

FRANZ FEHÉR, GERT KUHLBÖRSCH, ALFRED BLÜMCKE, HELMUT KELLER und  
KARL LIPPERT

PRÄPARATIVE UND RAMANSPEKTROSKOPISCHE  
UNTERSUCHUNGEN ÜBER SILICOPHOSPHORSÄUREESTER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 27. Oktober 1956)

Dargestellt wurden 21 Silicophosphorsäureester, davon 18 Verbindungen erstmalig, mit folgender allgemeiner Konstitution:  $R_3SiOP(O)(OR)_2$ ,  $(R_3SiO)_2P(O)(OR)$ ,  $(R_3SiO)_3P(O)$ ,  $(RO)_2P(O)O[SiR_2O]_xP(O)(OR)_2$ ,  $[R_3SiO]_nP(O)-O]$ , und  $(RO)_3SiP(O)(OR)_2$ . Die Darstellungsmethoden sind: 1. HCl-Abspaltung aus Chlorsilan bzw. Chlorsiloxan und aus Mono- bzw. Dialkylphosphorsäure mit Hilfe von Pyridin. 2. NaCl-Abspaltung aus Chlorsilan und Natriumdialkylphosphat bzw. Natriumdialkylphosphit. 3. RCl-Abspaltung aus Chlorsilan und Trialkylphosphat. 4. Umsetzung von  $P_2O_5$  mit Hexaalkyl-disiloxan. — Zur Charakterisierung dieser Substanzen wurden die Siedepunkte, Brechungsindizes und Dichten bestimmt und Raman-Spektren aufgenommen. Die Verbindungen hydrolyseren alle leicht und sind teilweise thermisch zersetzblich.

In der siliciumorganischen Chemie wurde das Hauptaugenmerk bis heute auf diejenigen Verbindungen gerichtet, die neben Si und O nur organische Reste enthalten. Eine Verknüpfung von Alkylsilanen bzw. Alkoxy silanen mit anorganischen Säuren bzw. deren Ester ist noch nicht umfassend bearbeitet worden.

In einigen vereinzelten Arbeiten wird über dieses Gebiet berichtet: R. O. SAUER<sup>1)</sup> erhielt beim langsamem Abdestillieren des Hexamethyl-disiloxans von  $P_2O_5$  im Verlauf von 2 Tagen Tris-[trimethyl-silyl]-phosphat. B. A. ARBUSOW und A. N. PUDOWIK<sup>2)</sup> stellten bei ihren Studien über Ester der Phosphorigen Säure Triäthylsilyl- und Triäthoxysilyl-phosphonsäure-diäthylester dar. CH. E. TRAUTMAN<sup>3)</sup> berichtet in zwei Patenten über organische Silicium-Phosphor-Kondensationsprodukte, die als Antischäummittel für Mineralöle Verwendung finden. Die Substanzen haben silikonähnliche Eigenschaften; definierte Verbindungen wurden jedoch nicht isoliert. Ein weiteres Patent von W. MOSCHEL, H. JONAS und W. NOLL<sup>4)</sup> beschreibt die Darstellung von substituierten Heteropolysäure-anhydriden der Elemente der 3. — 5. Gruppe des periodischen Systems. M. G. WORONKOW<sup>5)</sup> stellte wie R. O. SAUER ebenfalls die Verbindung  $(R_3SiO)_3PO$ , mit  $R=CH_3-C_4H_9$ , dar. Die den Silicophosphorsäureestern ähnlichen Borosilicone wurden von E. WIBERG und H. KRÜERKE<sup>6)</sup> untersucht. Die Darstellung des Tris-[trimethyl-silyl]-borates wurde in einem Patent beschrieben<sup>7)</sup>.

Die Zielsetzung unserer Untersuchungen war nun, die Kenntnisse auf dem Gebiet der Silicophosphorsäureester zu erweitern und zu vertiefen. Wir gelangten zu folgenden Darstellungsmethoden:

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 [1944].

<sup>2)</sup> Doklady Akad. Nauk SSSR **59**, 1433 [1948]; C. A. **47**, 4281 [1953].

<sup>3)</sup> Amer. Pat. 2488449 [1949] und 2515024 [1950]; C. A. **44**, 2287 [1950] und C. **1951** I, 2677.

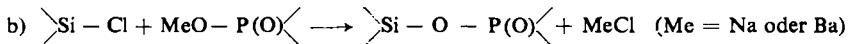
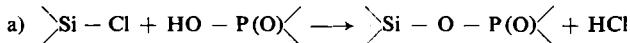
<sup>4)</sup> Dtsch. Bundes-Pat. 832499 [1951]; C. **1952**, 6774.

<sup>5)</sup> J. allg. Chem. (russ.) **25**, 469 [1955]; C. **1956**, 9150.

<sup>6)</sup> Angew. Chem. **66**, 339 [1954].

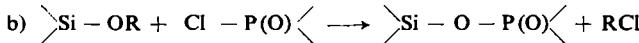
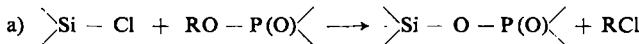
<sup>7)</sup> BRITISH THOMSON-HOUSTON Co., Engl. Pat. 643298 [1950]; C. A. **45**, 7819 [1951].

### 1. Die Kondensation unter $HCl$ - bzw. $NaCl$ - oder $BaCl_2$ -Abspaltung



Die HCl-Abspaltung wird im allgemeinen mit Hilfe von Pyridin als HCl-Acceptor durchgeführt. Sie erfolgt in jedem Fall ohne Schwierigkeit in ätherischer Lösung unter Kühlen. An Stelle der freien Alkylphosphorsäure konnte bei der Darstellung des Trimethylsilyl-dimethylphosphats das entsprechende Na- oder Ba-Salz verwandt werden. Die Untersuchung über die Metallhalogenid-Abspaltung zur Gewinnung der übrigen Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen. Als P-Komponenten wurden die monofunktionelle Dimethyl- bzw. Diäthylphosphorsäure und die difunktionelle Monomethyl- bzw. Äthylphosphorsäure eingesetzt. Als Chlorsilane wählten wir Trimethyl- und Triäthylchlorsilan, Dimethyldichlorsilan und  $\alpha, \omega$ -Dichlor-siloxane, mit 2–5 Si-Atomen. Um definierte Verbindungen und keine hochpolymeren Substanzen zu erhalten, wurden difunktionelle Si- oder P-Komponenten nur mit monofunktionellen P- oder Si-Komponenten umgesetzt.

## 2. Die Kondensation unter *RCl*-Abspaltung

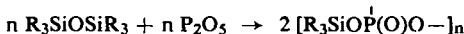


Die RCl-Abspaltung nach a) erfolgt zwischen 60 und 120°, je nach Art der umgesetzten Komponenten. Als Si-Komponenten wurden vor allem Trialkoxy-chlorsilane und Dimethyl-dichlorsilan, als P-Komponenten Trialkylphosphate verwandt (R = CH<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Die RCl-Abspaltung erfolgt jedoch auch mit Trimethyl-chlorsilan oder  $\alpha, \omega$ -Dichlor-siloxanen. Die Reaktion wird durch Katalysatoren, vor allem wasserfreies ZnCl<sub>2</sub>, begünstigt. Nach Gl. b) ist nur die Darstellung des Trimethoxy-silyl-diäthylphosphats aus Tetramethoxy-silan und Diäthyl-chlorphosphat gelungen; die Ausbeute beträgt nur etwa 10%, da die Dialkyl-chlorphosphate bevorzugt mit sich selbst unter RCl-Abspaltung zu hochpolymeren Phosphaten kondensieren.

### 3. Die Reaktion zwischen $P_2O_5$ und Hexaalkyl-disiloxan



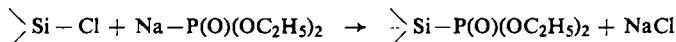
Als Disiloxane wurden hier Hexamethyl- bzw. Hexaäthyl-disiloxan eingesetzt. Wendet man mehr  $P_2O_5$  an, als diesem Verhältnis entspricht, so erhält man überwiegend polymeres festes Trialkylsilyl-metaphosphat:



Diese Metaverbindung lässt sich durch Erhitzen mit Hexaalkyl-disiloxan in das entsprechende Trisilylphosphat umwandeln:



4. Die  $\text{NaCl}$ -Abspaltung unter Ausbildung einer direkten Si-P-Bindung



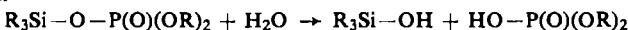
Wir ließen Trimethoxy- bzw. Triäthoxy-chlorsilan als Si-Komponente mit Na-Diäthylphosphit als P-Komponente reagieren. ARBUSOW und PUDOWIK<sup>2)</sup> setzten ebenfalls das Triäthoxy-chlorsilan und außerdem noch das Triäthyl-chlorsilan sowohl mit Na-Diäthylphosphit als auch mit Triäthylphosphit um und erhielten Triäthoxysilyl- bzw. Triäthylsilyl-phosphonsäure-diäthylester.

Nach diesen 4 Methoden stellten wir folgende Verbindungstypen dar:

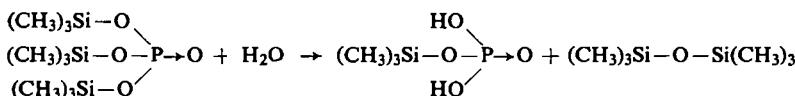
$\begin{array}{c} \text{R} & \text{OR}' \\   &   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{P} \rightarrow \text{O} \\   &   \\ \text{R} & \text{OR}' \end{array}$	a) Trialkylsilyl-dialkylphosphat (R u. R' = Alkyl) b) Trialkylsilyl-dihydrogenphosphat (R = Alkyl; R' = H) c) Trialkoxysilyl-dialkylphosphat (R = Alkoxy!; R' = Alkyl)
$\begin{array}{c} \text{R} & \text{O} & \text{R} \\   & \uparrow &   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{P} & -\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\   &   &   \\ \text{R} & \text{OR} & \text{R} \end{array}$	Bis-[trialkyl-silyl]-monoalkylphosphat
$\begin{array}{c} \text{R} & \text{O} & \text{R} \\   & \uparrow &   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{P} & -\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\   &   &   \\ \text{R} & \text{O} & \text{R} \\ &   & \\ & \text{R}-\text{Si}-\text{R} \\ &   \\ & \text{R} \end{array}$	Tris-[trialkyl-silyl]-phosphat
$\begin{array}{c} \text{OR} & \boxed{\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}} & \text{OR} \\   & &   \\ \text{O} \leftarrow \text{P} & -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{P} \rightarrow \text{O} & \text{OR} \\   & &   \\ \text{OR} & & \text{OR} \end{array} \quad x$	a) Dialkylsilylen-bis-[dialkyl-phosphat] (x = 1) b) $\alpha,\omega$ -Bis-[dialkyl-phosphato]-polysiloxan (x = 2-5)
$\begin{array}{c} \boxed{\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{R} \\   \\ \text{O} \\ \cdots-\text{P} & -\text{O}-\cdots \\   &   \\ \text{O} & \text{O} \end{array}} \\ \downarrow \\ \text{Kette} \\ \text{od. Ring} \\   \\ n \end{array}$	Trialkylsilyl-metaphosphat
$\begin{array}{c} \text{RO} & \text{OR} \\   &   \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{P} \rightarrow \text{O} \\   &   \\ \text{RO} & \text{OR} \end{array}$	Trialkoxysilyl-phosphonsäure-dialkylester

### Eigenschaften der dargestellten Substanzen

Die Substanzen stellen mit Ausnahme des Trimethylsilyl-metaphosphats und des Trimethylsilyl-dihydrogenphosphats farblose Flüssigkeiten mit normaler Viscosität dar. Sie sind, von einigen Ausnahmen abgesehen, teils im Wasserstrahl-, teils im Hochvakuum destillierbar.  $\alpha, \omega$ -Bis-[dialkyl-phosphato]-polysiloxane wurden infolge ihrer leichten thermischen Zersetzunglichkeit mit Hilfe einer Apparatur zur Destillation thermisch instabiler Substanzen<sup>8)</sup> destilliert. Die Substanzen sind in organischen Lösungsmitteln wie Äther und Benzol leicht löslich. Sämtliche Silicophosphorsäureester sind leicht hydrolysierbar. In allen Fällen greift die Hydrolyse zuerst an der Si-O-P-Bindung an.

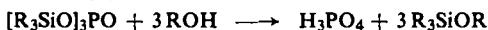


Die frei gewordene Dialkylphosphorsäure kann durch Titration mit 0.1 n NaOH quantitativ erfaßt werden. Das Trimethylsilanol kondensiert momentan zum Hexamethyl-disiloxan, während das Triäthylsilanol erst im Verlauf von einigen Wochen unter Wasser-Abspaltung zum Disiloxan reagiert. Bei der Hydrolyse der Trialkoxy-silyl-dialkylphosphate bilden sich an Stelle des Disiloxans hochpolymere Kiesel-säureester, wie von E. KONRAD und Mitarb.<sup>9)</sup> gezeigt wurde. Bei den Disilylphos-phaten bilden sich Monoalkylphosphorsäure, bei den Trisilylphos-phaten reine Phosphorsäure. Partielle Hydrolyse des Tris-[trimethyl-silyl]-phosphats mit 1 Mol. Wasser liefert das krist. Trimethylsilyl-dihydrogenphosphat:



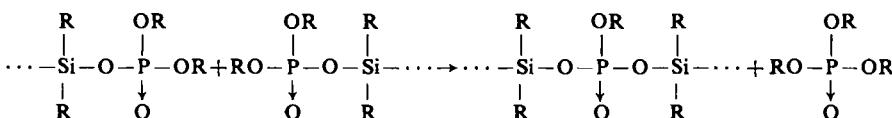
Ein Monohydrogenphosphat konnte trotz aller Bemühungen nicht erhalten werden.

Die Alkoholyse des Trisilylphosphats liefert neben  $H_3PO_4$  das Trialkyl-alkoxysilan:



Dialkylsilylen-bis-[diäthyl-phosphat] und Bis-[dialkyl-phosphato]-polysiloxane bilden bei der Hydrolyse Dialkylphosphorsäure und Polysiloxane. Die Trialkoxysilyl-phosphonsäure-dialkylester mit Si-P-Bindung hydrolyseren zu Dialkylphosphit und polymeren Kiesel-säureestern.

Thermisch instabil sind vor allem die  $\alpha, \omega$ -Bis-[diäthyl-phosphato]-polysiloxane. Diese Substanzen spalten beim Erhitzen Triäthylphosphat ab; als Rückstand erhält man hochviscose polymere Silicophosphorsäureester. Schematisch erfolgt die Abspaltung von Triäthylphosphat nach folgender Gleichung:



Bei der thermischen Zersetzung dieser Phosphato-polysiloxane mit mindestens 3 Si-Atomen konnten wir neben hochpolymeren Zersetzungsprodukten auch ring-

8) F. FEHÉR und H. J. BERTHOLD, Chem. Ber. 88, 1634 [1955].

9) E. KONRAD, O. BÄCHLE und R. SIGNER, Liebigs Ann. Chem. 474, 276 [1924].

förmige Siloxane beobachteten. Eine geringere thermische Zersetzung zeigten außerdem noch die Trialkoxysilyl-dialkylphosphate, die teilweise unter Abspaltung von Tetraalkoxysilan in zähflüssige bis glasige, hochpolymere Kondensationsprodukte übergehen. Die Zersetzung ist beim Trimethoxysilyl-dimethylphosphat am größten, so daß diese Substanz nicht durch Destillation im Hochvakuum gereinigt werden konnte. Die übrigen Substanzen dieses Typs lassen sich jedoch destillieren, wenn auch die Ausbeute durch diese thermische Zersetzung vermindert wird.

Die aus den gemessenen Werten für  $n_D^{20}$  und  $d_4^{20}$  nach LORENZ-LORENTZ berechneten Molrefraktionen zeigen in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit den aus den bekannten Bindungssinkrementen additiv berechneten Werten. Hierbei wurden die zusammenfassenden Arbeiten von E. L. W. WARRICK<sup>10)</sup> über Si-Verbindungen und von W. J. JONES und Mitarb.<sup>11)</sup> über Phosphorverbindungen zugrunde gelegt. Die maximale Abweichung zwischen gefundenem und berechnetem Wert beträgt 1%.

Die Raman-Spektren sämtlicher flüssiger Silicophosphorsäureester wurden in der üblichen Weise mit dem Drei-Prismen-Spektrographen der Fa. STEINHEIL unter Verwendung der von FEHÉR konstruierten Raman-Kammer aufgenommen. Die Anregung erfolgte mit Hg (4358 Å) unter Verwendung eines Flüssigkeitsfilters. Plattenmaterial: Hauff-Platten (20/10 DIN Pancola, lichthofffrei) oder französische Raman-Platten der Firma GUILLEMINOT, Paris. Diese Platten benötigen nur etwa  $1/4$ – $1/5$  der für Hauff-Platten notwendigen Belichtungszeiten und sind trotzdem noch gut zu vermessen. Leider sind die französischen Platten aber nicht panchromatisch, so daß die Empfindlichkeit zum grünen Teil des Spektrums hin abnimmt und dadurch die CH-Frequenzen nicht mehr gut beobachtet werden können. Zur Ausmessung der Platten diente ein Meßprojektor der Firma R. FUESS, Berlin-Steglitz.

#### *Diskussion der Raman-Spektren*

Wenn auch bei unseren vielatomigen Molekülen eine vollständige Diskussion der Spektren, d. h. eine Zuordnung aller Frequenzen selbstverständlich unmöglich ist, soll doch versucht werden, einzelne Frequenzen zu deuten.

Wie durch vergleichende Betrachtung von M. BAUDLER<sup>12)</sup> an Hand der Spektren der Phosphorsäureester gezeigt wurde, weisen sämtliche von ihr untersuchten Trialkylphosphate eine starke Linie bei  $1260$ – $1285$  cm<sup>–1</sup> auf, die der P→O-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die Frequenz kann auch in sämtlichen von uns aufgenommenen Spektren der Silicophosphorsäureester beobachtet werden, und zwar in einem etwas größeren Bereich zwischen  $1242$  und  $1297$  cm<sup>–1</sup>, wobei die Intensität in einigen Fällen, vor allem bei den Diphosphatosiloxanen (Spektrum 15 bis 18), jedoch nur sehr gering ist.

Die Schwingungsfrequenzen der Trimethylsilylgruppe sind, wie von J. GOUBEAU<sup>13)</sup> an zahlreichen Spektren gezeigt wurde, kaum von der Masse und Struktur des vierten Substituenten am Siliciumatom abhängig. Die Si–CH<sub>3</sub>-Bindekräfte werden also durch den übrigen Molekülrest nur geringfügig beeinflußt. Wendet man diese Erkenntnis auf die Spektren der Mono-, Di- und Trisilylphosphate (Nr.: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7), die die (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Gruppe enthalten, an, so sind die Frequenzbereiche bei  $188$ – $199$  cm<sup>–1</sup>

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc 68, 2455 [1946].

<sup>11)</sup> W. J. JONES, W. C. DAVIES und W. J. C. DYKE, J. physic. Chem. 37, 583 [1933].

<sup>12)</sup> Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 173 [1955].

<sup>13)</sup> IUPAC, Colloquium Münster (Westf.) 1954, S. 69.

und  $252-268\text{ cm}^{-1}$  den Si—C-Deformationsschwingungen zuzuordnen, während die vier folgenden Frequenzgebiete  $612-614\text{ cm}^{-1}$ ,  $699-706\text{ cm}^{-1}$ ,  $764-784\text{ cm}^{-1}$  und  $846-850\text{ cm}^{-1}$  den Valenzschwingungen des Trimethylsilyl-Skeletts entsprechen. Die größte Intensität besitzt die Linie bei  $613\text{ cm}^{-1}$ , und es ist bemerkenswert, welche Konstanz dieser Wert bei allen 5 Spektren zeigt.

Die Verhältnisse sind nicht auf die analogen Triäthylsilylverbindungen übertragbar. Auffallend ist in den Spektren 3, 6 und 8 eine intensive Linie bei  $580-582\text{ cm}^{-1}$ , die der Si—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Valenzschwingung entsprechen dürfte.

Für die Spektren der Trialkoxysilylphosphate (9 bis 11) ist eine intensive Linie in der Gegend von  $629-640\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch, die auf Grund der Untersuchung der Tetraalkoxysilane<sup>14)</sup> als Si—O-Pulsationsschwingung gedeutet werden muß. In den Trialkoxysilylphosphonsäure-dialkylestern mit Si—P-Bindung tritt diese Frequenz dann selbstverständlich nicht mehr auf. In den  $\alpha,\omega$ -Dichlor-siloxanen ist die intensive Linie bei  $460\text{ cm}^{-1}$  der Si—Cl-Schwingung zuzuordnen, die als echte charakteristische Frequenz sehr lagekonstant ist. In sämtlichen  $\alpha,\omega$ -Dichlor-siloxanen, wie auch in den Diphosphato-siloxanen (Spektrum 15 bis 22) ist bei  $704-712\text{ cm}^{-1}$  eine intensive Linie zu beobachten, während eine zweite etwas schwächere Linie bei  $799-812\text{ cm}^{-1}$  liegt, die beide der Si—C-Schwingung angehören. Nach Untersuchungen von J. GOUBEAU und R. WARNECKE<sup>15)</sup> könnte man die Linie bei  $704-712\text{ cm}^{-1}$  auch als eine Si—O-Valenzschwingung der Siloxankette auffassen. Infolge der starken Polarität der Si—O-Bindung besitzt diese Frequenz jedoch nur geringe Intensität, die mit wachsender Kettenlänge noch weiterhin abnimmt. Aus diesem Grunde darf die von uns beobachtete in allen Spektren intensive Linie bei  $\approx 710\text{ cm}^{-1}$  nicht als Si—O-Frequenz gedeutet werden.

Neben den inneren Valenzschwingungen der CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Gruppe bei  $2700-3100\text{ cm}^{-1}$  lassen sich noch die CH-Deformationsschwingungen bei  $\approx 1450\text{ cm}^{-1}$  beobachten, die jedoch starken Schwankungen ( $1404-1490\text{ cm}^{-1}$ ) unterworfen sind. Von einer Zuordnung der restlichen Raman-Linien müssen wir absehen, da die bisher noch nicht diskutierten Valenzschwingungen der C—O-Bindung in C—OP und in C—OSi oder die P—OC- und C—C-Frequenz, sowie die restlichen C—H-Deformationsschwingungen sämtliche in dem Bereich von  $700-1300\text{ cm}^{-1}$  anzutreffen sind und nur geringe Lagekonstanz zeigen.

Für die nachdrückliche Unterstützung dieser Arbeiten sind wir den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, sehr zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Verbindungen stellten wir nach folgenden allgemeinen Methoden dar.

I. *NaCl-Abspaltung*: Das entsprechende Na-Salz der P-Komponente wird in Äther suspendiert, unter Rühren tropfenweise eine äquivalente Menge des Chlorsilans zugesetzt und anschließend 1 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert die äther. Lösung

<sup>14)</sup> R. SIGNER und J. WEILER, Helv. chim. Acta **16**, 115 [1933]; B. V. THOSAR und R. N. BAPAT, Z. Physik **109**, 472 [1938]; J. DUCHESNE, J. chem. Physics **16**, 1009 [1948]; H. MURATA, ebenda **20**, 347, 1184 [1952]; J. GOUBEAU und H. BEHR, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 2 [1953].

<sup>15)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **259**, 233 [1949].

vom gebildeten NaCl ab, wäscht den Rückstand zweimal mit Äther, destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand.

II. *HCl-Abspaltung mit Pyridin*: Zu der äther. Lösung der Phosphor- und Silicium-Komponenten läßt man unter Röhren und Kühlen mit Eis-Kochsalz einen geringen Überschuß an Pyridin, gelöst in Äther, zutropfen, röhrt 1.5 Stdn. bei Zimmertemperatur und filtriert nach erneuter Kühlung mit Eis-Kochsalz vom Pyridin-hydrochlorid ab. Der Vorlauf wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der Rückstand fraktioniert.

III. *RCI-Abspaltung*: Das Chlorsilan wird in überschüss. Trialkylphosphat gelöst und das Gemisch langsam im Ölbad erhitzt, bis eine kräftige Alkylchlorid-Abspaltung einsetzt. Gegen Ende der Reaktion steigert man die Temperatur etwas, bis die Gasentwicklung aufhört. Zur Überprüfung der Reaktion kann das abgespaltene RCI in einer Kühlfaß aufgefangen und ausgewogen werden. Man entfernt den Vorlauf bei 12 Torr und destilliert den Rückstand im Hochvakuum.

IV. *Reaktion zwischen  $P_2O_5$  und Hexaalkyl-disiloxan*:  $P_2O_5$  wird mit der dreifachen molaren Menge an Hexaalkyl-disiloxan unter häufigem Schütteln erhitzt, bis die Reaktion von selbst einsetzt. Beim Nachlassen der Reaktion erhitzt man wieder, bis das gesamte  $P_2O_5$  nach etwa 2–3 Stdn. in Lösung gegangen ist. Anschließend wird i. Hochvak. destilliert. Bei der Reaktion von  $P_2O_5$  mit Hexamethyl-disiloxan bleibt nach der Destillation ein glasiger Rückstand von Trimethylsilyl-metaphosphat.

1. *Trimethylsilyl-dimethylphosphat*,  $(CH_3)_3SiOP(O)(OCH_3)_2$ . Methode I: Aus *Natrium-dimethylphosphat*<sup>16)</sup> und *Trimethylchlorsilan*. Ausb. 52% d. Th. Oder aus *Bariumdimethylphosphat*<sup>17)</sup> und *Trimethylchlorsilan*. Ausb. 46% d. Th.; Sdp.<sub>12</sub> 87–88°.

$C_5H_{15}O_4PSi$  (198.2) Ber. P 15.7 Si 14.1  
Gef. P 15.8, 15.8 Si 14.0, 14.0 Mol.-Gew. (kryoskop.) 198, 199  
 $n_D^{20}$ : 1.4054  $d_4^{20}$ : 1.0705  $[MR]_D$  = 45.40 Ber. 45.75

2. *Trimethylsilyl-diäthylphosphat*,  $(CH_3)_3SiOP(O)(OC_2H_5)_2$ . Methode II: Aus *Diäthylphosphorsäure*<sup>17)</sup> und *Trimethylchlorsilan*. Ausb. 60% d. Th.; Sdp.<sub>12</sub> 97–98°.

$C_7H_{19}O_4PSi$  (226.5) Ber. P 13.7 Si 12.4  
Gef. P 13.7, 13.8 Si 12.0, 12.1 Mol.-Gew. (kryoskop.) 226, 229  
 $n_D^{20}$ : 1.4070  $d_4^{20}$ : 1.018  $[MR]_D$  = 54.76 Ber. 55.15

3. *Triäthylsilyl-diäthylphosphat*,  $(C_2H_5)_3SiOP(O)(OC_2H_5)_2$ . Methode II: Aus *Diäthylphosphorsäure* und *Triäthylchlorsilan*. Ausb. 59% d. Th.; Sdp.<sub>12</sub> 134–139°; Sdp.<sub>10-3</sub> 67–68°.

$C_{10}H_{25}O_4PSi$  (268.3) Ber. P 11.6 Si 10.5  
Gef. P 11.6, 11.7 Si 10.2, 10.3 Mol.-Gew. (kryoskop.) 258, 282  
 $n_D^{20}$ : 1.4273  $d_4^{20}$ : 1.004  $[MR]_D$  = 68.60 Ber. 69.04

4. *Bis-[trimethyl-silyl]-methylphosphat*,  $[(CH_3)_3SiO_2]_2P(O)(OCH_3)$   
a) Methode II: Aus *Monomethylphosphorsäure*<sup>18)</sup> und *Trimethylchlorsilan*. Ausb. 55% d. Th.  
b) durch HCl-Abspaltung aus den gleichen Ausgangssubstanzen, jedoch ohne Pyridin, Ausb. 28% d. Th.; Sdp.<sub>12</sub> 98–99°; Sdp.<sub>14</sub> 100–101°.

$C_7H_{21}O_4PSi_2$  (256.3) Ber. P 12.1 Si 21.9  
Gef. P 12.1, 12.2 Si 21.6, 21.8 Mol.-Gew. (kryoskop.) 248, 242  
 $n_D^{20}$ : 1.4081  $d_4^{20}$ : 1.001  $[MR]_D$  = 63.19 Ber. 63.63

5. *Bis-[trimethyl-silyl]-äthylphosphat*,  $[(CH_3)_3SiO_2]_2P(O)(OC_2H_5)$ . Methode II: Aus *Monäthylphosphorsäure*<sup>19)</sup> und *Trimethylchlorsilan*. Ausb. 53% d. Th.; Sdp.<sub>12</sub> 102–103°.

16) W. A. DRUSHEL und A. R. FELTY, Amer. J. Sci. [4] 43, 57 [1918].

17) W. LOSSEN und A. KÖHLER, Liebigs Ann. Chem. 262, 209 [1891].

18) H. SCHIFF, Liebigs Ann. Chem. 102, 334 [1857].

19) R. RÄTZ und E. THILO, Liebigs Ann. Chem. 572, 173 [1951]; K. LANGHELD, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2082 [1911]; 45, 3758 [1912].

$C_8H_{23}O_4PSi_2$  (270.4) Ber. P 11.5 Si 20.8  
 Gef. P 11.4, 11.5 Si 20.5, 20.9 Mol.-Gew. (kryoskop.) 263  
 $n_D^{20}$ : 1.4062  $d_4^{20}$ : 0.981  $[MR]_D$  = 67.73 Ber. 68.44

6. *Bis-[triäthyl-silyl]-äthylphosphat*,  $[(C_2H_5)_3SiO]_2P(O)(OC_2H_5)$ . Methode II: Aus *Mono-äthylphosphorsäure* und *Triäthylchlorsilan*. Ausb. 48% d. Th.; Sdp. $_{10^{-3}}$  85–87°.

$C_{14}H_{35}O_4PSi_2$  (354.5) Ber. P 8.8 Si 15.8  
 Gef. P 8.8, 8.7 Si 15.9, 15.4 Mol.-Gew. (kryoskop.) 341  
 $n_D^{20}$ : 1.4372  $d_4^{20}$ : 0.972  $[MR]_D$  = 95.62 Ber. 96.18

7. *Tris-[trimethyl-silyl]-phosphat*,  $[(CH_3)_3SiO]_3PO$ . Methode IV: Aus  $P_2O_5$  und *Hexamethyl-disiloxan*. Ausb. 60% d. Th.; Sdp. $_{0.5}$  67–68°; Sdp. $_{12}$  108–109°; Sdp. $_{760}$  235–236°.

$C_9H_{27}O_4PSi_3$  (314.5) Ber. P 9.9 Si 26.8  
 Gef. P 9.9, 9.8 Si 26.4, 27.2 Mol.-Gew. (kryoskop.) 319  
 $n_D^{20}$ : 1.4092

8. *Trimethylsilyl-metaphosphat*,  $[(CH_3)_3SiOP(O)O]_n$  erhält man als Destillationsrückstand bei der Darstellung der Verbindung 7. Farblose, glasig amorphe Masse, sehr hygroskopisch, unlöslich in  $C_6H_6$  und Äther.

$[C_3H_9O_3PSi]_n$  (152.1 · n) Ber. P 20.4 Si 18.5  
 Gef. P 23.5, 23.5 Si 15.9, 16.5

Die Abweichungen der Analysenergebnisse vom berechneten Wert sind verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Metaverbindung nicht gereinigt werden konnte, und daher offensichtlich noch reine Metaphosphorsäure enthielt.

9. *Trimethylsilyl-dihydrogenphosphat*,  $(CH_3)_3SiOP(O)(OH)_2$ : *Tris-[trimethyl-silyl]-phosphat* wird unter starkem Rühren bei Zimmertemperatur mit 1 Mol. Wasser hydrolysiert. Um die Kristallisation einzuleiten, wird das Reaktionsgemisch kurz mit flüssiger Luft abgekühlt, dann läßt man 12 Stdn. bei Zimmertemperatur fertig auskristallisieren. Man saugt die Kristalle scharf ab und trocknet i. Vak. über  $P_2O_5$ ; anschließend kann aus Benzol umkristallisiert werden. Ausb. 92% d. Th.; Schmp. 69–72°; farblose, stark hygroskopische Kristalle, leicht löslich in Äther, schwerer in Benzol.

$C_3H_{11}O_4PSi$  (170.2) Ber. P 18.2 Si 16.5  
 Gef. P 18.1, 18.0 Si 16.5, 16.2

10. *Tris-[triäthyl-silyl]-phosphat*,  $[(C_2H_5)_3SiO]_3PO$ . Methode IV: Aus  $P_2O_5$  und *Hexäthyl-disiloxan*. Ausb. 58% d. Th.; Sdp. $_{10^{-3}}$  106–108°.

$C_{18}H_{45}O_4PSi_3$  (440.7) Ber. P 7.0 Si 19.1  
 Gef. P 6.9, 6.9 Si 18.8, 18.8 Mol.-Gew. (kryoskop.) 441, 431  
 $n_D^{20}$ : 1.4475

11. *Trimethoxysilyl-diäthylphosphat*,  $(CH_3O)_3SiOP(O)(OC_2H_5)_2$

a) Methode III: Aus *Triäthylphosphat* und *Trimethoxy-chlorsilan*<sup>20)</sup> bei 85–100°. Ausb. 26% d. Th.

b) durch Methylchlorid-Abspaltung aus *Diäthyl-chlorphosphat* und *Tetramethoxy-silan* in Gegenwart von wasserfreiem  $ZnCl_2$  als Katalysator bei 120–130°. Ausb. 10% d. Th.; Sdp. $_{10^{-2}}$  67–70°, Sdp. $_{12}$  139–140°.

$C_7H_{19}O_7PSi$  (274.3) Ber. P 11.3 Si 10.2  
 Gef. P 11.1, 11.4 Si 10.3, 10.1 Mol.-Gew. (kryoskop.) 268, 280  
 $n_D^{20}$ : 1.4020  $d_4^{20}$ : 1.164  $[MR]_D$  = 57.37 Ber. 57.41

<sup>20)</sup> C. FRIEDEL und J. CRAFTS, Ann. Chim. Physique [4] 9, 35 [1866]; D. PEPPARD, W. BROWN und W. J. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 68, 70 [1946].

12. *Triäthoxysilyl-dimethylphosphat*,  $(C_2H_5O)_3SiOP(O)(OCH_3)_2$ . Methode III: Aus *Trimethylphosphat* und *Triäthoxy-chlorsilan*<sup>21)</sup> bei  $75-100^\circ$ . Ausb. 52% d. Th.; Sdp.<sub>10-2</sub>  $72-76^\circ$ , Sdp.<sub>0,3</sub>  $82-85^\circ$ .

$C_8H_{21}O_7PSi$  (288.3) Ber. P 10.8 Si 9.7  
 Gef. P 10.6, 10.6 Si 10.0, 9.4 Mol.-Gew. (kryoskop.) 275, 280  
 $n_D^{20}$ : 1.4025  $d_4^{20}$ : 1.131 [MR]<sub>D</sub> = 62.14 Ber. 62.11

13. *Triäthoxysilyl-diäthylphosphat*,  $(C_2H_5O)_3SiOP(O)(OC_2H_5)_2$ . Methode III: Aus *Trimethylphosphat* und *Triäthoxy-chlorsilan* bei  $115-120^\circ$ . Ausb. 48% d. Th.; Sdp.<sub>10-3</sub>  $80-85^\circ$ , Sdp.<sub>0,3</sub>  $90-94^\circ$ .

$C_{10}H_{25}O_7PSi$  (316.3) Ber. P 9.8 Si 8.9  
 Gef. P 9.5, 10.1 Si 8.8, 8.8 Mol.-Gew. (kryoskop.) 314, 320  
 $n_D^{20}$ : 1.4048  $d_4^{20}$ : 1.090 [MR]<sub>D</sub> = 71.10 Ber. 71.53

14. *Trimethoxysilyl-dimethylphosphat*,  $(CH_3O)_3SiOP(O)(OCH_3)_2$ . Methode III: Aus *Trimethylphosphat* und *Trimethoxy-chlorsilan* bei  $60-80^\circ$ ; 80% der berechn. Menge  $CH_3Cl$  wurden aufgefangen. Beim Versuch, das Reaktionsgemisch i. Hochvak. zu destillieren oder auch nur von leichtflüchtigen Produkten zu befreien, spaltete sich stets Tetramethoxysilan ab und der Destillationsrückstand erstarrte zu einer festen glasigen Masse.

15. *Trimethoxysilyl-phosphonsäure-diäthylester*,  $(CH_3O)_3SiP(O)(OC_2H_5)_2$ . Methode I: Aus *Natriumdiäthylphosphit* und *Trimethoxy-chlorsilan*. Ausb. 43% d. Th.; Sdp.<sub>12</sub>  $100-103^\circ$ .

$C_7H_{19}O_6PSi$  (258.3) Ber. P 12.0 Si 10.9  
 Gef. P 12.2, 12.4 Si 11.0, 11.1 Mol.-Gew. (kryoskop.) 256, 260  
 $n_D^{20}$ : 1.4053  $d_4^{20}$ : 1.100 [MR]<sub>D</sub> = 57.59

16. *Triäthoxysilyl-phosphonsäure-diäthylester*,  $(C_2H_5O)_3SiP(O)(OC_2H_5)_2$ . Methode I: Aus *Natriumdiäthylphosphit* und *Triäthoxy-chlorsilan*. Ausb. 27% d. Th.; Sdp.<sub>12</sub>  $114-118^\circ$ .

$C_8H_{21}O_6PSi$  (300.3) Ber. P 10.3 Si 9.3  
 Gef. P 10.4, 10.6 Si 9.2, 9.1 Mol.-Gew. (kryoskop.) 292, 287  
 $n_D^{20}$ : 1.4085  $d_4^{20}$ : 1.034 [MR]<sub>D</sub> = 71.74

17. *Dimethylsilylen-bis-[diäthylphosphat]*,  $(C_2H_5O)_2P(O)OSi(CH_3)_2OP(O)(OC_2H_5)_2$ .

a) Methode III: Aus *Triäthylphosphat* und *Dimethyl-dichlorsilan* bei  $95-110^\circ$ ; abgespaltene Äthylchloridmenge 90% d. Th., Ausb. 39% d. Th.

b) Methode II: Aus *Diäthylphosphorsäure* und *Dimethyl-dichlorsilan*. Ausb. 77% d. Th.; Sdp.<sub>10-3</sub>  $101-104^\circ$ .

$C_{10}H_{26}O_8P_2Si$  (364.3) Ber. P 17.0 Si 7.7  
 Gef. P 16.9, 16.9 Si 7.7, 7.4 Mol.-Gew. (kryoskop.) 369, 362  
 $n_D^{20}$ : 1.4180  $d_4^{20}$ : 1.1536 [MR]<sub>D</sub> = 79.59 Ber. 80.02

18. *Tetramethyl-1,2-bis-[diäthyl-phosphato]-disiloxan*,  $(C_2H_5O)_2P(O)O[Si(CH_3)_2O]_2P(O)(OC_2H_5)_2$ . Methode II: Aus *Diäthylphosphorsäure* und *Tetramethyl-dichlorsiloxan*<sup>22)</sup>, Ausb. 64% d. Th. Die thermische Stabilität der Substanz ist so gering, daß sie i. Hochvak. nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann, weshalb wir zur Reinigung der Phosphato-siloxane eine Apparatur zur Destillation thermisch instabiler Substanzen<sup>8,23)</sup> benutzten. Sdp.<sub>10-3</sub> etwa  $122^\circ$ .

$C_{12}H_{32}O_9P_2Si_2$  (438.5) Ber. P 14.1 Si 12.8  
 Gef. P 13.9, 13.9 Si 12.9, 13.0 Mol.-Gew. (kryoskop.) 442, 440  
 $n_D^{20}$ : 1.4158  $d_4^{20}$ : 1.1197 [MR]<sub>D</sub> = 98.23 Ber. 98.66

<sup>21)</sup> M. N. KALININ, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS **18**, 433 [1938]; C. **1939** I, 1328; W. C. SCHUMB und A. J. STEVENS, J. Amer. chem. Soc. **69**, 726 [1947].

<sup>22)</sup> W. PATNODE und D. F. WILCOCK, J. Amer. chem. Soc. **68**, 358 [1946].

<sup>23)</sup> K. LIPPERT, Diplomarbeit Köln 1955.

19. *Hexamethyl-1,3-bis-[diäthyl-phosphato]-trisiloxan*,  $(C_2H_5O)_2P(O)O[Si(CH_3)_2O]_3P(O) \cdot (OC_2H_5)_2$ . Methode II: Aus *Diäthylphosphorsäure* und *Hexamethyl-dichlortrisiloxan*<sup>22)</sup>. Ausb. 62% d. Th.; Sdp.<sub>10-3</sub> etwa 130°.

$C_{14}H_{38}O_{10}P_2Si_3$  (512.6) Ber. P 12.1 Si 16.4

Gef. P 11.8, 11.9 Si 16.1, 16.2 Mol.-Gew. (kryoskop.) 496, 489  
 $n_D^{20}$ : 1.4145  $d_4^{20}$ : 1.1012 [MR]<sub>D</sub> = 116.46 Ber. 117.30

20. *Oktamethyl-1,4-bis-[diäthyl-phosphato]-tetrasiloxan*,  $(C_2H_5O)_2P(O)O[Si(CH_3)_2O]_4P(O) \cdot (OC_2H_5)_2$ . Methode II: Aus *Diäthylphosphorsäure* und *Oktamethyl-dichlortetrasiloxan*<sup>22)</sup>. Ausb. 60% d. Th.; Sdp.<sub>10-3</sub> etwa 140°.

$C_{16}H_{44}O_{11}P_2Si_4$  (586.7) Ber. P 10.6 Si 19.1

Gef. P 10.5, 10.5 Si 18.9, 18.7 Mol.-Gew. (kryoskop.) 578, 570  
 $n_D^{20}$ : 1.4140  $d_4^{20}$ : 1.0853 [MR]<sub>D</sub> = 135.09 Ber. 135.94

21. *Dekamethyl-1,5-bis-[diäthyl-phosphato]-pentasiloxan*,  $(C_2H_5O)_2P(O)O[Si(CH_3)_2O]_5P(O) \cdot (OC_2H_5)_2$ . Methode II: Aus *Diäthylphosphorsäure* und *Dekamethyl-dichlorpentasiloxan*<sup>22)</sup>. Ausb. 77% d. Th.; Sdp.<sub>10-3</sub> etwa 152°.

$C_{18}H_{50}O_{12}P_2Si_5$  (660.8) Ber. P 9.4 Si 21.2

Gef. P 9.4, 9.4 Si 21.4, 20.8 Mol.-Gew. (kryoskop.) 640, 629  
 $n_D^{20}$ : 1.4127  $d_4^{20}$ : 1.0691 [MR]<sub>D</sub> = 154.04 Ber. 154.58

Die Raman-Spektren der dargestellten Substanzen zeigen folgende Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ :

1. *Trimethylsilyl-dimethylphosphat*,  $(CH_3)_3SiOP(O)(OCH_3)_2$ : 198 (5 b), 268 (4 b), 346 (1), 420 (1), 506 (3), 550 (1), 614 (10), 706 (6), 784 (7), 846 (4 b), 932 (0), 1037 (4 b), 1093 (3), 1138 (6), 1199 (6 b), 1266 (3), 1290 (3), 1329 (3), 1380 (3), 1423 (4), 1464 (4), 2854 (4), 2906 (10), 2966 (10).

2. *Trimethylsilyl-diäthylphosphat*,  $(CH_3)_3SiOP(O)(OC_2H_5)_2$ : 199 (4 b), 255 (4 b), 342 (0?), 504 (1), 542 (1), 612 (10), 705 (4), 764 (6), 811 (1), 852 (1), 951 (0), 1035 (4 b), 1104 (4), 1138 (6), 1166 (0?), 1204 (3 b), 1258 (3 b), 1288 (3 b), 1328 (1), 1376 (1), 1416 (3 b), 1459 (4), 2730 (1), 2902 (10), 2933 (3), 2974 (10).

3. *Triäthylsilyl-diäthylphosphat*,  $(C_2H_5)_3SiOP(O)(OC_2H_5)_2$ : 251 (1 b), 314 (0?), 510 (0), 580 (9), 730 (0), 782 (3), 809 (3), 977 (6), 1027 (4 b), 1110 (6), 1145 (3 b), 1242 (1), 1294 (3 b), 1416 (3), 1464 (7), 2882 (6), 2936 (4), 2974 (4).

4. *Bis-[trimethyl-silyl]-methylphosphat*,  $[(CH_3)_3SiO]_2P(O)(OCH_3)$ : 194 (6 b), 252 (6 b), 517 (0?), 567 (0?), 593 (0), 613 (10 b), 659 (3), 706 (6), 765 (4), 812 (4), 848 (4), 1037 (4 b), 1116 (0?), 1138 (6), 1202 (4), 1261 (4 b), 1326 (3), 1378 (0), 1419 (4), 1461 (1), 2852 (3 s), 2904 (10), 2968 (10).

5. *Bis-[trimethyl-silyl]-äthylphosphat*,  $[(CH_3)_3SiO]_2P(O)(OC_2H_5)$ : 195 (4 b), 252 (4 b), 326 (0?), 510 (1), 612 (10 b), 664 (1), 702 (6), 770 (3), 815 (3), 850 (4), 1030 (3), 1138 (6), 1201 (4 b), 1262 (3), 1326 (3), 1416 (4), 1458 (1), 2840 (0?), 2905 (10), 2974 (10).

6. *Bis-[triäthyl-silyl]-äthylphosphat*,  $[(C_2H_5)_3SiO]_2P(O)(OC_2H_5)$ : 250 (1 b), 318 (1), 515 (1), 581 (9), 738 (3 b), 815 (3), 977 (6 b), 1019 (4), 1112 (6), 1134 (0?), 1242 (1), 1304 (3), 1416 (3), 1466 (7), 2748 (0?), 2882 (4), 2920 (4), 2973 (4).

7. *Tris-[trimethyl-silyl]-phosphat*,  $[(CH_3)_3SiO]_3PO$ : 168 (5), 188 (4), 256 (2), 342 (0), 462 (0?), 590 (7), 613 (8 b), 652 (3), 699 (7), 764 (3), 850 (4), 1024 (0), 1135 (8), 1199 (8), 1256 (3), 1324 (3), 1395 (2), 1412 (5), 2842 (2), 2900 (10), 2968 (10).

8. *Tris-[triäthyl-silyl]-phosphat*,  $[(C_2H_5)_3SiO]_3PO$ : 159 (2), 224 (0), 308 (1), 582 (8), 752 (1), 982 (3), 1011 (1), 1032 (2), 1122 (5), 1155 (2), 1201 (2), 1246 (2), 1317 (1), 1391 (0), 1421 (2), 1471 (6), 2882 (10), 2924 (9), 2965 (8).

9. *Trimethoxysilyl-diäthylphosphat*,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiOP(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$ : 629 (8), 730 (1), 793 (4), 841 (1), 959 (0?), 1030 (1), 1089 (5), 1172 (3), 1205 (3), 1282 (4), 1458 (7b), 2850 (8s), 2940 (10b), 2983 (10b).

10. *Triäthoxysilyl-dimethylphosphat*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiOP(O)(OCH}_3)_2$ : 637 (6b), 814 (6b), 851 (1), 944 (0), 985 (0), 1027 (0), 1095 (6b), 1167 (5b), 1213 (4b), 1297 (6b), 1353 (0), 1394 (0), 1455 (8b), 1490 (1), 2727 (1), 2859 (6), 2894 (6), 2934 (10), 2995 (6).

11. *Triäthoxysilyl-diäthylphosphat*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiOP(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$ : 640 (5), 723 (0?), 801 (5), 956 (1), 1034 (1), 1097 (5), 1167 (5), 1212 (4), 1291 (5), 1356 (1), 1398 (1), 1454 (6), 1484 (2), 2727 (1), 2865 (6), 2904 (6), 2928 (10), 2979 (10).

12. *Trimethoxysilyl-phosphonsäure-diäthylester*,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiP(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$ : 509 (2), 583 (2), 626 (2), 746 (4b), 838 (0), 925 (0), 1024 (3), 1092 (5b), 1175 (4), 1218 (2), 1258 (1), 1355 (1), 1457 (6), 1468 (1), 2846 (8), 2936 (10b), 2981 (8).

13. *Triäthoxysilyl-phosphonsäure-diäthylester*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiP(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$ : 502 (1), 634 (1), 743 (4), 814 (2), 934 (1), 1028 (1), 1103 (4), 1169 (3), 1213 (2), 1292 (4), 1347 (0), 1397 (0), 1452 (5), 1482 (1), 2881 (6), 2932 (10), 2981 (8).

14. *Dimethylsilylen-bis-[diäthyl-phosphat]*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(O)OSi(CH}_3)_2\text{OP(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$ : 148 (1b), 207 (0b), 320 (0b), 457 (0?), 492 (0?), 553 (0), 620 (6), 681 (0), 714 (1), 771 (4), 812 (3), 951 (0), 1037 (1), 1098 (5), 1140 (2), 1171 (2), 1213 (3), 1282 (3), 1397 (2), 1454 (5), 2904 (8), 2932 (8), 2979 (10).

15. *Tetramethyl-1.2-bis-[diäthyl-phosphato]-disiloxan*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(O)O[Si(CH}_3)_2\text{O]}_2\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$ : 150 (3b), 197 (3b), 332 (2b), 368 (1), 551 (5), 669 (3), 708 (4), 763 (5), 802 (5), 947 (0), 1037 (1), 1094 (6), 1135 (6), 1210 (10), 1271 (1), 1295 (0), 1400 (3), 1454 (6), 2902 (10), 2930 (3), 2973 (10).

16. *Hexamethyl-1.3-bis-[diäthyl-phosphato]-trisiloxan*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(O)O[Si(CH}_3)_2\text{O]}_3\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$ : 150 (1b), 193 (1b), 241 (0b?), 332 (0b), 503 (4b), 521 (4b), 586 (2), 640 (2), 704 (6b), 765 (3), 804 (3), 889 (0), 947 (0), 1028 (2b), 1100 (6), 1137 (4), 1207 (6), 1286 (1), 1326 (0), 1398 (5), 1450 (5b), 2905 (10), 2930 (3), 2975 (10).

17. *Oktamethyl-1.4-bis-[diäthyl-phosphato]-tetrasiloxan*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(O)O[Si(CH}_3)_2\text{O]}_4\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$ : 150 (2b), 198 (2b), 308 (0?), 377 (0), 427 (0), 502 (5b), 599 (0), 657 (0), 704 (5), 765 (3), 799 (3), 874 (0), 958 (0), 1032 (1), 1101 (2), 1135 (6), 1201 (6), 1286 (0), 1333 (0), 1398 (3), 1453 (2b), 2902 (10), 2934 (2), 2971 (10).

18. *Dekamethyl-1.5-bis-[diäthyl-phosphato]-pentasiloxan*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(O)O[Si(CH}_3)_2\text{O]}_5\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$ : 150 (2b), 194 (2b), 246 (0b?), 340 (0b), 399 (0), 430 (0), 499 (6b), 582 (1b), 648 (2), 693 (0), 712 (6), 757 (3), 799 (3), 884 (0?), 940 (0?), 1033 (2), 1104 (2), 1137 (6), 1203 (5), 1276 (1), 1323 (1), 1399 (4), 1454 (3b), 2901 (10), 2936 (2), 2971 (10).

Außerdem wurden die Spektren der  $\alpha, \omega$ -Dichlor-siloxane erstmalig aufgenommen:

19. *Tetramethyl-1.2-dichlor-disiloxan*,  $\text{ClSi(CH}_3)_2\text{OSi(CH}_3)_2\text{Cl}$ : 160 (5b), 197 (5b), 242 (5b), 347 (1b), 409 (1), 459 (8), 591 (2b), 677 (1), 708 (6), 801 (2), 867 (0), 1037 (0), 1141 (4), 1208 (4), 1262 (1), 1330 (1), 1404 (3b), 2905 (10), 2975 (10).

20. *Hexamethyl-1.3-dichlor-trisiloxan*,  $\text{Cl[Si(CH}_3)_2\text{O]}_2\text{Si(CH}_3)_2\text{Cl}$ : 154 (3b), 187 (3b), 216 (2b), 259 (3b), 360 (0), 409 (1), 459 (8), 540 (2), 601 (1), 673 (2), 710 (5), 799 (2), 869 (1), 1044 (0), 1140 (5), 1205 (5), 1263 (1), 1328 (1), 1404 (4b), 2906 (10), 2974 (10).

21. *Oktamethyl-1.4-dichlor-tetrasiloxan*,  $\text{Cl[Si(CH}_3)_2\text{O]}_3\text{Si(CH}_3)_2\text{Cl}$ : 154 (3b), 183 (3b), 223 (2b), 256 (3b), 365 (0), 408 (1), 465 (8), 518 (2), 608 (1), 690 (1), 709 (5), 798 (3), 869 (1), 935 (0), 1030 (0), 1141 (5), 1203 (5), 1263 (1), 1329 (1), 1406 (3b), 2904 (10), 2972 (10).

22. *Dekamethyl-1.5-dichlor-pentasiloxan*,  $\text{Cl[Si(CH}_3)_2\text{O]}_4\text{Si(CH}_3)_2\text{Cl}$ : 158 (4b), 191 (4b), 227 (3b), 258 (2b), 360 (0), 408 (1), 465 (8), 513 (3), 586 (0), 608 (1), 694 (1), 707 (5), 798 (3), 870 (1), 929 (1), 1034 (1b), 1137 (4), 1199 (4), 1260 (2), 1329 (2), 1406 (4b), 2901 (10), 2967 (10).