

Reaktion von Alkyl- und Arylchlorsilanen mit Phosph(III)en-imidamiden

Von

Uwe Klingebiel, Peter Werner und Anton Meller

Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Göttingen,
Bundesrepublik Deutschland

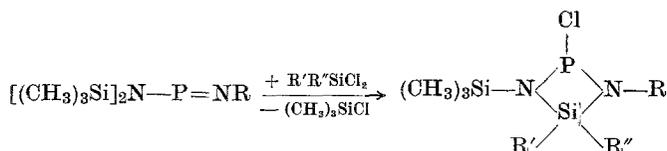
(Eingegangen am 8. März 1976)

Reactions of Alkyl and Aryl Substituted Silicon Chlorides with Phosphenimidous Amides

The reaction of RSiCl_3 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) and R_2SiCl_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$) with one mole of the phosphenimidous amides $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}'$ [$\text{R} = \text{R}' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$] yields a four membered PN_2Si -ring system under elimination of $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.

Einleitung

Mit der Isolierung der ersten Phosph(III)enimidamide^{1, 2} begann eine systematische Untersuchung dieser Verbindungsklasse^{3, 4}. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Phosph(III)enimidamide zu Halogeniden der IV. Hauptgruppe des PSE⁴ veranlaßte uns zu Umsetzungen von Alkyl- und Phenylchlorsilanen mit Verbindungen dieses Typs. Trotz beschriebener, hoher Reaktivität der Phosph(III)enimidamide¹ setzt hier die Reaktion erst bei Badtemperaturen um 100 °C ein und führt im Vergleich zur Reaktion mit Siliciumtetrachlorid⁴ in geringen Ausbeuten unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan zur Bildung von organosubstituierten 1,3,2,4-Diazaphosphasiletidinen. In jedem Fall war eine Chloridaddition an das Phosphoratom zu verzeichnen, d. h. die Silicium-, Alkyl- bzw. Phenylbindungen blieben erhalten.



Ein Derivat dieses PN_2Si -Heterocyclus wurden bereits 1963 auf einem anderen Wege dargestellt⁵.

	R	R'	R''
1	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Cl	CH_3
2	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Cl	C_2H_5
3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Cl	C_6H_5
4	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CH_3	CH_3
5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Cl	Cl
6	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	Cl	C_6H_5

Die dargestellten Verbindungen sind gegen Hydrolyse relativ stabile, bei vermindertem Druck unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten.

Spektroskopische Untersuchungen

Außer den C—H- und C=C-Schwingungen sollten auf Grund von Vergleichsmaterial^{4, 6} weitere relativ lagekonstant auftretenden Absorptionen dieser Verbindungen in den IR-Spektren zugeordnet werden können, wie folgt.

Um 1125 cm^{-1} ν_s (Ring); $1020, 890\text{ cm}^{-1}$ ν_{as} (Ring); 795 cm^{-1} ν_s (Ring); $720, 680, 630\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{as}(\text{SiC}), \nu_s(\text{SiN}), \nu_s(\text{SiC})$; 590 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{SiCl})$; 460 cm^{-1} $\nu(\text{PCL})$.

Die den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter sind in Tab. 1 aufgeführt. Während die Trimethylsilyl- und *tert.*-Butylgruppierungen in **1—6** eine $^4J_{\text{HP}}$ -Kopplung aufweisen, zeigen die am Ringsilicium gebundenen Alkylprotonen keine solche Kopplung. Die Äthylgruppe in **2** tritt im Protonenspektrum höherer Ordnung auf. In den ^{31}P -NMR-Spektren der unsymmetrisch substituierten Ringssysteme **1, 2** und **6** treten die zu erwartenden *cis/trans*-Isomeren, die für **1** auch im Protonenspektrum unterscheidbar sind, etwa in einem Verhältnis von 1 zu 3 auf.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die IR-Spektren wurden an kapillaren Schichten zwischen KBr-Platten mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer Modell 180 aufgenommen. Für die Massenspektren stand ein MAT CH-5-

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen $\delta^1\text{H}$, $\delta^{31}\text{P}$ und Kopplungskonstanten $^4J_{\text{HP}}$ der dargestellten Verbindungen^a

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm] ^b	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] ^c	$^4J_{\text{HP}}$ [Hz]
1	— 0,24 Si(CH ₃) ₃		0,7
	— 0,81 SiCH ₃	— 185,3 ^e	
	— 0,80 SiCH ₃	— 198,5	
	— 1,35 C(CH ₃) ₃		1,4
2	— 0,24 Si(CH ₃) ₃		0,8
	— 1,13 SiC ₂ H ₅	— 186,3 ^e	^d
	— 1,35 C(CH ₃) ₃	— 199,4	1,2
3	— 0,12 Si(CH ₃) ₃	— 191,2 ^e	0,7
	— 1,25 C(CH ₃) ₃		1,2
	— 7,6 C ₆ H ₅		
4	— 0,18 Si(CH ₃) ₃	— 211,7	0,6
	— 0,51 Si(CH ₃) ₂		
	— 1,39 C(CH ₃) ₃		1,3
5	— 0,22 Si(CH ₃) ₃	— 170,2	0,8
	— 1,40 C(CH ₃) ₃		1,2
6	— 0,12 Si(CH ₃) ₃		0,8
	— 7,7 C ₆ H ₅	— 186,3 ^e — 202,4	

^a 30proz. Lösung in CH₂Cl₂.

^b Interner Standard TMS.

^c Externer Standard H₃PO₄.

^d A₃B₂-Spektrum.

^e *cis/trans*-Isomere.

Gerät, für die ¹H-NMR-Spektren ein Bruker E-60 Kerninduktionsspektrometer, sowie für die ³¹P-NMR-Spektren ein Bruker HX-8-Kernresonanzgerät zur Verfügung.

Darstellung der 1,3,2,4-Diazaphosphasiletidine 1—6

0,1 Mol der Phosph(III)en-imidamide werden unter Rühren bei Raumtemp. mit der äquimolaren Menge der Chlorsilane versetzt. Nach 50stdg. Erhitzen im Ölbad auf 100 °C wird über eine Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert.

1-tert. Butyl-2,4-dichlor-4-methyl-3-trimethylsilyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (1)

Ausb. 2,4 g (8%), Sdp.₆ 110 °C.

C₈H₂₁Cl₂N₂PSi₂ (303,3). Ber. C 31,68, H 6,98, Cl 23,38, N 9,24, P 10,21.
Gef. C 31,28, H 6,70, Cl 23,81, N 9,11, P 9,83.

MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* 302 (17) [M⁺]⁺, 287 (100) [M—CH₃]⁺, 267 (74) [M—Cl]⁺, 251 (29), 231 (21), 211 (93) und weitere Bruchstücke.

IR: 2965 s, 2930 m, 2900 m, 2865 m, 1455 m, 1390 w, 1365 m, 1250 s, 1235 s, 1125 m, 1015 s, 920 w, 885 s, 840 s, 815 w, 795 m, 750 m, 725 w, 680 m, 630 m, 595 m, 550/cm m.

1-tert. Butyl-2,4-dichlor-4-äthyl-3-trimethylsilyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (2)

Ausb. 2,8 g (9%), Sdp._{0,01} 82 °C.

C₉H₂₃Cl₂N₂PSi₂ (317,3). Ber. C 34,06, H 7,31, Cl 22,34, N 8,83, P 9,76.
Gef. C 35,01, H 7,41, Cl 21,98, N 8,93, P 9,22.

MS: *m/e* 316 (19) [M]⁺, 301 (100) [M—CH₃]⁺, 281 (65) [M—Cl]⁺, 265 (17), 245 (16), 225 (68) und weitere Bruchstücke.

IR: 2965 s, 2930 m, 2900 m, 2880 m, 1455 m, 1390 w, 1365 m, 1250 s, 1225 m, 1125 m, 1020 s, 995 m, 955 w, 925 w, 885 s, 845 s, 810 w, 790 m, 755 m, 740 w, 720 w, 690 s, 635 m, 600 m, 560 m, 515 m, 460 m, 430 m, 400/cm w.

1-tert. Butyl-2,4-dichlor-4-phenyl-3-trimethylsilyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (3)

Ausb. 8 g (22%), Sdp._{0,01} 137 °C.

C₁₃H₂₃Cl₂N₂PSi₂ (365,4). Ber. C 42,73, H 6,34, Cl 19,41, N 7,67, P 8,48.
Gef. C 42,69, H 6,34, Cl 18,98, N 7,53, P 8,43.

MS: *m/e* 364 (15) [M]⁺, 349 (100) [M—CH₃]⁺, 329 (25) [M—Cl]⁺, 313 (7), 293 (7), 273 (20) und weitere Bruchstücke.

IR: 3075 m, 3055 m, 3030 w, 2960 s, 2930 m, 2900 m, 2870 m, 1585 m, 1455 m, 1430 m, 1390 m, 1365 m, 1305 w, 1250 s, 1235 s, 1190 w, 1130 m, 1120 m, 1110 m, 1015 sb, 990 s, 925 m, 885 s, 845 s, 810 m, 790 m, 750 m, 735 m, 710 m, 690 m, 650 m, 625 m, 610 w, 600 w, 565 m, 540 s, 525 s, 470 m, 430/cm s.

1-tert. Butyl-2,4-dichlor-4,4-dimethyl-3-trimethylsilyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (4)

Ausb. 3 g (10%), Sdp._{0,1} 71 °C.

C₉H₂₄Cl₂N₂PSi₂ (282,9). Ber. C 38,21, H 8,55, Cl 12,53, N 9,90, P 10,94.
Gef. C 38,64, H 8,41, Cl 12,34, N 10,00, P 11,01.

MS: *m/e* 282 (33) [M]⁺, 267 (87) [M—CH₃]⁺, 247 (100) [M—Cl]⁺, 231 (14), 211 (13), 191 (71) und weitere Bruchstücke.

IR: 2960 s, 2930 m, 2900 m, 2865 w, 1455 m, 1390 w, 1365 m, 1255 s, 1240 s, 1225 sh, 1120 w, 1020 sb, 925 w, 900 s, 840 s, 815 m, 795 m, 755 w, 685 m, 630 m, 555 m, 535 w, 515 w, 430/cm m.

1-tert. Butyl-2,4,4-trimethyl-3-trimethylsilyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (5)

Ausb. 4 g (12%), Sdp._{0,01} 90 °C.

C₇H₁₈Cl₃N₂PSi₂ (323,7). Ber. C 25,97, H 5,60, Cl 32,85, N 8,65, P 9,57.
Gef. C 25,90, H 5,50, Cl 32,45, N 8,67, P 9,83.

MS: *m/e* 322 (13) [M]⁺, 307 (100) [M—CH₃]⁺, 287 (43) [M—Cl]⁺, 251 (28), 231 (52) und weitere Bruchstücke.

IR: 2970 s, 2930 m, 2900 m, 2870 w, 1460 m, 1395 m, 1365 m, 1250 s, 1230 s, 1135 m, 1025 s, 975 w, 920 w, 880 s, 840 s, 810 w, 785 m, 755 m, 735 w, 685 m, 665 m, 625 m, 580 s, 500 w, 440 s, 385/cm m.

2,4-Dichlor-4-phenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (6)

Ausb. 8 g (21%), Sdp._{0,01} 100 °C.

C₁₂H₂₃Cl₂PSi₃ (381,5). Ber. C 37,78, H 6,08, Cl 18,59, N 7,34, P 8,12.
Gef. C 37,59, H 6,10, Cl 18,49, N 7,45, P 8,02.

MS: *m/e* 380 (35) [*M*]⁺, 365 (62) [*M*—CH₃]⁺, 345 (100) [*M*—Cl]⁺ und weitere Bruchstücke.

IR: 3070 m, 3050 m, 3030 w, 2960 s, 2900 m, 1590 m, 1430 m, 1405 w, 1255 s, 1125 s, 990 sb, 875 s, 840 s, 780 m, 755 m, 740 m, 720 w, 710 w, 690 m, 650 m, 635 m, 615 w, 605 m, 540 s, 530 s, 440/cm s.

Literatur

- ¹ *E. Niecke* und *W. Flick*, *Angew. Chem.* **85**, 586 (1973).
- ² *O. J. Scherer* und *N. Kuhn*, *Angew. Chem.* **86**, 899 (1974).
- ³ *E. Niecke* und *O. J. Scherer*, *Nach. Chem. Techn.* **23**, 395 (1975).
- ⁴ *E. Niecke* und *W. Bitter*, *Chem. Ber.* **109**, 415 (1976).
- ⁵ *W. Fink*, *Chem. Ber.* **96**, 1071 (1963).
- ⁶ *H. Bürger*, *Organomet. Chem. Rev. A* **3**, 425 (1968).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. A. Meller
Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Göttingen
Tammannstraße 4
D-3400 Göttingen
Bundesrepublik Deutschland