

Trivalent-pentavalente Phosphorverbindungen/Phosphazene. I.

Eine neue Methode zur Darstellung von Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazenen]

Von E.-P. FLINDT und H. ROSE

Bochum, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität

Inhaltsübersicht. Die Thermolyse von Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin, $(\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{O})_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ führt zu linearpolymeren Phosphazenen, $[-\text{N}=\text{PR}_2-]_n$ ($\text{R}=\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$, $n = 1-38$), die analytisch und spektroskopisch charakterisiert werden.

Trivalent-Pentavalent Phosphorus Compounds — Phosphazenes. I. A New Method for Preparation of Poly[bis(trifluoroethoxy)-phosphazenes]

Abstract. Thermolysis of tris-(1,1,1-trifluoroethoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin produces linear-polymer phosphazenes, which are characterized by analytical and spectroscopical methods.

1. Einleitung

Obwohl die Zahl der synthetisierten Organophosphazene seit der Darstellung der ersten Chlorophosphazene [1] ständig zunimmt, sind die Synthesemöglichkeiten für organofunktionell substituierte Polyphosphazene noch immer auf wenige Methoden beschränkt. Bei den meisten Verfahren handelt es sich um Substitutionsreaktionen an cyclischen und linearen Chlorophosphazenen. Auf diese Art und Weise lassen sich viele aus der organischen Chemie bekannten funktionellen Gruppen an das Phosphazene-Ring-System binden.

Neben diesen Substitutionsreaktionen sind in neuerer Zeit Methoden entwickelt worden, die von monomeren, partiell organosubstituierten fünfbindigen Phosphorverbindungen ausgehen (R_2PX_3 , $\text{R} = \text{Aryl}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) und diese mit reaktionsfähigen stickstoffhaltigen Verbindungen (Ammoniak, Hexamethyldisilazan) unter Knüpfung einer Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung zur Reaktion bringen [2–4]. Hierbei werden hauptsächlich cyclische Produkte ($n = 3, 4$) und offenkettige Oligomere mit nicht weiter definiertem Polymerisationsgrad erhalten. Alkoxy- und Aryloxyphosphazene sind so nicht darstellbar, da es noch keine stabilen Trichlor- bzw. Trifluorphosphorane vom Typ $(\text{RO})_2\text{PX}_3$ gibt.

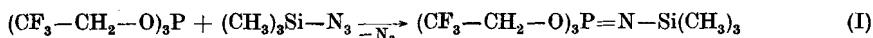
Weitere Darstellungsmöglichkeiten von Phosphazenen, die unter Knüpfung einer neuen Phosphor-Stickstoff-Bindung zur Bildung von Organophosphazenen führen, sind die Umsetzungen von Monochlorphosphinen (R_2PCL ; $\text{R} = \text{Aryl}, -\text{CF}_3$) mit Metallaziden [5, 6] bzw. Organometallaziden [7] sowie die Chlorierung von Aminophosphinen ($\text{R}_2\text{P}-\text{NH}_2$; $\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7$) mit anschließender Dehydrohalogenierung [8]. Auch diese Verfahren führen zu cyclischen Produkten $[\text{N}=\text{PR}_2]_{3,4}$ ($\text{R} = \text{Aryl}, \text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7$) sowie zu Polymerengemischen.

Hauptsächlich cyclische Organophosphazene werden auch durch verschiedene Ringschlußreaktionen [9–12] sowie durch Umsetzung von Phosphorsäure-diesteramiden mit Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff erhalten [13].

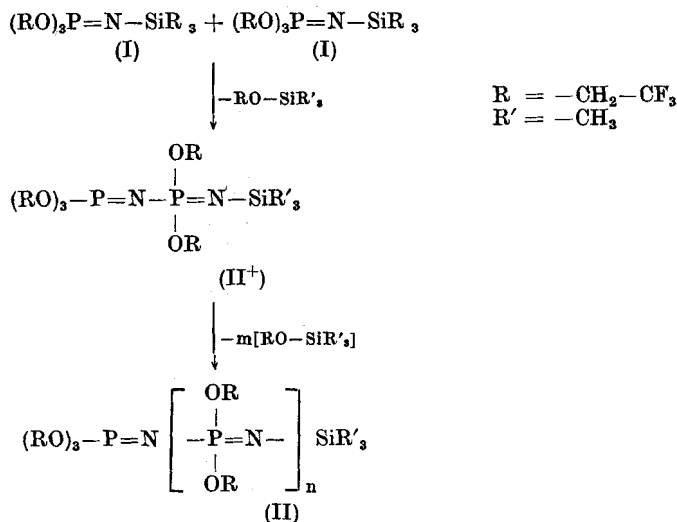
Im folgenden wird, ausgehend von einem organofunktionell substituierten Monophosphazen (Phosphinimin), $(\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{O})_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, die Synthese eines linear-polymeren Organophosphazens beschrieben.

2. Ergebnisse und Diskussion

Wie die Umsetzung von Phosphinen mit Trimethylsilylazid zu den N-silylierten Phosphiniminen führt [14–18], so ergibt die Umsetzung von einigen Trialkylphosphiten mit Trimethylsilylazid die N-silylierten Tris-(alkoxy)-phosphinimine [19]. So setzt sich beispielsweise das Tris-(trifluoräthyl)phosphit [20] mit Trimethylsilylazid zum Tris-(1, 1, 1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)-phosphiniminum (I):



Die Verbindung (I) läßt sich thermisch – je nach Reaktionsbedingungen – (siehe experimentellen Teil) unter Abspaltung von Trifluoräthoxy-trimethylsilan zu Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazenen] (II) mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad umsetzen. Die Bildung könnte man sich folgendermaßen vorstellen:



Erste Zwischenstufe dieser Polykondensation dürfte das Diphosphazen (II⁺) sein, aus dem durch fortgesetzte Reaktion mit (I) bzw. (II⁺) in einer Kopf-Schwanz-Reaktion schließlich Polyphosphazene entstehen. Außer der Bildung von Linearpolymeren wäre prinzipiell auch die Entstehung verzweigter sowie cyclischer Produkte denkbar.

Wendet man die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ an und nimmt man an, daß die Kondensation von Monophosphazenen zu Polyphosphazenen mit einer Entropieabnahme ($\Delta S < 0$) verbunden ist, so kann man eine

Polymerenbildung nur bei genügend großer exothermer Wärmetönung erwarten ($-\Delta H > -T \Delta S$). Ersetzt man die Reaktionsenthalpie näherungsweise durch die Differenz der Bindungsenergien der End- und Ausgangsstoffe, so sieht man, daß die Kondensation zu Polyphosphazenen im wesentlichen auf den Gewinn an Bindungsenergie (kcal/mol) beim Übergang von einer P—O- (119,6 kcal) [21] in eine Si—O-Bindung (184,0 kcal) [21] zurückzuführen ist.

Bei den von uns beschriebenen Phosphazenen handelt es sich — ob in Substanz oder im Lösungsmittel ($[\text{PNF}_2]_3$) polymerisiert — ausschließlich um linearpolymerere Phosphazene. Eine stärkere Verzweigung der Polymeren sowie die Bildung cyclischer Produkte kann auf Grund des ^{31}P -NMR-Spektrums (ein scharfes Signal bei $\delta = 9,0$ ppm) ausgeschlossen werden.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt für O—CH₂—CF₃ in Aceton ein Triplett bei $\delta = 74,5$ ppm ($J = 8$ Hz). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für O—CH₂—CF₃ in d-Aceton ein schlecht aufgelöstes Quadruplett bei $\delta = 4,55$ ppm.

Im Infrarot-Spektrum beobachtet man folgende Banden (cm^{-1}): 2970 vw, 1450 w, 1415 m, 1285 vs, 1165 vs, 1075 vs, 970 s, 880 m, 840 m, 660 m, 570 m, 520 m.

Osmometrische Molmasse-Bestimmungen ergaben — je nach Darstellungsbedingungen — mittlere Molekulmassen von 4070–10000. Kontrollbestimmungen von II ($M = 10000$) mit der Ultrazentrifuge bestätigten diesen Wert und gaben ferner noch Hinweise auf das Vorliegen von Spezies mit Molekulmassen von ≈ 1000 Masseneinheiten.

Die Verbindung II ($M = 10000$) ist löslich in Aceton, Isobutyl-methylketon, Tetrahydrofuran und Essigsäureäthylester. Von Wasser wird die Verbindung II weder gelöst noch benetzt.

Wie Löslichkeitseigenschaften und spektroskopische Daten zeigen, muß es sich bei dem von uns dargestellten Organophosphazen II um eine Verbindung handeln, die strukturell eng verwandt mit dem von ALLCOCK et al. [22, 23] dargestellten Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazen] ist, das die Autoren durch Umsetzung von linearem Phosphornitridchlorid mit Natriumtrifluoräthylat erhielten ($M \approx 90000$).

3. Experimentelles

^{31}P -NMR-Spektren: Bruker HFX-60, Feldstärke 14,09 KG. Alle Verbindungen wurden in Aceton gelöst gegen 85%ige H₃PO₄ (extern) als Standard vermessen. Positives δ bedeutet eine Verschiebung nach höheren Feldstärken.

^{19}F -NMR-Spektren: Bruker HFX-60; Standard: Hexafluorbenzol, umgerechnet auf CCl₃F. Positives δ bedeutet eine Verschiebung nach höheren Feldstärken.

^1H -NMR-Spektren: Perkin Elmer R 12 A, Feldstärke 14 KG, TMS (intern) als Standard. IR-Aufnahmen: Perkin Elmer, Modell 225; KBr-Preßling.

Massenspektren: Varian MAT CH-5 (70 eV, 100 μA , 150–200°C, Quellentemperatur 250°C).

Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin, (I): 51,2 g (0,15 Mol) Tris-(trifluoräthyl)phosphit werden bei 20°C unter Argonatmosphäre langsam mit 17,9 g (0,15 Mol) Trimethylsilylazid(III) versetzt. Nach 24 Std. bei 120°C wird erneut in der Kälte mit 17,9 g III versetzt und nach weiteren 24 Std. bei 120°C wird noch einmal in der Kälte mit 20 g III versetzt. Nach insgesamt 72 Std. Reaktionszeit wird über eine 15 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

Kp. = 37–37,5°C (0,1 Torr), $n_{D_0}^{20} = 1,3483$. Ausbeute: 47,8 g (74%) (bezogen auf Triphosphit).
 Analysen: C: 25,97 (ber. 26,0); H: 3,58 (3,62); N: 3,41 (3,38); P: 7,53 (7,47); F: 41,0 (41,2)%.
 Molekülmasse $m/e = 415$ (ber. 415).

Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazenen](II). a) Reaktion in Substanz. 25 g (0,06 Mol) Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin werden unter Vakuum in einer zuge-schmolzenen Ampulle (Vol. = 100–120 ml) 24–48 Std. auf 200°C erhitzt. Hierbei färbt sich die Reaktionslösung langsam rotbraun, und es fällt ein helles Reaktionsprodukt aus. Nach 48 Std. wird die rotbraune flüssige Phase dekantiert und die feste Phase dreimal mit je 60 ml Benzol gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 10,7 g (73%) (schwach ockerfarbenes Pulver). Sinterung: 105°C; Fp. = 135–170°C.

Analysen: C: 19,81 (ber. 19,75); H: 1,60 (1,65); N: 5,65 (5,76); P: 12,61 (12,75); F: 46,7 (46,9)%.

Mittlere Molekülmasse = 10000 [osmometrisch und mit der Ultrazentrifuge (Sedimentations-Diffusions-Gleichgewichtslauf) bestimmt].

b) Reaktion im Lösungsmittel [(PNF₂)₃]. 6,5 g (0,026 Mol) trimeres Phosphornitrid-difluorid werden bei 20°C unter Argonatmosphäre mit 11,9 g (0,029 Mol) I versetzt. Nach 48 Std. bei 60°C ist die gesamte Reaktionsmischung zu einer weißen kristallinen Masse erstarrt, die dreimal mit je 30 ml Benzol gewaschen und bei 40°C (≈ 1 Torr) getrocknet wird. Ausbeute: 5,6 g (80%).

Durch ihr unterschiedliches Löslichkeitsverhalten in Äther konnten aus diesem Phosphazengemisch zwei Polymere mit unterschiedlicher Molekülmasse und verschiedenen Schmelzpunkten isoliert werden.

Die in Äther lösliche Verbindung hat eine mittlere Molekülmasse von 4070 (osmometrisch bestimmt) und einen Schmelzpunkt Fp. = 119°C.

Analysen: C: 19,52 (19,75); H: 1,65 (1,65); N: 5,76 (5,76); P: 12,78 (12,75); F: 47,1 (46,9)%.

Die in Äther unlösliche Verbindung besitzt eine mittlere Molekülmasse von 6000 (osmometrisch bestimmt) und einen Schmelzpunkt Fp. = 164°C.

Analysen: C: 19,86 (19,75); H: 1,67 (1,65); N: 5,86 (5,76); P: 13,54 (12,75); F: 47,3 (46,9)%.

Die spektroskopischen Daten der unter a) und b) dargestellten Phosphazene sind identisch.

Herrn Prof. Dr. H.-P. STOCK und Herrn D. LEOPOLD vom Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin danken wir für die ausgeführten Molmassebestimmungen mit der Ultrazentrifuge.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. SPECKER für die wertvollen Diskussionen und für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] J. LIEBIG u. F. WÖHLER, *Ann. Chem.* **11**, 139 (1834).
- [2] C. P. HABER, D. L. HERRING u. E. A. LAWTON, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2116 (1958).
- [3] R. SCHMUTZLER, *Z. Naturforsch.* **B 19**, 1101 (1964).
- [4] M. MURRAY u. R. SCHMUTZLER, *Z. Chem.* **8**, 241 (1968).
- [5] D. L. HERRING, *Chem. Ind. (London)* **1960**, 717.
- [6] G. TESI, C. P. HABER u. C. M. DOUGLAS, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1960**, 219.
- [7] R. H. KRATZER u. K. L. PACIOBEK, *Inorg. Chem.* **4**, 1767 (1965).
- [8] G. TESI u. C. M. DOUGLAS, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 549 (1962).
- [9] A. SCHMIDPETER u. J. EBELING, *Angew. Chem.* **80**, 197 (1968).
- [10] A. SCHMIDPETER, J. EBELING, H. STARY u. C. WEINGAND, *Z. anorg. allg. Chem.* **394**, 171 (1972).
- [11] M. BERMANN u. J. R. VAN WAZER, *Inorg. Chem.* **11**, 209 (1972).
- [12] R. APPEL u. G. SALEH, *Chem. Ber.* **106**, 3455 (1973).
- [13] R. APPEL u. H. EINIG, *Chem. Ber.* **108**, 914 (1975).
- [14] N. WIBERG, F. RASCHIG u. R. SUSTMANN, *Angew. Chem.* **74**, 716 (1962).
- [15] L. BIRKOFER, A. RITTER u. P. RICHTER, *Chem. Ber.* **96**, 2750 (1963).
- [16] L. BIRKOFER u. A. RITTER, *Angew. Chem.* **77**, 414 (1965).

- {17} O. J. SCHERER u. G. SCHIEDER, *J. Organomet. Chem.* **19**, 315 (1969).
- [18] O. J. SCHERER u. G. SCHIEDER, *Chem. Ber.* **101**, 4184 (1968).
- {19} E.-P. FLINDT, H. ROSE u. H. CHR. MARSMANN, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- {20} M. V. LEUTON u. B. LEWIS, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 946.
- {21} *Handbook of Chemistry and Physics*, 54. Ausgabe, F 200, Verlag CRS Press Cleveland, Ohio 1973/74.
- {22} H. R. ALLCOCK u. R. L. KUGEL, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4216 (1965).
- {23} H. R. ALLCOCK, R. L. KUGEL u. K. J. VALAN, *Inorg. Chem.* **5**, 1709 (1966).

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1976.

Anschr. d. Verf.: Dipl.-Chem. E.-P. FLINDT, Dr. H. ROSE, Lehrstuhl f. Anorg. Chemie I d. Ruhr-
Univ., D-4630 Bochum, Postfach 2148.