

Über die Reaktionen von Thiophosphorylhalogeniden mit Hexamethyldisilazan

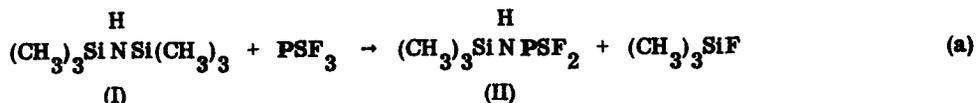
O. Glemser, U. Biermann und S. P. v. Halasz

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen (Deutschland)

(Received 23 May 1969)

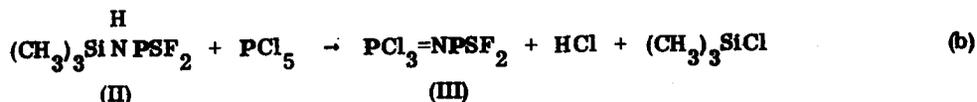
Nachdem wir uns mit den Reaktionen zwischen Phosphoroxihalogeniden und Hexamethyldisilazan (I) (1) befasst haben, untersuchten wir die Umsetzungen von Thiophosphorylhalogeniden und (I).

(I) reagiert bei 100°C in guter Ausbeute mit Thiophosphoryltrifluorid zu N-Trimethylsilyl-difluorthiophosphorylamid (II) (2), gemäss:

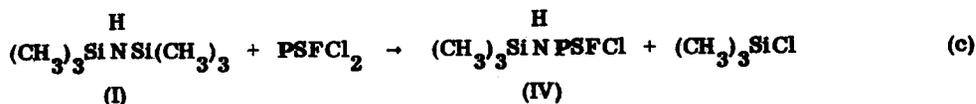


(II) stellt eine wasserklare Flüssigkeit dar, die bei Normalbedingungen ohne Zersetzung destilliert werden kann.

Bei erhöhter Temperatur setzt sich diese mit Phosphorpentachlorid zu P-trichlorphosphazothiophosphoryldifluorid (III) (3) um, gemäss:



Aus (I) und Thiophosphoryldichloridfluorid entsteht bei 90°C N-Trimethylsilylchlorfluorthiophosphorylamid (IV) (2), gemäss:



(IV), eine wasserklare Flüssigkeit, reagiert mit PCl<sub>5</sub> zu P-trichlorphosphazo-



NMR-Spektrum:

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren werden gegen TMS,  $\text{CCl}_3\text{F}$  bzw. 85 %-ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als äusserer Standard bei  $30^\circ\text{C}$  vermessen.

$$\delta_{^{19}\text{F}} = + 38.4 \text{ ppm} \quad J_{\text{FP}} = 1089 \text{ Hz}$$

$$\delta_{\text{C}^1\text{H}} = - 0.45 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{N}^1\text{H}} = - 4.2 \text{ ppm} \quad J_{\text{NH-F}} = 4 \text{ Hz}$$

$$\delta_{^{31}\text{P}} = - 66 \text{ ppm} \quad J_{\text{PF}} = 1087 \text{ Hz}$$

Das Massenspektrum zeigt folgende charakteristische Bruchstücke:

189 (Molekülion)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNPSF}_2^+$  14 %; 174  $(\text{CH}_3)_2\text{SiNPSF}_2^+$  33 %; 154  $(\text{CH}_3)_2\text{SiNPSF}^+$  23 %; 149  $\text{C}_2\text{H}_8\text{SiNPS}^+$  10 %; 148  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SiNPS}^+$  20 %; 147  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiNPS}^+$  100 %; 131  $\text{C}_2\text{H}_2\text{SiNPS}^+$  4 %; 126  $\text{CH}_3\text{SiNPF}_2^+$  7 %; 117  $\text{C}_3\text{H}_8\text{SiNPS}^+$ ,  $\text{H}_2\text{NPSF}_2^+$  ? 33 %; 101  $\text{SPF}_2^+$  3 %; 98  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}^+$ ,  $\text{SPFNH}_2^+$  ? 2 %; 77  $\text{NPS}^+$  30 %; 73  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ ,  $\text{SiNP}^+$  13 %; 69  $\text{PF}_2^+$  7 %; 66  $\text{PFNH}_2^+$  ? 20 %; 63  $\text{PS}^+$  3 %; 58  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+$  7 %; 52 ? 4 %; 47  $\text{PNH}_2^+$  ? 7 %; 46  $\text{PNH}^+$  8 %; 45  $\text{PN}^+$  7 %; 43  $\text{SiNH}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}^+$  4 %

## 2. Darstellung von P-trichlorphosphazothiophosphoryldifluorid (III).

In einem 250 ml 2-Halskolben aus Glas, der mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, werden 0,13 Mol  $\text{PCl}_5$  (27 g) vorgegeben. Um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wird der Rückflusskühler mit einem von trockenem Stickstoff durchspülten T-Stück abgeschlossen. Unter Rühren lässt man zum Phosphorpentachlorid bei Raumtemperatur 0,12 Mol (II) (23 g) tropfen. Die Mischung wird im Ölbad langsam erwärmt; bei 30 bis  $40^\circ\text{C}$  setzt die  $\text{HCl}$ -Entwicklung ein. Es wird so lange unter Rückfluss gekocht, bis kein  $\text{HCl}$  mehr abgespalten wird. Nach dem Abkühlen wird unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Dabei sammelt sich das gebildete  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  in einer mit flüssiger Luft gekühlten Kondensationsfalle. Man erhält 26 g (III). Dies entspricht einer Ausbeute von 85 % bezogen auf (II).

(III), eine wasserklare Flüssigkeit, schmilzt bei  $-29$  bis  $-28^\circ\text{C}$  und siedet bei  $43^\circ\text{C}$  (0,15 Torr).

Die Zusammensetzung der Substanz beweist die Elementaranalyse:

ber. P 24,55 % S 12,67 % F 15,06 % N 5,54 % Cl 42,20 %

gef. P 24,35 % S 12,59 % F 15,1 % N 5,55 % Cl 42,80 %

IR-, NMR- und Massenspektren sind mit den in der Literatur (3) beschriebenen identisch.

### 3. Darstellung von N-Trimethylsilyl-chlorfluorthiophosphorylamid (IV).

0,31 Mol  $\text{PSFCl}_2$  (47 g) und 0,29 Mol (I) (47 g) werden in einem Monelautoklaven (300 ml Inhalt) 4 Std. auf  $70^\circ\text{C}$  und 5 Std. auf  $90^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wird die Reaktionsflüssigkeit im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Dabei sammeln sich 35 g Trimethylchlorosilan in einer Kondensationsfalle, die mit flüssiger Luft gekühlt ist.

Man erhält 34,3 g (IV). Dies entspricht einer Ausbeute von 66 % bez. auf (I).

(IV) siedet bei  $39-40^\circ\text{C}$  (0,07 Torr).

Die Zusammensetzung beweist die Elementaranalyse:

ber. C 17,53 % H 4,85 % N 6,81 % P 15,1 % S 15,58 % F 9,25 % Cl 17,29 %

gef. C 17,66 % H 4,89 % N 6,77 % P 15,06 % S 15,63 % F 9,0 % Cl 17,06 %

Das IR-Spektrum zeigt folgende Absorptionen (Kap. Film) (6):

$\nu_{\text{NH}} = 3210 \text{ cm}^{-1}$  (st);  $\nu_{\text{as CH}_3} = 2940 \text{ cm}^{-1}$  (st);  $\nu_{\text{s CH}_3} = 2875 \text{ cm}^{-1}$  (schw),  
 $\delta_{\text{as CH}_3} = 1417 \text{ cm}^{-1}$  (m);  $\delta_{\text{s CH}_3}, \delta_{\text{NH}} = 1257 \text{ cm}^{-1}$  (sst);  $\nu_{\text{as SiNP}} = 997 \text{ cm}^{-1}$  (sst);  
 $\nu_{\text{PF}}, \rho_{\text{as CH}_3} = 846 \text{ cm}^{-1}$  (sst);  $\rho_{\text{s CH}_3} = 777 \text{ cm}^{-1}$  (st),  $762 \text{ cm}^{-1}$  (Sh);  $728 \text{ cm}^{-1}$  (m);  
 $\nu_{\text{as SiC}_3}, \nu_{\text{PS}}, \nu_{\text{s SiC}_3}, \nu_{\text{PCL}}, \nu_{\text{s SiNP}}$ , Deformationsschwingungen =  $707 \text{ cm}^{-1}$  (st),  
 $664 \text{ cm}^{-1}$  (sst),  $649 \text{ cm}^{-1}$  (st),  $605 \text{ cm}^{-1}$  (m),  $513 \text{ cm}^{-1}$  (st).

NMR-Spektrum:

$\delta_{19\text{F}} = +5,1 \text{ ppm}$   $J_{\text{FP}} = 1118 \text{ Hz}$

$\delta_{\text{C}^1\text{H}} = -0,55 \text{ ppm}$

$\delta_{\text{N}^1\text{H}} = -4,45 \text{ ppm}$   $J_{\text{NH-F}} = 2,5 \text{ Hz}$

$\delta_{31\text{P}} = -67,9 \text{ ppm}$   $J_{\text{PF}} = 1114 \text{ Hz}$

Das Massenspektrum zeigt folgende charakteristische Bruchstücke:

207 (Molekillion)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN(H)PSFCl}^{37+}$  6 %; 205 (Molekillion)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN(H)PSFCl}^{35+}$  20 %; 192  $(\text{CH}_3)_2\text{SiN(H)PSFCl}^{37+}$  13 %; 190  $(\text{CH}_3)_2\text{SiN(H)PSFCl}^{35+}$  40 %; 170  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN(H)PSF}^+$  15 %; 154  $(\text{CH}_3)_2\text{SiNPSF}^+$  72 %; 149  $\text{C}_3\text{H}_8\text{SiNPS}^+$  6 %; 148  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SiNPS}^+$  11 %; 147  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiNPS}^+$  61 %; 135  $\text{H}_2\text{NPSFCl}^{37+}$  ? 8 %; 133  $\text{H}_2\text{NPSFCl}^{35+}$  25 %; 131  $\text{C}_2\text{H}_2\text{SiNPS}^+$  4 %; 117  $\text{C}_3\text{H}_8\text{SiNP}^+$ ,  $\text{H}_2\text{NPSF}_2^+$  ? 16 %; 110  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}^{37+}$  ? 3 %; 108  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}^{35+}$  ? 10 %; 98  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}$ ,  $\text{PSFNH}_2$  ? 31 %; 95  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}^{37+}$  33 %; 93  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}^{35+}$  100 %; 77  $\text{NPS}^+$  100 %, 73  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ ,  $\text{SiNP}^+$  46 %; 66  $\text{PFNH}_2^+$  ? 16 %; 65  $\text{PFNH}^+$  17 %; 63  $\text{PS}^+$  22 %; 47  $\text{PNH}_2^+$  ? 30 %; 46  $\text{PNH}^+$  22 %; 45  $\text{PN}^+$  15 %; 43  $\text{SiNH}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}^+$  19 %.

#### 4. Darstellung von P-trichlorphosphazothiophosphorylchloridfluorid (V)

Wie unter 2. beschrieben, werden 0.15 Mol (IV) (31 g) mit 0.17 Mol  $\text{PCl}_5$  (35.5 g) so lange unter Rückfluss erwärmt, bis die HCl-Entwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung fraktioniert destilliert.

Man erhält 32 g (V), entsprechend einer Ausbeute von 80 % bez. auf (IV). (V) ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 50-51°C (0.05 Torr) siedet. Die Zusammensetzung beweist die Elementaranalyse:

ber. P 23.04 % S 11.93 % N 5.21 % F 7.07 % Cl 52.75 %

gef. P 23.16 % S 11.69 % N 5.09 % F 7.2 % Cl 52.2 %

IR-, NMR- und Massenspektrum sind mit den beschriebenen (3) identisch.

Wir danken für die Aufnahmen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Kosfeld, Institut für Physikalische Chemie der TH Aachen.

Dem Herrn Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, der Stiftung Volkswagenwerk und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für apparative und finanzielle Hilfe.

#### LITERATUR

- (1) O. GLEMSER, U. BIERMANN, S. P. v. HALASZ, Inorg. nucl. Chem. Letters  
im Druck

- (2) H.W. ROESKY, H. BEYER, Chem. Ber. im Druck
- (3) H.W. ROESKY, Chem. Ber. 101, 3679 (1968)
- (4) R.O. SAUER, J.A.C.S. 66, 1707 (1944)
- (5) H.S. BOOTH, C.F. SWINEHART, J.A.C.S. 54, 4751 (1932)
- (6) Diese Zuordnung erfolgt nach Angaben von  
H. BÜRGER, Organometal. Chem. Rev. A, 3, 425 (1968)