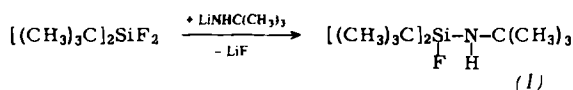
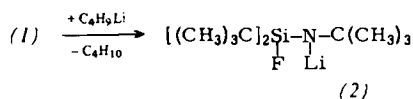


ben wir durch Umsetzung von Di-*tert*-butyldifluorsilan^[3] mit Lithium-*tert*-butylamid das sterisch optimal abgeschirmte Aminofluorsilan (1) hergestellt:



Erwartungsgemäß zeigt (1) im Vergleich zu anderen Aminofluorsilanen geringere Bereitschaft, mit *n*-Butyllithium zu reagieren. Eine Butan-Entwicklung wird erst bei Temperaturerhöhung beobachtet, wobei gleichzeitig ein farbloser Festkörper – das erste am Stickstoff lithiierte Aminofluorsilan (2) – auskristallisiert:



Die Hydrolyseempfindlichkeit sowie die Löslichkeit von (2) in organischen Lösungsmitteln entspricht der anderer Lithiumamide. Erstaunlich ist jedoch die thermische Beständigkeit dieser Verbindung: Erst oberhalb 125°C sublimiert (2) unter teilweiser Zersetzung und Bildung polymerer Produkte. Die Lage der ¹⁹F-NMR-Signale bei ungewöhnlich hohem Feld für (1) und (2) erklärt sich durch den Elektronendruck der *tert*-Butylgruppen. Nach Molekulargewichtsbestimmung und aufgrund des räumlichen Aufbaus der Verbindung ist eine Assoziation bei (2) auszuschließen. Elementaranalyse und Schwingungsspektren stützen die angegebenen Strukturen.

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.1 mol (1) unter N₂ wird bei Raumtemperatur unter Rühren 0.1 mol C₄H₉Li (15proz. Lösung in Hexan) getropft. Erwärmen des Reaktionsgemisches auf ca. 50°C bewirkt Abspaltung von Butan, das in einer Kühlfalle kondensiert. Zur Vervollständigung der Metallierung wird noch 2 h zum Sieden erhitzt. Das Produkt (2) läßt sich durch Umkristallisation aus Hexan oder Sublimation bei 120°C/0.1 Torr reinigen.

Di-*tert*-butyl-*tert*-butylamino-fluorsilan (1)

Ausbeute 85 %; K_p=80°C/8 Torr; MS (70 eV): m/e=233 (rel. Int. 1 %, M⁺); ¹H-NMR (in C₆H₆, TMS int.): -1.05 (tBuSi; J_{HF}=1.0 Hz), -1.20 ppm (tBuN; J_{HF}=0.8 Hz); ¹⁹F-NMR (in C₆H₆, CFCl₃ ext.): +168.09 ppm, J_{HNF}=8.0 Hz; ²⁹Si-NMR (in C₆F₆, TMS int.; ¹H-rauschentkoppelt): -0.7 ppm, J_{SiF}=300.3 Hz.

N-Lithio-di-*tert*-butyl-*tert*-butylamino-fluorsilan (2)

Ausbeute 80 %; F_p>125°C (Zers.); MG (osmometr. in CHCl₃): 252; ¹H-NMR (in C₆H₆, TMS int.): -1.20 (tBuSi), -1.23 ppm (tBuN); ¹⁹F-NMR (in C₆H₆, CFCl₃ ext.): +162.41 ppm.

Eingegangen am 23. Februar 1976 [Z 425]

CAS-Registry-Nummern:

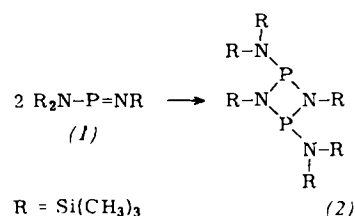
(1): 58802-36-1 / (2): 58802-37-2 / [(CH₃)₃C]₂SiF₂: 558-63-4 / LiNHC(CH₃)₃: 37828-54-9 / ²⁹Si: 14304-87-1.

Ein Phosphor(III)-Derivat mit sterisch fixierter Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppierung^[2]

Von Edgar Niecke, Wilhelm Flick und Siegfried Pohl^[*]

Aminoiminophosphane, Phosphor-Stickstoff-Ylide mit zweifach koordiniertem P^{III}-Atom, sind nach derzeitiger Kenntnis monomer existenzfähig, wenn die Amin- und Imin-Stickstoffatome sterisch anspruchsvolle Substituenten aufweisen^[2]. Wird bei einem relativ stabilen Monomer auch die Bildung des [2+2]-Cycloadditionsprodukts beobachtet, so sollten hier besonders interessante sterische Verhältnisse anzutreffen sein. Wir berichten über Strukturuntersuchungen an einer derartigen Verbindung.

Reines Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan (1) dimerisiert unter Inertgas bei 25°C langsam^[3] zu 1,3-Bis(trimethylsilyl)-*trans*-2,4-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,3,2λ³,4λ³-diazadiphosphetidin (2). Das in kristalliner Form entstehende Produkt kann durch Absaugen des flüssigen Monomers und mehrmaliges Waschen mit wenig wasserfreiem Cyclohexan rein isoliert werden (F_p=204–206°C).



Zusammensetzung und Struktur von (2) sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum, NMR-(³¹P^[4], ¹H, ²⁹Si)-Daten sowie vollständige Röntgen-Strukturanalyse gesichert.

Im ¹H-NMR-Spektrum (10proz. Lsg. in CH₂Cl₂, TMS intern^[5]; 25°C) erscheinen drei Signalgruppen gleicher Intensität – {³¹P}: drei Singulets – die eine Fixierung der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppen anzeigen.

$$\begin{aligned} \delta(>\text{NSiCH}) &= -0.08 \text{ ppm (t)}, \quad {}^4J_{\text{HP}} = 0.55 \text{ Hz} \\ \delta\left(\begin{array}{c} \text{SiCH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}\right) &= -0.26 \text{ ppm (t) [6]}, \quad |{}^4J_{\text{HP}} + {}^6J_{\text{HP}}| = 3.80 \text{ Hz} \\ \delta\left(\begin{array}{c} \text{SiCH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}\right) &= -0.52 \text{ ppm (s)} \end{aligned}$$

Messungen bei erhöhter Temperatur (10proz. Lsg. in HMPT) ergeben bis 240°C (Zers.) keine wesentlichen Änderungen im Spektrum und lassen auf eine extrem hohe Phosphor-Stickstoff-Rotationsbarriere (ΔG[‡]>27 kcal/mol) schließen.

Im ²⁹Si-{¹H}-FT-NMR-Spektrum (10proz. Lsg. in C₆F₆, TMS intern^[5]) äußert sich die unterschiedliche Stereochemie der beiden Trimethylsilylgruppen am exocyclischen Stickstoff in zwei separaten Multipletts mit Pseudo-Triplett-Struktur^[6] sowie in einer im Betrage stark verschiedenen ²⁹Si-³¹P-Wechselwirkung.

$$\begin{aligned} \delta(>\text{NSi}) &= 0.6 \text{ ppm (t)}, \quad {}^2J_{\text{SiP}} = 7.8 \text{ Hz} \\ \delta\left(\begin{array}{c} \text{Si} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}\right) &= 1.5 \text{ ppm (t) [6]}, \quad |{}^2J_{\text{SiP}} + {}^4J_{\text{SiP}}| = 3.4 \text{ Hz} \\ \delta\left(\begin{array}{c} \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}\right) &= -6.1 \text{ ppm (t) [6]}, \quad |{}^2J_{\text{SiP}} + {}^4J_{\text{SiP}}| = 31.0 \text{ Hz} \end{aligned}$$

Die Röntgen-Strukturanalyse erhärtet die NMR-spektroskopischen Befunde. (2) kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2₁/c; a=9.370, b=16.348, c=12.985 Å; β=119.87°;

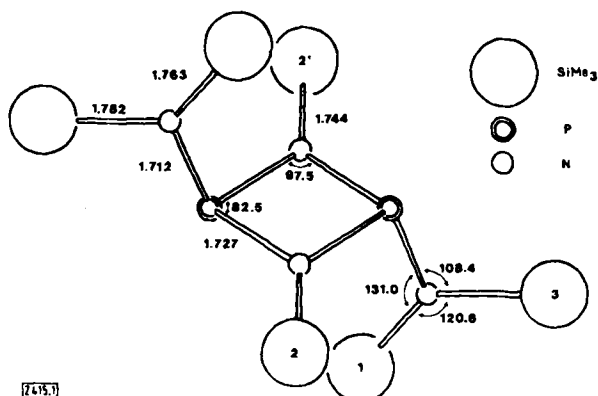
[*] Dr. E. Niecke und Dipl.-Chem. W. Flick
Anorganisches-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, 3400 Göttingen
Dr. S. Pohl
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, 4800 Bielefeld

[1] U. Klingebiel u. A. Meller, Chem. Ber., im Druck.

[2] U. Klingebiel u. A. Meller, Angew. Chem. 88, 307 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 5 (1976).

[3] M. Weidenbruch u. W. Peter, Angew. Chem. 87, 670 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 642 (1975).

$V = 1725 \text{ \AA}^3$; $Z = 2$. Die Verfeinerung mit den Strukturfaktoren von 2877 beobachteten Reflexen konvergierte zum R -Wert 4,5 %.



[Z 415,9]

Abb. 1. Molekülstruktur des Diazadiphosphetidins (2); Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

Das Molekül besitzt im Festkörper C_2 -Symmetrie. Daraus folgen die Planarität des P_2N_2 -Ringes und die *trans*-Stellung der $(Me_3Si)_2N$ -Gruppen. Die an die N-Atome im Ring gebundenen Si-Atome befinden sich in der Ringebene. Die Bindungsverhältnisse im Vierring (vgl. Abb. 1) entsprechen denen in anderen Diaza- λ^3 -diphosphetidin-Derivaten^[7]. Hingegen zeigen die beiden PNSi-Winkel am exocyclischen Stickstoff eine ungewöhnliche, in dieser Größenordnung bisher nicht beobachtete Differenz. Die hohe Rotationsbarriere findet im Festkörper ihre Entsprechung in der Aufweitung des einen PNSi-Winkels durch sterische Hinderung und Fixierung von $SiR_{3(1)}$ zwischen $SiR_{3(2)}$ und $SiR_{3(2)}$. Dieser Befund erklärt auch die ungewöhnliche Differenz von J_{SiP} im $PNSi_2$ -Skelett, wobei dem kleineren Bindungswinkel der größere Betrag der ^{29}Si - ^{31}P -Kopplung zugeschrieben werden sollte^[8]. Daraus ergibt sich, daß dem zum „freien“ Elektronenpaar des P-Atoms ekliptisch konfigurierten Si-Atom die größere Wechselwirkung zukommt, was in Einklang mit Untersuchungen an rotationsbehinderten Aminophosphanen ist^[9].

In (2) wird damit offensichtlich die Grenze der sterischen Beanspruchung der [2 + 2]-Cycloadditionsprodukte von Aminoininophosphanen durch voluminöse Substituenten erreicht. Enthält (1) statt Trimethylsilyl- eine oder mehrere *tert*-Butyl-Gruppen, so läßt sich keine Cyclisierung beobachten^[12].

Eingegangen am 13. Januar 1976 [Z 415]

CAS-Registry-Nummern:

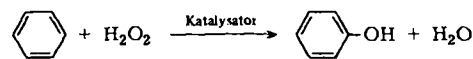
(1): 50732-21-3 / (2): 58802-30-5 / ^{31}P : 7723-14-0 / ^{29}Si : 14304-87-1.

- [1] Untersuchungen an Phosphazenen der Koordinationszahl 2 und 3, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 8. Mitteilung: E. Niecke u. W. Flick, J. Organomet. Chem. 104, C 23 (1976).
- [2] E. Niecke u. O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. 23, 395 (1975); zit. Lit.
- [3] Ca. 10 % in 2 Monaten: Temperaturerhöhung sowie Zusatz katalytischer Mengen an Säurehalogenid beschleunigen den Umwandlungsprozeß.
- [4] $\delta^{31}P = -225,9$ ppm (10proz. Lsg. in C_6H_{12} , 85proz. H_3PO_4 extern) [5].
- [5] δ^1H , ^{29}Si , ^{31}P < 0 bedeutet niedrigere Feldstärke relativ zum Standard.
- [6] Pseudo-Triplett-Struktur des Spin-Systems $(AX)_2$ ($A = ^{31}P$, $X = ^1H$ bzw. ^{29}Si) resultiert aus $|J_{AX}| > |J_{AX} - J_{AX}|$.
- [7] K. W. Muir u. J. F. Nixon, Chem. Commun. 1971, 1405; K. W. Muir, J. C. S. Dalton 1975, 259.
- [8] H. S. Gutowsky, M. Karplus u. D. M. Grant, J. Chem. Phys. 31, 1278 (1959).
- [9] A. H. Cowley, M. S. Dewar, W. R. Jackson u. W. B. Jennings, J. Am. Chem. Soc. 92, 5206 (1970).

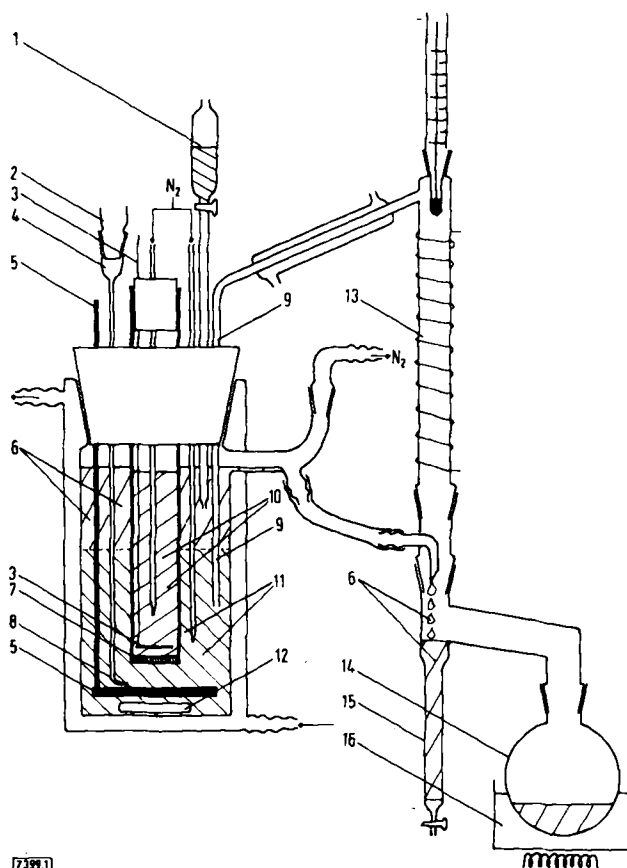
Kontinuierliche elektrokatalytische Phenolsynthese aus Benzol und Wasserstoffperoxid^[1]

Von Eberhard Steckhan und Josef Wellmann^[*]

Trotz der etablierten Phenolsynthesen besteht seit langem Interesse an einer praktikablen Darstellung von Phenol aus Benzol und Wasserstoffperoxid.



Die Ergebnisse waren aber bisher unbefriedigend, da die Reaktion gewöhnlich nur schlechte Ausbeuten liefert und wenig selektiv ist. Das gilt auch für die Umsetzung mit Eisen(II) als Katalysator^[2]. Unter den üblichen Reaktionsbedingungen entstehen Gemische von Phenol, Hydrochinon, Brenzcatechin sowie höheren Oxidationsprodukten und Biphenyl; die Phenolausbeuten lagen unter 10 %, bezogen auf eingesetztes Wasserstoffperoxid^[2,3]. Neuere analytische Untersuchungen^[4] zeigen jedoch, daß die Phenolbildung bevorzugt abläuft, wenn folgende Bedingungen eingehalten werden: großer Überschuß



[Z 399,1]

Abb. 1. Becherglaszelle zur elektrokatalytischen Phenolsynthese. 1: Tropftrichter mit 30proz. H_2O_2 ; 2: Referenz-Elektrode; 3: Anode (Platin); 4: Salzbrücke; 5: Kathode (Graphit); 6: Benzolphase mit Phenol angereichert; 7: Glaszylinder mit Fritte als Anodenraum; 8: Luggin-Kapillare; 9: Benzoleinleitungsrohr; 10: Anolyt; 11: Katholyt: wäßrige Phase mit suspendiertem Benzol; 12: Rührmagnet; 13: beheizte Säule zum Überdestillieren des Benzols; 14: Vorlage zur Aufnahme des angereicherten Benzol/Phenol-Gemisches; 15: Wasserabscheider für evtl. mitgerissene wäßrige Phase; 16: thermostatisiertes Heizbad.

[*] Dr. E. Steckhan und cand. chem. J. Wellmann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, 4400 Münster