

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

TRIAZAPHOSPHININ-CYCLOSILAZAN SYSTEME

Matthias Meyer^a; Uwe Klingebiel^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Göttingen

To cite this Article Meyer, Matthias and Klingebiel, Uwe(1988) 'TRIAZAPHOSPHININ-CYCLOSILAZAN SYSTEME', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 40: 1, 117 – 121

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808072901

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072901>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

TRIAZAPHOSPHININ-CYCLOSILAZAN SYSTEME

MATTHIAS MEYER and UWE KLINGEBIEL*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße, 4,
D 3400 Göttingen*

(Received May 9, 1988)

2,2-Difluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinine reacts with 1-lithio-3-fluorodiisopropylsilyl-tetraisopropylcyclodisilazane, 1-lithio-, and 1,3-dilithio-hexamethylcyclotrisilazane to give the coupled ring systems 1-3. Ring contraction of the SiN-ring occurs in the reaction of the triazaphosphinine with lithiated 3-fluorodimethylsilyl-5-trimethylsilylcyclotrisilazane (4). Spirocyclic compounds (5, 6) are obtained in the reaction of the triazaphosphinine with a dilithiated diaminosilane and a dilithiated diaminodisilazane.

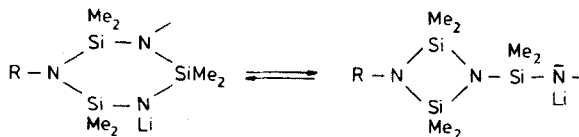
2,2-Difluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin reagiert mit 1-Lithio-3-fluorodiisopropylsilyl-tetraisopropylcyclo-disilazan, 1-Lithio- und 1,3-Dilithio-hexamethylcyclotrisilazan zu den gekoppelten Ringsystemen 1-3. Ringkontraktion des SiN-ringes erfolgt in der Reaktion des Triazaphosphinins mit lithiiertem 3-Fluordimethylsilyl-5-trimethylsilylcyclotrisilazane (4). Spirocyclische Verbindungen (5, 6) werden in der Reaktion des Triazaphosphinins mit dilithiiertem Diaminosilane und dilithiiertem Diaminodisilazane erhalten.

EINLEITUNG

Die leichte Si-N-Bindungsspaltung durch Elementhalogenide, z.B. durch Phosphorhalogenide, beschränkte bisher Substitutionen der Cyclosilazane auf Chlortrimethylsilan und -stannan, Fluorborane und -silane. Reaktionen mit Elementen der 5. Hauptgruppe unter Erhalt des Ringgerüsts sind auch vierzig Jahre nach der Synthese der Cyclotrisilazane noch unbekannt. Wir berichten über Kopplungen der Cyclosilazane mit 2,2-Difluor-4,6-bis (trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin.

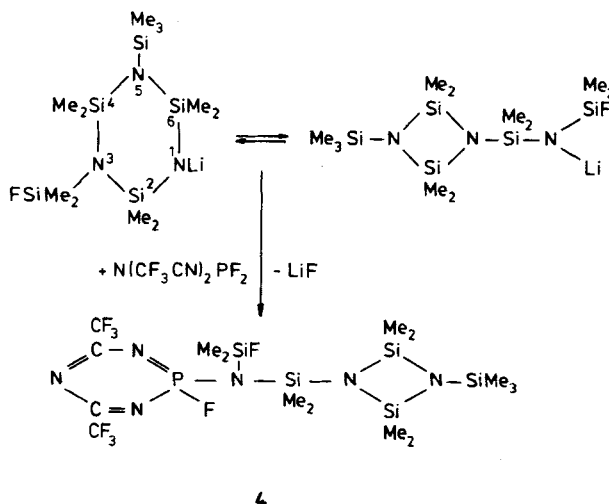
Erstsubstituenten am Hexamethylcyclotrisilazan, die die Basizität des Ringes erhöhen begünstigen thermodynamisch und kinetisch die Isomerisierung zum Cyclodisilazan,² das ebenfalls am Triazaphosphinin substituiert werden kann.

Nur wenige Beispiele von Si-N-Systemen mit einem spirocyclischen Phosphoratom sind in der Literatur beschrieben. Durch die Reaktion von 2,2-Dihalogeno-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin mit dilithiiertem Diaminosilan und -disilazan konnten zwei neue Spirocyclen synthetisiert werden.

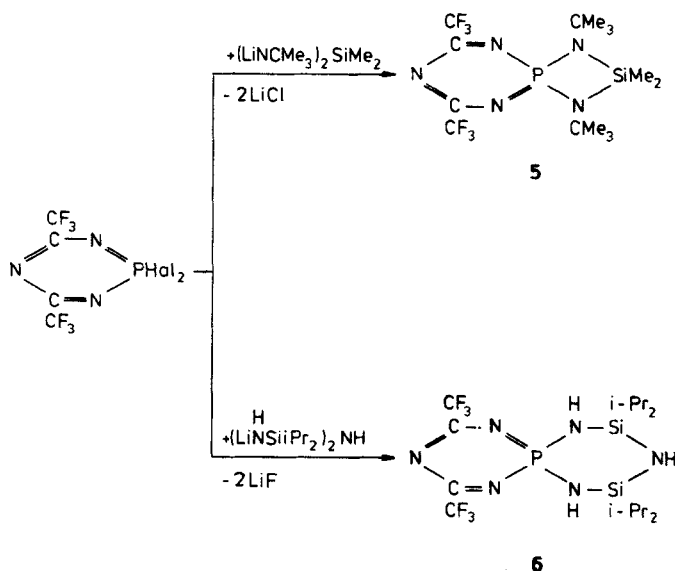


ERGEBNISSE

2,2-Difluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinin reagiert mit monolithiiertem 3-Fluordiisopropylsilyl-tetraisopropyl-cyclodisilazan und Hexamethyl-



mit 2,2-Dichlor- bzw. 2,2-Difluor-triazaphosphinin erhalten werden. 1–6 sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten. Bei vermindertem Druck destillieren sie ohne Zersetzung.



EXPERIMENTELLER TEIL

Die Versuche wurden unter trockenem N_2 durchgeführt. -Massen-spektren: CH5-Spektrometer, Varian (70 eV). NMR-Spektren: Bruker AM 250-Kernresonanzgerät, 1–6 wurden als 30%ige Lösungen in $CDCl_3$ (1, 5) bzw. in C_6D_6 (2–4, 6) vermessen. Interne Standards TMS, $CFCl_3$, externer Standard H_3PO_4 . Angabe der Chemischen Verschiebungen δ in [ppm] und der Kopplungskonstanten J in [Hz].

Verbindungen 1–4. 0.02 Mol der entsprechenden Cyclosilazane, in 100 ml *n*-Hexan gelöst werden mit *n*-Butyllithium mono- bzw dilithiiert (3). Nach beendeter Butanabspaltung werden die

Aufschümmungen der lithiierten Cyclosilazane durch Zugabe von 10 ml THF in Lösung gebracht und zu 0.02 Mol (**1**, **2**, **4**) bzw. 0.04 Mol (**3**) $N(CF_3CN)_2PF_2$ in 100 ml *n*-Hexan getropft. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. wird vom LiF abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und die Produkte destillativ gereinigt.

1'-(2-Fluor-4,6-bis(trifluormethyl))-1,3,5,2-λ⁵-triazaphosphorinyl-2)-3'-fluordiisopropylsilyl-2',2',4',4'-tetraisopropyl-cyclodisilazan 1. $C_{22}H_{42}F_8NPSi_3$ (643.53) C 40.85 (ber. 41.04), H 6.41 (6.58), Sdp.: 130°C/0.01 mbar. Ausb.: 25%, MS: m/e = 643 (100) M^+ ; ¹H-NMR: δ = 1.1 (i-Pr), 1.2 (iPrSiF). ¹⁹F-NMR: δ = -18.5 (PF), -75.4 (CF₃), -151 (SiF), ¹J_{FP} = 964.8, ⁴J_{FP} = 5.8. ³¹P-NMR: δ = 28.5. ¹³C-NMR: δ = 168.9 (C-N), 118.1 (CF₃), 17.8, 17.4 (CC₂'), 15.9 (CC₂'), 17.5, 17.2, 17.1, (CC₂), ¹J_{CF} = 279.1, ⁴J_{CF} = 1.5, ³J_{CP} = 26.6 (CF₃), ²J_{CF} = 38.3, ⁴J_{CF} = 1.2 (C-N), ²J_{CF} = 15.6 (CC₂)', ³J_{CF} = 1.2 u. 1.8 (CC₂)'. ²⁹Si-NMR: δ = 17.3 (Si-Ring), 2.8 (SiF), *J*_{SiF} = 228.7, ⁴*J*_{SIP} = 6.6.

1-(2-Fluor-4,6-bis(trifluormethyl))-1,3,5,2-λ⁵-triazaphosphorinyl-2)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan 2. $C_{10}H_{20}F_7N_6PSi_3$ (472.39) C 25.17 (ber. 25.43), H 4.13 (4.23), Sdp.: 90°C/0.01 mbar. Ausb.: 40% MS: m/e = 471 (100) M^+ ¹H-NMR: δ = -1.3 (Me), 0.15 (2SiMe₂), 0.3 (NH), ⁵*J*_{HF} = 1.2. ¹⁹F-NMR: δ = -19.5 (PF), -74.7 (CF₃), *J*_{FP} = 973, ⁴*J*_{FP} = 5.8. ³¹P-NMR: δ = 32.5. ¹³C-NMR: δ = 168.7 (C-N), 118.4 (CF₃), 2.7 (2SiMe₂), 2.6 (Me), *J*_{CF} = 279, ⁴*J*_{CF} = 1.4, ³*J*_{CP} = 26.5 (CF₃), ²*J*_{CF} = 38, ²*J*_{CF} = 4.3, ⁴*J*_{CF} = 1.3 (C-N), ³*J*_{CP} = 2.1 (Me'). ²⁹Si-NMR: δ = -1.5 (Si), 2.6 (2Si), ²*J*_{SIP} = 5.9.

1,3-Bis(2-fluor-4,6bis(trifluormethyl))-1,3,5,2-λ⁵-triazaphosphorinyl-2)-2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazan 3. $C_{14}H_{19}F_{14}N_9P_2Si$ (725.41) C 23.09 (ber. 23.18), H 2.51 (2.64). Sdp.: 136°C/0.01 mbar. Ausb.: 20%, MS: m/e = 725 (2) M^+ . ¹H-NMR: δ = -0.1 (Me), 0.19 (2SiMe₂), 0.4 (NH), ⁵*J*_{HF} = 1.2. ¹⁹F-NMR: δ = -19.5 (PF), -74.7 (CF₃), *J*_{FP} = 972.4, ⁴*J*_{FP} = 5.7, ⁵*J*_{FH} = 1.2. ³¹P-NMR: δ = 32.5. ¹³C-NMR: δ = 168.9 (C-N), 118.7 (CF₃), 2.8 (2SiC₂), 2.9 (Me), *J*_{CF} = 278.8, ³*J*_{CP} = 25.7 (CF₃), ²*J*_{CF} = 38.8 (C-N), ³*J*_{CP} = (2SiC₂). ²⁹Si-NMR: δ = -2.7 (2Si), -1.5 (Si), ²*J*_{SIP} = 5.9 (Dublett).

1-Fluor-dimethyl-1-[3',5'-bis(trifluormethyl)-1'-fluor-2',4',6',1'-λ⁵-triazaphosphorinyl]-2,2-dimethyl-[2'',4''-disilacyclobutyl-(1'')]silazan 4. $C_{15}H_{33}F_8N_6PSi_5$ (620.62) C 28.87 (ber. 29.02), H 5.18 (5.36). Sdp.: 105°C/0.01 mbar. Ausb.: 35%, MS: m/e = 620 (80) M^+ ; ¹H-NMR: δ = -0.01 (SiMe₃), 0.21 (SiMe₂), 0.24 (SiFMe₂), 0.25 (SiMe₂-Ring), ³*J*_{HF} = 0.8, ⁴*J*_{HF} = 7.3 (Me₂SiF), ⁴*J*_{HP} = 1.6 (SiMe₂). ¹⁹F-NMR: δ = -15.8 (PF), -77.9 (CF₃), -135.6 (SiF), *J*_{FP} = 981, ⁴*J*_{FP} = 6.0, ³*J*_{FP} = 17.1, ⁴*J*_{FF} = 2.5 (Me₂SiF). ³¹P-NMR: δ = 34.5. ¹³C-NMR: δ = 169.4 (C-N), 118.3 (CF₃), 5.3 (SiMe₂-Ring), 3.4 (SiMe₂), 2.2 (SiMe₃), 1.3 (Me₂SiF), *J*_{CF} = 278.7, ⁴*J*_{CF} = 1.5, ³*J*_{CP} = 33.4 (CF₃), ²*J*_{CF} = 33.6 (C-N), ²*J*_{CF} = 15.5, ³*J*_{CP} = 2 (Me₂SiF), ³*J*_{CP} = 4.6, ⁴*J*_{CF} = 2.5 (SiMe₂), ⁵*J*_{CP} = 1.1 (SiMe₂-Ring). ²⁹Si-NMR: δ = 15.5 (SiF), 6.4 (Si-Ring), -2.8 (SiMe₃), -7.6 (SiMe₂), *J*_{SiF} = 281.3, ³*J*_{SIF} = 2, ²*J*_{SIF} = 10.4 (Me₂SiF), ²*J*_{SIP} = 3.1.

Spirocyclen 5 und 6. 0.035 Mol Bis(tert.-butylamino)-dimethylsilan (**5**) bzw. 0.035 Mol Bis(amino)-tetraisopropyl-disilazan (**6**) in 100 ml *n*-Hexan werden mit *n*-Butyllithium dilithiiert. Nach beendeter Butanabspaltung wird die Aufschümmung des Lithiumsalzes auf -30°C gekühlt und langsam mit 0.035 Mol $N(CF_3CN)_2PF_2$ in 30 ml *n*-Hexan versetzt. Nach dem Auftauen wird für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung der Produkte **5** und **6** erfolgt nach Abfiltrieren des Lithiumfluorids durch fraktionierte Destillation bei 10⁻² mbar.

7,9-Di-tert.-butyl-2,4-bis(trifluormethyl)-8,8-dimethyl-1,3,5,7,9-pentaaza-6-phospha-8-sila-spiro[5.3]-nona-1,3,5-en 5. $C_{14}H_{24}F_6N_5PSi$ (435.26) C 38.49 (ber. 38.62), H 5.47 (5.56). Sdp.: 80°C/0.01 mbar. Ausb.: 30%, MS: m/e = 435 (10) M^+ ; ¹H-NMR: δ = 0.38 (Me), 1.2 (CMe₃), ⁴*J*_{HP} = 0.7 (CMe₃), ⁴*J*_{HP} = 0.5 (Me). ¹⁹F-NMR: δ = -75.4 (CF₃), ⁴*J*_{FP} = 4.7. ³¹P-NMR: δ = 23. ¹³C-NMR: δ = 166.9 (C-N), 118.1 (CF₃), 53.1 (CC₃), 32.1 (CC₃), 3.2 (SiC₂), *J*_{CF} = 279, ³*J*_{CP} = 23.4 (CF₃), ²*J*_{CP} = 35.6, ²*J*_{CP} = 5.1 (C-N), ³*J*_{CP} = 6.5 (CC₃), ³*J*_{CP} = 3.5 (Me), ²*J*_{CP} = 1.3 (CC₃). ²⁹Si-NMR: δ = 9.6, ²*J*_{SIP} = 2.2.

2,4-Bis(trifluormethyl)-7,9,11-trihydro-,8,10-tetraisopropyl-1,3,5,7,9,11-hexaaza-6-phospha-8,10-disila-spiro[5.5]undeca-1,3,5-en 6. $C_{16}H_{31}F_6N_6PSi_2$ (508.38) C 37.63 (ber. 37.79), H 6.03 (6.14). Sdp.: 80°C/0.01 mbar. Ausb.: 25%, MS: m/e = 508 (5) M^+ ; ¹H-NMR: δ = 0.84 (i-Pr), 1.5 (NH), ³*J*_{HH} = 7.0. ¹⁹F-NMR: δ = -74.2 (CF₃), ⁴*J*_{FP} = 5.5. ³¹P-NMR: δ = 26.8. ¹³C-NMR: δ = 165.8 (C-N), 119.3 (CF₃), 14.4 (CC₂), 16.9 (CC₂) *J*_{CF} = 279.2, ³*J*_{CP} = 24.9 (CF₃), ²*J*_{CF} = 36.2 (C-N), ⁴*J*_{CP} = 14.7, ³*J*_{CP} = 2.7 (i-Pr). ²⁹Si-NMR: δ = 4.2, ⁴*J*_{SIP} = 4.3.

DANK

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

LITERATUR

1. J. Haiduc und D. B. Sowerby, *The Chemistry of Inorganic Homo and Heterocycles*, Academic Press Inc. (London) 1987.
2. U. Klingebiel, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, **35** (1987) 1042.
3. M. Kajiwara, M. Makihava und H. Saito, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37** (1975) 2562.
4. U. Kliebisch, U. Klingebiel und N. Vater, *Chem. Ber.*, **118** (1985) 4561.
5. G. Schöning und O. Glemser, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 3231.
6. M. Meyer und U. Klingebiel, *Chem. Ber.*, **121** (1988) 627.