

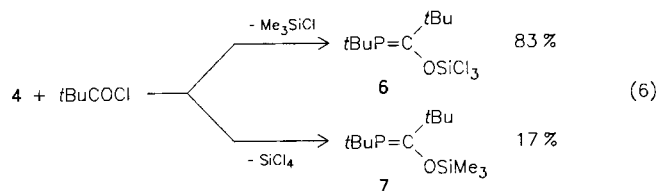
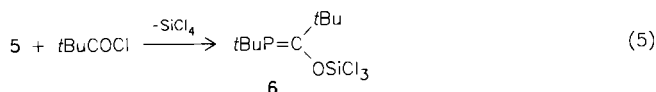
# Trichlorsilylierung von *tert*-Butyldichlorphosphan und *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Hexachlordisilan: Ein Weg zu neuen bifunktionellen (Trichlorsilyl)phosphanen

Tab. 1.  $^{31}\text{P}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten von (Trichlorsilyl)phosphanen<sup>[a]</sup>

		$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$ ^1J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}) $ b)
$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{PSiMe}_3$	1	-3.2	-2.4	47.2
$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{PSiCl}_3$	2	20.8	12.5	123.4
$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$	3	-108.4	2.8	33.2
$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{SiMe}_3)(\text{SiCl}_3)$	4	-75	12.9/3.3	98.2/34.4
$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{P}(\text{SiCl}_3)_2$	5	-55.3	7	77.3

<sup>[a]</sup> Standard 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bzw. TMS;  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz. — <sup>[b]</sup> Die Beträge wurden aus Satellitenlinien in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ermittelt.

1,3(P→O)-Verschiebung der Trichlorsilylgruppe zum Phosphaalken **6** sofort an. Bei dem gemischten (Trichlorsilyl)(trimethylsilyl)-phosphan **4** ist ein direkter Vergleich der Reaktivität von P—SiMe<sub>3</sub>- und P—SiCl<sub>3</sub>-Bindung gemäß Gl. (5), (6) möglich.



Aus **4** wird mit Pivaloylchlorid Chlortrimethylsilan neben etwas Siliciumtetrachlorid abgespalten. Es entsteht bevorzugt das neue (Trichlorsilyloxy)phosphaalken **6** (83%,  $\delta^{31}\text{P}$  196.4), daneben läßt sich aber auch das (Trimethylsilyloxy)phosphaalken **7** (17%,  $\delta^{31}\text{P}$  177.4) nachweisen.

Die neuen Organoelement/Trichlorsilyl-Austauschreaktionen mit Hexachlordisilan nach Art von Gl. (2)–(4) sind von weiterer Bedeutung. So werden auch Ge—P-Bindungen in Germylphosphanen (*tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>PGe(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R (R = CH<sub>3</sub>, Cl) durch Hexachlordisilan gespalten, wobei das bemerkenswert beständige (Trichlorsilyl)-phosphan **2** entsteht<sup>[8]</sup>.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

## Experimenteller Teil

Es wurde unter Argon-Schutz gearbeitet. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker AM-300, bei 300 bzw. 75 MHz. —  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR: Bruker AC-200, bei 39.8 bzw. 81.0 MHz. Lösungsmittel: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

**2:** 5.05 g (23.12 mmol) **1** werden bei Raumtemp. tropfenweise mit 6.5 g (24.17 mmol) Hexachlordisilan versetzt. Nach 8stdg. Rühren bei Raumtemp. lassen sich durch Destillation 4.5 g (16.1 mmol;

70%) **2** als farblose Flüssigkeit aus dem Reaktionsgemisch isolieren; Sdp. 78 °C/1 mbar<sup>[4]</sup>.

**4:** Zu 2.9 g (12.37 mmol) **3** werden bei 20 °C 3.5 g (13.02 mmol) Hexachlordisilan getropft. Man läßt 2 h bei Raumtemp. rühren, entfernt das bei der Reaktion entstandene Siliciumtetrachlorid i. Vak. und gewinnt 2.1 g (7.1 mmol; 57%) **4** als farblose Flüssigkeit; Sdp. 81 °C/1 mbar. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.26 [d,  $^3J(\text{P},\text{H})$  = 13.5 Hz, 9H; CCH<sub>3</sub>], 0.28 [d,  $^3J(\text{P},\text{H})$  = 4.6 Hz, 9H; SiCH<sub>3</sub>]. —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 33.7 [d,  $^2J(\text{P},\text{C})$  = 11.25 Hz; C—CH<sub>3</sub>], 32.4 [d,  $^1J(\text{P},\text{C})$  = 12.4 Hz; C—CH<sub>3</sub>], 2.5 [d,  $^2J(\text{P},\text{C})$  = 11.8 Hz; SiCH<sub>3</sub>]. —  $^{31}\text{P}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten: siehe Tab. 1. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 296 (4) [ $\text{M}^+$ ], ber. und gef. Isotopenmuster stimmen überein.

C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>3</sub>PSi<sub>2</sub> (295.7) Ber. C 28.42 H 6.13  
Gef. C 28.25 H 6.11

**5:** 6.1 g (38.38 mmol) *tert*-Butyldichlorphosphan und 21.8 g (81.01 mmol) Hexachlordisilan werden 24 h auf 60 °C erhitzt. Durch Destillation erhält man neben Siliciumtetrachlorid 8.9 g (24.9 mmol; 65%) **5** als farblose Flüssigkeit; Sdp. 85 °C/1 mbar. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.24 [d,  $^3J(\text{P},\text{H})$  = 15.1 Hz, 9H; CCH<sub>3</sub>]. —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 32.5 [d,  $^2J(\text{P},\text{C})$  = 12.3 Hz; C—CH<sub>3</sub>], 36.6 [d,  $^1J(\text{P},\text{C})$  = 21.7 Hz; C—CH<sub>3</sub>]. —  $^{31}\text{P}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten: siehe Tab. 1. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 356 (1) [ $\text{M}^+$ ], ber. und gef. Isotopenmuster stimmen überein.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>6</sub>PSi<sub>2</sub> (357.0) Ber. C 13.45 H 2.54 P 8.67  
Gef. C 14.82 H 2.91 P 9.5

**6:** 3.5 g (9.8 mmol) **5** und 1.23 g (10.2 mmol) Pivaloylchlorid werden in Toluol 24 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, und 2.6 g (8.5 mmol; 86.5%) **6** werden durch Destillation als gelbe Flüssigkeit gewonnen; Sdp. 76 °C/2 mbar. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.27 [d,  $^3J(\text{P},\text{H})$  = 12.7 Hz, 9H; PCCH<sub>3</sub>], 1.19 [d,  $^4J(\text{P},\text{H})$  = 0.5 Hz, 9H; CCCH<sub>3</sub>]. —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 29.38, 29.58, 29.66, 29.83 [CH<sub>3</sub>CC und CH<sub>3</sub>CP, 4 Linien wegen  $^2J(\text{P},\text{C})$  und  $^3J(\text{P},\text{C})$ ]<sup>[7]</sup>, 31.85 [d,  $^1J(\text{P},\text{C})$  = 36.4 Hz; P—C—CH<sub>3</sub>], 42.8 [d,  $^2J(\text{P},\text{C})$  = 19.5 Hz; C—C—CH<sub>3</sub>], 204.3 [d,  $^1J(\text{P},\text{C})$  = 78.9 Hz; P = C—C]. —  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 196.4.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>3</sub>OPSi (307.6) Ber. C 35.13 H 5.90  
Gef. C 34.99 H 5.91

## CAS-Registry-Nummern

**1:** 42491-34-9 / **2:** 58347-17-4 / **3:** 42491-33-8 / **4:** 138313-62-9 / **5:** 138313-63-0 / **6:** 138313-64-1 / **7:** 60820-27-1 / *t*BuPCl<sub>2</sub>: 25979-07-1 / Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>: 13465-77-5 / *t*BuCOCl: 3282-30-2

<sup>[1]</sup> 1. Mitteilung: R. Martens, W. W. du Mont, L. Lange, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, im Druck.

<sup>[2]</sup> D. A. Armitage in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), J. Wiley and Sons, Chichester, **1989**, Part 2, S. 1363.

<sup>[3]</sup> W. Uhlig, A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 576, 281.

<sup>[4]</sup> H. Schumann, W.-W. du Mont, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 418, 259.

<sup>[5]</sup> C. R. Bettler, J. C. Sendra, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1979**, 9, 1060; M. Weidenbruch, G. Abrotat, K. John, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2124; W. Uhlig, A. Tzschach, *Z. Chem.* **1989**, 29, 335.

<sup>[6]</sup> G. Fritz, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 407, 295.

<sup>[7]</sup> G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242.

<sup>[8]</sup> R. Martens, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, **1990**.