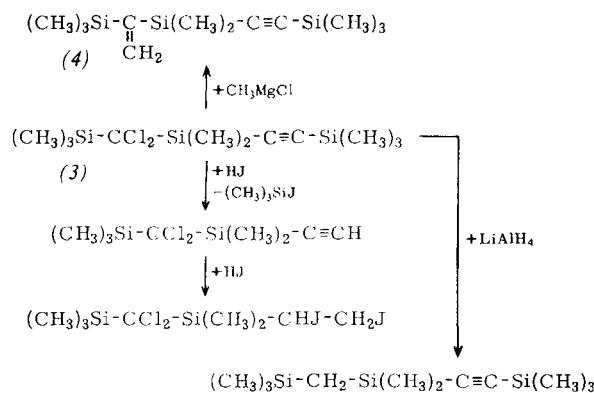


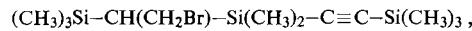
mit den massenspektrometrisch gesicherten Formeln $\text{Si}_3\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Cl}_2$ (3), $\text{Si}_3\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (4) und $\text{Si}_3\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (5) isoliert wurden.

Die Verbindung (3) ist weiß und kristallin, $\text{Fp} = 35^\circ\text{C}$. Aus dem NMR-Spektrum und Reaktionen mit HJ , LiAlH_4 und CH_3MgCl folgt die angegebene Struktur. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe

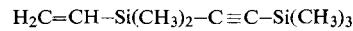


wurde an der Raman-Linie bei 2105 cm^{-1} erkannt^[6], womit cyclische Strukturformeln ausscheiden.

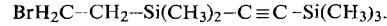
Für Verbindung (4) ergibt sich aus der Spaltungsreaktion mit HBr , sowie aus NMR- und Ramanspektren die angegebene Struktur, die durch Synthese bestätigt wurde. Der Verlauf der Spaltung von (4) mit HBr hängt von den Reaktionsbedingungen ab: in CCl_4 bildet sich zunächst



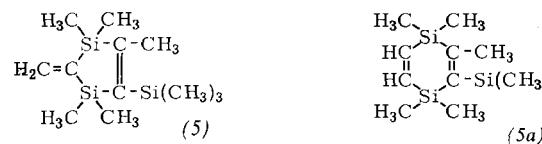
beim Einleiten in die lösungsmittelfreie Substanz erhält man



und



Die Verbindung (5), isomer mit (4), enthält nach dem Raman-Spektrum keine Acetylengruppe. Alle Beobachtungen sprechen für eine cyclische Struktur, unter denen alle bis auf



(5) und (5a) ausgeschlossen werden können. (5) wird als die wahrscheinlichere Struktur angesehen.

Alle weiteren aus (2) gebildeten Verbindungen sind linear und enthalten drei Si-Atome. In keinem der Produkte ist noch das Ringgerüst von (2) vorhanden.

Eingegangen am 18. September 1967 [Z 624]

[*] Prof. Dr. G. Fritz und Dr. N. Szczepanski
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

[1] G. Fritz, H. J. Buhl u. D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. 327, 165 (1964).

[2] G. Fritz, D. Habel u. G. Teichmann, Z. anorg. allg. Chem. 303, 85 (1960).

[3] G. Fritz, H. Fröhlich u. D. Kummer, Z. anorg. allg. Chem. 34, 353 (1967).

[4] G. Fritz u. J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 309, 77 (1961).

[5] G. Fritz u. H. Thielking, unveröffentlicht; H. Thielking, Dissertation, Universität Münster, 1962.

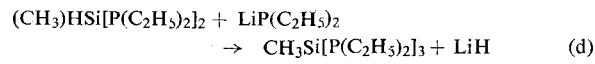
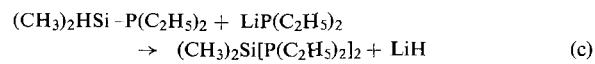
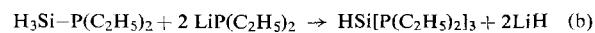
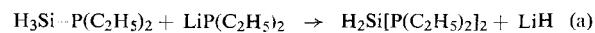
[6] Die Raman-Spektren wurden im anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Stuttgart aufgenommen, wofür wir Herrn Professor Goubeau und Herrn Dr. Sałodny danken.

Reaktionen der Silylphosphine. — Bildung von Lithium-tris(diäthylphosphinyl)silicid

Von G. Fritz und G. Becker [*]

SiH-haltige Chlorsilane wie HSiCl_3 bilden mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ neben dem Silylphosphin größere Mengen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$. Aus SiH-freien Chlorsilanen wie SiCl_4 entsteht $\text{Et}_2\text{P}-\text{PEt}_2$, wenn im Reaktionsgemisch ein Überschuß von $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vorhanden ist^[1]. Außerdem bilden sich rote Polymere mit Si-Si-Gruppen. Diese Nebenreaktionen treten fast vollständig zurück, sobald während der gesamten Umsetzung ein Überschuss des Chlorsilans aufrechterhalten wird, indem man das in Äther gelöste Phosphid zum Chlorsilan tropft^[2]. Dies ließ vermuten, daß ein intermediär entstandenes Silylphosphin gegenüber dem stark nucleophilen Phosphid instabil ist. Daher stellten wir Silyl- und Methylsilyl-phosphine her und untersuchten ihr Verhalten gegen $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Diäthyläther. Der Reaktionsverlauf wurde durch Messung des NMR-Spektrums verfolgt.

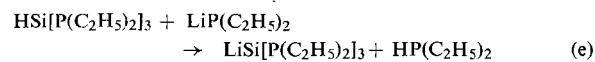
Wir fanden, daß $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auch über längere Zeit nicht miteinander reagieren. Dagegen setzen sich SiH-haltige Silylphosphine zu phosphorylierten Produkten um:



Am schnellsten verläuft Reaktion (a). Damit ist zu verstehen, daß bei der Darstellung von $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aus H_3SiBr und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ die Verbindungen $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ stets als Nebenprodukte auftreten. LiH reagiert mit H_3SiBr zu SiH_4 .

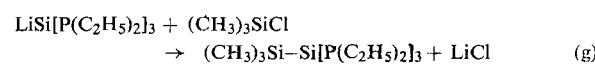
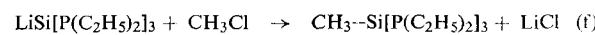
Die Reaktionen (c) und (d) sind erheblich langsamer. Reaktion (d), die langsamste, ist erst nach mehreren Tagen vollständig abgelaufen.

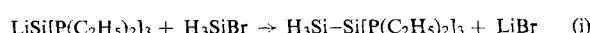
Ganz anders reagiert $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Mischt man beide Verbindungen in Äther im NMR-Röhrchen und mißt sofort das NMR-Spektrum, so findet man folgendes: Das Quartett der SiH-Resonanz, das durch Spin-Spin-Kopplung mit den drei Phosphor-Atomen entsteht, ist fast verschwunden, und gleichzeitig ist das Multiplett der Phosphor-Wasserstoff-Resonanz des Diäthylphosphins aufgetreten. Nach etwa 2 Stunden ist fast keine Si-H-Resonanz mehr im Spektrum zu sehen. Die Farbe der ätherischen Lösung hat sich von schwach gelb auf hellrot geändert. Die Umsetzung verläuft nach



Das entstandene Diäthylphosphin läßt sich zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum abdestillieren und mit Jod-Lösung zur Diäthylphosphin-Säure oxidieren. Danach bilden sich 80 % des für den vollständigen Ablauf der Reaktion zu erwartenden $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

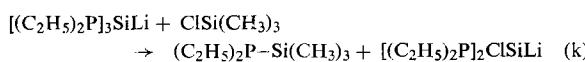
Lithium-tris(diäthylphosphinyl)silicid, $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, ließ sich nicht in kristalliner Form isolieren. Man erhält es als rote, harzartige Substanz, die sich wieder vollständig in Äther löst. Es reagiert mit CH_3Cl , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ und H_3SiBr nach den Gleichungen (f)–(i). Nach (f) entsteht eine Si-C-Bindung, nach (g)–(i) bilden sich Phosphinyl-Derivate von Disilanen.



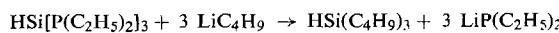


Durchführung der Umsetzungen: $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ wurde mit der stöchiometrischen Menge $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Äther vereinigt, das Gemisch etwa 5 Stunden bei 20°C gehalten und anschließend das Diäthylphosphin mit dem Lösungsmittel abgepumpt. Es verbleibt rotes, harzartiges $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, das sich bei erneuter Ätherzugabe ohne Rückstand löst. Die Halogenverbindung wird auf die gefrorene Lösung aufkondensiert, in der sie sich bei etwa -90°C löst. Die Reaktion setzt erst zwischen -50 und -60°C ein. Dabei entfärbt sich die Lösung und die entsprechende Menge Lithiumhalogenid fällt aus. Produkte werden durch Destillation isoliert. Die Ausbeuten liegen bei 30 – 40% .

Neben den in Gleichung (f)–(i) genannten Verbindungen bilden sich noch schwerer flüchtige Produkte mit Si–Si-Bindungen und einfache Silylphosphine, z.B. das Trimethylsilyldiäthylphosphin. Dieses entsteht bei der Umsetzung von $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Danach tritt neben einer Substitution des Lithiums [Gl. (g)] auch eine Spaltung der Si–P-Bindung durch die Halogenverbindung ein [Gl. (k)]. Das Produkt mit Lithium und Halogen am gleichen Si-Atom bildet unter Abspaltung von LiCl hochmolekulare Substanzen.



Im Gegensatz zu Gleichung (e) reagiert $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit Butyllithium in Pentan nicht unter Metallierung am Si-Atom:



Die Metallierung nach Gleichung (e) gelingt nur beim $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$. Stehen am Si-Atom nur eine oder zwei $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppen, so verläuft die Umsetzung unter Bildung von LiH [Gl. (a)–(d)]. Mit zunehmender Zahl der $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppen am Si-Atom verliert der Si–H-Wasserstoff offenbar seinen Hydridcharakter, wodurch der Austausch gegen Lithium beim $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ verständlich wird. Die NMR-Spektren der SiH-haltigen Silylphosphine dieser Reihe weisen in die gleiche Richtung.

Eingegangen am 18. September 1967 [Z 625]

[*] Prof. Dr. G. Fritz und Dipl.-Chem. G. Becker
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

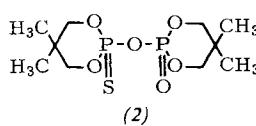
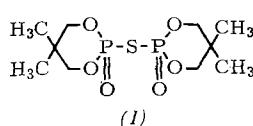
[1] G. Fritz, G. Poppenburg u. M. Rocholl, Naturwissenschaften 49, 449 (1962); G. Fritz u. G. Poppenburg, Angew. Chem. 75, 297 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 262 (1963).

[2] G. Fritz, Angew. Chem. 78, 80 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 53 (1966).

Synthese von Bis(5,5-dimethyl-2-oxo-1,3,2-PV-dioxaphosphorinanyl)sulfid

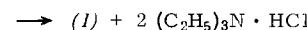
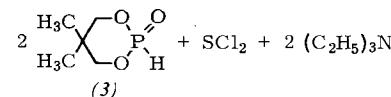
Von J. Michalski, M. Mikolajczyk, B. Młotkowska und A. Zwierzak^{1,*}

Vor einiger Zeit berichtete Edmundson^[1] über die Synthese der isomeren Thiopyrophosphate (1) und (2) mit cyclischen Resten, welche die wenig beständige Thiol-Form (1) stabilisieren.

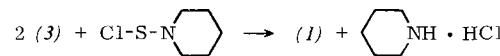


Unsere Versuche das Isomer (1) in reinem Zustand nach der von Edmundson angegebenen Methode zu synthetisieren führten immer zu einem schwer trennbaren Gemisch von (1) und (2) in vergleichbaren Mengen^[**].

Wir fanden ein neues Verfahren zur Synthese von (1) durch Umsetzung von 5,5-Dimethyl-2-oxo-2H-1,3,2-PV-dioxaphosphorinan (3) mit Schwefeldichlorid in Gegenwart von Triäthylamin.



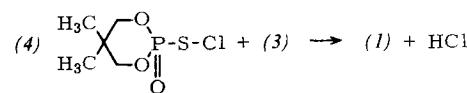
Die Umsetzung von (3) mit N-Chlorthiopiperidin führt ebenfalls zu (1).



In beiden Fällen entsteht das gewünschte Thiopyrophosphat (1) chemisch rein mit guter Ausbeute (60–75%). Die Reinheit von (1) wurde chromatographisch geprüft [Silicagel G; E. Merck; Benzol/Aceton/Chloroform (3:2:1); R_f-Werte: 0,64 für (1) und 0,88 für (2)].

(1) ist bei Raumtemperatur völlig beständig und bleibt in siedendem Benzol unverändert; es lagert sich jedoch zu (2) um, wenn man es ca. 10 Stunden in Xylo kocht.

Es ist bemerkenswert, daß bei der Einwirkung von (3) auf 2-Chlorthio-5,5-dimethyl-2-oxo-1,3,2-PV-dioxaphosphorinan (4), das als Zwischenprodukt in den oben erwähnten Reaktionen angenommen wird^[2], gleichfalls (1) entsteht.



Damit ist bewiesen, daß Phosphonyl-sulfensäurechloride $\text{P}(\text{O})\text{SCl}$ mit Estern dreiwertiger Phosphorsäuren $\text{P}-\text{O}-\text{R}(\text{H})$ zunächst die Thiol-Form des Monothiopyrophosphat-Systems bilden^[3].

Synthese von Bis(5,5-dimethyl-2-oxo-1,3,2-PV-dioxaphosphorinanyl)sulfid (1):

6,0 g (0,04 mol) 5,5-Dimethyl-2-oxo-2H-PV-dioxaphosphorinan (3) und 4,04 g (0,04 mol) Triäthylamin werden in 50 ml Benzol gelöst. Dazu tropft man bei 20–30°C (Eiskühlung) 2,06 g (0,02 mol) Schwefeldichlorid in 20 ml Benzol. Anschließend röhrt man 1 Std. bei Raumtemperatur und saugt vom Kristallbrei ab. Man wäscht mit Benzol (2×50 ml) und Wasser (2×50 ml) und trocknet. Ausbeute: 4,0 g (61%), Fp = 162–167°C, nach Umkristallisieren aus Benzol/Chloroform (1:1), Fp = 185–188°C.

Eingegangen am 19. September 1967 [Z 627]

[*] Prof. Dr. J. Michalski, Doz. Dr. M. Mikolajczyk, Dipl.-Ing. B. Młotkowska und Doz. Dr. A. Zwierzak
Institut für Organische Synthese der Technischen Hochschule (Politechnika) und Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften
Łódź 40 (Polen)

[**] Anmerkung bei der Korrektur: (1) entsteht nicht bei Reaktion von Bis(5,5-dimethyl-2-oxo-1,3,2-PV-dioxaphosphorinanyl)sulfid mit Triphenylphosphin [R. S. Edmundson, J. Chem. Soc. (London) B 1967, 1635].

[1] R. S. Edmundson, Chem. and Ind. 1963, 784.

[2] J. Michalski u. B. Pliszka-Krawiecka, Chem. and Ind. 1962, 1052.

[3] J. Michalski, M. Mikolajczyk u. A. Rutajczak, Chem. and Ind. 1962, 819; J. Michalski, M. Mikolajczyk u. A. Skowrońska, Chem. and Ind. 1962, 1053.