

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>

REAKTION VON TRIFLUORBORAN, -PHOSPHAN UND FLUORSILANEN MIT LITHIIERTEN BIS(SILYL)AMINEN

Dorothee Grosskopf^a; Lothar Marcus^a; Simone Walter^a; Uwe Klingebiel^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Göttingen, Germany

To cite this Article Grosskopf, Dorothee , Marcus, Lothar , Walter, Simone and Klingebiel, Uwe(1995) 'REAKTION VON TRIFLUORBORAN, -PHOSPHAN UND FLUORSILANEN MIT LITHIIERTEN BIS(SILYL)AMINEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 101: 1, 197 — 205

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508042517

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042517>

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.

REAKTION VON TRIFLUORBORAN, -PHOSPHAN UND FLUORSILANEN MIT LITHIIERTEN BIS(SILYL)AMINEN

DOROTHEE GROSSKOPF, LOTHAR MARCUS, SIMONE WALTER UND
UWE KLINGEBIEL*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4,
D-37077 Göttingen, Germany*

(Received October 4, 1994; in final form November 28, 1994)

Tris(silyl)amines with three different silylgroups (7–10) and a difluoroboryl-bis(di-*tert*-butylfluorosilyl)amine (11) are prepared in the reaction of lithiated bis(silyl)amines (2–6) with fluorosilanes and BF_3 . In the bulky substituted tris(silyl)amines 9 and 10 a rotational barrier is observed by NMR-spectroscopy at room temperature. An fluorosilyl substituted aminoiminophosphane (12) is obtained in the reaction of lithium-bis(di-*tert*-butylfluorosilyl)amide (6) with $\text{F}_2\text{PNCMe}_3\text{SiMe}_3$. The lithiated bis(silyl)amines 5 and 6 react with PF_3 to give the PF_2 -substituted bis(silyl)amines 13 and 14. Above room temperature 13 forms the cyclodiphosphazene (15) and $(\text{CMe}_3)_2\text{SiF}_2$.

Key words: Tris(silyl)amines, isomers, fluoroboryl-bis(fluorosilyl)amine, iminophosphane, cyclodiphosphazene.

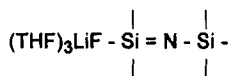
EINLEITUNG

Die Kondensationsbereitschaft der mit Elementen der 4. Hauptgruppe gebildeten primären Amine steigt mit zunehmender Größe des Zentralatoms und abnehmender Größe seiner Substituenten. Während Methylamin ein leicht isolierbares Gas ist, kondensiert das homologe Silylamin zum Tris(silyl)amin $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$. Die Reaktion des Chlortrimethylsilans mit NH_3 hingegen endet auf der Stufe des Bis(silyl)amins $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$.¹ Primäre Silylamine R_3SiNH_2 können kinetisch durch z. B. *tert*-Butyl-, Aryl- oder Tris(trimethylsilyl)methylgruppen stabilisiert werden.

Die Ammonolyse von Dichlorsilanen führt zur Bildung von Silazanringen oder, bei kinetischer Stabilisierung zu Silyldiaminen $\text{R}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$.² Das erste mögliche Zwischenprodukt dieser Ammonolyse, ein Chlorsilylamin des Typs $\text{R}_2\text{SiCINH}_2$, wurde bisher nicht isoliert.

Fluorsilylamine vom Typ $\text{R}_2\text{SiF-NH}_2$ sind jedoch in Umsetzungen der Metallamide mit Fluorsilanen leicht zugänglich.^{3,4} Die Fluorwasserstoff-Kondensation, die außer der NH_3 -Kondensation möglich ist, wird durch die starke Si-F -Bindung verhindert. Selbst Lithiumderivate der Fluorsilylamine konnten in den letzten Jahren isoliert werden.⁵

Die Struktur der lithiierten Fluorsilylamine wird maßgeblich durch An- oder Abwesenheit koordinierender Solventien beeinflusst. Bei Verwendung von THF ist Lithium häufig ausschließlich fluorkoordiniert, so daß LiF -Addukte von Iminosilanen vorliegen.⁵ Diese Verbindungen zeigen das Reaktionsverhalten der Im-

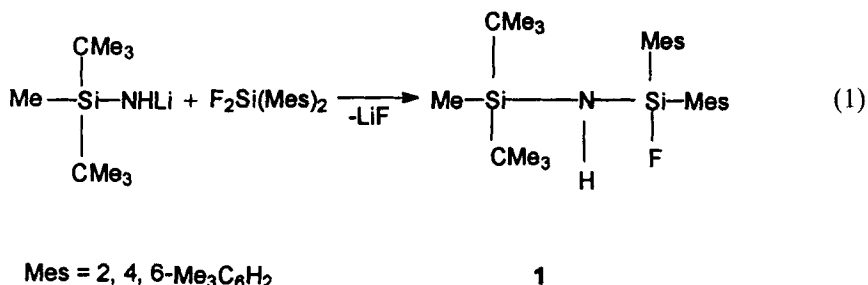


inosilane, jedoch ebenfalls das der Amide. So konnten Tris(floursilyl)amine mit drei unterschiedlichen Silylgruppen am Stickstoff gezielt durch stufenweise Substitution synthetisiert werden.⁴

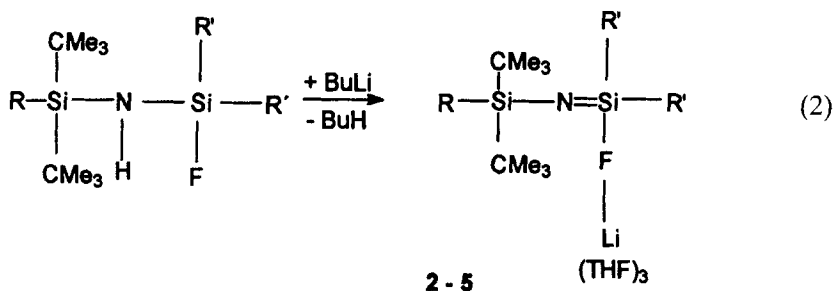
Die einfache Darstellung der Tris(silyl)amine und ihre thermische Stabilität veranlaßte uns, in Reaktionen lithiiertter Bis(silyl)amine mit Halogenverbindungen des Bors und Phosphors auch die Bindung dieser Heteroatome an den Silylamin-Stickstoff zu untersuchen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

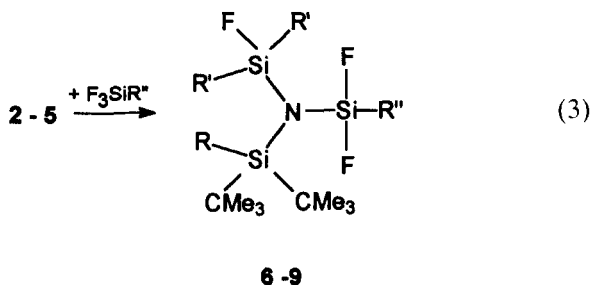
Bis(silyl)amine, z.B. **1**, entstehen in glatter Reaktion der Lithiumderivate primärer Silylamine mit Fluorsilanen.



Verbindungen des Typs **1** reagieren mit Lithiumorganylen bevorzugt unter Substitution des NH-Protons durch Lithium und nicht unter Austausch des Fluors durch die Organylgruppe.



Die harte Lewis-Säure Lithium orientiert sich in lithiierten Aminofluorsilanen zur harten Lewis-Base Fluor. Dies hat zur Folge, daß in Reaktionen mit Chlorsilanen häufig Fluor gegen Chlor,⁶ mit Fluorsilanen jedoch Lithium gegen Silylgruppen substituiert wird.⁴



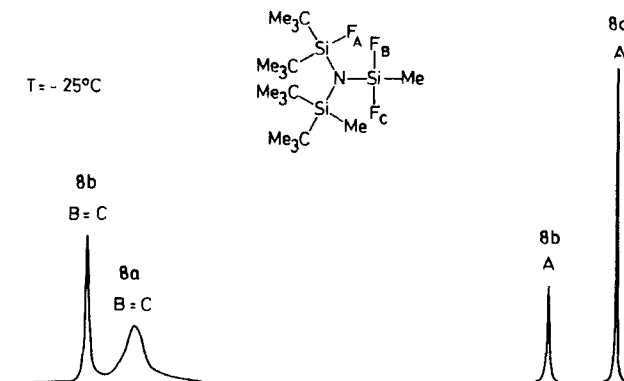
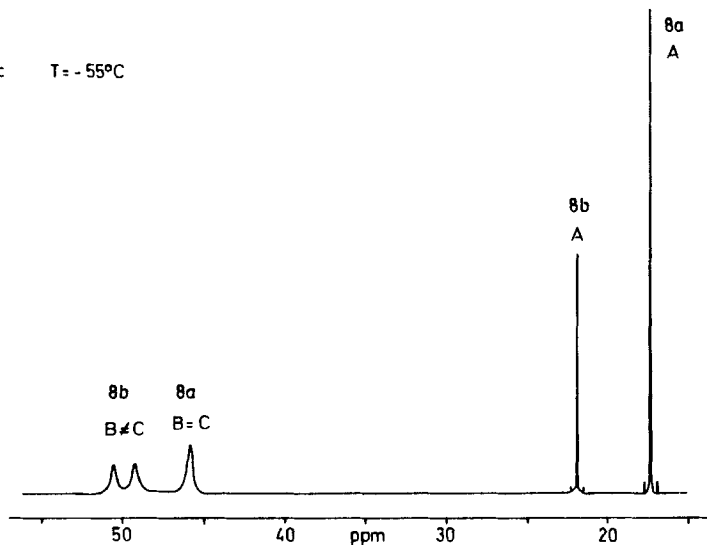
	2,6	3⁷,7	4⁴,8	5⁴,9
R	Me	Ph	Me	Me
R'	Mes	CMe ₃	CMe ₃	CMe ₃
R''	F	F	Me	Ph

Aus **2-5** entstehen mit Fluorsilanen die Tris(silyl)amine **6-9**. Obwohl große Gruppen am N-Atom gebunden sind, wird Zersetzung von **6-9** unter Fluorsilan-Abspaltung bis zur Siedetemperatur nicht beobachtet. NMR-spektroskopisch nachweisbar führen die voluminösen Substituenten in **8** und **9** zur gehinderten Bindungsrotation. Exemplarisch werden temperaturabhängige ¹⁹F-NMR-Spektren von **8** abgebildet und diskutiert (Abbildung 1). Das ¹⁹F-NMR-Spektren von **8** zeigt bei +50°C zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2. Sie sind der SiF-Gruppierung (A) und der SiF₂-Gruppe (B) zuzuordnen. Bei +25°C (Abbildung 1a) verbreitern sich diese Absorbtionen. Da bei langsamer oder eingefrorener Bewegung der jeweils gemessene Atomkern in der magnetischen Kernresonanzspektroskopie in Form zweier Signale registriert wird, ist offensichtlich die Rotation um eine Si—N—Bindung behindert. Dies ist in Abbildung 1b veranschaulicht. Sowohl für die SiF— als auch für die SiF₂-Gruppierung werden zwei Absorbtionen beobachtet, d.h. **8** tritt bei -25°C in Form zweier Rotationsisomere **8a** und **8b** auf.

Bei -25°C sind die bei Fluorkerne der SiF₂-Gruppierung äquivalent, d.h. die Rotation um die N—SiF₂—Bindung ist in **8a** und **8b** noch nicht eingeschränkt. Die weitere Temperaturerniedrigung auf -55°C führt schließlich auch zu nicht isomeren Fluorkernen der SiF₂-Gruppe eines Rotamers, hier als **8b** gekennzeichnet (Abbildung 1c). Bei diesem Isomer ist nun auch die Rotation der N—SiF₂—Bindung eingefroren. Die Löslichkeit der Probe und die Breite der Absorbtionen lassen weitere Messungen, z.B. die der ²J_{FF}-Kopplung, und Interpretationen der ¹⁹F-NMR-Spektren bei noch tieferen Temperaturen nicht mehr zu.

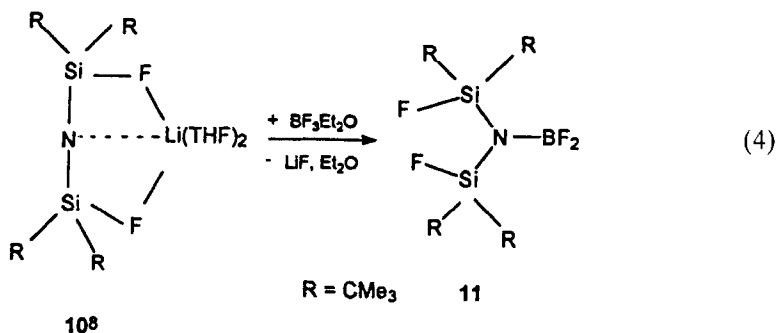
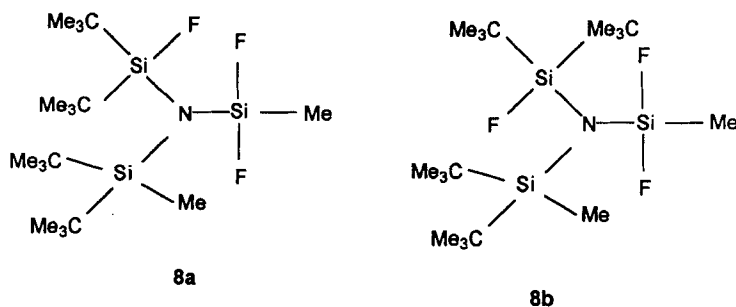
Die zweite, zu diskutierende Ursache für die Nichtäquivalenz der F-Kerne von **8** in den ¹⁹F-NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen wäre eine pyramidale Geometrie des N-Atoms. Röntgenstrukturanalysen von vergleichbaren Molekülen zeigen jedoch, daß die N-Atome planar umgeben sind.⁴

Trifluorboran reagiert als Gas oder in Lösung als Etherat mit lithiierten Bis(silyl)aminen bevorzugt unter Disubstitution. So entsteht FB[N(SiMe₃)₂]₂ aus BF₃ und LiN(SiMe₃)₂.⁹ Reaktionen der Lithiumderivate sperriger Alkyl(silyl)amine

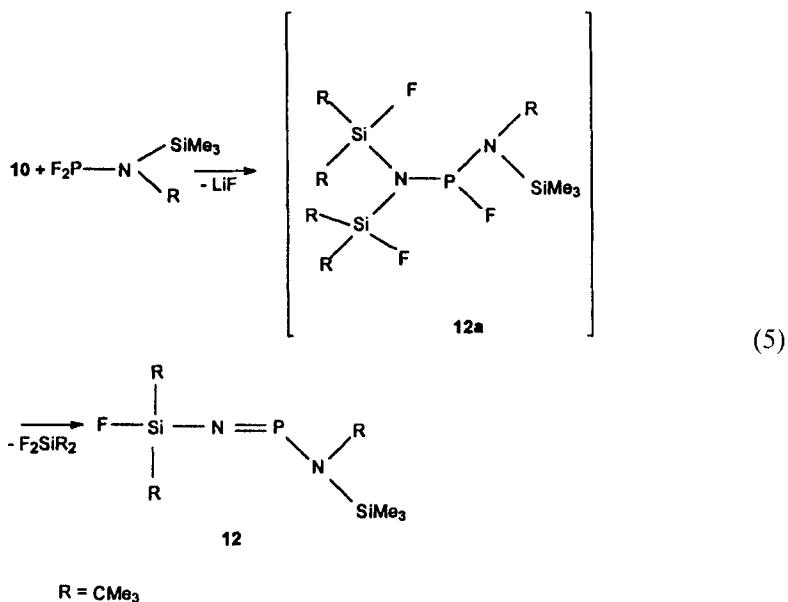
Abb. 1a $T = +25^{\circ}\text{C}$ Abb. 1b $T = -25^{\circ}\text{C}$ Abb. 1c $T = -55^{\circ}\text{C}$ ABBILDUNG 1 ^{19}F -NMR-Spektren von **8** bei 25°C (1a), -25°C (1b) und -55°C (1c).

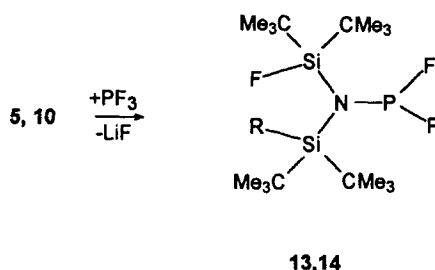
verlaufen häufig unter Borazinbildung. So entsteht z.B. $(\text{FB}-\text{NCMe}_3)_3$ aus $\text{Li}-\text{NCMe}_3\text{SiMe}_3$ und BF_3 unter LiF und FSiMe_3 -Abspaltung.

Bis(fluorsilyl)aminodifluorborane waren bisher unbekannt. Den ersten Vertreter synthetisierten wir in der Umsetzung des Lithium-bis(di-tert-butylfluorsilyl)amids (**10**)⁸ mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (Gleichung 4). **11** kann bei vermindertem Druck ohne Zersetzung destillativ gereinigt werden.

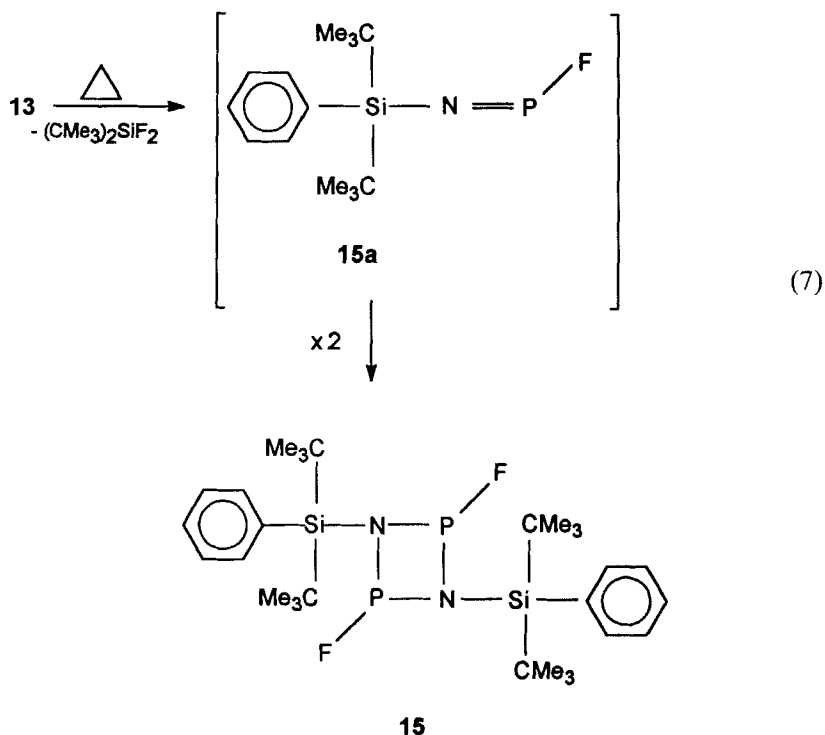


Thermisch instabiler sind die Primärprodukte der Reaktionen lithierter Fluorsilylamine mit Fluorophosphanen. Wird dem Lithiumderivat des Bis(di-*tert*-butyl-fluorsilyl)amins **10** das *tert*-Butyltrimethylsilylaminodifluorophosphan angeboten, so bildet sich das Aminoiminophosphan **12**. Die Di-*tert*-butyl-di-fluorsilan-Abspaltung erfolgt spontan. Eine PF-haltige Verbindung **12a** wurde in der Reaktionslösung nicht nachgewiesen. **12** ist das erste fluorsilyl-substituierte Iminophosphan.





Die Bis(silyl)aminodifluorphosphane **13** und **14** entstehen aus **5** bzw. **10** und PF_3 . In siedendem Lösemittel, z.B. in *n*-Hexan, zerfällt **13** rasch in $\text{F}_2\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ unter Bildung der $(\text{P}-\text{N})_2$ -Ringverbindung **15**.



Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **15** wies nur auf das Vorhandensein des Substitutionsproduktes (**13**), des Ringsystems und des abgespalteten Fluorsilans hin. Es wurden keine Signale gefunden, die auf die Entstehung eines $-\text{NPFNPF}_2-$ Systems hindeuten. Diese Beobachtung erlaubt die Annahme, daß intermediär das Iminophosphan **15a** gebildet wird. Die NMR-Spektren von **15** zeigen, daß in Lösung zwei Isomere vorliegen.

Versuche, **15** röntgenstrukturanalytisch zu charakterisieren verliefen unbefriedigend. Die Kristalle platzten beim Abkühlen, so daß Tieftemperaturmessungen nicht durchgeführt werden konnten. Messungen bei Raumtemperatur zeigten in der Elementarzelle sowohl das cis- als auch das trans-Isomer. Der Datensatz konnte daher nicht genügend verfeinert werden. Die vorliegenden Daten erlauben lediglich folgende Aussagen, Der Ring ist planar. Die Winkelsumme an den N-Atomen beträgt 360°, d.h. die Silylgruppen befinden sich in der Ringebene. Die Ring P—N—Abstände betragen etwa 168–169 pm, die Si—N—Abstände 177 pm. Die P—N—P—Ringwinkel sind mit ca. 94° größer als die N—P—N—Ringwinkel (86°).

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.—MS: CH-5-Spektrometer, Varian.—NMR: 30%ige Lösungen in C_6D_6 (**2**, **11–15**) bzw. in $CDCl_3$ (**1**, **6–9**), BRUKER AM 250 bzw. 400-Kernresonanzspektrometer. (Standard: TMS (int.) bzw. LiCl (ext.)). Die ^{19}F -Kerne wurden an einem Bruker WP 80 SY-Kernresonanzspektrometer bzw. an einem BRUKER MSL 400-Kernresonanzspektrometer gemessen. (Standard: C_6F_6 (int.)). Die Reinheit der Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch überprüft. **1** und **6–9** wurden zusätzlich gaschromatographisch überprüft.

Di-tert-butyl-methylsilyl-(fluor-dimesitylsilyl)amin 1: 0.01 mol $(CMe_3)_2SiMeNHLi$ werden in 50 ml *n*-Hexan/THF vorgelegt und mit 0.01 mol Dimesityldifluorsilan in 70 ml *n*-Heptan versetzt. Das Lösungsmittel wird bis ca. 80°C abdestilliert und das Reaktionsgemisch mehrere Tag unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt wird im Vakuum vom Lithiumfluorid getrennt und durch Kristallisation aus *n*-Hexan gereinigt. Ausbeute: 50% (2.3 g).

$C_{27}H_{44}FNSi_2$ (457.8), Fp. 58°C; MS (70 eV): m/z = 400 ($M-C_4H_9^+$, 100%). NMR ($CDCl_3$ /TMS, C_6F_6): 1H : δ – 0.17 (3H, $SiCH_3$), 1.04 (18H, $SiC(CH_3)_3$), 2.30 (6H, $(4-C_6CH_3)_2$), 2.51 (d, 3J (H, F) 1.8 Hz, 12H (2, 6- $C_6(CH_3)_2$), 6.84 (4H, C_6H_2); ^{13}C : δ – 8.33 (d, 1J (C, F) 0.8 Hz, $SiCH_3$), 20.39 (d, 1J (C, F) 1.0 Hz, (2, 6- C_6C_2), 21.13 (4- C_6C), 23.78 (d, 1J (C, F) 3.7 Hz SiC_2C_3), 28.23 ($SiCC_3$), 129.76 (d, J (C, F) 0.9 Hz, (2, 6- $C_6/3$, 5 C_6), 131.32 (d, 2J (C, F) 19.9 Hz, (1- C_6), 139.74 (4- C_6), 144.14 (d, J (C, F) 0.8 Hz, (2, 6- $C_6/3$, 5- C_6); ^{19}F : δ 44.70; ^{29}Si : δ – 17.18 (d, 1J (Si, F) 287.2 Hz, FSi) 11.97 (d, 3J (Si, F) 1.7 Hz, CH_3Si).

Lithium-(di-tert-butyl-methylsilyl)-(fluor-dimesitylsilyl)amid 2: 0.01 mol **1** werden in 30 ml *n*-Hexan/THF mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium versetzt und 1/2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lithiumverbindung kristallisiert nach kurzer Zeit aus der klaren Lösung aus. Ausbeute: 90%.

$C_{30}H_{67}FLiNO_3Si_2$ (683.1), Fp. 108°C. NMR (C_6D_6 /TMS, C_6F_6): 1H : δ 0.40 (3H, $SiCH_3$), 1.17 (18H, $SiC(CH_3)_3$), 1.25 (12H, $O(CH_2CH_2)$), 2.15 (6H, 4- C_6CH_3), 2.73 (d, 5J (H, F) 2.0 Hz, 12H (2, 6- $C_6(CH_3)_2$), 3.44 (12H, $O(CH_2CH_2)$), 6.78 (4H, (C_6H_2) ; 7Li : δ 1.17 (d, 1J (Li, F) 4.4 Hz; ^{13}C : δ – 1.97 (d, 1J (C, F) 3.3 Hz, $SiCH_3$), 21.49 (2, 6- C_6C_2), 22.40 (4- C_6C), 24.63 (d, 1J (C, F) 3.2 Hz, CC_3) 25.70 ($O(C_2C_2)$), 30.43 (CC_3), 68.56 ($O(C_2C_2)$), 129.63 (d, J (C, F) 0.7 Hz, (2,6/3,5- C_6), 137.90 (d, 2J (C, F) 23.6 Hz, 1- C_6), 139.00 (4- C_6), 144.23 (d, J (C, F) 0.7 Hz, (2,6/3,5- C_6); ^{19}F : δ 45.10; ^{29}Si : δ – 26.70 (d, 1J (Si, F) 240.9 Hz, FSi), – 8.46 (d, 3J (Si, F) 8.0 Hz, MeSi).

Tris(silyl)amine 6 und 7: 0.02 mol **2** bzw. **3** in 100 ml *n*-Hexan/THF werden im Autoklaven mit 0.02 mol SiF_4 versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 48 h bei einer Temperatur von 60°C gerührt und dann vom entstandenen LiF abgetrennt. **6** wird im Vakuum destillativ, **7** durch Kristallisation aus *n*-Hexan gereinigt.

(Di-tert-butyl-methylsilyl)-(fluor-dimesitylsilyl)-trifluorsilylamin 6: $C_{27}H_{43}F_4NSi_3$ (541.9) Ausbeute 30% (3.2 g); Sdp. 160°C/0.01 mbar. MS (70 eV): m/z = 484 ($M-C_4H_9^+$, 52%). NMR ($CDCl_3$ /TMS/ C_6F_6): ^{19}F : δ 27.43 (FSi), 37.81 (F_3Si); ^{29}Si : δ – 84.62 (q, d, 1J (SiF) 210.8 Hz, 3J (SiF) 4.0 Hz, F_3Si), – 16.78 (d, 1J (SiF) 286.0 Hz, FSi), 21.05 (MeSi).

(Di-tert-butyl-fluorsilyl)-(di-tert-butyl-phenylsilyl)-trifluorsilylamin 7: $C_{22}H_{41}F_4NSi_3$ (479.8) Ausbeute 40% (3.8 g); Fp. 78°C. MS (70 eV): m/z = 422 ($M-C_4H_9^+$, 100%). NMR ($CDCl_3$ /TMS/ C_6F_6): 1H : δ 1.21 (d, q, 3J (H, F) 1.5 Hz, 1J (H, F) 0.5 Hz, 18H, $FSiC(CH_3)_3$), 1.34 (18 H, $PhSiC(CH_3)_3$), 7.35 (3H,

Ph(H-3, H-4, H-5), 7.87 (2H, Ph(H-2, H-6)); ^{13}C : δ 22.92 (PhSiCC $_3$), 24.20 (d, 2J (C, F) 12.8 Hz, FSiCC $_3$), 29.77 (d, q, 5J (C, F) 1.9 Hz, 1J (C, F) 1.1 Hz, PhSiCC $_3$), 30.70 (d, q, 3J (C, F) 2.3 Hz, 5J (C, F) 0.5 Hz, FSiCC $_3$), 127.18 (Ph(C-2, C-6/C-3, C-5)), 129.62 (Ph(C-1/C-4)), 135.76 (q, J (C, F) 1.0 Hz, Ph(C-2, C-6/C-3, C-5)), 135.94 (m, Ph(C-1(C-4))); ^{19}F : δ 15.80 (q, 4J (F, F) 2.0 Hz, FSi), 32.60 (d, F $_3$ Si); ^{29}Si : δ -84.42 (q, d, 1J (SiF) 213.5 Hz 3J (SiF) 18.0 Hz, F $_3$ Si), 6.05 (d, 3J (SiF) 1.5 Hz, PhSi), 10.5 (d, q, 1J (SiF) 305.2 Hz, 3J (Si, F) 1.6 Hz, FSi).

Tris(silyl)amine 8 und 9: 0.02 mol **4** in 100 ml *n*-Hexan/THF werden bei -50°C mit 0.02 mol Trifluormethylsilan (**8**) bzw. bei Raumtemperatur mit 0.02 mol Trifluorphenylsilan (**9**) versetzt. Die Reaktionslösung von **9** wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die Reaktionsgemische werden zwei Tage unter Rückfluß erhitzt. Die Rohprodukte werden vom Lithiumfluorid abgetrennt und destillativ gereinigt.

(Di-tert-butyl-fluorsilyl)-(di-tert-butyl-methylsilyl)-(difluor-methylsilyl)amin 8: C $_{18}$ H $_{42}$ F $_3$ NSi $_3$ (413.8), Ausbeute 40% (3, 3 g); Sdp. $78^\circ\text{C}/0.01$ Torr. MS (70 eV); m/z 356 (M-C $_4$ H $_9^+$, 100%). NMR (25 $^\circ\text{C}$ /CDCl $_3$ /TMS/C $_6$ F $_6$): ^1H : δ 0.36 (d, t, 5J (H, F) 2.1 Hz, 5J (H, F) 1.0 Hz, 3H, SiCH $_3$), 0.57 (t, 3J (H, F) 5.3 Hz, 3H, FSiCH $_3$), 1.09 (d, 5J (H, F) 1.0 Hz, 18H, SiC(CH $_3$) $_3$), 1.12 (d, t, 4J (H, F) 1.5 Hz, 5J (H, F) 0.7 Hz, 18H, FSiC(CH $_3$) $_3$); ^{13}C : δ -3.14 (d, t, 4J (C, F) 7.7 Hz, 4J (C, F) 2.2 Hz, SiMe), -0.44 (t, d, 2J (C, F) 27.3 Hz, 4J (C, F) 0.7 Hz, F $_2$ SiMe), 22.78 (MeSiCC $_3$), 23.93 (d, 2J (C, F) 13.8 Hz, FSiCC $_3$), 29.67 (d, 3J (C, F) 2.1 Hz, FSiCC $_3$), 29.70 (MeSiCC $_3$); ^{19}F : (Abbildung 1) δ 20.50 (FSi), 49.42 (breites Singulett, F $_3$ Si); ^{29}Si : δ 30.67 (t, d, 1J (Si, F) 272.8 Hz, 3J (Si, F) 11.6 Hz, F $_2$ Si), 8.62 (d, t, 1J (Si, F) 301.6 Hz, 3J (Si, F) 3.9 Hz FSi), 12.82 (MeSi).

Di-tert-butylfluorsilyl-di-tert-butylmethylsilyl-difluorphenylsilylamin 9: C $_{23}$ H $_{44}$ F $_3$ NSi $_3$ (475.9), Ausbeute 35% (3, 3 g); Sdp. $93^\circ\text{C}/0.01$ mbar. MS (70 eV); m/z = 418 (M-C $_4$ H $_9^+$, 80%). NMR (CDCl $_3$ /TMS/C $_6$ F $_6$): ^1H : δ 0.06 (t, 4J (H, F) 1.1 Hz, 3H, SiCH $_3$), 1.07 (d, 4J (H, F) 1.4 Hz, 18H, FSiC(CH $_3$) $_3$), 1.25 (d, t, 5J (H, F) 1.4 Hz, 5J (H, F) 0.8 Hz, 18H, SiC(CH $_3$) $_3$), 7.41–7.80 (SH, Ph); ^{13}C : δ -2.25 (d, t, 4J (C, F) 2.5 Hz, 4J (C, F) 0.7 Hz, SiMe), 23.01 (d, 4J (C, F) 0.4 Hz, SiCC $_3$), 24.38 (d, 2J (C, F) 13.5 Hz, FSiCC $_3$), 29.81 (d, 3J (C, F) 3.6 Hz, FSiCC $_3$), 30.14 (d, t, 5J (C, F) 1.7 Hz, 5J (C, F) 0.8 Hz, SiCC $_3$), 128.17 (Ph(C-2, C-6/C-3, C-5)), 130.62 (d, t, 2J (C, F) 26.7 Hz, 4J (C, F) 1.3 Hz, Ph (C-1)), 131.60 (Ph(C-4)), 134.76 (t, J (C, F) 1.6 Hz, Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)); ^{19}F : δ 17.81 (FSi), 41.85 (F $_2$ Si); ^{29}Si : δ -47.17 (t, d, 1J (Si, F) 271.6 Hz, 3J (Si, F) 13.5 Hz, F $_2$ Si), 8.98 (d, t, 1J (Si, F) 301.1 Hz, 3J (Si, F) 3.3 Hz, FSi), 12.75 (MeSi).

Bis(di-tert-butylfluorsilyl)difluorborylamin 11: 0.02 Mol **10**⁸ in 50 ml *n*-Hexan/THF werden mit 0.02 mol BF $_3$ ·Et $_2$ O versetzt und 1 h zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird durch Kondensation in einer Kühlfalle vom LiF getrennt und anschließend durch Sublimation gereinigt.

C $_{16}$ H $_{36}$ BF $_4$ Si $_2$ (385.4), Ausbeute 65% (5.0 g); Sublimation $75^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS (70 eV); FJ, m/z = 328 (M-C $_4$ H $_9^+$, 100%). NMR (CDCl $_3$ /TMS/C $_6$ F $_6$): ^1H : δ 0.97 (d, d, t, 4J (H, F) 0.97, 5J (H, F) 0.97, 4J (H, F) 0.49 Hz, 36H, FSi(CH $_3$) $_3$); ^{11}B : δ 18.2; ^{13}C : δ 21.87 (d, d, 2J (C, F) 6.67, 4J (C, F) 6.67 Hz, SiC), 27.82 (d, d, t, 3J (C, F) 1.28, 5J (C, F) 1.28, 5J (C, F) 1.28 Hz, SiCC $_3$); ^{19}F : δ 4.54 (FSi), 59.8 (BF $_2$); ^{29}Si : δ 8.84 (d, d, t, J (Si, F) 308.61, 3J (Si, F) 6.56, 3J (Si, F) 3.98).

Tert-butyl(trimethylsilyl)amino-(di-tert-butylfluorsilyl)iminophosphan 12: 0.02 mol **10** in 100 ml *n*-Hexan/THF werden mit der äquimolaren Menge tert-Butyl(trimethylsilyl)amino-difluorophosphan in 50 ml Toluol versetzt. Das Lösungsmittel wird bis 110°C abdestilliert, und das Reaktionsgemisch wird 2 d gekocht. **12** wird durch Destillation im Vakuum rein erhalten.

C $_{15}$ H $_{36}$ FN $_3$ PSi $_2$ (350.6), Ausbeute 65% (4, 6 g); Sdp. $90^\circ\text{C}/0.01$ mbar, Farbe gelb, MS (eV) F. J., m/z = 350 (100, M $^+$); NMR (C $_6$ D $_6$): ^1H : δ 0.36 (d, 4J (H, P) 1.92 Hz, 9H, SiCH $_3$), 1.15 (d, J (H, F) 0.95 Hz, 18H, SiCCH $_3$), 1.35 (d, 4J (H, P) 1.81 Hz, 9H, NCCCH $_3$); ^{13}C : δ 5.60 (d, 3J (C, P) 9.14 Hz, SiC $_3$), 19.89 (d, d, 2J (C, F) 17.08 1J (C, P) 2.13 Hz, SiCC $_3$), 27.73 (d, d, 2J (C, F) 1.66, 4J (C, P) 0.35 Hz, SiCC $_3$), 33.12 (d, 3J (C, P) 10.67 Hz, NCC $_3$), 58.94 (d, 2J (C, P) 6.04 Hz, NC); ^{19}F : δ 1.84 (d, 3J (P, F) 4.16 Hz); ^{29}Si : δ -6.12 (d, d, J (Si, F) 305.54, J (Si, P) 15.78 Hz, SiF), 7.97 (d, 2J (Si, P) 7.94 Hz, SiMe $_3$); ^{31}P : δ 313.86.

Ber. (%): C = 51.39, H = 10.35 Gef. (%): C = 51.21, H = 10.19

Amino-difluorophosphate 13 und 14: 0.02 mol **5** (**13**) bzw. **10** (**14**) in 50 ml THF werden im Autoklaven vorgelegt und 0.02 mol PF $_3$ eingeleitet. Die Reaktionslösung wird 3 d auf 40°C erwärmt und gerührt. **13** kann anschließend NMR-spektroskopisch neben bereits gebildetem **15** nachgewiesen werden. **14** konnte destillativ gereinigt werden.

(Di-tert-butyl-fluorsilyl)-(di-tert-butyl-phenylsilyl)amino-disfluorophosphan **13**: NMR (THF) ^{19}F : δ 4.35 (FSi) 108.17 (d, J (P, F) 1208.2 Hz, PF_2); ^{31}P : δ 153.00 (t, J (P, F) 1208 Hz).

Bis(di-tert-butyl-fluorsilyl)amino-difluorophosphan **14**: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{F}_4\text{NPSi}_2$ (405.6), Ausbeute 18% (1.5 g), Sdp. $89^\circ\text{C}/0.01$ mbar, MS (EI, 70 eV): m/z = 348 ($\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9^+$, 4%), (FI, 70 eV): m/z 405 (M^+ , 13%). NMR ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}/\text{C}_6\text{F}_6$, ^1H : δ 1.15 (m, 36H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C : δ 22.79 (t, d, 4J (C, F) 6.4 Hz, 1J (C, F) 2.1 Hz, SiCC_3), 28.09 (d, d, d, t, 3J (C, F) 3.6 Hz, 4J (C, P) 1.3 Hz, 3J (C, F) 1.3 Hz, 2J (C, F) 1.3 Hz, SiCC_3); ^{19}F : δ 4.30 (d, t, 3J (F, P) 0.7 Hz, 4J (F, F) 0.7 Hz, FSi), 111.71 (d, t, 1J (F, P) 1247 Hz, 1J (F, F) 0.7 Hz, FP); ^{29}Si : δ 5.7–6.5, 12.1–12.9 (m, 1J (Si, F) 271 Hz, SiF; das Spektrum ist höherer Ordnung, das resultierende Signal spaltet durch die 1J (Si, F)-Kopplung in zwei Multipletts auf. Die 1J (Si, F)-Kopplungskonstante wurde über die ^{29}Si -Satelliten im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt); ^{31}P : δ 156.34 (t, 1J (P, F) 1247 Hz, PF_2).

1,3-Di-tert-butyl-phenylsilyl-2,4-difluor-cyclodiphosphazan **15**: Die Reaktionslösung von **13** wird zum Sieden erhitzt. ^{19}F -NMR-spektroskopisch wird die $(\text{CMe}_3)_2\text{SiF}_2$ -Abspaltung und Bildung der PF-Gruppe beobachtet. Die Reaktion ist nach 1 h beendet. Das Rohprodukt wurde zur Abtrennung von LiF in eine Kühlfalle kondensiert. Anschließend wird **15** durch Kristallisation aus *n*-Hexan rein zu erhalten.

Der viergliedrige (PN) $_2$ -Ring liegt als cis/trans Isomerengemisch im Verhältnis von 6:1 I:II vor.

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren sind Spektren mit einem AA'XX'-Spin-System. Wie bei dem zu **15** ähnlichen 1,3-Di-tert-butyl-2,4-difluorocyclodiphosphazan¹⁰ können auch hier P—P— und F—F—Kopplungen über den Ring bestimmt werden. Die Kopplungskonstanten des hauptsächlichsten vorliegenden Isomers wurden mit Hilfe des PANIC-Programms von BRUKER errechnet.

$\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{F}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ (566.8), Ausbeute 40% (4.5 g), Fp. 183°C , MS (70 e.V.): 509 ($\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9^+$, 100%). NMR ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}/\text{C}_6\text{F}_6$): ^1H : δ 1.22 (36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ I) 1.45 (36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ II), 7.16–7.23 (12H, $\text{C}_6\text{H}-3$, H-4, H-5) I, II), 7.95–7.97 (8H, $\text{C}_6\text{H}-2$, H-6) I, II); ^{13}C : δ 20.80 (CC_3 II), 20.91 (CC_3 I) 29.14 (t, CC_3 I), 29.25 (t, CC_3 II) 127.92 (2.6– $\text{C}_6/3.5-\text{C}_6\text{I}$), 130.00 (1- $\text{C}_6/4-\text{C}_6$ I) 132.98 (m, 1- $\text{C}_6/4-\text{C}_6$ I), 136.45 (2.6- $\text{C}_6/3.5-\text{C}_6$ I); ^{19}F : δ 142.16 (d, II), 150.31 (d, d, d, 1J (F, P) 1195.2, 3J (F, P) –44.5, 2J (F, F) 68.4 Hz, I); ^{29}Si : δ 2.11 (t, t, 2J (Si, P) 2.9, 3J (SiF) 1.2 Hz, I), 2.84 (t, t, 2J (SiP) 4.2, 3J (Si, F) 1.1 Hz, II); ^{31}P : δ 209.51 (d, 2J (P, P) 92.0 Hz, I), 272.24 II.

Ber. (%): C = 59.33, H = 8.18, Gef. (%): C = 59.17, H = 7.98.

DANK

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

LITERATUR

1. U. Wannagat, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **6**, 225 (1964).
2. L. H. Sommer und L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1030 (1954).
3. U. Wannagat und H. Bürger, *Angew. Chem.*, **76**, 497 (1964).
4. S. Walter, U. Klingebiel, M. Noltemeyer und D. Schmidt-Bäse, *Z. Naturforsch.*, **46b**, 1149 (1991).
5. S. Walter und U. Klingebiel, *Coordination Chem. Rev.*, **130**, 481 (1994).
6. S. Walter, U. Klingebiel und D. Schmidt-Bäse, *J. Organomet. Chem.*, **412**, 319 (1991).
7. D. Großkopf, U. Klingebiel, L. Marcus und M. Noltemeyer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, i. Dr.
8. U. Pieper, S. Walter, U. Klingebiel und D. Stalke, *Angew. Chem.*, **102**, 218 (1990).
9. P. Geymayer, E. G. Rochow und U. Wannagat, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **3**, 633 (1964).
10. R. Keat, D. S. Rycroft, E. Niece, H.-G. Schäfer und H. Zorn, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 1665 (1982).