

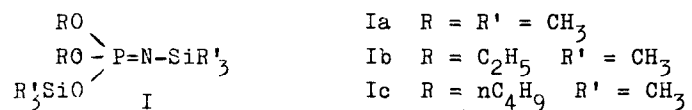
DIALKOXYTRIMETHYLSILOXY-TRIMETHYLSILYLPHOSPHORIMINE.

Manfred Meyer zur Heyde

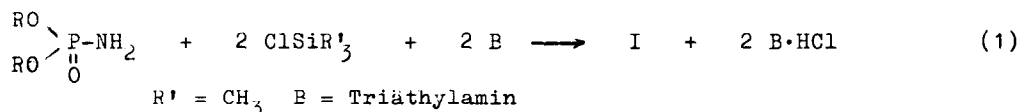
Chemische Forschungsabteilung der ASTA-Werke AG, Brackwede, Westf.

(Received in Germany 27 February 1969; received in UK for publication 12 March 1969)

Auf der Suche nach Silylierungsmitteln, die in der IR-Spektroskopie verwendet werden können, stellten wir Dialkoxyltrimethylsiloxy-trimethylsilylphosphorimine I dar.

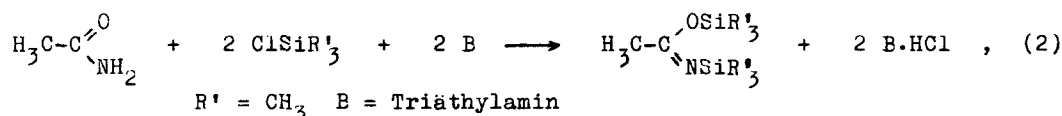


Die Phosphorimine I werden aus den entsprechenden Phosphorsäuredialkylesteramiden und Trimethylchlorsilan im Überschuss dargestellt :

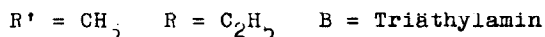


Die extrem hohen Frequenzen der P=X -Bindung in I weisen diese Verbindungen eindeutig als Phosphorimine aus [1] : Ia 1367 cm⁻¹, Ib 1403, 1377, 1349 cm⁻¹, Ic 1403, 1346 cm⁻¹.

Die Reaktion (1) verläuft demnach analog der bekannten Silylierung von Acetamid [2] ,



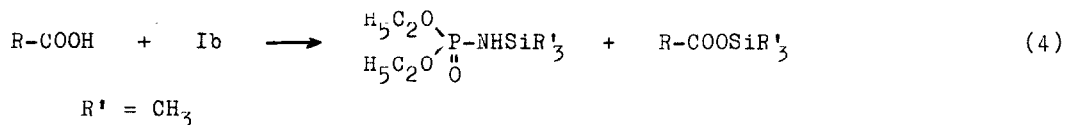
während die Silylierung von Phosphorsäurediäthylester-methylamid das N-silylierte Amid II liefert :



II zeigt die P=O -Bande bei 1259 cm⁻¹, überlagert von der scharfen

δ Si-CH₃ -Bande bei 1249 cm⁻¹. Im Bereich 1350-1450 cm⁻¹ existieren nur schwache CH-Deformationsbanden.

Wir verwenden die Phosphorimine I, speziell das Äthylderivat Ib, zur schnellen und routinemäßigen IR-spektroskopischen Charakterisierung von Carbonsäuren. Dazu wird die Säure oder ihr Cyclohexylaminsalz im Überschuß mit Ib (≈ 1:6) versetzt und nach 1 h, wobei gelegentlich anschließend kurz auf 120° erwärmt wird, die Reaktionslösung als kapillarer Film im Gebiet der C=O -Banden untersucht. Die C=O -Frequenzen der nach (4) entstehenden Carbonsäuretrimethylsilylester dienen zur Charakterisierung der Carbonsäuren.



Gegenüber den bekannten Silylierungsmitteln auf Carbonsäureamidbasis, z.B. dem Trimethylsilylmethylacetamid [3], haben die Phosphorimine I den Vorteil, im Carbonylgebiet bis zu den CH-Deformationsbanden transparent zu sein. Über die Ergebnisse unserer Untersuchungen der Trimethylsilylester werden wir a.O. [4] berichten.

Darstellung von Ib.

Man tropft unter kräftigem Rühren zu 7,6 g Phosphorsäurediäthylesteramid, 50 ml Triäthylamin und 70 ml Dioxan innerhalb von 20 min 15 ml Trimethylchlorosilan und erhitzt anschließend 5 h zum gelinden Sieden. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit Dioxan, engt die vereinigten Dioxanfiltrate i.V. ein und fraktioniert den Rückstand zweimal. 1. Destillation: Kp₁₁ 92-99°, 2. Destillation: Kp₁₁ 93°, n_D²³ 1,4150. Ausbeute 8,9 g, 57,2%.

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphorimine I sind alle Reaktionen unter Feuchtigkeitsschluß durchzuführen!

Ia, Ic und II wurden analog Ib dargestellt.

Ia : Kp₁₁ 83-84°, n_D²¹ 1,4172 , Ic : Kp₁₁ 133-134°, n_D²¹ 1,4245 ,

II : Kp₁₁ 103-105°, n_D¹⁹ 1,4281.

Literatur.

1. W. Wiegräbe, H. Bock und W. Lüttke : Chem. Ber. **99**, 3737 (1966).
W. Wiegräbe und H. Bock : Chem. Ber. **101**, 1414 (1968).
2. J. F. Klebe, H. Finkbeiner and D. M. White : J. Am. Chem. Soc. **88**, 3390 (1966).
3. L. Birkofer und M. Donike : J. Chromatogr. **26**, 270 (1967).
4. M. Meyer zur Heyde und S. Wunder : Z. anal. Chem., z. Zt. im Druck.