ .

#### Darstellung von VII bis XIV

0.05 mol V in 50 ml n-Hexan werden mit 0.05 mol Lithiumethanolat (VII), Lithiumphenolat (VIII), Di-ethyl(trimethylsilyl)amin (IX), Ethyl-trimethylsilylamin (X), Ethyl[bis(trimethylsilyl)]amin (XI), Lithium-t-butyl(trimethylsilyl)amin (XII) bzw. Bis(lithium-t-butylamino)dimethylsilan (XIII, XIV) versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsablauf wird  $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird vom LiHal abgetrennt und VII–XIV destillativ gereinigt.

VII. Gef.: C, 37.52; H, 7.35.  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{FNPOSi}$  (322.3) ber.: C, 37.27; H, 7.19%. Ausb. 3.2 g (20%); Kp  $82^\circ\text{C}/5$  mbar; MS (70 eV):  $m/z = 321$  ( $M^+$ );  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.07 ( $\text{CMe}_3$ ), 1.41 ( $\text{CH}_3$ );  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  126.8, ( $J(\text{PF})$  1040.3 Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  4.64 ( $J(\text{SiP})$  22.6 Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$   $-20.75$ .

VIII. Gef.: C, 45.67; H, 6.58.  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{FNPOSi}$  (370.3) ber.: C, 45.41; H, 6.26%. Ausb. 9.6 g (52%); Kp  $93^\circ\text{C}/0.01$  mbar; MS (70 eV):  $m/z = 369$  ( $M^+$ );  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.00 ( $\text{CMe}_3$ ), 7.3 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  128.4 ( $J(\text{PF})$  1052.7 Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  5.52 ( $J(\text{SiP})$  20.7 Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$   $-27.42$ .

IX. Gef.: C, 41.34; H, 8.10.  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{FN}_2\text{PSi}$  (349.3) ber.: C, 41.26; H, 8.08%. Ausb. 11.2 g (64%); Kp  $113^\circ\text{C}/5$  mbar; MS (70 eV):  $m/z$  348 ( $M^+$ );  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  132.4 ( $J(\text{PF})$  1038.5 Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  4.52 ( $J(\text{SiP})$  23.6 Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$   $-9.68$ .

X. Gef.: C, 37.01; H, 7.43.  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{FN}_2\text{PSi}$  (321.3) ber.: C, 37.39; H, 7.53%. Ausb. 5.1 g (32%); Kp  $100^\circ\text{C}/15$  mbar; MS (70 eV):  $m/z = 320$  ( $M^+$ ); IR (rein):  $3400\text{ cm}^{-1}$  (NH);  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta$  134.6 ( $J(\text{PF})$  1020.5 Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  5.25 ( $J(\text{SiP})$  21.7 Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$   $-10.08$ .

XI. Gef.: C, 39.42; H, 8.01.  $C_{13}H_{32}Cl_2FN_2PSi_2$  (393.5) ber.: C, 39.68; H, 8.20%. Ausb. 1 g (5%); Kp  $109^\circ C/4$  mbar; MS (70 eV):  $m/z = 392$  ( $M^+$ );  $^{19}F$ -NMR:  $\delta$  140.7 ( $J(PF)$  1064.2 Hz);  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  15.55 (SiCl,  $J(SiP)$  8.2 Hz), 7.34 (SiMe<sub>3</sub>);  $^{31}P$ -NMR:  $\delta$  -6.38.

XII. Gef.: C, 41.09; H, 7.98.  $C_{12}H_{28}Cl_2FN_2PSi$  (349.3) ber.: C, 41.26; H, 8.08%. Ausb. 9.4 g (54%); Kp  $87^\circ C/0.18$  mbar; MS (70 eV):  $m/z = 348$  ( $M^+$ ); IR (rein):  $3400\text{ cm}^{-1}$  (NH);  $^1H$ -NMR:  $\delta$  1.07 (SiCMe<sub>3</sub>,  $J(HP)$  1.2 Hz), 1.38 (NCMe<sub>3</sub>,  $J(HP)$  2.1,  $J(HF)$  0.9 Hz),  $^{19}F$ -NMR:  $\delta$  141.1 ( $J(PF)$  1030.1 Hz);  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  (5.01,  $J(SiP)$  21.0 Hz);  $^{31}P$ -NMR:  $\delta$  -13.59.

XIII.  $C_{18}H_{43}ClN_3PSi_2$  (424.2). Ausb. 2.3 g (11%); Kp  $145^\circ C/0.01$  mbar; MS (70 eV):  $m/z = 423$  ( $M^+$ ); IR (rein):  $2310\text{ cm}^{-1}$  (PH);  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  -1.61 (SiMe<sub>2</sub>,  $J(SiP)$  23.8 Hz), 2.58 (SiCMe<sub>3</sub>,  $J(SiP)$  1.7);  $^{31}P$ -NMR:  $\delta$  -20.48, ( $J(HP)$  561.0 Hz).

XIV.  $C_{18}H_{42}Cl_2N_3PSi_2$  (458.6). Ausb. 1.4 g (6%); Kp  $148^\circ C/0.01$  mbar; MS (70 eV):  $m/z$  457 ( $M^+$ );  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  -2.17 (SiMe<sub>2</sub>,  $J(SiP)$  21.7 Hz), 0.03 (SiCMe<sub>3</sub>,  $J(SiP)$  5.25 Hz);  $^{31}P$ -NMR:  $\delta$  21.66.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

## Literatur

- 1 H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 2 (1919) 635.
- 2 L. Birkhofer und S.M. Kim, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2100.
- 3 E. Niecke und W. Bitter, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9 (1973) 127.
- 4 P. Wisian-Neilson, R.H. Neilson und A.H. Cowley, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1460.
- 5 L.P. Filonenko und A.M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.*, 49 (1979) 348; L.P. Filonenko, A.A. Kudryartsev und A.M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.*, 51 (1980) 1971.
- 6 E. Niecke und W. Bitter, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 415.
- 7 W. Wolfsberger, H.H. Pickel und H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 307.
- 8 W. Wolfsberger, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1975) 133; 173 (1979) 277; *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 961; *J. Fluor. Chem.*, 11 (1978) 159.
- 9 W. Wolfsberger, H.H. Pickel und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1830.
- 10 W.S. Sheldrick und W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 22.
- 11 P. Wisian-Neilson und R.H. Neilson, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1875.
- 12 U. Klingebiel und N. Vater, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 857.
- 13 O. Graalmann und U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) C1.
- 14 O. Graalmann, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase und G.M. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 891.