

## Notiz / Note

## Reaktionen an Silicium-Silicium-Bindungen, 2<sup>[1]</sup>

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

Rainer Martens und Wolf-Walther du Mont\*

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,  
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 29. August 1991

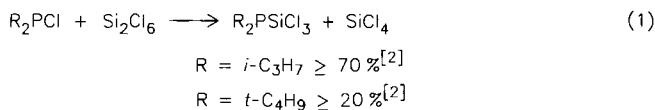
**Key Words:** Trichlorosilylation / Chlorophosphanes / Silylphosphphanes

## Reactions of Silicon-Silicon Bonds, 2<sup>11</sup>. — Trichlorosilylations of *tert*-Butyldichlorophosphane and *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphane with Hexachlorodisilane: Synthesis of New Bifunctional (Trichlorosilyl)phosphanes

Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphane (**1**) and *tert*-butylbis(trimethylsilyl)phosphane (**3**) react with one equivalent of hexachlorodisilane with exchange of one trimethylsilyl group by a trichlorosilyl group under mild conditions to give di-*tert*-butyl(trichlorosilyl)phosphane (**2**) and *tert*-butyl[(trichlorosilyl)(trimethylsilyl)phosphane (**4**) in fair yields. *tert*-Butylbis(trichlorosilyl)phosphane (**5**) is available from *tert*-butyldichlorophosphane without organometallic reagents and solvents by

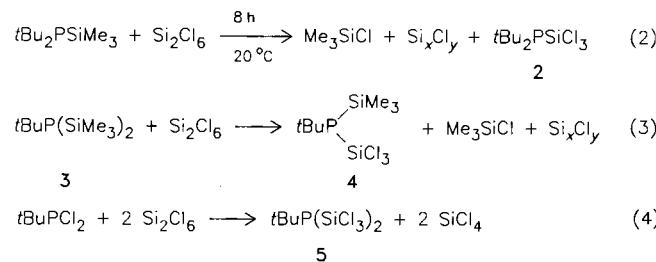
simple reductive trichlorosilylation with the help of two equivalents of hexachlorodisilane. **5** is a useful precursor for phosphaalkane synthesis: with pivaloyl chloride, **5** leads to *tert*-butyl-[*tert*-butyl(trichlorosilyloxy)methylene]phosphane (**6**). From **4** with pivaloyl chloride mainly **6** and some known *tert*-butyl[*tert*-butyl(trimethylsilyloxy)methylene]phosphane (**7**) are formed.

Die Silylierung von Phosphanen erfordert im allgemeinen Metallierungsreaktionen bzw. Deprotonierungen unter basischen Reaktionsbedingungen<sup>[2,3]</sup>. Wir zeigten kürzlich, daß bei der Trichlorsilylierung von Dialkylchlorphosphanen mit Hexachlorsilinan die Verwendung metallorganischer Reagenzien, Salzeliminierungen und sogar von Lösungsmitteln vermieden werden kann. So reagiert Chlordinisopropylphosphan mit Hexachlorsilinan unter milden Bedingungen und ohne Solvents glatt zu Diisopropyl(trichlorsilyl)-phosphan und Siliciumtetrachlorid<sup>[1]</sup>. Mit Di-*tert*-butylchlorphosphan läuft die entsprechende Trichlorsilylierung — offenbar aus sterischen Gründen — allerdings wesentlich langsamer ab.



Wir fanden jetzt, daß das noch sperrigere Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphan (**1**), dessen Umsilylierung mit Siliciumtetrachlorid langes Erhitzen (über eine Woche) erfordert<sup>[4]</sup>, überraschenderweise mit Hexachlorsilan bereits bei Raumtemperatur in acht Stunden glatt zu Di-*tert*-butyl(trichlorsilyl)phosphan (**2**) reagiert. Daneben entstehen Chlortrimethylsilan und oligomere Chlorsilane  $\text{Si}_x\text{Cl}_y$ ; das denkbare Zwischenprodukt 1,1,1-Trichlor-2,2,2-trimethyldisilan<sup>[5]</sup> ließ sich aus dem Reaktionsgemisch nicht isolieren. Diese mit hoher Ausbeute ablaufende Trimethylsilyl/Trichlorsilyl-Austauschreaktion bei gleichzeitiger Bildung oligomerer Chlorsilane läßt sich bei *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan (**3**) sogar zur selektiven Umsilylierung nur einer Si – P-Bindung ver-

wenden, wobei chirales *tert*-Butyl(trichlorsilyl)(trimethylsilyl)phosphan (**4**) gebildet wird.



Für *tert*-Butylbis(trichlorsilyl)phosphan (**5**) steht als sehr einfacher Syntheseweg die Silylierung von *tert*-Butyldichlorphosphan mit zwei Äquivalenten Hexachlordin silan zur Verfügung, wobei nur Siliciumtetrachlorid als Nebenprodukt entsteht. Die neuen Disilylphosphane **4** und **5** lassen sich durch Destillation in reiner Form isolieren, an feuchter Luft zersetzen sie sich rasch. **4** ist von Gemischen **3/5** anhand spektroskopischer Daten eindeutig zu unterscheiden (Tab. 1). Die Beträge der NMR-Kopplungskonstanten  $J(^3\text{P}, ^2\text{Si})$  sind bei  $\text{PSiCl}_3$ -Einheiten deutlich größer als bei (Trimethylsilyl)phosphanen<sup>16</sup>, im  $^3\text{P}$ -NMR-Spektrum von **4** treten zwei wohlseparierte  $^{29}\text{Si}$ -Satellitendoublets auf.

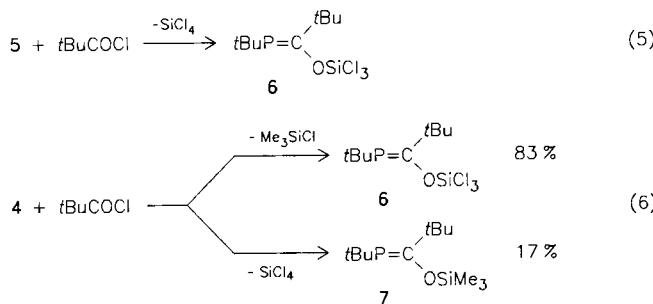
Das neue, im Gegensatz zu 3 ohne Salzabspaltung und -abtrennung zugängliche (Trichlorsilyl)phosphan 5 lässt sich für weitere Synthesen ähnlich gut wie das vielverwendete (Trimethylsilyl)phosphan 3 einsetzen. So reagiert 5 ähnlich wie 3 mit Pivaloylchlorid nach Becker zu einem Phosphaalken<sup>[7]</sup>. Beim Erwärmen von 5 mit Pivaloylchlorid schließt sich der Abspaltung von  $\text{SiCl}_4$  die

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

	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$ J^{31}\text{P},^{29}\text{Si} $ [b]
(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> PSiMe <sub>3</sub>	1	-3.2	-2.4
(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> PSiCl <sub>3</sub>	2	20.8	12.5
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	-108.4	2.8
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> P(SiMe <sub>3</sub> )(SiCl <sub>3</sub> )	4	-75	12.9/3.3
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> P(SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	-55.3	7
			98.2/34.4
			77.3

[a] Standard 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bzw. TMS;  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz. — [b] 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 Hexachlorsilan 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 Hexachlorsilan gespalten, wobei das bemerkenswert beständige (Trichlorsilyl)-phosphan **2** entsteht<sup>[18]</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) Hexachlorsilan versetzt. Nach 8stdg. Röhren 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) Hexachlorsilan getropft. Man lässt 2 h bei Raumtemp. röhren, 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) [M<sup>+</sup>], 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) Hexachlorsilan 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) [M<sup>+</sup>], 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 / tBuPCl<sub>2</sub>: 25979-07-1 / Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>: 13465-77-5 / tBuCOCl: 3282-30-2

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

[2] 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.

[3] W. Uhlig, A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 576, 281.  
[4] H. Schumann, W.-W. du Mont, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 418, 259.

[5] 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.

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

[7] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242.

[8] R. Martens, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, **1990**.