

MARGOT BECKE-GOEHRING und GERD WUNSCH

Zur Kenntnis der Chemie der Silazane, II¹⁾

Über die Synthese von Verbindungen mit Silicium-Stickstoff-Phosphor-Bindungen

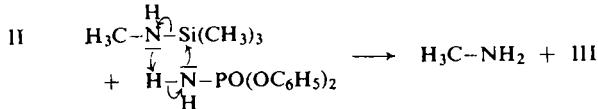
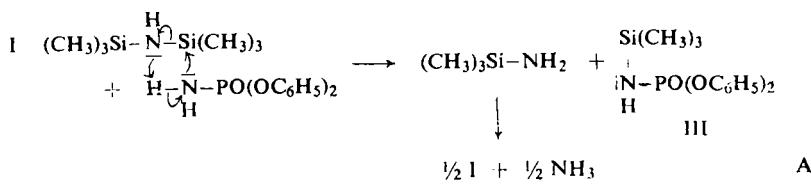
Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 25. September 1959)

Herrn Professor Dr. O. Th. Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei der Umsetzung von Hexamethyldisilazan und Trimethyl-methylamino-silan mit Amiden und Hydraziden von Phosphorsäureestern tritt Heterolyse der Si—N-Bindung ein, und es entstehen Trimethylsilylamide bzw. -hydrazide der entsprechenden Phosphorsäure. — Monochloride von Phosphorsäureestern reagieren mit Hexamethyldisilazan ebenfalls unter Spaltung der Si—N-Bindung, während bei der Umsetzung mit Trimethyl-methylamino-silan Substitution des am N-Atom sitzenden H-Atoms ohne Spaltung der Si—N-Bindung beobachtet wird. — Derivate der Dichlorphosphorsäure lassen sich aus Silazan und OPCl_3 gewinnen.

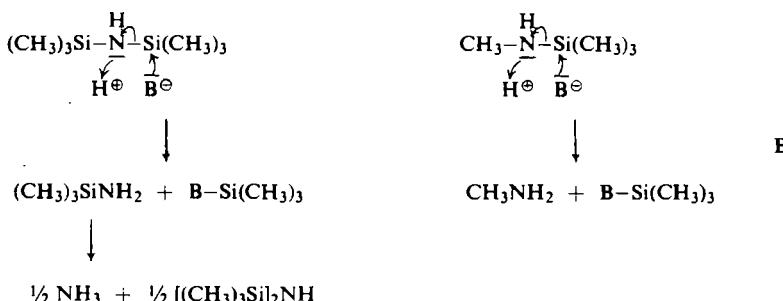
In der I. Mitteilung dieser Reihe¹⁾ haben wir gezeigt, daß sich die Bindung zwischen Si und N in Hexamethydisilazan (I) und Trimethyl-methylamino-silan (II) durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureamiden leicht heterolytisch spalten läßt. Daß sich zur Spaltung auch Phosphorverbindungen eignen, konnte am Beispiel von Amidophosphorsäure-diphenylester gezeigt werden, der mit I bzw. mit II in folgender Weise reagiert:



Es lag nahe, diese Spaltungsreaktion zur Synthese bisher unbekannter Verbindungen mit Si—N—P-Bindungen zu benutzen. Daher wurde die Einwirkung von verschiedenen Phosphor- und Phosphorstickstoffverbindungen auf I und II untersucht.

¹¹) I. Mitteil.: M. BECKE-GOEHRING und G. WUNSCH, Liebigs Ann. Chem. **618**, 43 [1958].

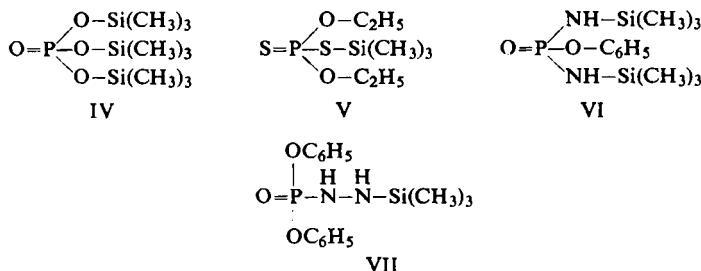
Es zeigte sich, daß alle Protonendonatoren I und II heterolytisch zu spalten vermögen. Die Reaktion geht nach dem folgenden Schema vor sich:



So erhält man z. B. mit 100-proz. Phosphorsäure aus I und II den bekannten²⁾ Phosphorsäure-tris-trimethylsilylester IV. Der *O*-Diäthylester der Dithiophosphorsäure liefert V.

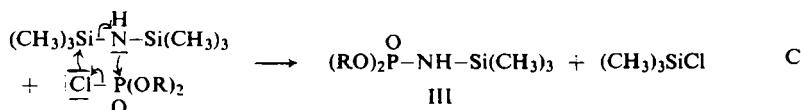
Die Amide der Phosphorsäure reagieren, wie dies schon die Bildung von III zeigte, ganz analog. Im Sinne des Schemas B verhält sich jede Amidogruppe als einwertige Säure. Durch Reaktion von Diamidophosphorsäure-phenylester mit I oder II entsteht dementsprechend VI.

Auch Hydrazidophosphorsäure-diphenylester reagiert nach Schema B mit I und II unter Bildung von VII.



VI und VII liefern bei der Hydrolyse ebenso wie III das Phenylphosphorsäureamid bzw. -hydrazid und Hexamethyldisiloxan.

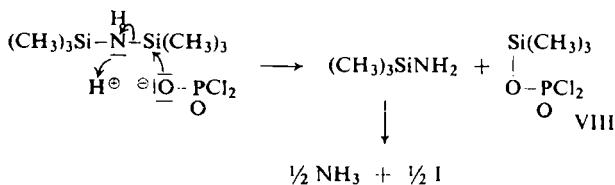
Nicht nur Protonendonatoren vermögen Hexamethyldisilazan heterolytisch zu spalten, sondern auch Säurechloride der Phosphorsäure. So setzt sich Hexamethyldisilazan (I) glatt mit Chlorphosphorsäure-diphenylester um, und es entsteht Trimethylchlorosilan neben der Verbindung III:



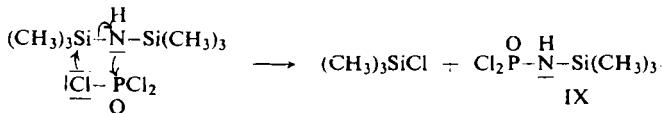
²⁾ F. FEHÉR, G. KUHLBÖRSCH, A. BLÜMCKE, H. KELLER und K. LIPPERT, Chem. Ber. 90, 134 [1957].

Ob dabei zuerst ein nucleophiler Angriff des Chlors auf das Silicium erfolgt, der dann von der Heterolyse der Si—N- bzw. der Cl—P-Bindung und dann von dem nucleophilen Angriff am P-Atom gefolgt wird, oder ob zunächst der Silazan-Stickstoff nucleophil am Phosphor angreift, muß dahingestellt bleiben.

Erstaunlicherweise verhalten sich die Derivate der Dichlorphosphorsäure ganz anders als der Ester der Monochlorphosphorsäure. Unter Bedingungen, unter denen Chlorphosphorsäure-diphenylester sich mit I glatt umsetzt, konnten wir mit Dichlorphosphorsäure-phenylester und -äthylester sowie mit dem Monomethylamid oder dem Dimethylamid der Dichlorphosphorsäure und I keine Umsetzung erreichen. Auch Dichlorphosphorsäure³⁾ selbst reagiert mit I nicht nach Schema C unter Bildung von Trimethylchlorsilan, sondern unter Bildung von NH₃ und Dichlorphosphorsäure-trimethylsilylester⁴⁾:



Dieses Verhalten steht in Einklang mit der Reaktion von OPCl_3 mit Hexamethyl-disilazan:



Verbindung IX, die sich von VIII nur dadurch unterscheidet, daß das die Bindung zwischen Si und P bewirkende O-Atom durch die isostere NH-Gruppe ersetzt ist, entsteht auch dann, wenn man I im Überschuß anwendet. Der Spaltung des Hexamethydisilazans entspricht völlig die Heterolyse von Hexamethydisiloxan mit OPCl_3 ⁵⁾.

Allgemein scheint zu gelten, daß zur heterolytischen Spaltung der Si—N-Bindung nur solche Phosphorylchloride befähigt sind, die entweder ein oder drei Cl-Atome an dem P-Atom gebunden enthalten, während die Stoffe mit 2 Cl-Atomen am Phosphor nicht reagieren.

Wie im Falle der Dichlorphosphorsäure selbst⁶⁾ — und im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Phenylestern — kommt bei den Silylestern und Silylamiden dem substituierten Dichlorid der Phosphorsäure gegenüber dem Monochlorid eine besondere Stabilität zu.

Anders als Hexamethydisilazan verhält sich Trimethyl-methylamino-silan (II) gegenüber Chlorphosphorsäure-diphenylester. Setzt man diese Substanzen im Mol-Verhältnis 1:1 um, so entstehen *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyl-amidophosphorsäure-

³⁾ Zur Herstellung von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ vgl. J. R. VAN WAZER und E. FLUCK, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

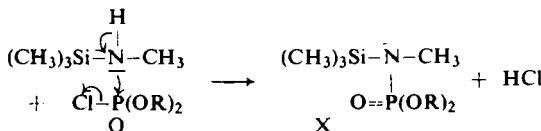
⁴⁾ Zuerst auf anderem Weg erhalten von J. FERTIG und W. GERRARD, Chem. and Ind. 1956, 83.

⁵⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. 71, 553 [1959].

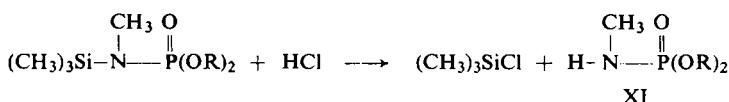
⁶⁾ J. GOUBEAU und P. SCHULZ, Z. anorg. allg. Chem. 294, 224 [1958].

diphenylester (X) und *N*-Methyl-amidophosphorsäure-diphenylester (XI) im Mol.-Verhältnis 1:1 neben Trimethylchlorsilan und Methylammoniumchlorid. Das Verhältnis von X zu XI kann stark zugunsten von X verschoben werden, wenn man die Ausgangsstoffe im Mol.-Verhältnis 3:2 oder besser 2:1 anwendet, wenn man also II im Überschuß einsetzt.

Diese Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß das Monochlorid der Diphenylphosphorsäure auf II nicht spaltend wirkt, sondern daß vielmehr der am Stickstoff gebundene Wasserstoff substituiert wird. Dies geht über einen nucleophilen Angriff des Silazan-Stickstoffs am P-Atom vor sich:



Das bei dieser Umsetzung gebildete HCl vermag X auch bei der Einwirkung in indifferenten organischen Lösungsmitteln — wie man durch einen Blindversuch leicht bestätigen kann — zu spalten, und es bewirkt so die Entstehung von XI:

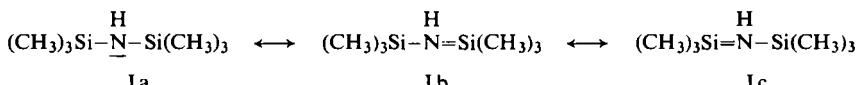


Da aber auch II durch HCl heterolytisch gespalten werden kann:



bewirkt die Anwesenheit eines Überschusses an II eine Zurückdrängung der Spaltungsreaktion, die zu XI führt.

Die schon früher¹⁾ geäußerte Vermutung, daß Protonendonatoren heterolytische Spaltung von Trimethyl-methylamino-silan bewirken, Säurechloride dagegen Substitution, wird durch diese Versuche bestätigt. Die Tatsache, daß es bisher nicht gelang, durch ähnliche Reaktionen das am Stickstoff sitzende H-Atom des Hexamethyl-disilazans (I) zu ersetzen⁷⁾, sondern daß hier nur Spaltungsreaktionen beobachtet wurden, weist darauf hin, daß die Donatoreigenschaften des Stickstoffes, durch die Reaktionen nach Schema C zustande kommen, stark vermindert werden, wenn zwei Si-Atome an einer NH-Gruppe gebunden sind. Dies vermag vielleicht durch eine Mesomerie unter Beteiligung von d-Orbitals im Sinne der Formeln Ia bis Ic bedingt sein⁸⁾, die nicht wirksam wird, wenn eine $(CH_3)_2Si$ -Gruppe durch CH_3 ersetzt wird.



⁷⁾ Vgl. R. O. SAUER und R. H. HASEK, J. Amer. chem. Soc. 68, 241 [1946].

8) Vgl. E. G. ROCHOW, T. D. HURD und R. N. LEWIS, *The Chemistry of Organometallic Compounds*, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1957.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N,N'-Bis(trimethylsilyl)-diamidophosphorsäure-phenylester (VI): a) Zu 8.6 g *Diamidophosphorsäure-phenylester*⁹⁾ gibt man 9 g *Hexamethyldisilazan* (I) und erhitzt mehrere Std. auf 90–100°. Wenn die NH₃-Entwicklung aufgehört hat, filtriert man von einer kleinen Menge Verunreinigung ab und engt das Filtrat i. Vak. bei 30–40° ein. Das Kristallisat wird unter Feuchtigkeitsausschluß von der Mutterlauge abgesaugt und zur Trennung von nicht umgesetztem *Diamidophosphorsäure-phenylester* mit absolutem Äther aufgenommen. Nach Verdampfen des Äthers erhält man *Verbindung VI* (Schmp. 119–120°) mit einer Ausbeute von 75–85% d. Th.

b) 1.7 g *Diamidophosphorsäure-phenylester* werden in 30 ccm Äther suspendiert, mit 2.1 g *Trimethyl-methylamino-silan* (II) versetzt und mehrere Std. auf 30° erwärmt. Es entsteht Methylamin, das als Methylammoniumchlorid identifiziert werden kann. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt *VI* (Schmp. 119–120°) mit einer Ausbeute von 85% d. Th. zurück.

Bei der Hydrolyse von *VI* entstehen *Hexamethyldisiloxan* und *Diamidophosphorsäure-phenylester*.

Die farblose, feste Substanz ist löslich in Äther, Dioxan, Aceton, schwerer löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther und Cyclohexan.

$C_{12}H_{25}N_2O_2PSi_2$ (316.5) Ber. C 45.54 H 7.96 N 8.85 P 9.79
Gef. C 44.74 H 7.92 N 8.94 P 10.15
Mol.-Gew. 313 (kryoskop., Dioxan)

N-Trimethylsilyl-hydrazidophosphorsäure-diphenylester (VII): a) 5.28 g *Hydrazidophosphorsäure-diphenylester* werden mit 1.61 g *I* mehrere Std. auf 80–90° erwärmt. Wenn kein NH₃ mehr entweicht, versetzt man das Reaktionsgemisch mit trockenem Benzol, filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß und engt das Filtrat i. Vak. bei 35–40° ein. Nach dem Abkühlen kristallisieren farblose Nadelchen von *VII* aus, die mit trockenem Petroläther gewaschen werden, um sie von *I* zu befreien. Schmp. 53–54°. Ausb. 92% d. Th.

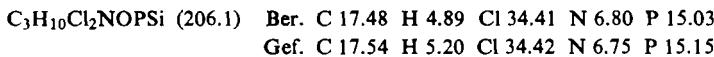
b) 2.64 g *Hydrazidophosphorsäure-diphenylester* werden mit 1.03 g *II* mehrere Std. auf 50–60° erwärmt. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Ausb. 80% d. Th. *VII* ist löslich in Äther, Dioxan, Benzol und Aceton, schwerer löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, sehr schwer löslich in Petroläther. Schon bei Zutritt feuchter Luft tritt rasch Hydrolyse ein, bei der *Hexamethyldisiloxan* und *Hydrazidophosphorsäure-diphenylester* entstehen.

$C_{15}H_{21}N_2O_3PSi$ (336.4) Ber. C 53.57 H 6.29 N 8.33 P 9.21
Gef. C 53.38 H 6.47 N 8.35 P 9.23
Mol.-Gew. 348 (kryoskop., Benzol)

Dichlorphosphorsäure-trimethylsilylamid (IX): Zu einer Lösung von 15.35 g *Phosphoryl-trichlorid* in 40 ccm absol. Äther gibt man unter Röhren langsam 16.1 g *I*. Man erwärmt 2 Std. in einem Bad von 90–100° unter Rückfluß, läßt erkalten und filtriert von wenig gebildetem Ammoniumchlorid ab. Nach Einengen des Filtrats erhält man *IX* in schönen Nadeln, die man absaugt und mit wenig Petroläther wäscht. Ausb. 85–90% d. Th., Schmp. 94–95°. *IX* ist löslich in Äther und Acetonitril, schwerer löslich in Dioxan und Nitrobenzol, unlöslich in Benzol, Petroläther, Cyclohexan und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Mit

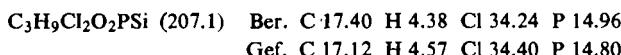
⁹⁾ M. GOEHRING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. 89, 1768 [1956].

feuchter Luft tritt sofort Hydrolyse ein, bei der Hexamethyldisiloxan entsteht und Monoamidophosphorsäure, die chromatographisch nachgewiesen wurde.



Dichlorphosphorsäure-trimethylsilylester (VIII): Einer Lösung von 13.5 g *Dichlorphosphorsäure* in 50 ccm trockenem Chloroform läßt man langsam unter starkem Rühren 16.1 g *I* in 20 ccm CHCl_3 zutropfen. Man filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß und engt das Filtrat bei 35–40° i. Vak. ein. Es hinterbleibt ein Öl, das bei 45–46°/0.2 Torr unzersetzt destillierbar ist. Ausb. 23.7% d. Th. Die Substanz ist identisch mit dem quantitativen Reaktionsprodukt von *Dichlorphosphorsäure* und *Trimethylchlorsilan*¹⁰⁾.

Bei der Hydrolyse von *VIII* entstehen *Hexamethyldisiloxan*, *Phosphorsäure* und *Salzsäure*.

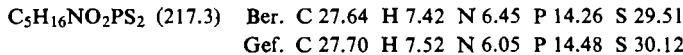


Die Reaktion von Phosphorsäure mit Hexamethyldisilazan bzw. Trimethyl-methylamino-silan: Man suspendiert 29.4 g 100-proz. Phosphorsäure in 200 ccm Äther und läßt unter gutem Rühren eine Lösung von 48.3 g *I* in 60 ccm Äther zutropfen. Nach beendeter Reaktion wird vom entstandenen Niederschlag, der als Ammoniumorthophosphat identifiziert wurde, abgesaugt. Das Filtrat wird vom Äther befreit und das zurückbleibende Öl i. Vak. destilliert. $\text{Sdp.}_{0.5} 67-68^\circ$. Die Substanz ist identisch mit dem von FEHÉR und Mitarbb.²⁾ hergestellten *Tris-trimethylsilylester der Orthophosphorsäure*.

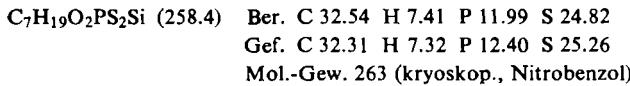
Das gleiche Produkt wird bei der analog durchgeführten Umsetzung mit *II* erhalten.

O,O'-Diäthyl-S-trimethylsilyl-dithiophosphorsäure (V): Zu einer Lösung von 16.1 g *I* in 50 ccm Äther gibt man langsam 55.8 g *O,O'-Diäthyl-dithiophosphorsäure* in 20 ccm Äther. Es findet eine schwach exotherme Reaktion statt, bei der ein Niederschlag des Ammoniumsalzes von *O,O'-Diäthyl-dithiophosphorsäure* auftritt. Man filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß, dampft den Äther ab und destilliert i. Hochvak. Ausb. 90–95% d. Th.

Völlig analog ist die Umsetzung mit *II* durchzuführen. Der ausfallende Niederschlag besteht in diesem Falle aus dem Methylammoniumsalz der *O,O'-Diäthyl-dithiophosphorsäure* (Schmp. 96–97°), das durch Analyse identifiziert werden kann.

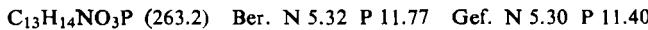


Das Öl *V* läßt sich i. Hochvak. bei 108° unzersetzt destillieren. Es ist löslich in Nitrobenzol, Dioxan, Äther, Benzol, Cyclohexan, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Mit Wasser entstehen Schwefelwasserstoff und verschiedene Derivate der Orthophosphorsäure.



Die Umsetzung von Chlorphosphorsäure-diphenylester mit Trimethyl-methylamino-silan (II)

a) Unter starkem Rühren und gelindem Erwärmen gibt man zu 10.9 g *II* tropfenweise 26.85 g *Chlorphosphorsäure-diphenylester*. Es entsteht ein farbloser Niederschlag, der durch Filtration unter Feuchtigkeitsausschluß abgetrennt und im Soxhlet mit Äther extrahiert wird. Nach dem Verdampfen des Äthers lassen sich 8–13 g *N-Methyl-amidophosphorsäure-diphenylester (XI)* (Schmp. 95°) isolieren.



¹⁰⁾ E. FLUCK, unveröffentlichte Versuche.

Der Extraktionsrückstand besteht aus Methylammoniumchlorid (Schmp. 228°). Das Filtrat wird eingeeigt, der Rückstand wird mit Petroläther aufgenommen und aus dieser Lösung wird durch fraktionierte Kristallisation *X* gewonnen. Ausb. 30—50% d. Th.

b) Setzt man unter den gleichen Bedingungen 26.85 g *Chlorphosphorsäure-diphenylester* mit 15.45 g *II* um, so erhält man 20—27 g der Verbindung *X* (60—80% d. Th.) und etwa 3—4 g der Verbindung *XI* (15—20% d. Th.).

c) Läßt man 20.6 g *II* mit 26.85 g *Chlorphosphorsäure-diphenylester* reagieren, so erhält man 28—29 g der Verbindung *X* (85% d. Th.) und 1—2 g von *XI* (5% d. Th.).

X kristallisiert in farblosen Rhomben, Schmp. 38—40°. Es ist löslich in Äther, Dioxan, Petroläther, Benzol, Cyclohexan und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Gegen Feuchtigkeit ist es ziemlich beständig. Erst beim Kochen mit Wasser tritt Hydrolyse zu Hexamethyl-disiloxan und *N*-Methyl-amidophosphorsäure-diphenylester, $(C_6H_5O)_2P(O)NHCH_3$, ein.

$C_{16}H_{22}NO_3PSi$ (335.4) Ber. C 57.30 H 6.61 N 4.18 P 9.24

Gef. C 57.06 H 6.83 N 4.30 P 9.36

Mol.-Gew. 334 (kryoskop., Benzol)

ROLF HUISGEN und WILHELM MACK¹⁾

Nucleophile aromatische Substitutionen, XIII²⁾

Der Nachweis löslicher Komplexe aus Lithiumpiperidid und Lithiumhalogeniden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. September 1959)

Herrn Professor Dr. Walter Hückel

zum 65. Geburtstag am 18. Februar 1960 in Hochachtung zugeeignet

Die Bildung des Benz-ins aus Halogenbenzol und Lithiumpiperidid im Mol.-Verhältnis 1:1 in Äther zeigt eine Selbsthemmung, für die ein inaktiver Komplex aus Lithiumpiperidid und Lithiumhalogenid verantwortlich ist. Die quant. Auswertung von Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen an Lithiumbromid bzw. -jodid lehrt, daß es sich um 1:1-Komplexe handelt, deren Dissoziationskonstanten bestimmt werden. Die Bedeutung solcher Komplexe für die abgestufte Reaktivität von Lithiumamiden und lithiumorganischen Verbindungen wird diskutiert.

A. SELBSTHEMMUNG DER BENZ-IN-FREISETZUNG AUS BROMBENZOL

Schon früher haben wir die Kinetik der Arin-Bildung aus Halogenaromaten und Phenyllithium oder Lithiumpiperidid durch potentiometrische Titration des freigesetzten Halogenanions gemessen³⁾. Bei den Versuchen mit Lithiumpiperidid — dieses wurde aus Phenyllithium und Piperidin bereitet — ließen sich nur dann auf der

¹⁾ Diplomarb. W. MACK, Univ. München 1958 und Dissertat. Univ. München 1959.

²⁾ XII. Mitteil.: R. HUISGEN, J. SAUER, W. MACK und I. ZIEGLER, Chem. Ber. 92, 441 [1959].

³⁾ R. HUISGEN und J. SAUER, Chem. Ber. 92, 192 [1959].