

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 57<sup>1)</sup>

## Notiz über Phenylbis(trimethylsilyl)phosphin

Marianne Baudler\* und Athanasios Zarkadas

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,  
D-5000 Köln-1, Zülpicher Straße 47

Eingegangen am 11. September 1973

Die Reaktion von Kalium-phenyl(trimethylsilyl)phosphid mit Halogenen bzw. 1,2-Dibromäthan (Molverhältnis 2:1) führt, wie wir zeigen konnten<sup>1)</sup>, neben Pentaphenylpentaphospholan zu dem bisher unbekanntem Phenylbis(trimethylsilyl)phosphin (**2**). Wir haben nun **2** auch auf unabhängigem Wege durch Trimethylsilylierung von Dikalium-phenylphosphid (**1**) synthetisiert:



Bei der Umsetzung von **1** mit der berechneten Menge Trimethylchlorsilan in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur wird **2** in 64proz. Ausbeute erhalten.

Das Phosphin **2** ist eine farblose, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit (Sdp. 67°C/10<sup>-2</sup> Torr) von übletem Geruch, die in polaren wie unpolaren Solventien sehr gut löslich ist. Mit Wasser hydrolysiert **2** leicht zu Phenyl(trimethylsilyl)phosphin bzw. Phenylphosphin und Trimethylsilanol bzw. Hexamethyldisiloxan.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (in Substanz, gegen 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.) zeigt ein durch Protonenkopplung etwas verbreitertes Signal bei δ = +137 ppm, das bei wesentlich tieferem Feld auftritt als dasjenige von Tris(trimethylsilyl)phosphin (+251 ppm<sup>2)</sup>). Der Ersatz einer Trimethylsilyl-Gruppe durch einen Phenyl-Substituenten hat demnach eine beträchtliche Entschirmung des Phosphors zur Folge<sup>1)</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (ca. 10% in CCl<sub>4</sub>) weist erwartungsgemäß zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 5:18 auf. Das bei δ = +7.32 ppm zentrierte Multiplett entspricht den aromatischen Protonen, die infolge „long range“-Kopplung des Phosphors ein AB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>X-System ergeben. Die Methylprotonen erscheinen als Dublett bei δ = +0.34 ppm (*J*(<sup>1</sup>H-C-Si-<sup>31</sup>P) = 5.1 Hz); die Aufspaltung wird gleichfalls durch „long range“-Kopplung mit dem <sup>31</sup>P-Kern verursacht.

Im IR-Spektrum ist die mittelstarke Bande bei 450 cm<sup>-1</sup> der P–Si-Valenzschwingung zuzuordnen, während die intensiven Banden bei 1245 und 838 cm<sup>-1</sup> sowie die mittelstarke bei 622 cm<sup>-1</sup> charakteristisch für die Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppierung sind.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen – Landesamt für Forschung* – sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1)</sup> 56. Mitteil.: M. Baudler, M. Hallab, A. Zarkadas und E. Tolls, Chem. Ber. 106, 3962 (1973), vorstehend.

<sup>2)</sup> E. Fluck, H. Bürger und U. Goetze, Z. Naturforsch. 22B, 912 (1967).

## Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt. Das Tetrahydrofuran war getrocknet und mit Inertgas gesättigt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurde das Jeol JNM-C-60 HL Kernresonanzspektrometer, der IR-Spektren das Perkin-Elmer Gitter-Spektrometer 457 verwendet.

*Dikalium-phenylphosphid (1)*<sup>3)</sup> wurde durch Ringspaltung von 3.58 g (6.6 mmol) Penta-phenylpentaphospholan mit 2.59 g (66 mmol) Kalium in 150 ml siedendem Tetrahydrofuran dargestellt, wobei zur vollständigen Umsetzung des Metalls 5 Wochen erforderlich waren. Der Ringabbau verläuft stufenweise: Nach anfänglicher Rotfärbung der Lösung setzt einige h nach Reaktionsbeginn die Abscheidung eines gelborangefarbenen Niederschlages ein, der sich allmählich in rein gelbes **1** umwandelt. Filtration. Waschen mit Tetrahydrofuran und Trocknen i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz ergaben 5.2 g dunkelgelbes Lösungsmittelfreies **1** (84%).

*Phenylbis(trimethylsilyl)phosphin (2)*: Eine Suspension von 17.2 g (92.3 mmol) **1** in 150 ml Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemp. unter starkem Rühren mit einer Lösung von 20.0 g (184.1 mmol) Trimethylchlorsilan in 70 ml Tetrahydrofuran innerhalb von 2 h umgesetzt. Dabei erfolgte unter Wärmeentwicklung eine Farbänderung der anfangs gelbroten Suspension über Tiefrot nach Blaußgelb. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 2 h bei Raumtemp. nachgerührt. Nach Abtrennung des Kaliumchlorids und Abziehen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde der verbliebene flüssige Rückstand i. Hochvak. fraktioniert; Sdp. 67°C/10<sup>-2</sup> Torr; Ausb. 15.0 g **2** (64%).

IR (CsBr): 3065 schw, 3055 schw, 2947 m, 2887 m, 1580 schw, 1479 schw, 1460 schw Sch, 1430 m, 1399 schw, 1315 sschw, 1304 sschw, 1257 m Sch, 1245 sst, 1132 sschw, 1098 sschw, 1068 schw, 1025 schw, 1000 sschw, 985 sschw, 907 schw, 855 sst Sch, 838 sst, 749 m, 732 m, 695 st, 622 m, 545 sschw, 479 sschw, 450 m, 378 schw, 285 cm<sup>-1</sup> sschw.

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>PSi<sub>2</sub> (254.5) Ber. C 56.64 H 9.11 P 12.17 Si 22.07

Gef. C 56.35 H 9.22 P 12.13 Si 21.77

Mol.-Masse 254 (MS, bezogen auf die Isotope <sup>12</sup>C und <sup>28</sup>Si)

<sup>3)</sup> K. Diedrich, Dissertation, Univ. Köln, in Vorbereitung.