

Marianne Baudler und Athanasios Zarkadas

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 41¹⁾

Darstellung und Reaktionen von Phenyl-trimethylsilyl-phosphin

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 19. Juli 1971)

Bei der Trimethylsilylierung von Kaliumphenylphosphid mit Trimethylchlorsilan entsteht in 60proz. Ausbeute das bisher nicht bekannte gemischt-substituierte sekundäre Phosphin **1**. Es reagiert mit Kalium in polaren oder unpolaren Solventien zu dem Salz **2**, das mit Schwefelkohlenstoff ein Addukt $2 \cdot 2 \text{CS}_2$ bildet. Die Umsetzung von **1** mit äquimolaren Mengen Brom bzw. *N*-Brom-succinimid führt nicht zu dem silylierten Halogenphosphin **4**. Unter quantitativer Spaltung der Phosphor-Silicium-Bindung werden Trimethylbromsilan und „Phenylphosphor“ unterschiedlicher Molekülgröße gebildet.

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 41¹⁾

Synthesis and Reactions of Phenyl-trimethylsilyl-phosphine

The trimethylsilylation of potassium phenylphosphide with trimethylchlorosilane leads in 60% yield to the mixed-substituted secondary phosphine **1**, not described before. It reacts with potassium in polar or non-polar solvents to give the salt **2** that forms an adduct $2 \cdot 2 \text{CS}_2$ with carbon disulphide. The reaction of **1** with equimolecular amounts of bromine or *N*-bromosuccinimide does not lead to the silylated halogenophosphine **4**. The P–Si-bond being quantitatively cleaved, trimethylbromosilane and „phenylphosphorus“ of various molecular weight are formed.

Während die Chemie primärer, sekundärer und tertiärer Phosphine in den letzten 15 Jahren eingehend untersucht worden ist, sind die Kenntnisse über analog zusammengesetzte Verbindungen mit Silyl- oder Triorganylsilyl-Gruppen als Substituenten am Phosphor vergleichsweise gering. So ist von der Substanzklasse der gemischt-substituierten sekundären Organyl-trialkylsilyl-phosphine bisher nur die Verbindung $(\text{CH}_3)[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]\text{PH}^2$ beschrieben worden. Sie wurde bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen Kaliummethylphosphid, $\text{CH}_3\text{PH}(\text{K})$, und Trimethylfluorsilan erhalten, bei der als Hauptprodukt das bis-silylierte tertiäre Phosphin $(\text{CH}_3)[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{P}$ gebildet wird.

Für präparative Arbeiten mit silylierten Phosphinen ist das Phenyl-trimethylsilyl-phosphin (**1**) von besonderem Interesse, da es infolge von Elektronen-Delokalisierung

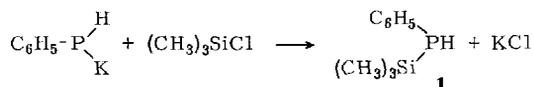
¹⁾ 40. Mittel.: M. Baudler, P. Junkes und G. Sadri, Z. Naturforsch., im Druck.

²⁾ A. B. Brucker, L. D. Balashova und L. Z. Soborovskii, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **135**, 843 (1960), C. A. **55**, 13301 b (1961).

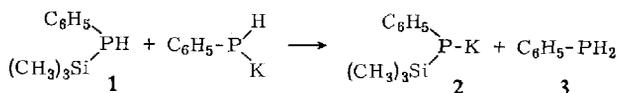
erhöhte Stabilität haben sollte. Über Darstellung und reaktives Verhalten von **1** wird im folgenden berichtet.

Darstellung und Eigenschaften von $(C_6H_5)[(CH_3)_3Si]PH$ (**1**)

Bei der Umsetzung von Kaliumphenylphosphid³⁾ mit einer äquimolaren Menge Trimethylchlorsilan in Äther bei 15° wird **1** in 60proz. Ausbeute erhalten:



Die Bildung erfolgt nach einem S_N2 -Mechanismus durch nucleophilen Angriff des negativ polarisierten Phosphors am Silicium. Daneben entsteht etwas Phenylphosphin (**3**). Dies läßt auf eine erhöhte Acidität von **1** im Vergleich zu **3** als Folge einer teilweisen Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Phosphor in die 3d-Orbitale des Siliciums schließen⁴⁾:



1 wurde gaschromatographisch rein erhalten. Das Phosphin ist eine farblose, leichtbewegliche, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit (Sdp.₁₂ 94.5°) von üblem Geruch, die starke Kopfschmerzen verursacht und in polaren wie unpolaren Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran, Diäthyläther, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform usw.) sehr gut löslich ist. Mit Wasser hydrolysiert **1** leicht zu **3** und Trimethylsilanol bzw. Hexamethyl-disiloxan. Die Charakterisierung von **1** erfolgte durch chemische Analyse, osmometrische Molekulargewichts-Bestimmung sowie IR- und NMR-Spektroskopie.

Im IR-Spektrum ist die mittelstarke Bande bei 473/cm der P–Si-Valenzschwingung zuzuordnen, während die intensiven Banden bei 839 und 1242/cm charakteristisch für die $Si(CH_3)_3$ -Gruppe sind. Die starke Absorption bei 2278/cm entspricht der P–H-Valenzschwingung.

Das Protonenresonanzspektrum besteht erwartungsgemäß aus drei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 5 : 1 : 9. Das bei τ 2.75 zentrierte Multipllett wird durch die aromatischen Protonen verursacht, die infolge von „long range“-Kopplung des Phosphors ein AB_2C_2X -System ergeben. Das bei τ 6.88 zentrierte Dublett entspricht der Resonanz des am Phosphor gebundenen Protons. Die Kopplungskonstante beträgt: $J_{31P-1H} = 199$ Hz. Ein weiteres Dublett, das für die Protonen der Methylgruppen charakteristisch ist, ist bei τ 9.88 zentriert. Die Aufspaltung wird gleichfalls durch „long range“-Kopplung mit dem ^{31}P -Kern verursacht; die Kopplungskonstante beträgt: $J_{31P-Si-C-1H} = 5$ Hz.

³⁾ K. Issleib und D. Jacob, Chem. Ber. **94**, 107 (1961).

⁴⁾ E. Amberger und H. Boeters, Angew. Chem. **74**, 32 (1962); Chem. Ber. **97**, 1999 (1964).

Metallierung von 1 mit Kalium

Bei der Reaktion von 1 mit der stöchiometrischen Menge Kalium in Tetrahydrofuran, Benzol oder Toluol beginnt schon bei Raumtemperatur eine Wasserstoffentwicklung unter Bildung von $(C_6H_5)[(CH_3)_3Si]PK$ (2). Beim Erhitzen unter Rückfluß ist die Umsetzung nach einiger Zeit quantitativ. Die Darstellung von 2 erfolgt zweckmäßig in Tetrahydrofuran, worin das Salz im Gegensatz zu Benzol oder Toluol gut löslich ist und von geringen Mengen unverbrauchten Kaliums oder Oxydationsprodukten leicht abgetrennt werden kann. Im Unterschied zu den Kaliumsalzen anderer Phosphane⁵⁾ wird 2 nach dem Trocknen im Hochvakuum lösungsmittelfrei erhalten.

2 bildet rotbraune Kristalle, die äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Das IR-Spektrum zeigt im Gegensatz zu 1 keine P—H-Valenzschwingungsbande. Die P—Si-Valenzfrequenz ist um 9/cm kürzerwellig verschoben, was auf einen geringfügig erhöhten Elektronenzug vom Phosphor zum Silicium im Anion hinweist.

2 löst sich, außer in Tetrahydrofuran, in Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Dioxan, nicht dagegen in Benzol, Toluol, Äther, Pentan oder Petroläther, während mit Tetrachlorkohlenstoff Zersetzung eintritt. Zieht man aus der Lösung von 2 in Tetrahydrofuran das Solvens im Vakuum ab, so bildet sich zunächst ein THF-Addukt, das aber im Hochvakuum quantitativ in die Komponenten zerfällt. Die intensive Rotfärbung auch mit den übrigen polaren Solventien läßt auf die Bildung von analogen Additionsprodukten schließen. Bei der Zugabe von Schwefelkohlenstoff zu der Lösung von 2 in Tetrahydrofuran fällt in exothermer Reaktion ein braunrotes Addukt der Zusammensetzung $2 \cdot 2 CS_2$ aus. Es ist löslich in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, mäßig löslich in Tetrahydrofuran, unlöslich in unpolaren Solventien und setzt sich mit Wasser zu einer vollständig klaren Lösung um. Das IR-Spektrum zeigt im Vergleich zu 2 zusätzliche Banden bei 1473, 1175, 1093, 633 und 563/cm sowie merkbare Intensitätsverschiebungen der Absorptionen im Bereich 535—482/cm. Sehr wahrscheinlich ist ein Molekül Schwefelkohlenstoff über eine P—C-Verknüpfung unter Ausbildung eines anionischen Schwefelatoms gebunden. Ob das andere Lösungsmittel-Molekül nur zu einem lockeren Solvat oder unter Insertion in die P—Si-Bindung reagiert hat, kann aus den Spektren nicht mit Sicherheit entnommen werden.

Reaktion von 1 mit Brom bzw. N-Brom-succinimid

(mitbearbeitet von *Horst Steffen*)

Sekundäre Alkyl- oder Arylphosphine reagieren mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff glatt und mit guten Ausbeuten zu den entsprechenden Dialkyl- bzw. Diarylbromphosphinen⁶⁾. Es war von Interesse zu untersuchen, ob auch silylierte Phosphine in entsprechender Weise halogenierbar sind.

Wir stellten fest, daß 1 mit der äquimolaren Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei +15° oder in Methylchlorid bei -78° quantitativ zu Bromwasserstoff, Trimethylbromsilan und „Phenylphosphor“, $(C_6H_5P)_n$, reagiert. Letzterer besteht bei

⁵⁾ Z. B. $K_2(C_6H_5P)_3 \cdot THF$; *M. Bock*, Dissertation, Univ. Köln, in Vorbereitung.

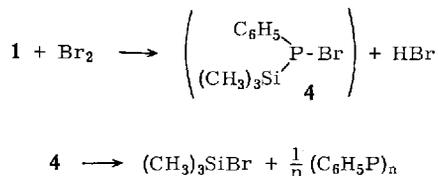
⁶⁾ *E. J. du Pont de Nemours & Co.* (Erf. *C. Walling*), Amer. Pat. 2437796; 2437798 (1948); C. A. 42, 4199a, c (1948).

+15° nach Schmelzpunkt (160°) und IR-Spektrum überwiegend aus Pentaphenyl-cyclopentaphosphan, (C₆H₅P)₅, mit einem geringen Anteil an höhermolekularen Oligomeren. Bei -78° liegt dagegen ausschließlich (Schmp. 270°) die Form C⁷ vor, über deren vermutlich polymere Struktur noch nichts Näheres bekannt ist.

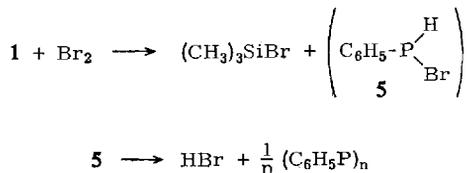
Die Umsetzung verläuft also unter vollständiger Spaltung der Phosphor-Silicium-Bindung, wofür die bekannte Säureempfindlichkeit dieser Bindung⁸⁾ (trotz Entfernung des gebildeten Bromwasserstoffs während der Reaktion mit Inertgas) verantwortlich sein könnte. Daher wurde **1** auch mit *N*-Brom-succinimid im Verhältnis 1 : 1 in siedendem Tetrachlorkohlenstoff zur Reaktion gebracht. Als Hauptprodukte erhielten wir jedoch gleichfalls Trimethylbromsilan und Pentaphenyl-cyclopentaphosphan, das mit wenig höhermolekularen Cyclophosphanen verunreinigt ist.

Entscheidend für den Reaktionsablauf ist demnach offenbar die Instabilität der Phosphor-Silicium-Bindung in Nachbarstellung zu einer Phosphor-Brom-Verknüpfung bzw. die thermodynamisch bevorzugte Ausbildung einer Silicium-Halogen-Bindung. Übereinstimmend damit erhielten *Ebsworth* und Mitarbb.⁸⁾ bei der Umsetzung von überschüssigem Trisilylphosphin mit Jod nicht das erwartete Disilyljodphosphin bzw. Silyldijodphosphin sondern neben nichtumgesetzter Ausgangsverbindung lediglich ein Gemisch von Silyljodid und jodhaltigem rotem Phosphor.

Die Bildung von Trimethylbromsilan und „Phenylphosphor“ bei der Bromierung von **1** kann auf zwei Wegen erfolgen. Entweder entsteht primär das silylierte Bromphosphin **4**, das rasch intramolekular zerfällt:



Oder es erfolgt eine unmittelbare Substitution der Trimethylsilyl-Gruppe, wodurch ein teilhalogeniertes Phosphin (**5**) gebildet wird, das ebenfalls instabil ist:



Welcher dieser Wege den Reaktionsablauf maßgeblich bestimmt, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse noch nicht entschieden werden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁷⁾ *L. Maier* in Fortschr. chem. Forsch., Bd. 8, Heft 1, S. 11ff., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967; *L. Maier*, Helv. chim. Acta **49**, 1119 (1966).

⁸⁾ *E. A. V. Ebsworth*, *C. Glidewell* und *G. M. Sheldrick*, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 352.

Beschreibung der Versuche

Die Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden ein Varian A 60- sowie ein Jcol JNM-C-60 HL-Spektrometer verwendet.

Phenylphosphin (3) wurde nach *Pass* und *Schindlbauer*⁹⁾ dargestellt.

Kaliumphenylphosphid wurde in Anlehnung an die Arbeitsweise von *Issleib* und *Jacob*³⁾ durch Umsetzung von *Phenylphosphin* mit *Kalium* in Toluol erhalten, wobei sich ein 30proz. Überschuß an Phenylphosphin als ausreichend erwies.

Phenyl-trimethylsilyl-phosphin (1): Zu einer Suspension von 17.61 g $C_6H_5PH(K)$ (119 mMol) in 200 ccm Äther wurde bei $+5^\circ$ Badtemperatur unter kräftigem Rühren innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 13.0 g *Trimethylchlorsilan* (119 mMol) in 50 ccm Äther getropft. Anschließend rührte man 1 Stde. bei Raumtemperatur nach. Nach Filtration und Abziehen des Äthers wurde über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Sdp.₁₂ 94.5° , Ausb. 13.05 g (60%).

$C_9H_{15}PSi$ (182.2) Ber. C 59.28 H 8.29 P 17.01 Si 15.42

Gef. C 59.31 H 8.26 P 17.11 Si 15.62

Mol.-Gew. 183.6 (osmometr. in Benzol bei 60°)

IR (CsBr): 3062 m, 3050 m, 3005 schw, 2995 schw, 2950 s, 2885 m, 2360 sschw Sch, 2278 s, 1938 sschw, 1861 sschw, 1800 sschw, 1740 sschw, 1580 m, 1564 schw Sch, 1477 m, 1431 s, 1401 m, 1310 schw, 1258 m Sch, 1242 ss, 1180 sschw, 1122 m, 1048 sb, 1021 m, 998 m, 968 s, 839 ssb, 748 s, 730 ss, 718 s, 690 ss, 621 s, 531 schw, 473 m, 439 schw, 421 m, 385 m, 327 m, 242 schw, 220/cm sschw.

Metallierung von 1 mit K zu Kalium-phenyl-trimethylsilyl-phosphid (2): Zu einer Lösung von 2.1 g **1** (11.5 mMol) in 50 ccm Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemperatur in kleinen Stücken 0.4 g *K* (0.01 g-Atom) gegeben, wobei augenblickliche Umsetzung unter Wasserstoffentwicklung erfolgt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch einige Zeit unter starkem Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtrierte man geringfügige Verunreinigungen (Reste von nichtumgesetztem *K* bzw. Oxydationsprodukte) ab und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wurde i. Hochvak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausb. 2.2 g **2** (86%).

$C_9H_{14}KPSi$ (220.3) Ber. C 49.44 H 6.36 K 17.75 P 14.06 Si 12.75

Gef. C 41.85 H 6.49 K 18.06 P 14.24 Si 10.15

Die Ursache für den zu niedrigen C-Wert liegt vermutlich in der Bildung von SiC.

IR (CsBr, Nujol): 3050 sschw Sch, 1570 m, 1561 m, 1425 s, 1298 schw, 1250 m, 1175 sschw, 1150 sschw, 1129 schw, 1075 m Sch, 1055 m, 1018 m, 996 m, 905 sschw, 842 m, 802 mb, 736 s, 689 s, 669 m Sch, 617 sschw, 597 sschw, 535 sschw, 512 schw, 482 m, 470 schw, 449 sschw, 441 sschw, 417 schw, 408 sschw, 392 schw, 252 sschw, 241 schw, 233 schw, 221 sschw, 208/cm sschw.

$2 \cdot 2 CS_2$: Eine Lösung von 3.3 g **2** (14.2 mMol) in 50 ccm Tetrahydrofuran wurde im Verlauf von 20 Min. unter starkem Rühren tropfenweise mit 10 ccm *Schwefelkohlenstoff* versetzt. Durch Zugabe von 25 ccm n-Pentan wurde das Addukt ausgefällt, mit n-Pentan gewaschen und getrocknet. Ausb. 5.28 g (95%).

$C_9H_{14}KPSi \cdot 2 CS_2$ (372.6) Ber. P 8.31 S 34.43 Gef. P 8.42 S 33.94

⁹⁾ *F. Pass* und *H. Schindlbauer*, Mh. Chem. **90**, 148 (1959).

IR (CsBr, Preßling): 3055 schw, 2975 m, 2870 schw, 1588 m, 1473 schw, 1429 m, 1370 sschw, 1303 schw, 1175 mb, 1122 schw Sch, 1093 m, 1062 m Sch, 1008 s, 1000 s, 989 s, 900 schw, 838 mb, 742 m, 700 m Sch, 691 m, 633 m, 610 schw, 563 sschw, 533 m, 524 m, 513 m, 485 schw, 470 sschw Sch, 438 sschw, 421 sschw, 400 sschw, 388 schw, 342 sschw, 329 sschw, 315 sschw, 249 schw, 238 schw, 222/cm sschw.

Reaktion von 1 mit Brom

a) Zu einer Lösung von 6.9 g **1** (38 mMol) in 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden bei 15° unter starkem Rühren und Durchleiten von Inertgas 6.06 g *Brom* (38 mMol), gelöst in 45 ccm Tetrachlorkohlenstoff, innerhalb von 2 Stdn. zugetropft. Es erfolgte sofortige Entfärbung und Bildung von Bromwasserstoff, der anschließend noch 30 Min. mit Inertgas aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. Beim Abziehen des Lösungsmittels kondensierte in einer auf -78° gekühlten Falle gleichzeitig *Trimethylbromsilan*, das durch ¹H-NMR- und IR-Spektrum identifiziert wurde. Der gelblich-weiße Rückstand lieferte nach Digerieren mit Petroläther 3.2 g „*Phenylphosphor*“, Schmp. 160° (78%). Im IR-Spektrum des Produktes waren bis auf die Bande bei 491/cm s alle charakteristischen Absorptionen von (C₆H₅P)₅ vorhanden; das ¹H-NMR-Spektrum zeigte keine aliphatischen Protonen.

C₃₀H₂₅P₅ (540.4) Ber. P 28.65

Gef. P 27.10 Mol.-Gew. 561.1 (osmometr. in CS₂ bei 25°)

b) 4.7 g **1** (25.8 mMol) in 50 ccm Methylenchlorid wurden mit 4.1 g *Brom* (25.6 mMol) in 40 ccm Methylenchlorid bei -78° wie unter a) umgesetzt, wobei gleichfalls momentane Reaktion erfolgte. Nach Abziehen von Lösungsmittel und Trimethylbromsilan wurden 2.3 g „*Phenylphosphor*“, Schmp. 270° (83%) erhalten (ber. P 28.65; gef. P 27.50). Da die Substanz in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war, konnte das Molekulargewicht nicht osmometrisch bestimmt werden.

Reaktion von 1 mit N-Brom-succinimid: 4.0 g **1** (21.9 mMol) wurden mit 3.91 g *N-Brom-succinimid* (22.2 mMol) in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter kräftigem Rühren so lange zum Sieden erhitzt (ca. 1 Stde.), bis das bei der Reaktion gebildete Succinimid vollständig auf dem Lösungsmittel schwamm. Filtration und anschließendes Abziehen von Lösungsmittel und *Trimethylbromsilan* in eine auf -78° gekühlte Falle lieferten 1.7 g „*Phenylphosphor*“, Schmp. 150° (72%), dessen IR-Spektrum sehr weitgehend mit demjenigen von (C₆H₅P)₅ übereinstimmte; im ¹H-NMR-Spektrum waren keine aliphatischen Protonen nachweisbar.

C₃₀H₂₅P₅ (540.4) Ber. P 28.65

Gef. P 26.90 Mol.-Gew. 580.0 (osmometr. in CS₂ bei 25°)

[285/71]