

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 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 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 λ^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 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 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 λ^5 -phospha-4-silacyclobutane (XV, XVI) entstehen in der Reaktion von V mit $(\text{LiN-}t\text{-Bu})_2\text{SiMe}_2$.

Einführung

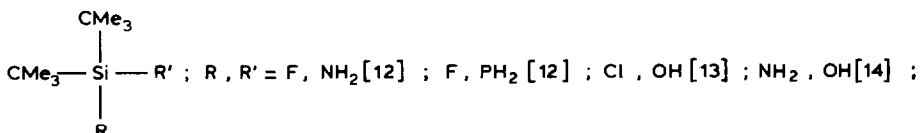
N-Silylphosphinimine sind mit vielfachen Substitutionsmustern bekannt und gut untersucht [1–10]. Ihre Synthese gelingt auf mehreren Reaktionswegen, z.B. der Einwirkung von Phosphanen auf Silylazide [1,2], der Reaktion von Lithium-disilazan mit P^{V} -Halogeniden [3,4], der von Chlor-disilazan mit P^{III} -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].

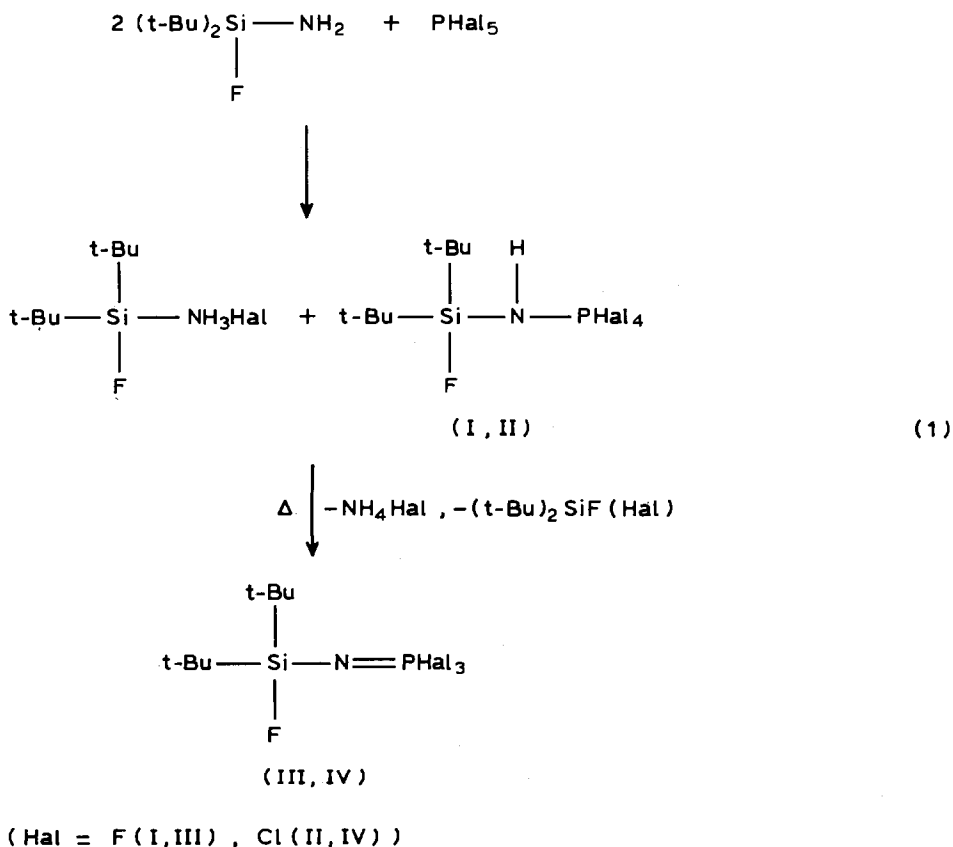
Wir stellen in dieser Arbeit bisher unbekannte, thermisch stabile, auf neuem Syntheseweg erhaltene *N*-Halogensilyl-trihalogenphosphinimine vor, deren Stabilität auf dem kinetisch wirksamen Effekt silylgebundener *t*-Butylgruppen basiert.

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.



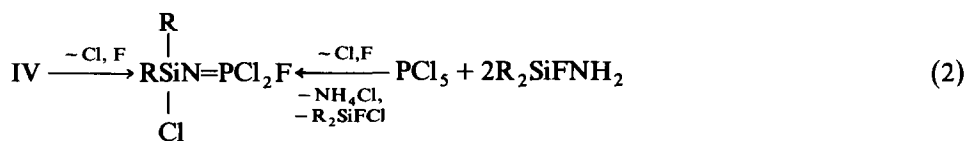
Wird das Di-*t*-butyl(fluor)silylamin mit PF_5 oder PCl_5 im Molverhältnis 2/1 umgesetzt, fungiert primär 1 Mol des Silylamins als Halogenwasserstofffänger – eine für die wenig basischen Silylamine ungewöhnliche Eigenschaft. Die Phosphoranverbindungen I und II zerfallen beim Erwärmen unter HHal -Abspaltung zu III und IV, NH_4Hal 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*-Pr₂SiClF erhalten (Gl. 2).



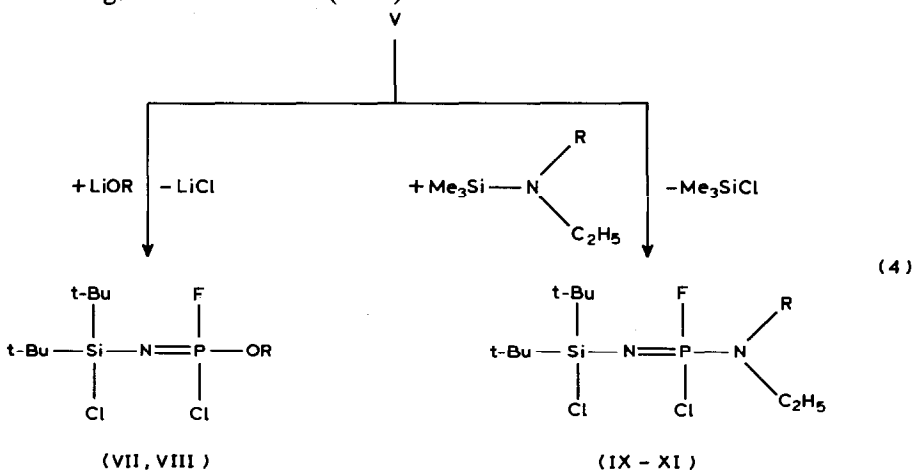
(V, VI)

(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 (NPF₂)₃ und R₂SiHal₂ zerfällt. III ist ebenfalls durch Fluorierung von IV darstellbar (Gl. 3).

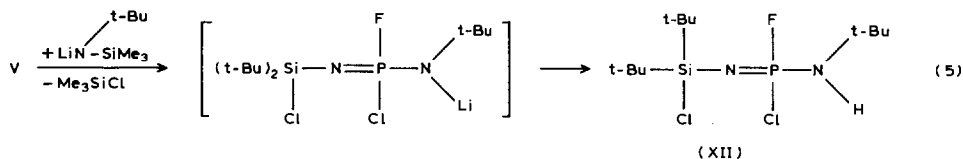


Reaktionen von V mit Lithiumalkoholaten und Silylaminen führen zur Substitution eines *P*-gebundenen Chlors (Gl. 4).

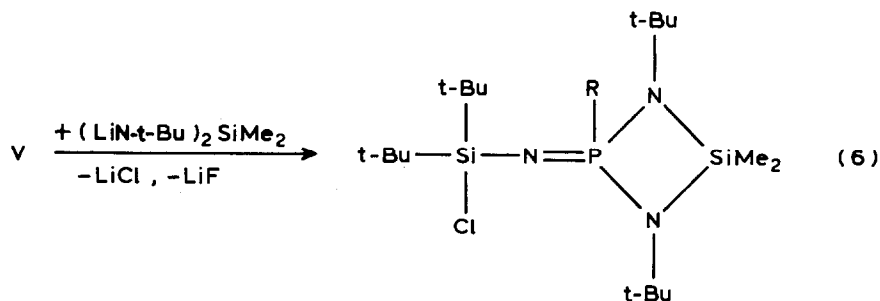


	VII	VIII	IX	X	XI
R	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	SiMe ₃

X entsteht ebenfalls als Hauptprodukt in der Umsetzung von V mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}_2\text{H}_5$. Da die Ausbeuten von X und XI in dieser Reaktion neben polymeren Produkten relativ gering sind, wird von einer Diskussion des Reaktionsmechanismus abgesehen. Trimethylchlorosilanabspaltung erfolgt in der Reaktion von lithiiertem t-Butyl-trimethylsilylamin mit V. Isoliert wird XII, das durch Ersatz des Lithiums durch Lösungsmittelprotonen gebildet wird (Gl. 5).



Cyclische N-Silylphosphinimine werden durch Reaktion von V mit N,N'-Bis(lithium-t-butyl-amino)dimethylsilan erhalten (Gl. 6).



(XIII, R = H ; XIV, R = Cl)

Die Ausbeuten von XIII werden durch einen Überschuss an zugesetzten Lithiumsalz erhöht.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden in trockenem Inertgas ausgeführt. Massenspektren: CH5-Spektrometer, Varian MAT; NMR-Spektren: Bruker Am 250 Kernresonanzgerät; 30%ige Lösungen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$; interne Standards TMS und C_6F_6 , externer Standard H_3PO_4 . Zur Molmassenbestimmung wurden Feldionisationsmessungen herangezogen. Osmometrische Messungen in CHCl_3 zeigen, dass die dargestellten Verbindungen in Lösung monomer vorliegen.

Darstellung von I und III

0.05 mol $(\text{t-Bu})_2\text{SiF}(\text{NH}_2)$ in 150 ml n-Pentan werden bei -50°C innerhalb von 5 min mit 0.05 mol PF_5 versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur werden die flüchtigen Produkte im Vakuum in eine Kühlfalle gezogen und somit von NH_4F getrennt. I und III werden durch fraktionierte Kondensation bei 20°C gereinigt. I und III zerfallen thermisch ($> 50^\circ\text{C}$) zu $(\text{t-Bu})_2\text{SiF}_2$ und $(\text{NPF}_2)_3$. III entsteht auch aus IV und V unter Einwirkung von SbF_3 .

Darstellung von IV bis VI

Eine Vorlage von 0.05 mol PCl_5 in 100 ml n-Pentan wird bei 0°C innerhalb von 15 min zu 0.1 mol $(\text{t-Bu})_2\text{SiF}(\text{NH}_2)$ bzw. $(\text{i-Pr})_2\text{SiFNH}_2$ getropft. Die Reinigung

von IV und VI erfolgt nach Abtrennung von NH_4Cl 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^+ – HF); $^1\text{H-NMR}$: δ 1.10 (CH_3 , $J(\text{HF})$ 1.2 Hz), 2.9 (NH). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 26.91 (SiCC_3), 20.86 (SiCC_3 , $^2J(\text{CF})$ 12.70 Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: δ 103.4 (PF), –4.2 (SiF , $^4J(\text{FF})$ 3.2 Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 6.0 ($J(\text{SiF})$ 297.4, $J(\text{SiP})$ 8.6 Hz) $^{31}\text{P-NMR}$: δ –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^+); $^1\text{H-NMR}$: δ 1.03 ($J(\text{HF})$ 0.97 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 26.77 (SiCC_3 , $^3J(\text{CF})$ 0.6 Hz), 19.90 (SiCC_3 , $^2J(\text{CF})$ 15.3, $J(\text{CP})$ 4.8, $^4J(\text{CF})$ 1.05 Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: δ 80.9 (PF, $J(\text{PF})$ 1000.9, $^4J(\text{FF})$ 2.86, $^3J(\text{PF})$ 3.6 Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ –8.26 ($J(\text{SiF})$ 303.3, $J(\text{SiP})$ 36.0 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: δ 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^+); $^1\text{H-NMR}$: δ 1.05 (J_{HF} 1.0, $J(\text{HP})$ 0.5 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 26.8 (SiCC_3 , $^3J(\text{CF})$ 0.6, $^4J(\text{CP})$ 0.4 Hz), 20.01 (SiCC_3 , $^2J(\text{CF})$ 15.3, $^3J(\text{CP})$ 4.9 Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: δ –1.2 ($J(\text{PF})$ 3.0 Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ –8.52 ($J(\text{SiF})$ 307.8, $J(\text{SiP})$ 7.5 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: δ –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^+); $^1\text{H-NMR}$: δ 1.08 ($J(\text{HP})$ 0.5 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 27.2 (SiCC_3), 22.75 (SiCC_3 , $J(\text{CP})$ 5.2, $J(\text{CF})$ 1.2 Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: δ 162.9 ($J(\text{PF})$ 1114.4 Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 6.9 ($J(\text{SiP})$ 10.4 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: δ –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°C ; MS (70 eV): m/z 283 (M^+); $^{19}\text{F-NMR}$: δ 161.8 ($J(\text{PF})$ 1114.1 Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 6.82 ($J(\text{SiP})$ 15.56 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: δ –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^+); $^1\text{H-NMR}$: δ 1.07 (CMe_3), 1.41 (CH_3); $^{19}\text{F-NMR}$: δ 126.8, ($J(\text{PF})$ 1040.3 Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 4.64 ($J(\text{SiP})$ 22.6 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: δ –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^+); $^1\text{H-NMR}$: δ 1.00 (CMe_3), 7.3 (C_6H_5); $^{19}\text{F-NMR}$: δ 128.4 ($J(\text{PF})$ 1052.7 Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 5.52 ($J(\text{SiP})$ 20.7 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: δ –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^+); $^{19}\text{F-NMR}$: δ 132.4 ($J(\text{PF})$ 1038.5 Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 4.52 ($J(\text{SiP})$ 23.6 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: δ –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 cm^{-1} (NH); $^{19}\text{F-NMR}$: δ 134.6 ($J(\text{PF})$ 1020.5 Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 5.25 ($J(\text{SiP})$ 21.7 Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: δ –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: δ 140.7 ($J(PF)$ 1064.2 Hz); ^{29}Si -NMR: δ 15.55 (SiCl, $J(SiP)$ 8.2 Hz), 7.34 (SiMe₃); ^{31}P -NMR: δ -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 cm^{-1} (NH); 1H -NMR: δ 1.07 (SiCMe₃, $J(HP)$ 1.2 Hz), 1.38 (NCMe₃, $J(HP)$ 2.1, $J(HF)$ 0.9 Hz), ^{19}F -NMR: δ 141.1 ($J(PF)$ 1030.1 Hz); ^{29}Si -NMR: δ (5.01, $J(SiP)$ 21.0 Hz); ^{31}P -NMR: δ -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 cm^{-1} (PH); ^{29}Si -NMR: δ -1.61 (SiMe₂, $J(SiP)$ 23.8 Hz), 2.58 (SiCMe₃, $J(SiP)$ 1.7); ^{31}P -NMR: δ -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: δ -2.17 (SiMe₂, $J(SiP)$ 21.7 Hz), 0.03 (SiCMe₃, $J(SiP)$ 5.25 Hz); ^{31}P -NMR: δ 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.