

Trivalent-pentavalente Phosphorverbindungen/Phosphazene. III

Eine neue Methode zur Darstellung von Phosphazeno-phosphanen

Von E.-P. FLINDT

Bochum, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität

Inhaltsübersicht. Die Umsetzung N-silylierter Iminophosphorane, $R_3P=N-Si(CH_3)_3$ ($R = CH_3, N(CH_3)_2, Ph$), mit Phosphorigsäureestern, $P(OR')_3$ ($R' = CH_2-CF_3, Ph$), führt unter Entsilylierung und N-P-Verknüpfung zu den Phosphazeno-phosphanen, $R_3P=N-P(OR')_2$. Zusammensetzung, Molekulargewicht und Struktur der erhaltenen Produkte wird durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden (Massen-, IR-, 1H -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR-Spektroskopie) belegt.

Trivalent-Pentavalent Phosphorus Compounds/Phosphazenes. III. A New Method for Preparation of Phosphazeno-phosphanes

Abstract. The reaction of N-silylated iminophosphoranes, $R_3P=N-Si(CH_3)_3$, ($R = CH_3, N(CH_3)_2, Ph$), with esters of phosphorous acid, $P(OR')_3$ ($R' = CH_2-CF_3, Ph$), leads by desilylation and formation of a new N-P connection to phosphazeno-phosphanes, $R_3P=N-P(OR')_2$. The products are characterized by elementary analysis, mass, infrared and n.m.r. ($^1H, ^{19}F, ^{31}P$) spectroscopy.

Einleitung

Über die Darstellung monofunktionaler Phosphazeno-phosphane¹⁾ des Typs $R_3P=N-PR_2$ ($R=CH_3$) wurde erstmals von SCHMIDBAUR und Mitarb. [1] berichtet. Die Autoren erhielten durch Umsetzung des N-metallierten Trimethyliminophosphorans, $(CH_3)_3P=N-Li$, mit Dimethylchlorphosphan, $(CH_3)_2P-Cl$, das Trimethylphosphazeno-dimethyl-phosphan, $(CH_3)_3P=N-P(CH_3)_2$. Auf dem so vorgezeichneten Wege wurden dann in der Folgezeit weitere Phosphazeno-phosphane dargestellt [2, 3]. Versuche zur Darstellung von Phosphazeno-phosphanen durch Reaktion N-silylierter Iminophosphorane²⁾ mit Diorgano-chlorphosphanen führten bisher nur bei der Umsetzung des Triphenyl(trimethylsilylimino)phosphorans mit Diphenylchlorphosphan — über die Zwischenstufe des Heptaphenylphosphornitridchlorids — zum Triphenylphosphazeno-diphenylphosphan [4]. Weitere Methoden zur Darstellung von Monophosphazeno-phosphanen sind unseres Wissens nicht bekannt.

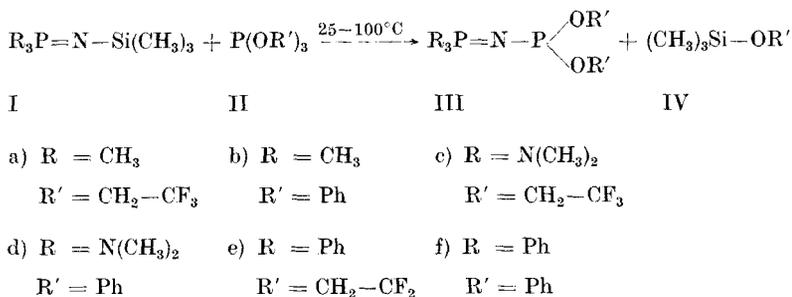
¹⁾ Die Verbindungen werden auch als Phosphinimino-phosphine bzw. Phosphin-iminophosphorane bezeichnet.

²⁾ Eine andere Bezeichnung hierfür ist Phosphinimine.

Wie frühere Untersuchungen zeigten, führt die Thermolyse des Tris-(2, 2, 2-trifluorethoxy)(trimethylsilylimino)phosphorans unter Abspaltung von Trifluorethoxy-trimethylsilan zu Poly[phosphazenen] [5]. Das Ergebnis veranlaßte uns zu überprüfen, inwieweit dieses Reaktionsprinzip (Abspaltung von $\text{RO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) auf die Darstellung von Phosphazeno-phosphanen — durch Reaktion N-silylierter Iminophosphorane mit Phosphorigsäureestern — übertragbar ist.

Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung N-silylierter Triorganyliminophosphorane (I) [6—9] mit Phosphorigsäureestern (II) [10, 11] führt unter Kondensation zu den Phosphazeno-phosphanen IIIa—III f:



Eine Erweiterung der obigen Reaktion auf Iminophosphorane des Typs $(\text{RO})_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$) [12] führte mit Phosphorigsäure-tris-[2, 2, 2-trifluorethylester] (IIa) ebenfalls zu einer Spaltung der Si—N-Bindung unter Bildung der entsprechenden Phosphazeno-phosphane $(\text{RO})_3\text{P}=\text{N}-\text{P}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3)_2$, wie $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektroskopisch festgestellt wurde. Es gelang uns bisher jedoch nicht, die Produkte im präparativen Maßstab rein darzustellen. Wie eine durchgeführte GC/MS-Kopplung zeigte, entstehen bei dieser Reaktion noch mindestens vier bis fünf weitere Produkte, die jedoch noch nicht identifiziert werden konnten.

Versuche zur Si—N-Spaltung am Trimethyl(trimethylsilylimino)phosphoran (Ia) mit Phosphorigsäure-tri-methylester bzw. -tri-ethylester, $\text{P}(\text{OR}')_3$ ($\text{R}'=\text{CH}_3$, C_2H_5) führten nicht zu den erwarteten Phosphazeno-phosphanen. Die Reaktanden konnten wieder unverändert aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch überprüft).

Die Phosphazeno-phosphane IIIa und IIIc sind klare, farblose Flüssigkeiten. Die Verbindungen IIIb, d, e und f sind farblose kristalline Substanzen, die sich sehr gut in polaren aprotischen Lösungsmitteln (Aceton, Acetonitril, Diethylether) lösen. In unpolaren Lösungsmitteln (Benzol, Cyclohexan) sind sie mäßig bis gut löslich. Alle dargestellten Phosphazeno-phosphane sind mehr oder weniger stark hygroskopisch. Ihre Beständigkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit ändert sich wie folgt: III f \approx III e \approx III d $>$ III c $>$ III b $>$ III a.

NMR-Spektren

Die ^1H -heterospinentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen IIIa bis IIIf zeigen erwartungsgemäß zwei intensitätsgleiche Dubletts mit chemischen Verschiebungen von ungefähr -140 ppm für P^{III} und von ungefähr -15 ppm für P^{V} (Tab. 1). Die Phosphor(III)-Resonanzen liegen somit in einem Bereich, der charakteristisch für trivalente Phosphorverbindungen des Typs $\text{P}(\text{NR}_2)(\text{OR})_2$ ist [13]. Ein Vergleich der Phosphor(V)-Resonanzen mit den von anderen Autoren [3, 4] gemessenen chemischen Verschiebungen an analogen Phosphazeno-phosphanen zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 1 ^{31}P - und ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen IIIa—III f

Verbindung	$^{31}\text{P}^{\text{III}}$ δ [ppm]	$^{31}\text{P}^{\text{V}}$ δ [ppm]	$J_{(\text{PNP})}$ [Hz] $\pm 2,5$	^{19}F δ [ppm]	$^3J_{(^{19}\text{F}-^1\text{H})}$ [Hz] $\pm 0,1$	$^4J_{(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})}$ [Hz] $\pm 0,1$
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3)_2$	-141,6	-15,1	70,8	74,7	9,1	3,1
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{OPh})_2$	-139,6	-13,2	19,5			
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3)_2$	-136,5	-24,3	75,7	74,8	9,0	2,8
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{OPh})_2$	-134,9	-22,0	51,3			
$(\text{Ph})_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3)_2$	-141,1	-10,8	75,7	74,2	9,5	2,5
$(\text{Ph})_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{OPh})_2$	-140,7	- 7,6	51,3			

Eine ausgezeichnete Methode zur Unterscheidung trivalenter ($\text{KZ} = 3$) und pentavalenter ($\text{KZ} = 4$) Phosphorverbindungen, die mindestens eine Trifluorethoxy-Gruppe besitzen, ist die ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Während man z. B. im Tris-(2, 2, 2-trifluorethoxy)(trimethylsilylimino)phosphoran [12] und auch im Poly[bis(trifluorethoxy)phosphazen] [5] keine Phosphor-Fluor-Kopplung über vier Bindungen feststellt, beobachtet man in den Phosphazeno-phosphanen III a, c und e Phosphor-Fluor-Kopplungen mit $^4J_{(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})} \approx 3$ Hz (^{19}F -chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten siehe Tab. 1).

Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen IIIa—III f zeigen keine Besonderheiten, sofern man von der komplexen Struktur der Methylen-Multipletts in III a, c und e absieht. Diese komplizierte Struktur erklärt sich aus der magnetischen Nichtäquivalenz der Methylenprotonen und den daraus sich ergebenden vielseitigen Kopplungsmöglichkeiten homo- und heteronuclearer Art. Ein für III a aufgenommenes ^{19}F -heterospinentkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum führte zu einer wesentlichen Vereinfachung dieser Multiplettstruktur und ermöglichte die Ermittlung der chemischen Verschiebung der diastereotopen Methylenprotonen $\delta^1\text{H}_A = 3,95$ ppm und $\delta^1\text{H}_B = 4,14$ ppm mit $^2J_{(^1\text{H}_A-^1\text{H}_B)} = 12,4$ Hz sowie $^3J_{(^1\text{H}_A-^{31}\text{P})} = 6,3$ Hz und $^3J_{(^1\text{H}_B-^{31}\text{P})} = 6,6$ Hz.

Tabelle 2 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten der Verbindungen IIIa—III f

Verbindung	δ [ppm] $\text{CH}_3(\text{P})$	δ [ppm] $\text{CH}_3(\text{N})$	δ [ppm] CH_2	δ [ppm] $\text{Ph}(\text{P})$	δ [ppm] $\text{Ph}(\text{O})$	$J_{(\text{H}-\text{uP}^{\text{V}})}$ [Hz] $\pm 0,6$
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3)_2$	1,55(D)		4,05(M)			12,6
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{OPh})_2$	1,48(D)				7,15(M)	13,3
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3)_2$		2,64(D)	4,07(M)			10,6
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{OPh})_2$		2,55(D)			7,14(M)	10,6
$(\text{Ph})_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3)_2$			4,25(M)	7,54(M)		
$(\text{Ph})_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{OPh})_2$				7,52(M)	7,05(M)	

M = Multiplett, D = Dublett

Die chemischen Verschiebungen der Multipletts sind der halben Gesamtbreite der Signale entnommen.

Massenspektren

Die Massenspektren [m/e (rel. Intensität)] der Verbindungen IIIa—III f zeigen neben dem Molekül-Peak M^+ z.T. charakteristische Fragment-Ionen höherer Massenzahlen.

IIIa: $\text{M}^+ = 319$ (75%), $\text{M}^+-\text{F} = 300$ (2%), $\text{M}^+-\text{CH}_2\text{CF}_3 = 236$ (82%), $\text{M}^+-\text{OCH}_2\text{CF}_3 = 220$ (95%), $[(\text{CH}_3)_3\text{PNPOF}]^+ = 156$ (100%).

IIIb: $\text{M}^+ = 307$ (4%), $\text{M}^+-\text{OPh} = 214$ (100%).

IIIc: $\text{M}^+ = 406$ (17%), $[(\text{CH}_3)_2\text{NHPPNP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]^+ = 319$ (100%), $\text{M}^+-\text{OCH}_2\text{CF}_3 = 307$ (15%).

IIId: $\text{M}^+ = 394$ (2%), $\text{M}^+-\text{OPh} = 301$ (100%).

IIIe: $\text{M}^+ = 505$ (100%), $\text{M}^+-\text{F} = 486$ (2%), $\text{M}^+-\text{CH}_2\text{CF}_3 = 422$ (62%), $\text{M}^+-\text{OCH}_2\text{CF}_3 = 406$ (45%), $[\text{Ph}_3\text{PNPOF}]^+ = 342$ (38%).

III f: $\text{M}^+ = 493$ (1%), $\text{M}^+-\text{OPh} = 400$ (100%).

Infrarotspektren

Die Schwingungsspektren der Phosphazeno-phosphane IIIa—III f sollten sich durch eine starke $\text{P}=\text{N}$ -Absorption zwischen 1170 und 1385 [cm^{-1}] — wie sie von WIEGRÄBE u. Mitarb. [14] bei Untersuchungen an ^{15}N -substituierten Phosphinimininen gefunden wurde — auszeichnen. Eine eindeutige Charakterisierung der $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingung in IIIa, c und e ist jedoch auf Grund der zwischen 1000 und 1400 [cm^{-1}] zu erwartenden intensiven $\text{C}-\text{F}$ -Absorption [15] schwierig. Da ferner die starke $\text{P}-\text{OPh}$ -Absorption [16] bis in den langwelligen Bereich der $\text{P}=\text{N}$ -Absorption hineinreichen kann, ist auch in den Verbindungen III b, d und f eine genaue Lagebestimmung der $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingung etwas problematisch. Wenn trotz dieser Schwierigkeiten dennoch eine Zuordnung getroffen wird, so soll dies als Versuch verstanden werden, der nicht überbewertet werden sollte.

$\nu(\text{P}=\text{N})$: IIIa = 1210 (m, b), IIIb = 1200 (vs, b), IIIc = 1235 (sh), IIId = 1290 (s), IIIe = 1210 (vs), III f = 1263 (vs) [cm^{-1}].

vs = sehr stark, m = mittelstark, sh = Schulter, b = breit. Eine vollständige Angabe sämtlicher IR-Banden der Verbindungen IIIa—III f erfolgt im experimentellen Teil.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte entweder in Substanz (III a, c) oder gelöst in Aceton (III b, d, e, f) bzw. d-Aceton. Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ Bruker HFX-60 mit Resonanzfrequenzen von 56,44 MHz für ^{19}F und 24,28 MHz für ^{31}P ausgeführt. Das Feld wurde durch Zusatz von C_6F_6 zur Probe stabilisiert. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die Resonanzfrequenz von CCl_3F im Falle der ^{19}F - und auf 85%ige H_3PO_4 (extern) bei der ^{31}P -Resonanz, aufgenommen unter gleichen Bedingungen. Verschiebungen der Resonanzfrequenzen nach höherem Feld (niedrigerer Frequenz) erhalten ein positives Vorzeichen.

^1H -NMR-Spektren: Perkin-Elmer R12A, Feldstärke 14 KG, Standard: TMS intern. Verschiebungen der Resonanzfrequenz nach kleinerem Feld erhalten ein positives Vorzeichen.

Massenspektren: Varian MAT CH-5 (70 eV, 100 μA , Temperatur der Ionenquelle 250°C).

IR-Aufnahmen: Perkin-Elmer, Modell 225. Flüssigkeiten wurden als Film zwischen CsJ-Platten, Festsubstanzen als KBr-Preßling vermessen.

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Trimethyl(trimethylsilylimino)phosphoran (Ia) [7], Triphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran (Ie) [6] und Phosphorigsäure-tris-[2,2,2-trifluorethylester] (IIa) [10] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Grundlage für die Darstellung des Tris-(dimethylamino)(trimethylsilylimino)phosphorans (Ic) war eine bereits von SCHMUTZLER u. Mitarb. beschriebene Methode [9]. Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen gelang es uns, die Ausbeute an Tris-(dimethylamino)(trimethylsilylimino)phosphoran nach dieser Methode noch wesentlich zu steigern (um $\approx 24\%$). Phosphorigsäure-tri-phenylester (IIb) konnte käuflich erworben werden (Fa. Merck) und wurde vor dem Gebrauch destilliert.

Darstellung des Tris-(dimethylamino)(trimethylsilylimino)phosphorans (Ic). 49,5 g (0,304 Mol) Trisdimethylaminophosphan [17] werden bei Zimmertemperatur und starkem Rühren innerhalb von 6 Stunden mit 35,1 g (0,305 Mol) Trimethylazidosilan [18] versetzt, wobei eine kräftige Stickstoffentwicklung zu beachten ist. Nach 24 Std. bei Zimmertemperatur wird schließlich für 24 Std. auf 50–60°C und für weitere 3–4 Std. auf 80–90°C erhitzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, erneut mit 35,7 g (0,310 Mol) Trimethylazidosilan versetzt (erneut schwache Stickstoffentwicklung) und langsam auf 50–60°C erhitzt. Nach 24 Std. bei 50–60°C und 6 Std. bei 100°C wird schließlich im Vakuum über eine 15 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Kp. = 69,5–72,0°C/1,33 mbar; $n_{\text{D}}^{20,5} = 1,4548$; Ausbeute: 47,9 g (63,1%); $M^+ = 250$ ($M_{\text{Ber.}}^+ = 250$); ^{31}P -NMR: $\delta^{31}\text{P} = -10,7$ ppm; ^1H -NMR: $\delta^1\text{H}_{(\text{NCH}_3)} = +2,53$ ppm, $\delta^1\text{H}_{(\text{SiCH}_3)} = -0,03$ ppm; $^3\text{J}_{(\text{H}-^{31}\text{P})} = 10,0$ Hz.

IR: $\nu(\text{P}=\text{N}) = 1340$ (vs) [cm^{-1}].

Darstellung von Bis-[2,2,2-trifluorethoxy]-trimethylphosphazeno-phosphan (III a). 36,6 g (0,225 Mol) Trimethyl(trimethylsilylimino)phosphoran (Ia) werden bei Zimmertemperatur und starkem Rühren mit 73,5 g (0,224 Mol) Phosphorigsäure-tris-[2,2,2-trifluorethylester] (IIa) versetzt. Das während der Reaktionstehende Trifluorethoxy-trimethylsilan (IVa) wird im Argonstrom abgeführt und bei -70°C kondensiert. Nach 7 Tagen bei Zimmertemperatur und 2 Tagen bei 50°C werden 30,8 g (80%) Trifluorethoxy-trimethylsilan (IVa) in der Vorlage erhalten (Produkt wurde ^1H -NMR- und massenspektroskopisch identifiziert). Der verbleibende Rückstand wird über eine 15 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

Kp. = 74,5–76,5°C/0,09 mbar; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4074$.

Ausbeute: 60,1 g (84,1%).

IR [cm^{-1}]: 2935 (vw), 1400 (w), 1318 (m), 1295 (sh), 1280 (vs), 1210 (m, b), 1155 (vs), 1080 (s), 1058 (s), 960 (s), 945 (m), 865 (w), 845 (w), 750 (m, b), 660 (vw), 640 (vw), 550 (vw).

vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, b = breit, D = Doppelbande.

Darstellung von Diphenoxy-trimethylphosphazeno-phosphan (IIIb). 32,4 g (0,199 Mol) Trimethyl(trimethylsilylimino)phosphoran (Ib) werden bei Zimmertemperatur und kräftigem Rühren mit 60,2 g (0,194 Mol) Phosphorigsäure-tri-phenylester (IIb) versetzt. Nach 24 Std. bei Zimmertemperatur und weiteren 24 Std. bei 60°C wird schließlich für 96 Std. auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird von der klaren, kräftig gelben Reaktionsmischung das Trimethyl-phenoxy-silan (IVb) über eine 15 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert: Kp = 22,0°C/0,09 mbar; $n_D^{20} = 1,4776$; Ausbeute: 27,1 g (84,2%) (Produkt wurde ¹H-NMR und massenspektroskopisch identifiziert). Der verbleibende Rückstand erstarrt beim Abkühlen und wird schließlich mehrmals aus abs. Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 25,2 g (42,3%); Fp. = 56,5–57,0°C; IR [cm⁻¹]: 3030 (w), 2900 (vw), 1580 (vs), 1475 (vs), 1404 (w), 1303 (s), 1282 (s), 1200 (vs, b), 1175 (sh), 1155 (sh), 1060 (w), 1012 (w), 990 (vw), 965 (m), 935 (s), 880 (sh), 850 und 835 (D, s), 818 (sh), 755 (s), 683 (s), 660 (sh), 600 (w), 575 (vw), 495 (w).

Darstellung von Bis-[2,2,2-trifluorethoxy]-tris-(dimethylamino)phosphazeno-phosphan (IIIc). 42,6 g (0,170 Mol) Tris-(dimethylamino)(trimethylsilylimino)phosphoran (Ic) werden mit 56,1 g (0,171 Mol) Phosphorigsäure-tris-[2,2,2-trifluorethylester] (IIc) versetzt. Nach 5 Tagen bei Zimmertemperatur und 3 Tagen bei 50°C können 27,3 g (93,2%) Trifluorethoxy-trimethylsilan isoliert werden. Der verbleibende Rückstand wird über eine 15 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Kp. = 99,5–100,0°C/0,08 mbar; $n_D^{20} = 1,4214$; Ausbeute: 62,1 g (89,8%).

IR [cm⁻¹]: 2990 (sh), 2920 (m), 2870 (sh), 2840 (sh), 2795 (w), 1475 (w), 1450 (m), 1393 (m), 1272 (vs), 1235 (sh), 1185 (sh), 1148 (vs), 1073 (vs), 1052 (vs), 978 (vs), 955 (sh), 840 (m), 740 (s), 650 (vw), 630 (vw), 610 (m), 550 (vw), 540 (vw), 505 (vw).

Darstellung von Diphenoxy-tris-(dimethylamino)phosphazeno-phosphan (III d) 23,6 g (0,094 Mol) Tris-(dimethylamino)(trimethylsilylimino)phosphoran (Id) werden mit 29,2 g (0,094 Mol) Phosphorigsäure-tri-phenylester (II d) versetzt. Nach 96 Std. bei Zimmertemperatur, 24 Std. bei 50°C und 48 Std. bei 75°C können 13,1 g (83,6%) Trimethyl-phenoxy-silan abdestilliert werden. Der Destillationsrückstand wird mehrmals aus abs. Diethylether umkristallisiert (Das Produkt ist äußerst schwierig zur Kristallisation zu bringen!). Ausbeute: 18,5 g (49,7%); Fp. = 35,5 bis 37,5°C.

IR [cm⁻¹]: 3060 (vw), 3040 (vw), 3000 (vw), 2923 (m), 2890 (m), 2845 (w), 2805 (w), 1590 (s), 1485 (vs), 1455 (sh), 1440 (sh), 1290 (s), 1210 (vs), 1190 (sh), 1160 (sh), 1065 (m), 1020 (w), 980 (vs), 900 (w), 890 (vw), 855 (sh), 845 (s), 828 (sh), 760 (s), 740 (s), 730 (sh), 690 (s), 670 (sh), 623 (sh), 610 (m).

Darstellung von Bis-[2,2,2-trifluorethoxy]-triphenylphosphazeno-phosphan (IIIe). 20,1 g (0,058 Mol) Triphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran (Ie) werden, um eine rührfähige Reaktionsmischung zu erhalten, mit einem Überschuß (37,7 g \cong 0,115 Mol) an Phosphorigsäure-tris-[2,2,2-trifluorethylester] (IIe) sowie 10 ml abs. Benzol versetzt. Nach 48 Std. bei Zimmertemperatur und 120 Std. bei 50–55°C werden alle bei Zimmertemperatur und P = 13 mbar flüchtigen Bestandteile abgezogen und der verbleibende Rückstand aus einem Gemisch von Diethylether/Petrolether (Kp. \leq 40°C) (1:2) mehrmals umkristallisiert. Ausbeute: 12,8 g (44,0%); Fp. = 63 bis 65°C.

IR [cm⁻¹]: 3060 (vw), 2950 (vw), 1587 (vw), 1480 (w), 1433 (s), 1403 (m), 1305 (sh), 1290 (sh), 1270 (vs), 1210 (vs), 1185 (sh), 1155 (vs), 1140 (sh), 1108 (vs), 1070 (s), 1050 (vs), 1025 (w), 995 (m), 958 (vs), 846 (s), 830 (m), 775 (vs), 758 und 753 (D, m), 743 (m), 718 (vs), 690 (vs), 673 (w), 655 (w), 640 (w), 555 (m), 530 (vs), 512 (sh).

Darstellung von ¹Diphenoxy-triphenylphosphazeno-phosphan (III f). 20,4 g (0,059 Mol) Triphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran (If) werden mit 18,2 g (0,059 Mol) Phos-

phorigsäure-tri-phenylester (II_f) versetzt. Nach 48 Std. bei Zimmertemperatur, 24 Std. bei 60°C, 24 Std. bei 75°C und 96 Std. bei 100°C können bei der anschließenden Vakuumdestillation 7,1 g (73,2%) Trimethyl-phenoxy-silan abdestilliert werden. Der Destillationsrückstand wird aus abs. Diethylether mehrmals umkristallisiert. Ausbeute: 10,4 g (36,1%); Fp. = 91,5–92,5°C.

IR [cm⁻¹]: 3050 (w), 1585 (vs), 1482 (vs), 1431 (vs), 1300 (sh), 1275 (sh), 1263 (vs), 1238 (sh), 1208 und 1185 (D, vs), 1155 (m), 1110 (vs), 1065 (m), 1020 (m), 995 (m), 898 (m), 850 und 840 (D, vs), 825 (s), 775 (m), 765 (vs), 753 (m), 749 (w), 735 (m), 715 (vs), 688 (vs), 680 (sh), 665 (sh), 610 (m), 585 (m), 558 (m), 535 und 525 (D, vs).

Tabelle 3 Analysendaten und Molekulargewichte der Verbindungen IIIa–III_f

Verb.	Summenformel	% C	% H	% N	% P	% F	m/e
IIIa	C ₇ H ₁₃ F ₆ NO ₂ P ₂	gef. 26,42	4,10	4,41	19,46	35,7	319
		ber. 26,33	4,08	4,39	19,44	35,7	319
IIIb	C ₁₅ H ₁₉ NO ₂ P ₂	gef. 58,50	6,36	4,58	20,36		307
		ber. 58,63	6,19	4,56	20,20		307
IIIc	C ₁₀ H ₂₂ F ₆ N ₄ O ₂ P ₂	gef. 29,60	5,57	13,78	15,25	28,0	406
		ber. 29,56	5,42	13,79	15,27	28,1	406
III d	C ₁₈ H ₂₈ N ₄ O ₂ P ₂	gef. 54,86	7,11	14,38	15,55		394
		ber. 54,82	7,11	14,21	15,74		394
IIIe	C ₂₂ H ₁₉ F ₆ NO ₂ P ₂	gef. 52,66	3,66	2,84	12,23	22,3	505
		ber. 52,28	3,76	2,77	12,28	22,6	505
III _f	C ₃₀ H ₂₅ NO ₂ P ₂	gef. 72,83	5,11	2,91	12,50		493
		ber. 73,02	5,07	2,84	12,58		493

Herrn Prof. Dr. H. SPECKER möchte ich für sein reges Interesse an dieser Arbeit sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln recht herzlich danken.

Herrn Dr. W. DIETRICH und Herrn Dr. D. MÜLLER, Lehrstuhl für Analytische Chemie, möchte ich an dieser Stelle für die Aufnahme der ¹H-NMR- bzw. Massenspektren danken.

Mein Dank gilt ebenfalls den Herren Dr. W. GOMBLER und F. BEHLE, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, für die Aufnahme der ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren sowie des ¹⁹F-heterospinentkoppelten ¹H-NMR-Spektrums.

Literatur

- [1] H. SCHMIDBAUR u. G. JONAS, Chem. Ber. **101**, 1271 (1968).
- [2] W. WOLFSBERGER, Z. Naturforsch. **29 b**, 35 (1974).
- [3] W. WOLFSBERGER u. W. HAGER, J. Organomet. Chem. **118**, 65 (1976).
- [4] H. G. MARDERSTEIG, L. MEINEL u. H. NÖTH, Z. anorg. allg. Chem. **368**, 254 (1969).
- [5] E.-P. FLINDT u. H. ROSE, Z. anorg. allg. Chem. **428**, 204 (1977).
- [6] L. BIRKOFER, A. RITTER u. P. RICHTER, Chem. Ber. **96**, 2750 (1963).
- [7] H. SCHMIDBAUR u. W. WOLFSBERGER, Chem. Ber. **100**, 1000 (1967).
- [8] J. LORBERTH, J. Organomet. Chem. **71**, 159 (1974).

- [9] O. SCHLAK, W. STADELMANN, O. STELZER u. R. SCHMUTZLER, Z. anorg. allg. Chem. **419**, 275 (1976).
- [10] M. V. LENTON u. B. LEWIS, Chem. Ind. (London) **1965**, 946.
- [11] E. N. WALSH, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3023 (1959).
- [12] E.-P. FLINDT, H. ROSE u. H. C. MARSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 155 (1977).
- [13] E. FLUCK, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, S. 173, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1963.
- [14] W. WIEGRÄBE, H. BOCK u. W. LÜTTKE, Chem. Ber. **99**, 3737 (1966).
- [15] D. H. WILLIAMS u. I. FLEMING, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 72, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.
- [16] L. J. BELLAMY u. L. BEECHER, J. Chem. Soc. **1952**, 475.
- [17] H. NÖTH u. J. VETTER, Chem. Ber. **94**, 1505 (1961).
- [18] S. S. WASHBURNE u. W. R. PETERSON Jr., J. Organomet. Chem. **33**, 153 (1971).

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1978.

Anschr. d. Verf.: Dr. E.-P. FLINDT, Lehrstuhl f. Anorg. Chemie I d. Ruhr-Univ., Postfach 102148
D-4630 Bochum 1