

This article was downloaded by:

On: 30 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>

5-ORGANO-1,5-PHOSPHA-SILABICYCLO[3. 3.0]OCTANE-SYNTHESIS UND REAKTIONSVERHALTEN

K. Issleib^a; U. Kühne^a; F. Krech^a

^a Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, Saale

To cite this Article Issleib, K. , Kühne, U. and Krech, F.(1985) '5-ORGANO-1,5-PHOSPHA-SILABICYCLO[3. 3.0]OCTANE-SYNTHESIS UND REAKTIONSVERHALTEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 21: 3, 367 — 373

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508077680

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508077680>

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.

5-ORGANO-1,5-PHOSPHA-SILABICYCLO- [3.3.0]OCTANE-SYNTHESE UND REAKTIONSVERHALTEN

K. ISSLEIB, U. KÜHNE und F. KRECH

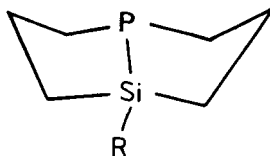
*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 4020 Halle
(Saale), Weinbergweg 16, DDR*

(Received June 25, 1984)

The synthesis of the title compounds from the corresponding organo trichlorsilanes as well as the reactivity of these compounds by reactions with methanol, phenylisothiocyanate, phenylisocyanate, sulfur and other compounds are described. The solvolysis of the P—Si-bond leads to derivatives of 1,5-phosphasilacyclooctanes. The structure of the compounds prepared is proved by the formation of P-derivatives and by NMR-spectroscopy.

Ausgehend von Organotrichlorsilanen wird die Synthese der Titelverbindungen beschrieben und ihr Reaktionsverhalten gegenüber Methanol, Phenylisothiocyanat, Phenylisocyanat, Schwefel sowie anderen Agenzien untersucht. Durch Solvolyse der P—Si-Bindung entstehen Derivate der 1,5-Phosphasilacyclooctane, die auf anderen Wegen nur schwierig zugänglich sind. Die Struktur der dargestellten Verbindungen wird durch Bildung von P-Derivaten sowie NMR-spektroskopisch gesichert.

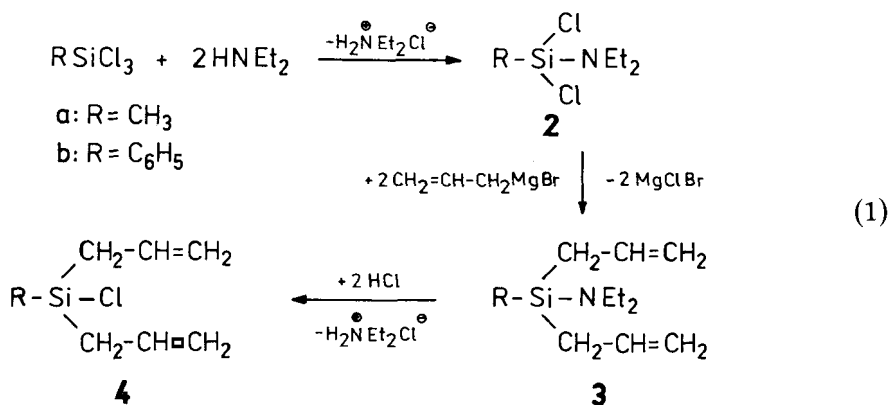
In früheren Arbeiten wurden bicyclische Phosphine¹ beschrieben, in denen das Brückenkopfphosphoratom stets nur von Kohlenstoff umgeben ist. Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Synthese von Verbindungen, in denen eines der Nachbarkohlenstoffatome durch Silicium ersetzt ist. Derartige Verbindungen sollten sich angesichts der reaktiven P—Si-Bindung von früheren von uns beschriebenen bicyclischen Vertreter deutlich unterscheiden. Im Folgenden werden daher die günstigste Synthesemöglichkeit und die wichtigsten Reaktionseigenschaften der 5-Organo-1,5-phospha-silabicyclo[3.3.0]octane (**1a** und **1b**) beschrieben.



1a: R = CH₃

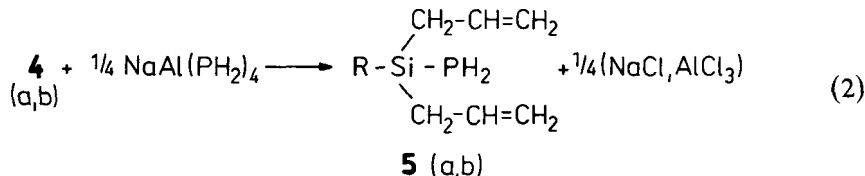
1b: R = C₆H₅

Ausgangsbasis für die Darstellung von **1** repräsentieren Organo-diallyl-chlorsilane (**4**), von denen hier lediglich der Methyl-(**a**) und der Phenylvertreter (**b**) ausgewählt wurden. Letztere lassen sich vorteilhaft gemäß Reaktionsschema (1) gewinnen.



Entgegen der nicht möglichen stufenweisen Grignardierung von Methyl bzw. Phenyltrichlorsilan fallen **3a** und **3b** in hoher Reinheit an.

Zur Knüpfung der Phosphor-Silizium-Bindung war es vorteilhaft $\text{NaAl}(\text{PH}_2)_4$ ² einzusetzen, da dieses komplexe Phosphid ein mittelstarkes Phosphorylierungsmittel darstellt und eine Bildung von tert. Phosphinen unterbleibt, wie dies auf Grund von Ummetallierungsreaktionen im Falle der Umsetzung von Halogensilanen mit KPH_2 ^{3,4} zu beobachten ist. $\text{NaAl}(\text{PH}_2)_4$ wurde nach Literaturangaben aus NaPH_2 und AlCl_3 in Diglyme hergestellt und die Lösung sofort ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. **5a** + **5b** bilden sich entsprechend (Gl. 2).



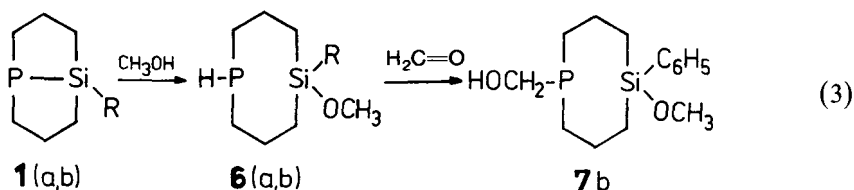
5a und **5b** sind bemerkenswert stabile Verbindungen, die selbst bei der Temperatur des siedenden Diglymes noch nicht zur Polymerisation neigen.

Die Organo-diallylsilyl-phosphine **5a** und **5b** lassen sich mühelos zu den Titelverbindungen unter Einsatz von Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) als Radikalquelle⁵ cyclisieren. Da sich die Siedepunkte von **5a**, **1a** und Diglyme nur wenig unterscheiden, war eine Isolierung der reinen Phosphine **1a** und **5a** nicht möglich. Ihre Charakterisierung erfolgte daher nur NMR-spektroskopisch und im Falle von **1a** durch Folgereaktionen. Der höher siedende Silylvertreter **1b** erlaubte hingegen sowohl die exakte Siedepunktbestimmung als auch eine Ausbeutermittlung. Nach zweimaliger Destillation erhält man **1b** in Form einer farblosen, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Flüssigkeit mit einer Ausbeute von etwa 65%.

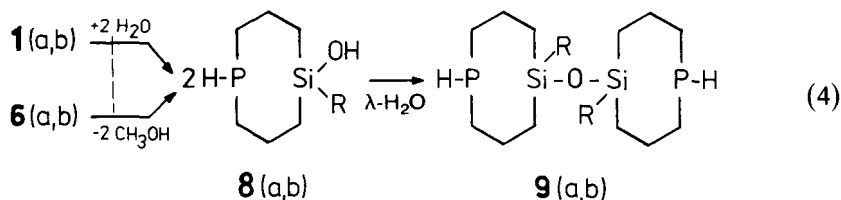
Die ³¹P-NMR-Spektren von **1a** und **1b** zeigen die für tertiäre Silylphosphine des Typs $\text{R}_3\text{Si}-\text{PR}_2$ erwartete Hochfeldverschiebung. (**1a**: -126.0 ppm und **1b**: -123.4 ppm). Zahl und Lage der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum bestätigen die Existenz zweier 5-Ringe. Im Falle z.B. von **1b** sind 3 Resonanzsignale im Bereich aliphatischer Kohlenstoffatome erkennbar.

Bemerkenswert ist die große Kopplungskonstante $^1J_{\text{PC}}$ von 25.1 Hz, die deutlich über der des analogen 1-Phosphabicyclo[3.3.0]octans liegt⁶ und für einen hohen s-Charakter der an der Bindung beteiligten Orbitale spricht.⁷

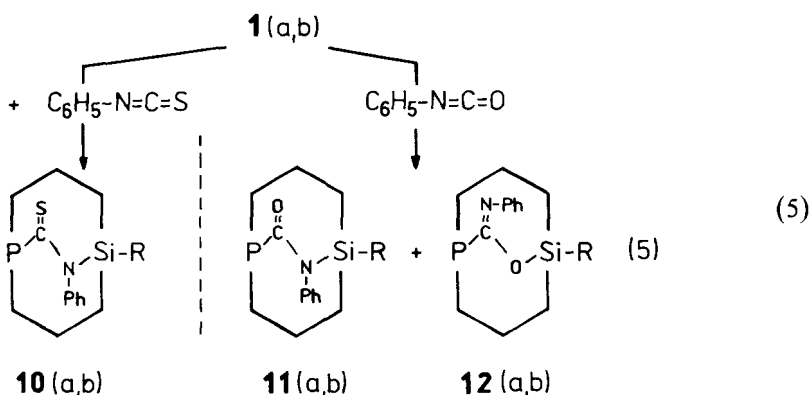
Erwartungsgemäß wird die Reaktivität der bicyclischen Phosphine **1a** und **1b** in erster Linie durch die P—Si-Bindung geprägt. Mit protonenaktiven Substanzen tritt exotherm die Spaltung dieser Bindung ein. Im vorliegenden Fall gelangt man aus **1a** und **1b** und Methanol im ersten Reaktionsschritt zu 8-gliedrigen Ringsystemen, die auf anderen Wegen nur schwierig zugänglich sind. Im zweiten Reaktionsschritt reagiert die PH-Bindung mit Paraformaldehyd zum entsprechenden Hydroxi-methyl-Derivat wie dies für **7b** näher untersucht wurde (^{31}P $\delta = -18.2$ ppm).



Auch die Hydrolyse von **1a** und **1b** führt zur Spaltung der P—Si-Bindung wobei **8a** und **8b** resultieren. Letztere bilden sich auch aus **6a** und **6b** mit Wasser. Die Silanole **8a** und **8b** sind wenig stabile primäre Hydrolyseprodukte, die durch Erwärmen unter den gewählten Bedingungen sofort zur Kondensation neigen und die entsprechenden Siloxan-Derivate **9a** und **9b** liefern. Der Hydrolyseverlauf von **1** und **6** entspricht (Gl. 4).



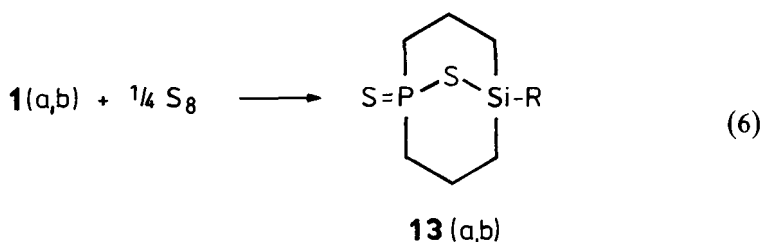
Es ist allgemein bekannt, daß eine P—Si-Bindung Einschubreaktionen erlaubt, wobei sich diese Bindung an polare Doppelbindungssysteme addiert.¹⁰ Ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigen auch Germyl-Phosphine.¹¹ Für **1a** und **1b** sind ähnliche Umsetzungen zu erwarten. Im Falle des Phenylisothiocyanats ließ sich hier nur ein Reaktionsprodukt isolieren. Für die entsprechende Reaktion mit Phenylisocyanat resultiert hingegen ein Gemisch zweier Verbindungen, da sowohl eine Addition an der C=N- als auch an der C=O-Doppelbindung möglich ist. Die unterschiedliche Reaktionsweise veranschaulicht (Gl. 5).



Im ersten Fall entstehen 5-Methyl- bzw. 5,10-Diphenyl-10-aza-1-phospha-5-silabicyclo[3.3.2]decan-9-thion (**10a**, **10b**). Im zweiten Fall wurde spektroskopisch ein Produktverhältnis von etwa 10:1 zugunsten von **12a** und **12b** gefunden. Die Umsetzung von Trimethylsilyldiphenylphosphin mit Phenylisocyanat liefert ein Gemisch aus N/O-silylierten Vertretern, deren Zusammensetzung temperaturabhängig ist. Dabei lagert sich die O-silylierte Verbindung bei höheren Temperaturen in das N-silylierte Derivat um.¹⁰

Die IR-Spektren der Rohprodukte weisen ausgeprägte $>C=N$ -Banden auf. Nach der Destillation des Gemisches aus **11a** und **12a** bzw. nach mehrfachem Umkristallisieren von **11b**/**12b** nimmt die Intensität dieser Banden ab, und die $>C=O$ -Bande wird deutlich verstärkt. Dies deckt sich mit Untersuchungen von Itoh und Mitarb.

Bekanntlich reagieren Silylphosphine mit CO_2 , CS_2 und Sauerstoff,¹⁰ wobei im Falle von CO_2 sowie CS_2 instabile Produkte entstehen, deren Struktur nicht endgültig gesichert ist. Die Reaktion von Sauerstoff mit Trimethylsilyl-diphenylphosphine hingegen führt eindeutig zum entsprechenden Phosphinsäuresilylester. Auch Schwefel reagiert glatt mit der P—Si-Bindung in **1(a, b)** zu definierten Produkten. In Benzol entstanden farblose, kristalline Verbindungen, deren spektroskopische und analytische Daten für die Bildung von cyclischen Thiophosphinsäure-thiosilylestern **13a** und **13b** sprechen (Gl. 6).



Ein ähnlicher Befund wurde auch für die Reaktion von $(C_6H_5)_3Sn-P(C_6H_5)_2$ mit elementarem Schwefel unter Bildung des entsprechenden Thiophosphinsäure-thiostannylesters gefunden.¹² Die ermittelten ^{31}P -NMR-Daten von **13a** mit $\delta = +55.8$ ppm sowie von **13b** mit $\delta = +56.4$ ppm liegen im Bereich des Dimethylthiophosphinsäure-thiotrimethylsilylestern.¹³

Die ^{13}C -NMR-Daten und das Auftreten einer $C^{3,7}H$ -Wechselwirkung im IR-Spektrum stützen die bicyclische Struktur.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Umsetzungen wurden in getrockneten Lösungsmitteln, unter Argon und in ausgeheizten Geräten ausgeführt. Zur Messung der ^{31}P -NMR- und 1H -NMR-Werte wurde ein Spektrometer des Typs "Varian-HA-100" verwendet. Als Standards dienen 85%ige Phosphorsäure (extern) und HMDS (intern). Die ^{13}C -NMR-Daten wurden mit Hilfe eines "Bruker-WP-200"-Spektrometer und deuteriertem Benzen als interner Standard ermittelt. Die IR-Spektren wurden mit einem "Beckmann-IR-20"-Gerät als 1–2%ige Lösung zwischen KBr-Platten angefertigt.

Diethylamino-methyl-dichlorsilan 2a. Zu einer Lösung von 94.2 g Methyltrichlorsilan in 2 l trockenem Ether tropft man unter Rühren und Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung 92.0 g Diethylamin in 500 ml trockenem Ether. Nach Beendigung der Umsetzung rührt man bis die Mischung Raumtemperatur angenommen hat. Man filtriert das Hydrochlorid unter Feuchtigkeitsausschluß und wäscht mehrfach mit

reichlich Ether. Von den vereinigten Filtraten destilliert man das Lösungsmittel ab und fraktioniert den Rückstand über eine kurze Kolonne. Sdp.₈: 42–43°C; Ausbeute: 103.6 g (86%). C₅H₁₃NC₂Si (186.2): ber. C, 32.26; H, 7.04; Cl, 38.08; gef. C, 30.98; H, 6.91; Cl, 37.42.

Diethylamino-phenyl-dichlorsilan 2b. Analog **2a**. Ansatz: 133.2 g Phenyltrichlorsilan; 92.0 g Diethylamin. Sdp._{2.5}: 93–94°C; Ausbeute 130.1 g (83%). C₁₀H₁₅NC₂Si (248.2): ber. C, 48.39; H, 6.09; Cl, 28.56; gef. C, 47.82; H, 6.23; Cl, 28.01.

Diethylamino-methyl-diallylsilan 3a. Zu einer Lösung von 55.8 g **2a** in 300 ml Ether tropft man eine aus 120.9 g Allylbromid und 27 g Magnesium in 500 ml Ether bereitete Grignardlösung. Dabei kühlt man mit kaltem Wasser. Nach Zugabe kocht man die Reaktionsmischung 3–4 h unter Rückfluß, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird über eine kurze Kolonne fraktioniert destilliert. Sdp.₁₁ 80–81°C; Ausbeute: 33.2 g (56%). C₁₁H₂₃NSi (197.4): ber. C, 66.93; H, 11.75; N, 7.10; gef. C, 67.82; H, 11.19; N, 7.23. ¹H-NMR (in CCl₄): 0.05 (s, Si—CH₃); 0.90 (t, —CH₂—CH₃); 1.55 (d, CH₂—Si); 2.68 (q, —CH₂—N); 4.92 (m, CH₂=CH—); 5.80 (m, —CH=CH₂) ppm.

Diethylamino-phenyl-diallylsilan 3b. Analog **3a**. Ansatz 74.5 g **2b**; 120.9 g Allylbromid; 27 g Magnesium. Sdp._{1.5} 105–107°C; Ausbeute: 54.8 g (70.4%). C₁₆H₂₅NSi (259.5): ber. C, 74.06; H, 9.71; N, 5.40; gef. C, 73.19; H, 9.58; N, 5.88. ¹H-NMR (in CCl₄): 0.92 (t, —CH₂—CH₃); 1.81 (d, —CH₂—Si); 2.80 (q, —CH₂—N); 4.80 (m, CH₂=CH), 5.68 (m, —CHCH=CH₂); 7.28 (m, C₆H₅) ppm.

Methyl-diallyl-chlorsilan 4a. Man löst 39.5 g **3a** in 400 ml Ether und tropft unter kräftigem Rühren 14.6 g HCl in gleichem Lösungsmittel zu. Man rührt noch eine Stunde nach, filtriert vom ausgefallenen Hydrochlorid ab und wäscht mehrfach mit Ether. Vom Filtrat destilliert man das Lösungsmittel ab und fraktioniert im Vakuum. Sdp.₁₂: 43°C; Ausbeute: 28.2 g (88%). C₇H₁₃ClSi (160.7) ber. C, 52.31; H, 8.16; Cl, 22.06; gef. C, 51.08; H, 8.19; Cl, 22.49. ¹H-NMR (in CCl₄): 0.41 (s, Si—CH₃); 1.82 (d, —CH₂—Si); 4.95 (m, CH₂=CH—); 5.74 (m, —CH=CH₂) ppm.

Phenyl-diallyl-chlorsilan 4b. Analog **4a** werden 52.0 g **3b** mit 14.6 g HCl umgesetzt. Sdp.₁: 93–95°C; Ausbeute: 40.8 g (92%). C₁₂H₁₅ClSi (222.8) ber. C, 64.69; H, 6.79; Cl, 15.91; gef. C, 63.87; H, 6.86; Cl, 16.18. ¹H-NMR (in CCl₄): 1.96 (d, —CH₂—Si); 4.88 (m, CH₂=CH—); 5.68 (m, —CH=CH₂); 7.38 (m, C₆—H₅) ppm.

Organo-diallylsilyl-phosphin 5. Zu einer frisch bereiteten Lösung von NaAl(PH₂)₄ in Diglyme tropft man bei –70°C unter Rühren das entsprechende Chlorsilan **4**, gelöst in Diglyme, zu. Danach rührt man noch 30 Minuten bei dieser Temperatur und entfernt dann das Kältebad. Nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur angenommen hat, filtriert man über eine mit Kieselgur bedeckten G3-Fritte und wäscht mit Diglyme. Die Verbindung **5a** reichert man durch Abdestillieren des Diglymes an. Selbst nach mehrmaliger fraktionierter Destillation enthält **5a** noch Lösungsmittelreste. **5b** isoliert man durch Vakuumdestillation nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde. **5a**: ³¹P-NMR (in C₆H₆/Diglyme): –253.1 ppm (t); ¹J_{PH} = 186 Hz. **5b**: Ansatz: 39.5 g **4b**; 8.1 g NaAl(PH₂)₄. Sdp._{1.5}: 105°C; Ausbeute: 24.3 g (62%). C₁₂H₁₇PSi (220.3) ber. P, 14.06; gef. P, 12.51. * ³¹P-NMR (in C₆H₆): –257.2 ppm (t); ¹J_{PH} = 186 Hz.

5-Organo-1,5-phospha-silabicyclo[3.3.0]octan 1. In einem 1 l-Dreihalskolben mit aufgesetzter Verdünnungsapparatur¹ löst man 0.5 g AIBN in 500 ml Benzen und erhitzt zum Sieden. Dazu tropft man synchron 2.5 g AIBN in 120 ml Benzen und 120 ml einer Lösung von **5a** in Diglyme bzw. 22.0 g **5b** in 100 ml Benzen. Die Zutropfdauer erstreckt sich über 15 h. Anschließend wird noch weitere 16 h zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt destillativ, wobei **1b** rein und **1a** mit Diglyme verunreinigt anfallen. **1a**: ³¹P-NMR (in C₆H₆/Diglyme): –126.0 ppm (s). ¹³C-NMR (in C₆H₆/Diglyme): siehe Tabelle I. **1b**: Sdp._{0.4}: 110–112°C; Ausbeute 14.2 g (64%). C₁₂H₁₇PSi (220.3) ber. P, 14.06; gef. P, 12.53. ³¹P-NMR (in C₆H₆): –123.4 ppm (s). ¹³C-NMR (in C₆H₆): siehe Tabelle I.

5-Methoxy-5-phenyl-1,5-phospha-silacyclooctan 6b. Man löst 2 g **1b** in 10 ml Benzen und versetzt tropfenweise mit überschüssigem wasserfreiem Methanol. Dabei erwärmt sich die Reaktionslösung auf ca. 40°C. Nach 10 Minuten entfernt man alle leichtflüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum und destilliert den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Sdp._{0.05}: 119–123°C; Ausbeute: 1.65 g (72%). C₁₃H₂₁OPSi (252.4): ber. P, 12.27; gef. P, 11.86. ³¹P-NMR (in C₆H₆): –73.6 ppm (d), ¹J_{PH} = 194 Hz. ¹³C-NMR (in C₆H₆): siehe Tabelle I.

*In einem Teil der Si-haltigen Verbindungen wird der P-Wert durch mitgefällte Kieselsäure erniedrigt.¹⁴

TABELLE I

¹³C-NMR-Daten^a von **1**, **6** und **13**

C-Atom	1a	1b ^b	6a	6b ^b	13a	13b ^b
C-2/8	27.3 (24.5)	27.4 (25.1)	21.1 (11.6) ^c	21.2 (13.2)	39.6 (46.1)	40.0 (45.7)
C-3/7	26.3 (3.7)	26.6 (3.3)		21.0 (10.0)	20.3 (6.1)	20.5 (6.5)
C-4/6	15.7 (0)	15.8 (0)	14.9 (7.0)	12.9 (6.4)	11.2 (4.7)	10.1 (5.0)
—CH ₃	−4.9 (17.5)	—	−3.2 (0)	—	−1.4 (0)	—
—OCH ₃	—	—	49.4 (0)	50.0 (0)	—	—

^aδ-Werte in ppm, J_{PC} in Hz in Klammern, Beträge von J_{PC} wurden direkt den Spektren entnommen.

^b Aromatische Kohlenstoffatome wurden nicht zugeordnet.

^c Signale fallen zusammen.

5-Methoxy-5-methyl-1.5-phospha-silacyclooctan 6a. Die Umsetzung wird analog **6b** durchgeführt. Eine Bestimmung der Ausbeute ist nicht möglich, da **1a** nicht frei von Lösungsmittelresten zum Einsatz gelangt, was ebenso für alle weiteren Umsetzungen mit **1a** zutrifft. Sdp.₂: 78°C. C₈H₁₈OPSi (189.3): ber. P, 16.40; gef. P, 16.03. ³¹P-NMR (in C₆H₆): −74.1 ppm (d); ¹J_{PH} = 195 Hz. ¹³C-NMR (in C₆H₆): siehe Tabelle I.

5,10-Diphenyl-10-aza-1-phospha-5-silabicyclo[3.3.2]decan-9-thion 10b. 1.9 g **1b** werden mit 1.25 g Phenylisothiocyanat versetzt und drei Stunden auf 80°C erwärmt. Nach dem Abkühlen erhält man einen Kristallbrei, der durch Umkristallisieren aus THF gereinigt wird. Es fallen orangerote Kristalle an, die in THF mäßig, in Ether und Benzen aber unlöslich sind. C₁₉H₂₂NPSSi (355.5): ber. P, 8.71; C, 64.14; H, 6.24; N, 3.94; gef. P, 8.74; C, 58.32; H, 5.96; N, 4.13. ³¹P-NMR (in THF): +11.8 ppm (s); IR (in CCl₄): (—C—N): 1486 cm^{−1}.

5-Methyl-10-phenyl-10-aza-1-phospha-5-silabicyclo[3.3.2]decan-9-thion 10a. Die Darstellung erfolgt analog **10b**. Schmp.: Zers. ab 132°C. C₇H₁₅NPSSi (293.4); ber. P, 10.55; gef. P, 10.43. ³¹P-NMR (in THF): +11.5 ppm (s); IR (in CCl₄): (—C—N): 1486 cm^{−1}.

5,10-Diphenyl-10-aza-1-phospha-5-silabicyclo[3.3.2]decan-9-on 11b bzw. 5-Phenyl-9-phenylimino-10-oxa-1-phospha-5-silabicyclo[3.3.2]decan 12b. Zu 2.2 g **1b** gibt man 1.2 g Phenylisocyanat. Nach kurzer Zeit erstarrt der Ansatz unter leicht exothermer Reaktion. Man kristallisiert aus THF/Benzol um, wobei sich jedoch das Produktverhältnis zugunsten von **12b** verschiebt. Schmp. (Gemisch): Zers. ab 145°C; Ausbeute 2.3 g (68%). C₁₉H₂₂NPOSi (339.4); ber. P, 9.12; C, 67.23; H, 6.53; N, 4.13; gef. P, 9.08; C, 62.85; H, 6.44; N, 4.23. ³¹P-NMR (in THF): **12b** −4.9 ppm (s); **11b**: −21.3 ppm (s). IR (in CCl₄): (C=O): 1665 cm^{−1}; (C=N): 1627 cm^{−1}.

5-Methyl-10-phenyl-10-aza-1-phospha-5-silabicyclo[3.3.2]decan-9-on 11a bzw. 5-Methyl-9-phenylimino-10-oxa-1-phospha-5-silabicyclo[3.3.2]decan 12a. Die Umsetzung wird wie zuvor beschrieben unter Verwendung von **1a** durchgeführt. Sdp._{0.1} (Gemisch) 159–165°C. C₁₄H₂₀NPOSi (277.4): ber. P, 11.17; gef. P, 11.09. ³¹P-NMR (in THF): **12a**: −4.3 ppm (s); **11a**: −20.8 ppm (s). IR (in CCl₄): (C=O): 1660 cm^{−1}; (C=N): 1621 cm^{−1}.

5-Phenyl-9-thia-1-phospha-5-silabicyclo[3.3.1]nonan-sulfid 13b. Zu einer Lösung von 2.35 g **1b** in 10 ml Benzol gibt man die stöchiometrisch notwendige Schwefelmenge. Dabei tritt sofort eine exotherme Reaktion ein, die durch kurzzeitiges Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Hexan/Benzen umkristallisiert. Die ersten sich bildenden Kristalle werden verworfen, da sie noch elementaren Schwefel enthalten. **13b** fällt als farblose, kristalline Substanz an, die sich in siedendem Benzen langsam zersetzt. Schmp. Zers. ab 75°C; Ausbeute 1.60 g (48%). C₁₂H₁₇PS₂Si (284.4); ber. P, 10.89; S, 22.55; gef. P, 10.41; S, 22.71; ³¹P-NMR (in C₆H₆): +56.4 ppm (s). ¹³C-NMR (in C₆H₆): siehe Tabelle I.

5-Methyl-9-thia-1-phospha-5-silabicyclo[3.3.1]nonan-sulfid 13a. Die Darstellung wird analog **13b** vorgenommen. Schmp. Zers. ab 125°C. $C_7H_{11}PS_2Si$; (222.4); ber. P, 13.93; C, 37.80; H, 6.80; S, 28.83; gef. P, 13.65; C, 38.68; H, 6.52; S, 28.96. ^{31}P -NMR (in C_6H_6): +55.8 ppm (s). ^{13}C -NMR (in C_6H_6): siehe Tabelle I. IR (in CD_2Cl_2): ($C^{3,7}H$): 2970 cm^{-1} .

Bis-(5-phenyl-1,5-phospha-sila-cyclooctan-)-5,5-oxan 9b. Eine Lösung von 1.38 g **6b** in 5 ml THF wird mit 2 ml Wasser und einem Tropfen halbkonzentrierter HCl versetzt. Die Mischung wird drei Stunden zum Sieden erhitzt und destillativ aufgearbeitet. Sdp._{0.1}: 225–232°C; Ausbeute 1.05 g (83.7%). $C_{24}H_{36}P_2OSi_2$ (458.6) ber. P, 13.50; gef. P, 13.27. ^{31}P -NMR (in C_6H_6): –74.6 ppm (d); $^1J_{PC}$ = 203 Hz.

Bis-(5-methyl-1,5-phospha-sila-cyclooctan-)-5,5-oxan 9a. Wie zuvor beschrieben erhält man aus 1.8 g **6a** das Siloxan-derivat **9a**. Sdp._{0.08} 161–165°C; Ausbeute 1.35 g (85%). $C_{14}H_{32}P_2OSi_2$ (334.5): ber. P, 18.52; gef. P, 17.39. ^{31}P -NMR (in C_6H_6): –74.9 ppm (d); $^1J_{PC}$ = 202 Hz.

LITERATUR

1. F. Krech und K. Issleib, *Z. anorg. allg. Chem.*, **425**, 209 (1976); *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 153 (1982) und **17**, 73 (1983).
2. G. Fritz und H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **385**, 243 (1971).
3. A. J. Leffler und E. G. Teach, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2710 (1960).
4. E. Amberger und K. Boeters, *Angew. Chem.*, **74**, 32 (1962); C. Glidewell und G. H. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A.*, **1969**, 350.
5. M. M. Rauhut, H. A. Currier, A. M. Semsel und V. P. Wystrach, *J. Org. Chem.*, **26**, 5138 (1952).
6. U. Schubert, Diplomarbeit Univ. Halle/S., 1982.
7. A. Zschunke und H. Meyer, *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 117 (1980).
8. G. Fritz, *Z. anorg. allg. Chem.*, **280**, 332 (1955); G. Fritz, G. Poppenburg und M. G. Rocholl, *Naturwissenschaften*, **49**, 255 (1962).
9. S. Trippett, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2813.
10. E. W. Abel und I. H. Sabherwal, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1105; K. Itoh, M. Fukui und Y. Ishii, *J. Chem. Soc. C*, **1969**, 2002; J. Satgé, C. Couret und J. Escudié, *J. Organomet. Chem.*, **30**, C70 (1971); G. Becker und O. Mundt, *Z. anorg. allg. Chem.*, **462**, 130 (1980), dort weitere Literaturzitate.
11. C. Couret, J. Escudié, J. Satgé und G. Redoules, *J. Organomet. Chem.*, **111**, 263 (1976).
12. H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe und E. Schauer, *J. Organomet. Chem.*, **10**, 71 (1967).
13. H. Steinberger und W. Kuchen, *Z. Naturforsch.*, **28b**, 44 (1973).
14. K. Issleib, H. Schmidt und Chr. Wirkner, *Z. anorg. allg. Chem.*, **473**, 85 (1981).