

FÜNFGLIEDRIGE SILIZIUMORGANISCHE CYCLOPHOSPHA(III)AZANE UND CYCLOPHOSPHA(V)AZENE

OTTO J. SCHERER, WALTER GLÄSSEL und ROLAND THALACKER

*Fachbereich Chemie der Universität in Kaiserslautern, Postfach 3049, 675 Kaiserslautern
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. September 1973)

Summary

$RP(NCH_3H)_2$ ($R = (CH_3)_3C, CH_3O$) affords on reaction with $ClSi(CH_3)_2-Si(CH_3)_2Cl$ cyclodisilaphospha(III)diazanes. They show no P-inversion up to $180^\circ C$. The Si—N bonds of $(CH_3)_3CPCl[NCH_3Si(CH_3)_3]=NSi(CH_3)_3$ are cleaved by $ClSi(CH_3)_2Si(CH_3)_2Cl$ under cyclisation and formation of a cyclodisilaphospha(V)azene.

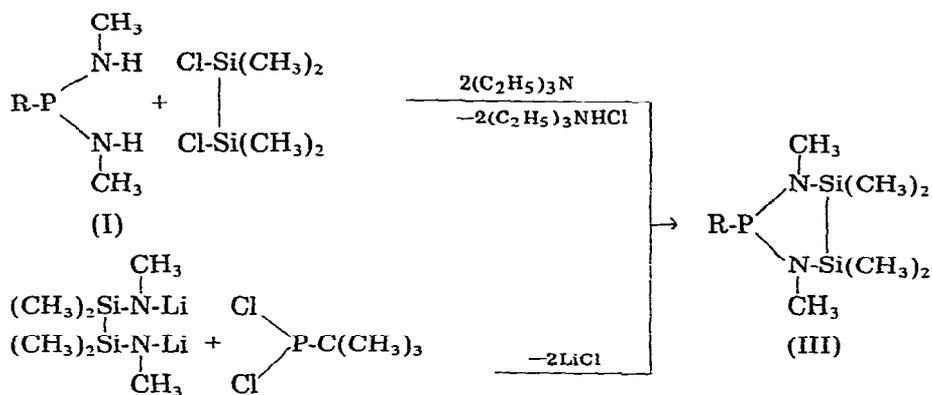
Zusammenfassung

$RP(NCH_3H)_2$ ($R = (CH_3)_3C, CH_3O$) ergibt bei der Reaktion mit $ClSi(CH_3)_2Si(CH_3)_2Cl$ Cyclodisilaphospha(III)diazane, die bis $180^\circ C$ keine-P-Inversion aufweisen. Die Si—N-Bindungen von $(CH_3)_3CPCl[NCH_3Si(CH_3)_3]=NSi(CH_3)_3$ werden durch $ClSi(CH_3)_2Si(CH_3)_2Cl$ unter Ringschlüsselreaktion und Bildung eines Cyclodisilaphospha(V)azens gespalten.

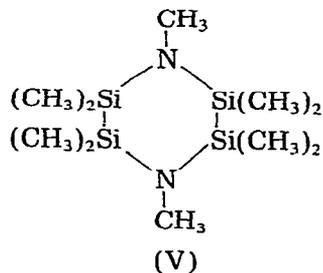
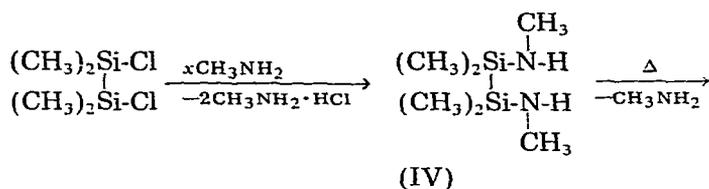
Im Gegensatz zu den Cyclophospha(V)azenen (Phosphornitrid-Derivaten) sind Cyclophospha(III)azane ($P^{III}-N$ -Ringe) wesentlich weniger intensiv untersucht [1]. So fanden Verbindungen des Typs $(CIPNR)_n$ erst in allerjüngster Zeit stärkere Beachtung [2]. Heterocyclen, die zusätzlich noch Siliziumatome in das Ring gerüst eingebaut enthalten, sind unseres Wissens nur in Form vier- [3], sechs- und acht-gliedriger [4] Cyclophospha(III)azane bekannt.

$P^{III}-N-Si$ -Fünfringe

Cyclodisilaphospha(III)diazane(III) erhält man sowohl durch doppelte Umsetzung der Bis(methylamino)phosphine (I) mit 1,2-Dichlortetramethyldisilan als auch durch Reaktion von metalliertem 1,2-Bis(methylamino)tetramethyldisilan (II) mit Tert-butyl-dichlorphosphin.

(IIIa) R = (CH₃)₃C, Schmp. 39-41°C(IIIb) R = CH₃O, Schmp. 38-40°C

Das II zugrunde liegende 1,2-Bis(methylamino)tetramethyldisilan (IV) wird dann gebildet, wenn man 1,2-Dichlortetramethyldisilan zu überschüssigem Methylamin tropft.



IV lagert sich erst nach ca. 20-stdg., lösungsmittelfreiem Erwärmen auf 180-190°C quantitativ in das "Silapiperazin"-Derivat (V) [5] um.

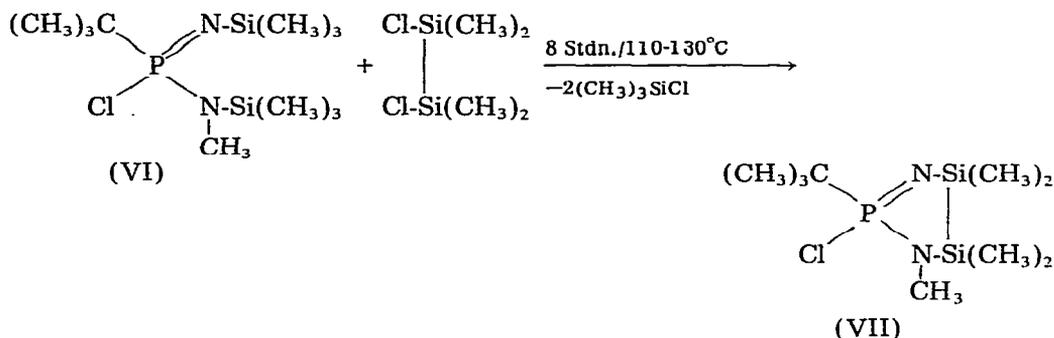
III bildet farblose, destillierbare Kristalle, die sehr sauerstoffempfindlich sind (IIIa entzündet sich an der Luft).

Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man bei III für die an die Siliziumatome gebundenen Methylgruppen ein Dublett, das nicht durch Kopplung mit dem Phosphoratom, sondern durch die unterschiedliche Umgebung der zum Rest R des konfigurationsstabilen Phosphors *cis*- bzw. *trans*-ständigen CH₃-Gruppen hervorgerufen wird (dies lässt sich durch Aufnahme der Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln sowie durch Messungen bei 60 und 100 MHz nachweisen). Temperaturabhängige ¹H-NMR-Untersuchungen in Dekalin ergeben für beide Verbindungen bis 180°C keine Koaleszenz. ΔG[‡] berechnet sich hieraus

für IIIa ($\Delta\nu(\text{CH}_3)_2\text{Si} = 4.7 \text{ Hz}$) zu $> 24.7 \text{ Kcal/Mol}$, für IIIb ($\Delta\nu(\text{CH}_3)_2\text{Si} = 3.0 \text{ Hz}$) zu $> 25.1 \text{ Kcal/mol}$. Diese Werte liegen in dem für Verbindungen dieser Art zu erwartenden Bereich der P-Inversionsbarriere [6].

P^V-N-Si-Fünfring

Fünfgliedrige Cyclophospha(V)azene sind kürzlich erstmals dargestellt worden [7]. Dabei hat sich gezeigt, dass nur solche Verbindungen kein tricyclisches Dimeres [8] ergeben, welche in Nachbarschaft zur P=N-Bindung kein weiteres Heteroatom (z. B. O, N), sondern ein C-Atom gebunden enthalten*. Wir fanden jetzt, dass eine solche Verbindung als Monomeres dann isoliert werden kann, wenn man Si-Atome zusätzlich in das Ringgerüst einbaut**. Zu ihrer Synthese bedient man sich der Spaltung [12] der Si-N-Bindungen bei VI durch 1,2-Dichlortetramethyldisilan.



VII stellt eine destillierbare (Kp. $51\text{-}52^\circ/10^{-5} \text{ mm}$), farblose Flüssigkeit dar, die zu Kristallen vom Schmp. $64\text{-}66^\circ\text{C}$ erstarrt. Sie ist in protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln gut löslich. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man vier Signale für die $(\text{CH}_3)_2\text{Si-Si(CH}_3)_2$ -Brücke des Ringes. Die zusätzliche Aufspaltung der zu erwartenden zwei $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Signale wird nicht durch eine Kopplung mit dem P-Atom, sondern durch die zu den Liganden am P-Atom *cis*- bzw. *trans*-ständigen CH_3 -Gruppen hervorgerufen.

Experimentelles

Die Ausgangsverbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{CP(NCH}_3\text{H})_2$ [13], $(\text{CH}_3)_3\text{CPCl-N[CH}_3\text{Si(CH}_3)_3] = \text{NSi(CH}_3)_3$ [13], $[\text{ClSi(CH}_3)_2]_2$ [14], $(\text{CH}_3)_3\text{CPCl}_2$ [15] und CH_3OPCl_2 [16] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. $\text{CH}_3\text{OP(NCH}_3\text{H})_2$ und $\text{CH}_3\text{NHSi(CH}_3)_2\text{Si(CH}_3)_2\text{NHCH}_3$ wurden erstmals dargestellt. Sämtliche Umsetzungen erfolgten in einer N_2 -Schutzgasatmosphäre. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten Varian A60 und Hitachi-Perkin-Elmer RV 24 aufgenommen.

* Die als Fünfringe formulierten Benzo-1,3,2-oxazophosphole [9] sind nach neueren Untersuchungen [10] ebenfalls tricyclische Dimere.

** Vgl. dazu auch Schmidbaur und Vornberger [11], die ein fünfgliedriges siliziumhaltiges Ringsystem mit einer P=C-Bindung in Nachbarschaft zu einem C-Atom darstellten; Versuche, den entsprechenden Fünfring mit einer P=N-Bindung darzustellen, schlugen fehl.

2-Tert-butyl-1,3,4,4,5,5-hexamethyl-4,5-disila-2-cyclophospha(III)-1,3-diazan (IIIa)

Zu einer Lösung von 2.65 g (17.9 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{CP}(\text{NCH}_3\text{H})_2$ und 3.7 g (36 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in 180 ml Äther werden bei Raumtemp. unter Rühren langsam 3.36 g (17.9 mMol) $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, gelöst in 30 ml Äther, getropft und nach 3 stdg. Rühren vom gebildeten Hydrochlorid über eine G3-Fritte abfiltriert. Nach Abtrennung des grössten Teils des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand zweimal (zur Entfernung des restlichen Hydrochlorids) im Ölpumpenvakuum destilliert. Ausbeute 1.6 g (34% d. Th.); Sdp. 60-62°/0.05 mm; Schmp. 39-41° (Gef.: C, 44.27; H, 9.76; N, 10.25; Mol.-Gew. 280. $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{PSi}_2$ ber.: C, 45.70; H, 10.39; N, 10.62%; Mol.-Gew. 262.3). $^1\text{H-NMR}$ (10% in Benzol, TMS ext.): $\delta(\text{CH}_3\text{Si}) + 23.0$ s und 27.0 s Hz, $\delta(\text{CH}_3\text{C}) - 28.0$ d Hz, $\delta(\text{CH}_3\text{N}) - 130.0$ d Hz; $^3\text{J}[\text{PH}/(\text{CH}_3)_3\text{C}]$ 10.9 Hz, $^3\text{J}[\text{PH}/\text{CH}_3\text{N}]$ 13.8 Hz.

1,2-Bis(methylamino)tetramethyldisilan (IV)

Zu 14.2 g (412 mMol) CH_3NH_2 in 150 ml Pentan werden unter Rühren bei -78°C langsam 7.7 g (44.7 mMol) $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, gelöst in 30 ml Pentan, getropft. Anschliessend lässt man über Nacht auf Raumtemp. kommen, wobei das überschüssige Methylamin entweicht, filtriert über eine G3-Fritte, wäscht den Niederschlag mit Pentan, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und destilliert den Rückstand fraktionierend. Ausbeute 6.1 g (84% d. Th.); Sdp. 38-41°/4 mm; Schmp. -4 bis -1° . (Gef.: C, 39.58; H, 10.75; N, 15.39; Mol.-Gew. 159. $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}_2$ ber.: C, 40.80; H, 11.33; N, 15.89%; Mol.-Gew. 176.3). $^1\text{H-NMR}$: $^3\text{J}[\text{HH}/\text{HNCH}]$ 6.4 Hz.

Darstellung von IIIa aus metalliertem IV und $(\text{CH}_3)_3\text{CPCl}_2$

4.8 g (27 mMol) IV in 100 ml Äther werden bei Raumtemp. unter Rühren mit 60 ml (54.5 mMol) einer ätherischen CH_3Li -Lösung metalliert. Es bildet sich allmählich ein farbloser Niederschlag. Nach 3-stdg. Kochen unter Rückfluss werden bei Aussenkühlung mit Wasser 4.8 g (30 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{CPCl}_2$ in 20 ml Äther zugetropft, anschliessend lässt man 2 Stdn. unter Rückfluss kochen und über Nacht stehen. Aufarbeitung wie voranstehend. Ausb. 2.7 g an IIIa, das aber mit ca. 10% aus destillativ nicht abtrennbarem "Silapiperazin" (V) verunreinigt ist.

Darstellung von Bis(methylamino)methoxiphosphin, $\text{CH}_3\text{OP}(\text{NCH}_3\text{H})_2$

Zu 18.7 g (600 mMol) CH_3NH_2 in 120 ml Äther werden bei -78°C 12 g (95 mMol) CH_3OPCl_2 , gelöst in 80 ml Äther, getropft. Nachdem das überschüssige Methylamin bei Raumtemp. entwichen ist, wird, wie bei IV beschrieben, aufgearbeitet. Ausbeute 4.5 g (39% d. Th.); Sdp. 56-58°/16 mm. (Gef.: C, 29.42; H, 9.09; N, 21.98; Mol.-Gew. 120. $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OP}$ ber.: C, 29.54; H, 9.09; N, 22.94%; Mol.-Gew. 122.1). $^1\text{H-NMR}$ (10% in Benzol, TMS ext.): $\delta(\text{CH}_3\text{O}) - 170.0$ d Hz, $\delta(\text{CH}_3\text{N}) - 117$ dd Hz; $^3\text{J}[\text{PH}/\text{POCH}]$ 12.1 Hz, $^3\text{J}[\text{PH}/\text{PNCH}]$ 12.6 Hz; $^3\text{J}[\text{HH}/\text{HNCH}]$ 6.2 Hz.

Die Verbindung ist eine farblose, sauerstoff- und hydrolyse empfindliche Flüssigkeit, die, nur im Tiefkühlschrank aufbewahrt, längere Zeit haltbar ist.

2-Methoxy-1,3,4,4,5,5-hexamethyl-4,5-disila-2-cyclophospha(III)-1,3-diazan (IIIb)

Zu einer Lösung von 2.8 g (23 mMol) $\text{CH}_3\text{OP}(\text{NCH}_3\text{H})_2$ und 4.8 g (47 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in 100 ml Äther werden bei -40°C unter Rühren 4.3 g (23 mMol) $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, gelöst in 50 ml Äther, getropft. Anschliessend wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt und wie bei IIIa beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 3.5 g (62% d. Th.); Sdp. $62-64^\circ/0.1$ mm; Schmp. $38-40^\circ$ (Gef.: C, 34.92; H, 9.26; N, 11.84; Mol.-Gew. 230. $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OPSi}_2$ ber.: C, 35.56; H, 8.79; N, 11.84%; Mol.-Gew. 236). $^1\text{H-NMR}$ (10% in Benzol, TMS ext.): $\delta(\text{CH}_3\text{Si}) +24.8\text{s}$ und 21.2s Hz; $\delta(\text{CH}_3\text{N}) -119.5\text{d}$ Hz, $\delta(\text{CH}_3\text{O}) -149.0\text{d}$ Hz; $^3\text{J}[\text{PH}/\text{PNCH}] 14.0$ Hz; $^3\text{J}[\text{PH}/\text{POCH}] 9.0$ Hz.

2-Chloro-2-tert-butyl-1,4,4,5,5-pentamethyl-4,5-disila-1-aza-2-cyclophospha(V)-3-azen (VII)

7.0 g (22.4 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{CPCl}[\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3]=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und 4.61 g (24.6 mMol) 1,2-Dichlortetramethylidisilan werden 8 Stdn. lösungsmittelfrei auf $110-130^\circ\text{C}$ erwärmt. Dabei können 91% des Trimethylchlorsilans abdestilliert werden. Die fraktionierte Destillation des Rückstandes erfolgt im Hochvakuum. Ausbeute 3.3 g (52% d. Th.); Sdp. $51-52^\circ/1 \times 10^{-5}$ mm; Schmp. $64-66^\circ$ (Gef.: C, 38.20; H, 8.23; N, 9.64; Mol.-Gew. 298. $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{PSi}_2$ ber.: C, 38.21; H, 8.55; N, 9.90%; Mol.-Gew. 282.9). $^1\text{H-NMR}$ (10% in Benzol, TMS int.): $\delta[(\text{CH}_3)_2\text{Si}] -20.0\text{s}$ Hz und -17.3s Hz sowie -7.3s und -5.3s Hz ($\Delta\nu[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]$ beträgt in 1-Chlornaphthalin 6.0 und 5.0 Hz); $\delta[(\text{CH}_3)_3\text{C}] -67.3\text{d}$ Hz, $\delta(\text{CH}_3\text{N}) -144.0\text{d}$ Hz; $^3\text{J}[\text{PH}/\text{PCCH}] 19.3$ Hz; $^3\text{J}[\text{PH}/\text{PNCH}] 13.7$ Hz.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 (a) M. Becke-Goebring, Fortschr. Chem. Forsch. Bd. 10/2 (1968) 102.
- (b) S. Pantel und M. Becke-Goebring, Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band X, Sechs- und acht-gliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie, Springer Verlag, Berlin, 1969.
- (c) I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Part 2, Wiley, London, 1970.
- (d) D.A. Armitage, Inorganic Rings and Cages, Edward Arnold, London, 1972.
- (e) H.R. Allcock, Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, New York and London, 1972.
- (f) M. Bermann, Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 14 (1972) 1.
- 2 (a) O.J. Scherer und P. Klusmann, Angew. Chem., 81 (1969) 743.
- (b) A.R. Davies, A.T. Dronfield, R.N. Haszeldine und D.R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans., (1973) 379.
- (c) R. Jefferson, J.F. Nixon, T.M. Painter, R. Keat und L. Stobbs, J. Chem. Soc., Dalton, (1973) 1414.
- 3 W. Fink, Chem. Ber., 96 (1963) 1071.
- 4 U. Wannagat, Chem. Z., 97 (1973) 105.
- 5 U. Wannagat und O. Brandstätter, Mh. Chem., 97 (1966) 1352.
- 6 A. Rauk, J.D. Andose, W.R. Frick, R. Tang und K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 6507; dort weitere Literatur.
- 7 A. Schmidpeter und W. Zeiss, Angew. Chem., 83 (1971) 397; A. Schmidpeter, W. Zeiss und H. Eckart, Z. Naturforsch., B, 27 (1972) 769.
- 8 M. Becke-Goebring und M.R. Wolf, Naturwissensch., 55 (1968) 543; Z. Anorg. Allg. Chem., 373 (1970) 245; I. Ebeling und A. Schmidpeter, Angew. Chem., 81 (1969) 707.

- 9 M.I. Kabachnik, N.A. Tikhonina, B.A. Korolev und V.A. Gilyarov, *Doklady Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 204 (1972) 525, 1352; H.B. Stegmann und G. Bauer, *Synthesis*, (1973) 162.
- 10 M.I. Kabachnik, V.A. Gilyarov, N.A. Tikhonina, A.E. Kalinin, V.G. Andrianov, U.T. Struchkov und G.I. Timofoeva, *Phosphorus, im Druck*; A. Schmidpeter und J. Luber, *Phosphorus, im Druck*.
- 11 H. Schmidbaur und W. Vornberger, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3173, 3187.
- 12 Vgl. zu dieser Problematik: O.J. Scherer, *Organometal. Chem. Rev. A*, 3 (1968) 281.
- 13 O.J. Scherer und P. Klusmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 370 (1969) 171.
- 14 M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajama und K. Shina, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 1264; H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe und M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 5493.
- 15 W. Voskuil und J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (1963) 302.
- 16 D.R. Martin und P.J. Pizzolato, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4585.