

***N*-(Difluorophosphoryl)- und *N*-(Dichlorophosphoranyliden)silylamine**

Gerhard Czieslik, Gerald Flaskerud, Rainer Höfer und Oskar Glemser*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
D-3400 Göttingen, Hospitalstr. 8–9

Eingegangen am 22. September 1972

Setzt man OPF_3 mit $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (**2**) bzw. $\text{Li}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ im Verhältnis 1 : 1 um, so erhält man $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{POF}_2$ (**1**). **1** reagiert mit $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ zu $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{POF}_2)_2$ (**3**), das auch durch Reaktion von **2** mit $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ im Molverhältnis 1 : 2 erhältlich ist. — Aus OPCl_3 und **2** erhält man ein nicht auftrennbares Gemisch aus **2** und $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{PCl}_2-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**4**). Die Synthese von reinem **4** gelingt durch Umsetzung von OPCl_3 mit $\text{Li}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$.

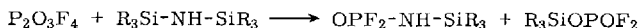
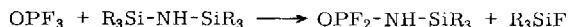
***N*-(Difluorophosphoryl)- und *N*-(Dichlorophosphoranylidene)silylamine**

OPF_3 reacts with $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (**2**) or $\text{Li}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in a ratio 1 : 1 to give $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{POF}_2$ (**1**). With $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ **1** yields $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{POF}_2)_2$ (**3**), which is also available by reaction of **2** with $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ in a molar ratio 1 : 2. — OPCl_3 reacts with **2** to afford an unseparable mixture of **2** and $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{PCl}_2-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**4**). The pure compound **4** can be obtained by reaction of OPCl_3 with $\text{Li}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$.

Phosphoryldifluoridamid OPF_2NH_2 wurde erstmals 1967 von Kongpricha und Preusse durch Umsetzung von $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ mit NH_3 dargestellt¹⁾. Man erhält es außerdem durch partielle Ammonolyse von OPF_2Cl ²⁾ und durch Spaltung von Pyrophosphoryltetrafluorid mit Hexamethyldisilazan³⁾. Es ist eine farblose, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen unter Abspaltung von HF zersetzt.

$(\text{OPF}_2)_2\text{NH}$ entsteht bei der hydrolytischen Spaltung von $\text{OPF}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$ mit FSO_2OH , konnte jedoch nicht isoliert werden, da es sofort polymerisiert⁴⁾. OPCl_2NH_2 kann selbst i. Vak. nicht unzersetzt destilliert werden²⁾. Durch vollständige Ammonolyse von OPCl_3 und OPF_3 erhält man $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ ^{5,6)}.

Von den entsprechenden silylierten Verbindungen sind nur wenige Vertreter bekannt. So erhält man aus Hexamethyldisilazan und OPF_3 bzw. $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ $\text{OPF}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ ⁷⁾:



1) S. Kongpricha und W. C. Preusse, Inorg. Chem. **6**, 1915 (1967).

2) H. W. Roesky und E. Niecke, Z. Naturforsch. **24b**, 1101 (1969).

3) H. W. Roesky, Chem. Ber. **100**, 2147 (1967).

4) O. Glemser, H. W. Roesky und P. R. Heinze, Inorg. nucl. Chem. Letters **4**, 179 (1968).

5) M. Goehring und K. Niedenzu, Chem. Ber. **89**, 1768 (1956).

6) G. Kodama und R. W. Parry, J. Inorg. nucl. Chem. **17**, 125 (1961).

7) O. Glemser, U. Biermann und S. P. v. Halasz, Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 501 (1969).

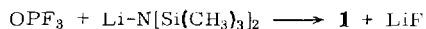
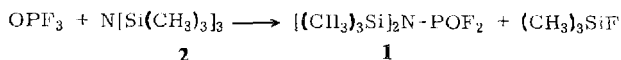
Roesky und *Giere* isolierten bei der Umsetzung von $P_2O_3F_4$ mit $CH_3-N(SiR_3)_2$ die Verbindung $R_3Si-N(CH_3)-POF_2$ ⁸⁾. *Wannagat* berichtete über $[(Me_3Si)_2N]_2POCl$ und $[(Me_3Si)_2N](Me_3SiN)PO$ ⁹⁾.

Wir interessierten uns für diese silylierten Verbindungen, die stabiler sind als die reinen Aminoderivate, und somit als Ausgangsprodukte zur Synthese neuer Halogen-Phosphor-Stickstoff-Verbindungen in Frage kommen.

1. $[(CH_3)_3Si]_2N-POF_2$ (**1**)

1 wurde erstmals von *Roesky* und *Giere* durch Reaktion von $P_2O_3F_4$ und $N[Si(CH_3)_3]_3$ dargestellt⁸⁾.

Wir erhielten es durch Umsetzung von OPF_3 mit $N[Si(CH_3)_3]_3$ (**2**) oder mit $Li-N[Si(CH_3)_3]_2$:



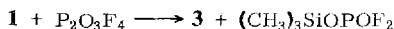
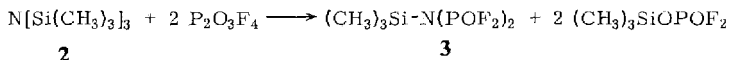
In unübersichtlicher Reaktion entsteht **1** auch bei der Umsetzung von $[N-Si(CH_3)_3]_3$ mit $P_2O_3F_4$ im Molverhältnis 1 : 1¹⁰⁾.

1 ist eine wasserklare, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt das erwartete Dublett, das ^{31}P -NMR-Spektrum das Triplet für die POF_2 -Gruppierung: $\delta_{19F} = -71.4$ ppm (ext. $CFCl_3$), $\delta_{31P} = +40.8$ ppm (ext. H_3PO_4), $J_{PF} = 965$ Hz.

Das 1H -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur zwei Signale. Die beiden $(CH_3)_3Si$ -Gruppen sind also magnetisch nicht äquivalent, was auf eine Behinderung der freien Drehbarkeit um die P-N-Achse schließen läßt: $\delta_{1H} = -0.2, +0.07$ ppm (ext. TMS), $^4J_{PH} = 0.8$ Hz, $J_{FH} = 0.3$ Hz.

2. $(CH_3)_3Si-N(POF_2)_2$ (**3**)

3 erhält man neben **1** aus der Reaktion von **2** mit $P_2O_3F_4$. Bei Einsatz eines entsprechenden Überschusses an Anhydrid gelingt es, die Reaktion fast quantitativ in Richtung des disubstituierten Produktes zu lenken:



3 ist aus der Reaktion von OPF_3 mit **2** nicht erhältlich, auch wenn OPF_3 im Überschuß (4 : 1) eingesetzt wird. Gleichfalls gelingt es nicht, durch Umsetzung von **3** mit weiterem $P_2O_3F_4$ die letzte Trimethylsilyl-Gruppe zu substituieren.

⁸⁾ H. W. *Roesky* und H. H. *Giere*, Z. Naturforsch. **25b**, 773 (1970).

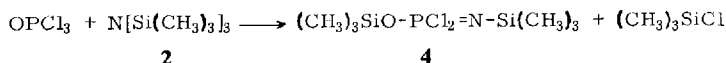
⁹⁾ U. *Wannagat* und H. *Seyffert*, unveröffentlichte Ergebnisse, in: U. *Wannagat*, Advances inorg. Chem. Radiochem. **6**, 225 (1964).

¹⁰⁾ R. *Höfer*, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1970.

3 ist eine klare, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Das NMR-Spektrum (^{19}F und ^{31}P) zeigt die für diese Verbindung typische XX'AA'X''X''' Struktur: $\delta_{\text{H}} = -0.31 \text{ ppm}$ (ext. TMS), $\delta_{^{19}\text{F}} = -74.2 \text{ ppm}$ (ext. CFCl_3), $\delta_{^{31}\text{P}} = +25.3 \text{ ppm}$ (ext. H_3PO_4), $^1J_{\text{PF}} = \pm 958 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PF}} = \mp 13 \text{ Hz}$; $^2J_{\text{PP}'} = 113 \text{ Hz}$.

3. $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**4**)

4 entsteht bei der Reaktion von OPCl_3 mit **2**:



Diese Umsetzung ist jedoch auch bei einem Überschuß an eingesetztem OPCl_3 nicht vollständig. Da **2** und **4** nahezu den gleichen Siedepunkt haben, läßt sich **4** nach dieser Methode nicht rein gewinnen. Die Reinsynthese von **4** gelingt durch Umsetzung von OPCl_3 mit Lithiumhexamethyldisilazan:



Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **4** zeigt ein Singulett bei $+41.8 \text{ ppm}$, das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Singuletts gleicher Intensität: $\delta_{\text{H}}(\text{R}_3\text{SiO}-) = -0.42 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{H}}(\text{R}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}) = -0.10 \text{ ppm}$, verbreitert, $^4J_{\text{HP}} < 0.6 \text{ Hz}$.

Als Nebenprodukt konnte **4** auch bei der Reaktion von PCl_5 mit Lithiumhexamethyldisilazan identifiziert werden¹¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Unterstützung.

Experimenteller Teil

OPF_3 ¹²⁾, $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ ¹³⁾, $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ ¹⁴⁾ und $\text{Li}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ ¹⁵⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Die ^{19}F -NMR- und die ^1H -NMR-Spektren haben wir mit dem Varian-Gerät A 56/60 in Substanz vermessen. Für die ^{31}P -NMR-Spektren stand ein Kerninduktionsspektrometer HX-8 von Bruker zur Verfügung. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrographen 325 aufgenommen (kapillarer Film zwischen KBr-Platten). Die Massenspektren sind mit einem Gerät CH 4 der Firma Atlas vermessen.

1. *N*-(Difluorophosphoryl)bis(trimethylsilyl)amin (**1**): a) Ein Laborautoklav, versehen mit einem Magnetührstab, wurde mit 14.0 g (0.06 mol) **2** gefüllt und evakuiert. Dann wurden 30.6 g (0.3 mol) OPF_3 aufkondensiert und das Substanzgemisch 24 h auf 120° unter Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden überschüssiges OPF_3 und Trimethylfluorsilan abgezogen. Das restliche Substanzgemisch, bestehend aus $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{POF}_2$ (**1**), $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPOF}_2$ und polymeren Produkten, wurde zuerst i. Vak. über eine 20-cm-Füllkörperkolonne, und die mit **1**

¹¹⁾ E. Niecke und W. Bitter, Inorg. nucl. Chem. Letters, im Druck.

¹²⁾ C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. org. Chemistry **25**, 2016 (1960).

¹³⁾ E. A. Robinson, Canad. J. Chem. **40**, 1729 (1962).

¹⁴⁾ J. Goubeau und J. Jiménez Barberá, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 217 (1960).

¹⁵⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, Angew. Chem. **71**, 574 (1959).

angereicherte Fraktion anschließend über eine Drehbandkolonne bei 7 Torr fraktioniert. **1** wurde als 3. Fraktion bei 29°/7 Torr abgenommen. Es ist eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Ausb. 6.3 g (43%, bezogen auf **2**).

$C_6H_{18}F_2NOPSi_2$ (245.4) Ber. C 29.37 H 7.40 F 15.49 N 5.71 P 12.63

Gef. C 29.30 H 7.24 F 15.6 N 5.64 P 12.64

IR (versuchsweise Zuordnung): 2970 m $\nu_{as}(CH_3)$, 2900 $\nu_s(CH_3)$, 1440 sch, 1420 m—s $\delta(CH_3)$, 1352 sst $\nu(P=O)$, 1273 sch, 1263 st $\delta(SiCH_3)$, 1105 sst, br $\nu_{as}(SiNSi)$, 936 st $\nu_{as}(PF_2)$, $\nu(P-N)$, 901 m $\nu_s(PF_2)$, 860 st, 843 st $\rho_1(SiCH_3)$, 775 sch, 760 m $\rho_2(SiCH_3)$, 670 m, 650 sch, 612 m $\nu(SiC)$, 590 sst $\nu_s(SiNSi)$, 503 m—st, 489 m—st, 412 cm^{-1} m Deformationsschwingungen der OPF_2 -Gruppe.

Massenspektrum (m/e): 245 M^+ (3%), 230 $(M - CH_3)^+$ (20%), 226 $(M - F)^+$ (0.5%), 172 $(M - Si(CH_3)_3)^+$ (10%), 160 $(M - POF_2)^+$ (20%), 92 $(CH_3)_3SiF^+$ (20%), 87 $NiSi(CH_3)_3^+$ (15%), 85 POF_2^+ (10%), 73 $Si(CH_3)_3^+$ (100%), 66 POF^+ (75%), 47 PO^+ (95%).

b) Aus OPF_3 und $Li-N[Si(CH_3)_3]_2$: Zur Lösung von 85 g (0.5 mol) $Li-N[Si(CH_3)_3]_2$ in 1 l absol. Diäthyläther wurden bei 0° 52 g (0.5 mol) OPF_3 langsam eingeleitet. Das entstandene LiF wurde in einer Stickstofffiltrationsanlage abfiltriert und mehrfach mit absol. Äther ausgewaschen. Nach dem Abziehen des Äthers erfolgte die weitere Reinigung wie unter a) beschrieben. Ausb. 63 g (50%).

2. *N,N*-Bis(diäthylphosphoryl)trimethylsilylamin (**3**): Als Reaktionsgefäß diente ein 150-ml-Zweihalsrundkolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler, der mit trockenem Stickstoff verschlossen war. Von außen wurde der Kolben während der Reaktion durch ein Aceton-Trockeneis-Bad auf -30° gekühlt. 46.5 g (0.2 mol) **2** wurden in 100 ml absol. Äther vorgelegt und unter Rühren innerhalb von 4 h 130.2 g (0.7 mol) $P_2O_3F_4$ zugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 5 h weitergerührt. Der Äther wurde abgezogen und der Rückstand, ein Gemisch von $[(CH_3)_3Si]_2N-POF_2$ (**1**), $(CH_3)_3Si-N(POF_2)_2$ (**3**), $(CH_3)_3SiOPOF_2$ und Polymeren, erst über eine Füllkörperkolonne und anschließend bei 7 Torr über eine Drehbandkolonne fraktioniert. Die zweite Fraktion bei 29°/7 Torr waren 6.9 g **1** (14%, bezogen auf **2**).

3 wurde als 4. Fraktion bei 68°/7 Torr erhalten. Ausb. 17.8 g (35%, bezogen auf **2**).

$C_3H_9F_4NO_2P_2Si$ (257.2) Ber. C 13.97 H 3.53 F 29.55 N 5.45 P 24.09

Gef. C 13.91 H 3.64 F 29.3 N 5.41 P 23.94

IR (versuchsweise Zuordnung): 2965 m $\nu_{as}(CH_3)$, 2905 s $\nu_s(CH_3)$, 1420 sch $\delta(CH_3)$, 1390 sst, br ν_{as} , $\nu_s(P=O)$, 1270 sch, 1262 st $\delta(SiCH_3)$, 1158 st $\nu_{as}(PNP)$, 980 m, 955 st, 900 st, 860 sst, br ν_{as} i. P. a. P. (PF_2), ν_s i. P., a. P. (PF_2), $\rho_1(SiCH_3)$, 765 m $\rho_2(SiCH_3)$, 640 m—s, 630 sch, 580 m—s ν_{as} , $\nu_s(SiC)$, $\nu_s(PNP)$, 500 st, 485 sch, 465 cm^{-1} sch OPF_2 -Deformationsschwingungen.

Ein auswertbares Massenspektrum dieser Verbindung konnte nicht erhalten werden. Offenbar erfolgt am Einlaßsystem des Massenspektrometers Zersetzung.

3. *N*-[Dichlor(trimethylsiloxy)phosphoranyliden]trimethylsilylamin (**4**)

a) Aus $OPCl_3$ und **2**: In verschiedenen Versuchen wurden $OPCl_3$ und **2** im Molverhältnis 1 : 1 bis etwa 4 : 1 mehrere h unter Rückfluß gekocht. Es entstand immer ein nicht auftrennbares Gemisch aus **2** und **4**.

b) Aus $OPCl_3$ und $Li-N[Si(CH_3)_3]_2$: Zur Lösung von 85 g (0.5 mol) $Li-N[Si(CH_3)_3]_2$ in 1 l absol. Diäthyläther wurden 75 g (0.5 mol) $OPCl_3$ langsam zugetropft. Die Reaktion setzte sofort sehr heftig ein, wobei der Äther unter Rückfluß kochte. Nach Beendigung der Reaktion

wurde das LiCl in einer Stickstofffiltrationsanlage abfiltriert und mehrfach mit absol. Äther ausgewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen und das Reaktionsprodukt über eine 20-cm-Füllkörperkolonne destilliert. Sdp. 60°/13 Torr. Ausb. 56.0 g (40%).

$C_6H_{18}Cl_2NOPSi_2$ (278.1) Ber. C 26.20 H 6.53 Cl 25.65 N 5.09 P 11.25

Gef. C 26.38 H 6.53 Cl 25.12 N 5.01 P 10.96

Mol.-Masse 275.3 (in Benzol), 277 (massenspektrometr.)

IR (versuchsweise Zuordnung): 2945 sst $\nu_{as}(CH_3)$, 2885 m-s $\nu_s(CH_3)$, 1440 sch, 1420 sch $\delta(CH_3)$, 1368 $\nu(P=N)$, 1262 m, 1252 sst, 1241 st $\delta(SiCH_3)$, 1040 sst, br $\nu_{as}(SiOP)$, 840 sst, br $\rho_1(SiCH_3)$, 756 st, 749 st $\rho_2(SiCH_3)$, 703 m-st, 680 m, 655 s, 600 m, 582 m, $\nu(SiC)$, $\nu(SiN)$, $\nu_s(SiOP)$, 548 cm^{-1} st ν_{as} , $\nu_s(POCl_2)$.

Ein reproduzierbares Massenspektrum war nicht zu erhalten, da sich die Verbindung teilweise am Einlaßsystem des Massenspektrometers zersetzt.

[356/72]