

Trivalent-pentavalente Phosphorverbindungen/Phosphazene. II

Synthese N-silylierter Phosphinimine

Von E.-P. FLINDT, H. ROSE

Bochum, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität

H. C. MARSMANN

Paderborn, Gesamthochschule

Inhaltsübersicht. Die Umsetzung von Trialkylphosphiten, $P(OR)_3$ ($R = C_2H_5, -C_2H_2F_3, i-C_3H_7, n-C_4H_9$) bzw. Tris-(diäthylamnio)-phosphin $P(NR_2)_3$ ($R = C_2H_5$) mit Trimethylsilylazid führt zu den entsprechenden N-silylierten Phosphiniminen $(RO)_3P=N-Si(CH_3)_3$ bzw. $(R_2N)_3P=N-Si(CH_3)_3$, deren Struktur durch analytische und spektroskopische Methoden (Massen-, IR-, 1H - ^{19}F -, ^{29}Si -, ^{31}P -NMR-Spektroskopie) sichergestellt wird.

Trivalent-Pentavalent Phosphorus Compounds/Phosphazenes. II.
Synthesis of N-silylated Phosphinimines

Abstract. N-silylated phosphinimines $(RO)_3P=N-Si(CH_3)_3$ ($R = -C_2H_5, -C_2H_2F_3, i-C_3H_7, n-C_4H_9$) and $(R_2N)_3P=N-Si(CH_3)_3$ ($R = -C_2H_5$) have been prepared by reaction of trialkyl phosphites $P(OR)_3$ and Tris-(diethylamino)-phosphine $P(NR_2)_3$ with trimethylsilyl azide. The products were identified by analysis, IR-, 1H -, ^{19}F -, ^{29}Si -, ^{31}P -n.m.r. and mass spectroscopy.

Einleitung

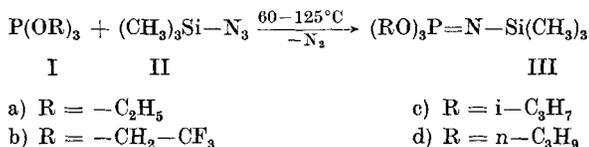
Eine der bekanntesten Reaktionen zur Knüpfung einer Phosphor–Stickstoff-Doppelbindung ist die Umsetzung trivalenter Phosphorverbindungen mit Aziden. Diese zunächst von STAUDINGER [1] mit Triphenylphosphin und Phenylazid durchgeführte Reaktion wurde in der Folgezeit unter Variation der Phosphor- und Azid-Komponente zur Darstellung einer Vielzahl neuer Phosphor–Stickstoff-Verbindungen benutzt [2–7].

Umsetzungen von Trialkylphosphiten mit Trimethylsilylazid sind mit Ausnahme des Trimethylphosphits [8] jedoch noch nicht untersucht. Ebenfalls nur an einem Beispiel sind Umsetzungen von Trisdialkylaminophosphinen mit Trimethylsilylazid bekannt [8, 9].

Da sich silylierte Verbindungen vom Typ $(RO)_3P=N-Si(CH_3)_3$ bzw. $(R_2N)_3P=N-Si(CH_3)_3$ ($R = \text{Alkyl}$) – wegen des idealen Verhaltens des Silylrestes als Abgangsgruppe [10] – zur Synthese von Phosphazenen und Phosphazenyolphosphazenen eignen sollten, wurde die Darstellung dieser Verbindungen untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von Trialkylphosphiten, I [11–13] mit Trimethylsilylazid, II [14] führt zu den N-silylierten Tris-(alkoxy)phosphiniminen IIIa–III d:

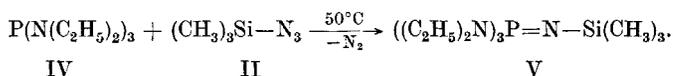


Die Verbindungen IIIa–III d stellen klare, farblose Flüssigkeiten dar, die bei 0°C mehrere Wochen unzersetzt aufbewahrt werden können. Im Gegensatz zu den N-silylierten Alkyl- und Phenylphosphiniminen sind die N-silylierten Alkoxyphosphinimine relativ beständig gegenüber Luftfeuchtigkeit (24stündiges Stehen an der Luft erbrachten IR-spektroskopisch keinerlei Veränderungen). Alkoholyseversuche an III b und III c (um Umesterungen zu vermeiden, wurde der den Verbindungen III b bzw. III c zugrunde liegende Alkohol verwendet) führten selbst unter energischen Bedingungen (mehrstündiges säurekatalysiertes Kochen am Rückfluß) zu keiner Spaltung der Si–N-Bindung (¹H-NMR- und IR-spektroskopisch überprüft).

Die Thermolyse von III b bei 200°C führt zu linearpolymeren Phosphazenen $[-\text{N}=\text{PR}_2-]_n$ (R=O–CH₂–CF₃) mit $M \approx 10\,000$ [15].

Die Untersuchungen über das thermolytische Verhalten der Verbindungen IIIa, c, d sowie des Tris-(methoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimines $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P=N-Si(CH}_3)_3$ [8, 16]¹⁾ sind noch nicht abgeschlossen.

Analog den Verbindungen Ia–Id setzt sich auch das Trisdialkylamino-phosphin, IV [17] mit Trimethylsilylazid (II) zum Tris-(dialkylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin (V) um:



Die Verbindung V stellt eine klare farblose Flüssigkeit dar, die sich nach einigen Tagen leicht gelblich verfärbt. Bei der Umsetzung von Verbindung V in der Siedehitze mit Methanol kommt es unter Spaltung der Si–N-Bindung zur Bildung des Tris-(dialkylamino)phosphinimins, $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N})_3\text{P=NH}$, wie ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Massenspektren. Die Massenspektren [m/e (rel. Intensität)] der Verbindungen IIIa–III d sowie V zeigen neben dem Molekül-Peak $M_{\text{IIIa}}^+ = 253$ (1%), $M_{\text{IIIb}}^+ = 415$ (0,3%), $M_{\text{IIIc}}^+ = 295$ (12%), $M_{\text{III d}}^+ = 337$ (11%) und $M_{\text{V}}^+ = 334$ (12%) eine typische Fragmentierung $M_{\text{IIIa}}^+ - 15 = 238$ (16%), $M_{\text{IIIb}}^+ - 15 = 400$ (100%), $M_{\text{IIIc}}^+ - 15 = 280$ (32%), $M_{\text{III d}}^+ - 15 = 322$ (100%) und $M_{\text{V}}^+ - 15 = 319$ (2%), die

¹⁾ Die Ergebnisse der Umsetzungen von SCHMUTZLER und Mitarb. [8] über die Umsetzung des Trimethylphosphits mit Trimethylsilylazid können im vollen Umfange bestätigt werden [16].

auf den Verlust einer Methylgruppe zurückzuführen ist. Im Massenspektrum von IIIb beobachtet man ferner ein charakteristisches Fragment $M^+ - F = 396$ (15%) und $(M^+ - 15) - (CH_3)_2SiF_2 = 304$ (84%).

Bei Verbindung IIIc beobachtet man im Massenspektrum ein charakteristisches Fragment bei $(M^+ - 15) - CH_3 - C - CH_3 = 222$ (29%).



Bei Verbindung III d zeigen sich zwei typische Fragmente höherer Massenzahlen für $(M^+ - 15) - CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO = 250$ (89%) und $(M^+ - 15) - 2 CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO = 178$ (24%). Das Massenspektrum von Verbindung V zeigt charakteristische Fragmente höherer Massenzahlen bei $M^+ - C_2H_5 = 305$ (8%) und $M^+ - CH_3 - CH = N - CH_2 - CH_3 = 263$ (15%).

IR-Spektren. Die Schwingungsspektren der Verbindungen IIIa–III d sowie V zeigen die charakteristische P=N-Absorption zwischen 1320 und 1390 $[cm^{-1}]$ (Tab. 1) wie sie auch von WIEGRÄBE u. Mitarb. [18] bei Untersuchungen an ^{15}N -substituierten Phosphiniminen gefunden wurde. Die Verbindungen IIIa bis III d zeigen ferner die charakteristische P–O–C-Absorption [19] bei ≈ 1030 $[cm^{-1}]$ (Tab. 1).

Für die Trimethylsilyl-Gruppe der Verbindungen IIIa–III d sowie V beobachtet man die symmetrische Deformationsschwingung δ_s (Si–CH₃) zwischen 1230 und 1240 $[cm^{-1}]$ sowie die asymmetrische CH₃-Pendelschwingung ρ (Si–CH₃) zwischen 820 und 880 $[cm^{-1}]$ [20–22] (Tab. 1).

Tabelle 1 Infrarotspektroskopische Daten der Verbindungen IIIa–III d und V $[cm^{-1}]$

Verb.	ν (P=N)	ν (P–O–C)	δ_s (Si–CH ₃)	ρ (Si–CH ₃)
IIIa	1348 vs	1036 vs	1237 vs	874 vs, 832 vs
IIIb	1390 s	1072 vs	1239 m	860 sh, 830 s
IIIc	1321 s	1005 vs	1238 s	860 s, 831 s
III d	1366 s	1025 vs	1235 s	835 s
V	1370 vs		1232 s	858 vs, 822 vs

vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, sh = Schulter

NMR-Spektren. Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen IIIa bis III d sowie V wurden zur Identifizierung der Methylprotonen der Silylgruppe sowohl ohne als auch mit Standard (TMS) aufgenommen. Hierbei zeigt sich, daß nur bei Verbindung IIIb eine geringe Tieffeldverschiebung der Silyl-Protonen gegenüber TMS zu beobachten ist. Bei den Verbindungen IIIa, c, d und V fallen die Signale der Silyl-Protonen mit dem TMS-Signal zusammen (Tab. 2).

Die ^{31}P -Verschiebungen der in der vorliegenden Arbeit hergestellten Verbindungen (Tab. 3) liegen im gleichen Bereich, wie die der bereits von SCHMUTZLER u. Mitarb. [8] hergestellten Verbindungen $(CH_3O)_3P=N-Si(CH_3)_3$ und $((CH_3)_2N)_3P=N-Si(CH_3)_3$.

Tabelle 2 ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen IIIa–III d und V

Verbindung	δ [ppm] (SiMe_3)	δ [ppm] (CH)	δ [ppm] (CH_2)	δ [ppm] (CH_3)
IIIa $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O})_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	0		3,9	1,3
IIIb $(\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{O})_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	0,1		4,3	
IIIc $(\text{H}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O})_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	0	4,5		1,2
III d $(\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	0			1,0
V $((\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{N})_3-\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	0		3,0	1,2

Die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen und $^2\text{J}(^{31}\text{P}-^{29}\text{Si})$ -Kopplungskonstanten sind typisch für Verbindungen mit einem $\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Fragment [8, 23]. So findet man im allgemeinen die chemische Verschiebung des an einer ungesättigten Iminogruppe gebundenen Silylrestes gegenüber einem Trimethylsilylamino-Derivat deutlich nach höherem Feld verschoben.

Ähnliche Beobachtungen gelten auch für N-silylierte Sulfinamide [24]. Diesen Einfluß einer benachbarten Doppelbindung auf die chemische Verschiebung (Hochfeldverschiebung) der Trimethylsilylgruppe findet man auch beim Ersatz einer Methyl- durch eine Vinyl- oder Phenylgruppe [25].

Tabelle 3 ^{31}P - und ^{29}Si -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen IIIa–III d und V

Verb.	^{31}P δ [ppm]	^{29}Si δ [ppm]	$\text{J}_{\text{Si-P}}$ [Hz] $\pm 0,6$
IIIa	8,3	-13,4	34,2
IIIb	15,3	- 7,1	31,1
IIIc	11,6	-14,5	35,4
III d	8,7	-13,4	34,2
V	-5,5	-21,5	41,5

Zur weiteren Charakterisierung des Tris-(1, 1, 1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimins, III b wurde noch ein ^{19}F -NMR-Spektrum dieser Verbindung aufgenommen: $\delta_{\text{F}} = 75,6$ ppm; $\text{J}_{\text{F-H}} = 8$ Hz.

Experimenteller Teil

Die ^{19}F -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ Bruker HFX-60 mit Resonanzfrequenzen von 56,44 MHz für ^{19}F , 11,92 MHz für ^{29}Si und 24,29 MHz für ^{31}P ausgeführt. Das Feld wurde durch einen Zusatz von 100% 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 Resonanzfrequenz nach höherem Feld (niedrigerer Frequenz) werden positiv gerechnet. Die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen beziehen sich auf direkt zur Probe zugefügtem Tetramethylsilan. Verschiebungen nach höherer Frequenz (niedrigeres Feld) erhalten ein positives Vorzeichen.

¹H-NMR-Spektren: Perkin-Elmer R 12 A, Feldstärke 14 KG, Standard: TMS intern.

IR-Aufnahmen: Perkin-Elmer, Modell 225; Film auf CsJ-Platten.

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

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Bei allen mit Trimethylsilylazid durchgeführten Reaktionen wurde die anfangs verwendete Menge an Azid nach 24 bzw. 48 Stunden nochmals zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Nach 48- bzw. 72stündiger Reaktionszeit wurde im Vakuum über eine 15 cm Vigreux-Kolonnen destilliert.

Darstellung von Tris-(äthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin, IIIa: 20 g (0,12 Mol) Triäthylphosphit wurden mit 13,9 g (0,12 Mol) Trimethylsilylazid versetzt. Reaktionstemperatur 90–125°C; Reaktionszeit 48 Std.; Kp. = 95–97°C/18 Torr; n_D^{20} = 1,4160; Ausbeute: 20,6 g (67,5%).

Darstellung von Tris-(1,1,1-trifluoräthoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin, IIIb: 51,2 g (0,15 Mol) Tris-(trifluoräthyl)phosphit wurden mit 17,9 g (0,15 Mol) Trimethylsilylazid versetzt. Reaktionstemperatur 120°C; Reaktionszeit 72 Std.; Kp. = 37–37,5°C/0,1 Torr; n_D^{20} = 1,3483; Ausbeute: 47,8 g (74%).

Darstellung von Tris-(isopropoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin, IIIc: 44,5 g (0,21 Mol) Tris-isopropylphosphit wurden mit 24,3 g (0,21 Mol) Trimethylsilylazid versetzt. Reaktionstemperatur 80–110°C; Reaktionsdauer 48 Std.; Kp. = 61,5–64°C/0,2 Torr; n_D^{20} = 1,4133; Ausbeute: 48,4 g (85,9%).

Darstellung von Tris-(n-butoxy)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin; IIIId: 49 g (0,2 Mol) Tri-n-butylphosphit wurden mit 26,1 g (0,23 Mol) Trimethylsilylazid versetzt. Reaktionstemperatur 120°C; Reaktionszeit 72 Std.; Kp. = 116,5–120°C/0,05 Torr; n_D^{20} = 1,4283; Ausbeute: 41,1 g (62,2%).

Darstellung von Tris-(diäthylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphinimin, V: 56,4 g (0,23 Mol) Tris-diäthylaminophosphin wurden mit 23,4 g (0,2 Mol) Trimethylsilylazid versetzt. Reaktionstemperatur 50°C; Reaktionsdauer 72 Std.; Kp. = 114–117,5°C/0,2 Torr; n_D^{20} = 1,4660; Ausbeute: 37,2 g (48,7%).

Tabelle 4 Analysendaten und Molekulargewichte der Verbindungen IIIa–IIIId und V

Verb.	Summenformel	% C	% H	% N	% P	% F	m/e
IIIa	C ₈ H ₂₁ NO ₃ PSi	gef. 42,6	9,51	5,55	12,0		253
		ber. 42,7	9,48	5,53	12,2		253
IIIb	C ₈ H ₁₅ F ₉ NO ₃ PSi	gef. 26,0	3,53	3,41	7,53	41,0	415
		ber. 26,0	3,62	3,38	7,47	41,2	415
IIIc	C ₁₃ H ₃₀ NO ₃ PSi	gef. 49,3	10,3	4,62	9,89		295
		ber. 48,8	10,3	4,75	10,5		295
IIIId	C ₁₃ H ₂₈ NO ₃ PSi	gef. 53,5	10,7	4,18	9,38		337
		ber. 53,4	10,7	4,16	9,20		337
V	C ₁₃ H ₂₉ N ₄ PSi	gef. 53,9	11,8	16,8	9,58		334
		ber. 53,8	11,7	16,8	9,28		334

Herrn Dr. W. DIETRICH, Lehrstuhl für Analytische Chemie, danken wir für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren, Herrn Dr. D. MÜLLER, Lehrstuhl für Analytische Chemie, für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Prof. Dr. H. SPECKER danken wir für sein reges Interesse und für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] H. STAUDINGER, *Helv. Chim. Acta* **2**, 635 (1919).
- [2] N. WIBERG, F. RASCHIG u. R. SUSTMANN, *Angew. Chem.* **74**, 388, 716 (1962).
- [3] H.-J. VETTER u. H. NÖTH, *Chem. Ber.* **96**, 1308 (1963).

- [4] L. BIRKOFER u. A. RITTER, *Angew. Chem.* **77**, 414 (1965).
- [5] W. WIEGRÄBE u. H. BOCK, *Chem. Ber.* **101**, 1414 (1968).
- [6] O. J. SCHERER u. G. SCHIEDER, *J. Organomet. Chem.* **19**, 315 (1969).
- [7] O. J. SCHERER u. R. THALACKER, *Z. Naturforsch.* **27b**, 1429 (1972).
- [8] O. SCHLAK, W. STADELMANN, O. STELZER u. R. SCHMUTZLER, *Z. anorg. allg. Chem.* **419**, 275 (1976).
- [9] J. LORBERTH, *J. Organomet. Chem.* **71**, 159 (1974).
- [10] A. E. PIERCE, *Silylation of Organic Compounds*, Pierce Chemical Company, Rockford, Illinois, USA 1968.
- [11] M. V. LEUTON u. B. LEWIS, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 946.
- [12] A. E. ARBUZOV, *Chem. Ber.* **38**, 1171 (1905).
- [13] W. GERRARD, *J. Chem. Soc.* **1940**, 1464.
- [14] L. BIRKOFER, A. RITTER u. P. RICHTER, *Angew. Chem.* **74**, 293 (1962).
- [15] E.-P. FLINDT u. H. ROSE, *Z. anorg. allg. Chem.* **428**, 204 (1977).
- [16] E.-P. FLINDT, *Dissertation*, Ruhr-Universität (1976).
- [17] C. STUEBE u. H. P. LANKELMA, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 976 (1956).
- [18] W. WIEGRÄBE, H. BOCK u. W. LÜTTKE, *Chem. Ber.* **99**, 3737 (1966).
- [19] L. J. BELLAMY u. L. BEECHER, *J. Chem. Soc.* 475 (1952).
- [20] A. LEE SMITH, *J. Chem. Phys.* **21**, 1997 (1953).
- [21] L. J. BELLAMY, *The Infra-red. Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co. Ltd. London, New York 1959.
- [22] H. BÜRGER, *Organomet. Chem. Rev. A*, **3**, 425 (1968).
- [23] W. BUCHNER u. W. WOLFSBERGER, *Z. Naturforsch.* **29b**, 328 (1974).
- [24] A. BLASCHETTE, D. RINNE u. H. C. MARSMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **420**, 55 (1976).
- [25] H. C. MARSMANN, *Chemiker-Ztg.* **97**, 128 (1973).

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1976.

Anschr. d. Verf.: Dipl.-Chem. E.-P. FLINDT und Dr. H. ROSE, Lehrstuhl f. Anorg. Chemie I d. Ruhr-
Univ., Postfach 102148, D-4630 Bochum