

Darstellung und Schwingungsspektren von Trimethylsilyl-, Trimethylgermyl- und Trimethylstannyl-*tert*-butylphosphinen

Herbert Schumann* und Lutz Rösch

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 12. November 1973

Trimethylchlorsilan reagiert mit Magnesium und Di-*tert*-butylchlorphosphin, *tert*-Butyl-dichlorphosphin oder PCl_3 in Tetrahydrofuran unter Bildung von Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphin, *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphin bzw. Tris(trimethylsilyl)phosphin in hohen Ausbeuten. Durch Umsetzung dieser Organosilylphosphine mit Trimethylgermaniumchlorid oder Trimethylzinnchlorid erhält man die entsprechenden Trimethylgermanium- bzw. Trimethylzinn-phosphine. Die Infrarot- und Raman-Spektren werden diskutiert.

Synthesis and Vibrational Spectra of Trimethylsilyl-, Trimethylgermyl- and Trimethylstannyl-*tert*-butylphosphines

Trimethylchlorosilane reacts with magnesium and di-*tert*-butylchlorophosphine, *tert*-butyl-dichlorophosphine, or PCl_3 in tetrahydrofurane to form di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphine, *tert*-butylbis(trimethylsilyl)phosphine, or tris(trimethylsilyl)phosphine respectively in high yields. By reaction between these organosilylphosphines and trimethylgermanium chloride or trimethyltin chloride the corresponding trimethylgermanium- or trimethyltin-phosphines are formed. The i.r., and Raman spectra are discussed.

Die von uns ausgearbeitete Methode zur Synthese von Organoelement(IVb)-phosphinen der allgemeinen Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{M}]_n\text{PR}_{3-n}$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn; R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$; $n = 1, 2, 3$)¹⁾ durch Umsetzung von Trimethylelement(IVb)-halogeniden mit Magnesium und PCl_3 oder Organochlorphosphinen unter Verwendung von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA) als Lösungsmittel war den bis dahin bekannten Verfahren²⁻⁴⁾ in bezug auf Ausbeute und Kostspieligkeit bereits überlegen. Trotzdem ließen der, absolut gesehen, immer noch hohe Preis von HMPTA sowie die Tatsache, daß die entstehenden Organoelement(IVb)-phosphine mit diesem Lösungsmittel ein nur schwierig zu trennendes Azeotrop bilden, eine Umstellung auf ein leichter abtrennbares und billigeres Lösungsmittel wünschenswert erscheinen.

Darstellung

Die Wahl eines besser geeigneten Lösungsmittels für die Umsetzung von Trimethylelement(IVb)-halogeniden mit Magnesium und PCl_3 oder Organochlorphosphinen

¹⁾ H. Schumann und L. Rösch, J. Organomet. Chem. **55**, 257 (1973).

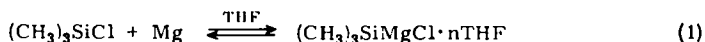
²⁾ G. W. Parshall und R. V. Lindsey, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6273 (1959).

³⁾ A. J. Leffler und E. G. Teach, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2710 (1960).

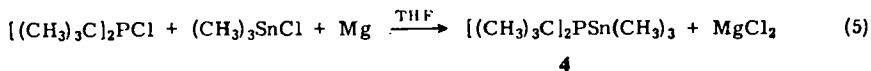
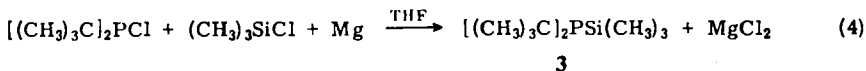
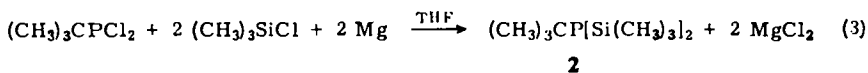
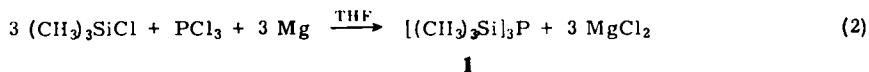
⁴⁾ A. B. Bruker, N. L. Balashova und L. D. Soborovskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR **135**, 843 (1960) [C. A. **55**, 13301 a (1961)].

war an zwei Bedingungen geknüpft; es mußte erstens in der Lage sein, die intermediär entstehende Organoelement(IVb)-Grignard-Verbindung in ausreichender Weise zu stabilisieren; und zweitens sollte sich sein Siedepunkt möglichst stark von jenen der gewünschten Reaktionsprodukte unterscheiden. Bei der Reaktion von Magnesium mit Trimethylchlorsilan und PCl_3 wurden Triäthylamin, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, ein Gemisch aus Dimethylformamid und Petroläther sowie Diäthylenglycoldimethyläther geprüft. Jedoch wurde bei keinem dieser Versuche das zu erwartende Tris(trimethylsilyl)phosphin erhalten.

Wird aber zu einer Suspension von Magnesiumspänen in siedendem absolutem Tetrahydrofuran (THF) Trimethylchlorsilan getropft, so stellt sich sehr langsam zwischen der durch das Lösungsmittel stabilisierten Silyl-Grignardverbindung und den Ausgangskomponenten ein Gleichgewicht ein, das jedoch weitgehend auf der Seite von Magnesium und Trimethylchlorsilan liegt:

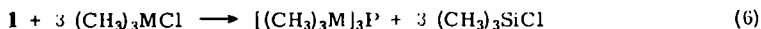


Bei langsamer, unter Aufrechterhaltung einer Reaktionstemperatur von 60°C erfolgender Zugabe von PCl_3 fällt Magnesiumchlorid aus. Nach mehrtägigem Rückflußkochen, anschließendem Abkühlen des Reaktionsgemisches und Abtrennen des Niederschlages erhält man durch Destillation des flüssigen Reaktionsanteils neben THF Tris(trimethylsilyl)phosphin (1) in einer Ausbeute von 62%. *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphin (2), Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphin (3) sowie Di-*tert*-butyl(trimethylstannyl)phosphin (4) sind in analoger Arbeitsweise in guten bis befriedigenden Ausbeuten zu erhalten.



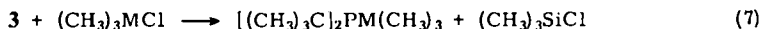
Ganz allgemein eignet sich dieses Verfahren besonders gut zur Synthese von Organo-silylphosphinen, während die Ausbeuten an entsprechenden Germanium- oder Zinn-Derivaten in der überwiegenden Zahl der Fälle bedeutend niedriger liegen. Nahezu quantitative Ausbeuten an Trimethylgermyl- und -stannyl-phosphinen erhielten wir dagegen durch Austausch der Trimethylsilyl-Gruppen in Organosilylphosphinen gegen Trimethylgermyl- oder Trimethylstannyl-Gruppen.

So erhält man aus **1** und Trimethylgermanium- bzw. Trimethylzinnchlorid Tris(trimethylgermyl)phosphin (**5**) bzw. Tris(trimethylstannyl)phosphin (**6**), sowie aus **3** bzw. **2** und den gleichen Organometallhalogeniden die entsprechenden Verbindungen Di(*tert*-butyl)(trimethylgermyl)phosphin (**7**), *tert*-Butylbis(trimethylgermyl)phosphin (**8**) und *tert*-Butylbis(trimethylstannyl)phosphin (**9**), jeweils in Ausbeuten über 92%.

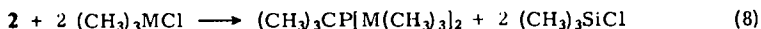


5: M = Ge

6: M = Sn



7: M = Ge



8: M = Ge

9: M = Sn

Schwingungsspektren

Die Infrarot- und Raman-Spektren der Verbindungen **1–9** wurden aufgenommen und die beobachteten Banden in den Tabellen 1–3 zugeordnet. Für die sichere Zuordnung der Schwingungsspektren war der Vergleich mit den Daten von Tri(*tert*-butyl)phosphin sowie eine Zerlegung der Gesamt-moleküle in kleinere, überschaubarere Einheiten notwendig. Die beschriebenen Verbindungen kann man in folgende Bauelemente aufteilen: a) CH_3 -Gruppen: Die Zuordnung der nur zum Teil substituentenabhängigen CH_3 -Schwingungen ist auf Grund umfangreicher Literatur eindeutig. b) Element(IVb)- C_3 -Gerüst: Dieser Molekülteil hat die Lokalsymmetrie C_{3v} ; hierfür sind die folgenden vier Schwingungen zu erwarten: ν_s , Rasse A (IR, R p), ν_{as} , Rasse E (IR, R dp), δ_s , Rasse A (IR, R p) und δ_{as} , Rasse E (IR, R dp). Die gleiche Überlegung gilt für das Skelett der *tert*-Butylgruppe. c) Innerer Molekülteil mit Phosphor als Zentralatom und den direkt an Phosphor gebundenen Atomen: Im Falle der symmetrischen Verbindungen findet man bei pyramidenförmigem Aufbau wiederum eine Lokalsymmetrie von C_{3v} , bei der die unter b) beschriebenen Schwingungen zu erwarten sind. Eine ebene Anordnung mit D_{3h} -Symmetrie, die bei vorliegender starker ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Phosphor und den unbesetzten d-Orbitalen am IVb-Element diskutiert wurde, kann auf Grund umfangreicher Untersuchungen an Organoelement(IVb)-phosphinen^{5–8)} ausgeschlossen werden. Im Falle von Tri(*tert*-butyl)phosphin schien, verursacht durch den geringen P–C-Abstand bei gleichzeitig großem Raumbedarf der *tert*-Butylgruppe eine ebene Konfiguration am wahrscheinlichsten. Berechnungen des C–P–C-Winkels ergaben jedoch einen Wert von 104° ⁹⁾, so daß auch dieses Molekül C_{3v} -Symmetrie besitzt.

⁵⁾ R. E. Hester und K. Jones, Chem. Commun. 1966, 317.

⁶⁾ S. Craddock, G. Davidson, E. A. V. Ebsworth und L. A. Woodward, Chem. Commun. 1965, 515.

⁷⁾ H. Bürger und U. Götze, J. Organomet. Chem. 12, 451 (1968).

⁸⁾ C. Glidewell, P. M. Pinder, A. G. Robiette und G. M. Sheldrick, J. C. S. Dalton 1972, 1402.

⁹⁾ O. Stelzer, Dissertation, Univ. Würzburg 1969.

Tab. I (Fortsetzung)

Zuordnung	[(CH ₃) ₃ C] ₃ P		3		2		1	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE	IR	RE
δ _s CC ₃	493 s	494 (0) p						
ν _s C ₃ P/C ₂ P/CP		564 (8) p	570 s	572 (4) p		578 (1) p		
ν _{as} C ₃ P/C ₂ P	590 m	592 (2) dp	589 s	591 (1) dp	625 s	637 (10) p	623 s	638 (10) p
ν _s SiC ₃			631 m	632 (10) p	683 s	688 (1) dp	688 s	690 (1) dp
ν _{as} SiC ₃			682 m	686 (2) dp	742 Sch		743 Sch	
pCH ₃			748 m	752 (0) dp	749 m	751 (0) dp	753 m	752 (0) dp
pCH ₃			812 m	814 (4) p		819 (1) p		
ν _s CC ₃	808 s	810 (7) p	835 s	840 (0) dp	831 s	840 (0) dp	837 s	839 (0) dp
pCH ₃					856 s	860 (0) dp	870 s	874 (0) dp
pCH ₃			902 s				910 s	
pCH ₃			927 s	931 (1) dp	925 s	930 (0) dp		
+ ν _{as} CC ₃	923 m	927 (2) dp						
+ δCH ₃	978 s	930 (2) dp						
		993 (0) p						
		1002 (0) dp						
	1020 m	1023 (1) dp	1018 s	1020 (0) dp	1016 s	1020 (0) dp		
			1090 s					
			1172 s	1175 (2) p	1170 m	1174 (0) p		
	1170 s	1172 (2) dp						
		1180 (3) p						
	1195 Sch	1201 (2) dp						
	1238 s		1245 s	1247 (0) dp	1245 s	1248 (0) dp	1248 s	1248 (0) dp
	1258 s			1252 (0) p	1256 m	1260 (0) p	1260 Sch	1263 (0) p
	1358 Sch		1312 s		1310 s			
	1365 s	1365 (0) dp	1362 s	1362 (0) dp	1360 s	1362 (0) dp		
			1384 m					
	1388 s	1401 (0) p	1402 m	1408 (0) dp	1399 m	1410 (0) dp	1400 m	1405 (0) dp
	1450 Sch	1452 (1) dp	1455 m	1450 (1) dp	1458 m	1449 (0) dp	1444 m	1435 (0) dp
	1460 Sch	1463 (1) dp	1469 m	1464 (1) dp	1468 m	1461 (0) dp		
	1468 s	1471 (5) dp	1470 s	1470 (1) dp				
	1480 s						2477 s	

Tab. 1 (Fortsetzung)

Zuordnung	[(CH ₃) ₃ C] ₃ P		3		2		1	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE	IR	RE
Oberschw.	2705 s	2705 (0) p	2708 s	2714 (1) p	2708 s	2710 (0) p	2788 s	
ν_s CH ₃	2864 s	2869 (2) p	2862 s	2866 (3) p	2858 s	2865 (1) p	2870 Sch	
ν_s CH ₃	2895 s	2895 (3) p	2893 s	2898 (6) p	2894 s	2896 (5) p	2896 s	2890 (10) p
ν_s CH ₃	2950 s	2940 (1) p						
ν_{as} CH ₃	2970 s	2973 (2) dp	2955 s	2958 (2) dp	2950 s	2958 (2) dp	2955 s	2955 (2) dp
ν_{as} CH ₃	2992 s	2995 (1) dp	2980 s	2985 (1) dp	2970 s	2970 (1) dp		
ν_{as} CH ₃	3010 s	3010 (1) dp						

a) Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457 und Polytec-Fourier-Spektrometer FIR 30 in Substanz zwischen CsI bzw. Polyäthylenkohorten, 0,1 mm Schichtdicke.

b) Raman-Spektrophotometer Cary 82 in Substanz, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647,1 nm.

Tab. 2. IR-Absorptionen^{a)} und Raman-Linien^{b)} der Verbindungen 5, 7 und 8 in cm^{-1}
 (st — stark, m — mittel, s — schwach, Sch = Schulter, Sch = Schalter, p = polarisiert, dp = depolarisiert; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	7		8		5	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE
$\delta_{\text{as}}\text{PGe}_3, \delta_{\text{s}}\text{PGe}_2$			100 s	98 (0) p	90 Sch	89 (0) dp
$\delta_{\text{as}}\text{PGe}_2\text{C}$			124 s	128 (0) dp		
ρGeC_3	124 s	139 (2) dp	143 s	138 (0) dp		
$\delta_{\text{s}}\text{GeC}_3$	163 m	162 (2) p	159 s		159 Sch	158 (5) p
$\delta_{\text{s}}\text{PGe}_3$			175 s	174 (1) p	159 Sch	158 (5) p
τ			189 s	180 (0) dp		
$\delta_{\text{s}}\text{C}_2\text{PGe}, \delta_{\text{s}}\text{CPGe}_2$	194 s	199 (4) dp	195 s	198 (2) dp	198 s	192 (2) dp
$\delta_{\text{as}}\text{C}_2\text{PGe}$	216 Sch	218 (3) p	245 m	247 (1) p		
$\delta_{\text{s}}\text{PC}_2, \nu_{\text{s}}\text{PGe}_3$	245 s				318 m	313 (4) p
$\nu_{\text{s}}\text{GeP}$		260 (3) p				
$\nu_{\text{GeP}}, \nu_{\text{as}}\text{Ge}_2\text{P}, \nu_{\text{as}}\text{Ge}_3\text{P}$	380 m	345 (0) p	345 s	348 (1) p		
		369 (1) p	382 m	393 (0) dp	396 s	399 (1) dp
		381 (1) p		410 (0) p		
δCC_3		443 (0) p	446 m	448 (0) p		
δCC_3	470 s	472 (1) p			558 s	570 (10) p
$\nu_{\text{s}}\text{GeC}_3$	562 s	568 (10) p	563 s	569 (9) p		
νPC				582 (3) p		
$\nu_{\text{as}}\text{GeC}_3$	587 s	588 (3) dp	593 s	594 (2) dp	593 s	595 (3) dp
$\nu_{\text{as}}\text{PC}_2$			596 Sch	598 (1) dp		

Tab. 3. IR-Absorptionen^{a)} und Raman-Linien^{b)} der Verbindungen 4, 6 und 9 in cm^{-1}
 (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, p = polarisiert, dp = depolarisiert; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	4		9		6	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE
$\delta_{as}\text{PSn}_3$, $\delta_s\text{PSn}_2$			79 s	78 (0) p	68 s	66 (1) dp
$\delta_s\text{PSn}_3$					90 Sch	83 (1) p
$\delta_s\text{CPSn}_2$			117 s	117 (1) dp		
$\delta_s\text{SnC}_3$	132 Sch	132 (3) p	130 s	132 (1) p		125 (4) p
$\delta_{as}\text{SnC}_3$	155 s	155 (3) dp	155 s	156 (3) dp	143 s	150 (2) dp
$\delta_{as}\text{C}_2\text{PSn}$	171 s	173 (3) dp				
$\delta_{as}\text{SnC}_3$	210 Sch				180 Sch	
	229 m		220 m			
$\delta_s\text{CPSn}_2$, $\delta_s\text{C}_2\text{PSn}$	245 s	249 (1) p	235 m	226 (2) p		
$\nu_s\text{Sn}_3\text{P}$, $\delta_s\text{PC}_2$, δPC		293 (1) p	282 s	288 (0) p	282 s	286 (3) p
$\nu_s\text{PSn}_3$, $\nu_s\text{PSn}_2$			335 s	339 (1) p	350 s	354 (1) dp
Oberschw.		358 (0) p				
$\nu_{as}\text{PSn}_2$, $\nu_s\text{PSn}$		370 (1) p	367 m	372 (0) dp		
ρCC_3		384 (0) p	380 Sch	386 (1) p		
ρCC_3		397 (0) p		410 (0) p		
δCC_3		428 (1) p	422 s	429 (0) p		
δCC_3	463 s	464 (1) p				
$\nu_s\text{SnC}_3$	505 m	505 (10) p	502 s	512 (10) p	504 s	513 (10) p
$\nu_{as}\text{SnC}_3$	518 s	517 (4) dp	520 s	524 (3) dp	523 s	523 (4) dp
$\nu_s\text{PC}_2$, νPC	570 s	567 (2) p		577 (1) p		
$\nu_{as}\text{PC}_2$	590 s	591 (0) dp				
ρCH_3		684 (0)	660 m			
ρCH_3	705 m	736 (0)	710 m			
ρCH_3	768 s	768 (0)	800 s	774 (0)		782 (0) p

Tab. 3 (Fortsetzung)

Zuordnung	4 IR	RE	9 IR	RE	6 IR	RE
$\nu_3\text{CC}_3$ ρCH_3 + $\nu_{as}\text{CC}_3$ + δCH_3	810 m	812 (1) p		822 (0) p		
	928 s	929 (1) dp	930 s	935 (0) dp		
	1016 m	1018 (0) dp	1014 m	1022 (0) dp		
			1140 Sch			
	1171 st	1172 (1) p	1167 st	1170 (0) p		
	1182 Sch	1183 (1) dp	1184 st	1190 (2) dp	1184 m	1187 (2) dp
	1195 Sch	1195 (3) p		1199 (3) p	1195 m	1199 (3) p
			1250 s		1256 st	
	1361 st	1361 (0) dp	1362 st			
	1385 m	1393 (0) dp	1389 m			
Oberschw. $\nu_3\text{CH}_3$ $\nu_3\text{CH}_3$ $\nu_3\text{CH}_3$ $\nu_3\text{CH}_3$ $\nu_3\text{CH}_3$ $\nu_3\text{CH}_3$ $\nu_{as}\text{CH}_3$ $\nu_{as}\text{CH}_3$	1445 Sch	1443 (1) dp		1445 (0) dp	1410 st	1418 (0) dp
	1456 st	1457 (0) dp	1457 s	1463 (0) dp		
	1467 st	1466 (1) dp	1468 st			
	2349 s		2350 s		2348 s	
	2704 s	2704 (0) p	2708 s	2710 (0) p		
		2769 (0) p				
		2782 (0) p				
	2860 st	2862 (1) p	2858 st	2861 (1) p		
	2892 st	2894 (1) p	2890 st	2897 (3) p		
		2912 (2) p	2920 st	2914 (7) p	2912 st	2914 (5) p
2935 st	2934 (1) p	2930 st				
2955 st	2956 (1) dp	2960 st	2950 (2) dp			
2984 st	2980 (0) dp	2980 st	2980 (1) dp	2979 st	2980 (1) dp	

a) Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457 und Polytec-Fourier-Spektrometer FIR 30 in Substanz zwischen CaJ bzw. Polyäthylenküvetten, 0,1 mm Schichtdicke.

b) Raman-Spektrophotometer Cary 82 in Substanz, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647,1 nm.

Die unsymmetrischen Verbindungen haben als Bindungspartner am Phosphoratom entweder zwei Kohlenstoffatome und ein IVb-Element, oder zwei Atome eines IVb-Elementes und einen Kohlenstoff. Bei beiden Anordnungen liegt C_2 -Symmetrie vor, die folgende sechs Normalschwingungen fordert (eine ebene Konfiguration mit C_{2v} -Symmetrie kann auch hier ausgeschlossen werden): 2ν , Rasse A (IR, R p), 2δ , Rasse A (IR, R p), 1ν , Rasse A' (IR, R dp) und 1δ , Rasse A' (IR, R dp). Durch die Kombination dieser Bauteile zu einem Molekül wird naturgemäß auch die Lokalsymmetrie der einzelnen Gruppen gestört, und man kann daher mit Aufspaltungen von Banden rechnen. Daneben können noch weitere Deformationsschwingungen auftreten.

Die IR-Spektren von **1**¹⁰⁾, **4**¹¹⁾ und **6**¹¹⁾ wurden in früheren Arbeiten bereits zugeordnet. Die neuerlich durchgeführten Untersuchungen erstrecken sich über einen größeren Wellenzahlenbereich und beinhalten die vollständigen Ramanspektren.

Die Zuordnung der Schwingungsbanden der unsymmetrischen Organometallphosphine **2**, **3**, **4**, **7**, **8** und **9** wird durch Vergleich mit den Spektren der beiden entsprechenden symmetrischen Verbindungen sehr erleichtert. Die CH_3 -Valenzschwingungsbanden erscheinen in einem abgegrenzten Bereich um 3000 cm^{-1} und sind klar zuzuordnen. Ebenso sicher ist die Zuordnung der MC_3 -Valenzschwingungen. Die $\nu_s MC_3$ erscheinen im Raman-Spektrum äußerst stark und sind völlig depolarisiert. Im IR-Spektrum treten sie als starke bis mittelstarke Banden auf. Die $\nu_{as} MC_3$ sind im Raman-Effekt wesentlich schwächer und depolarisiert, erscheinen aber dagegen im IR-Spektrum als starke Absorptionsbanden. In Tab. 4 sind die MC_3 -Valenzschwingungen sowie die P–C-Valenzschwingungen der einzelnen Verbindungen zusammengefaßt. Da sich in der Lage der einzelnen Banden im Infrarot- und Raman-Spektrum kleinere Unterschiede ergaben, wurde das Mittel dieser Werte angegeben. Zum direkten Vergleich wurde $\bar{\nu}$ nach

$$\bar{\nu} = \sqrt{\frac{\nu_s^2 + 2\nu_{as}^2}{3}}$$

berechnet. Dieses Verfahren leitet sich ab aus der Formel für die näherungsweise Berechnung von Kraftkonstanten nach *Siebert*¹²⁾ und gestattet es, den Entartungsgrad der antisymmetrischen Valenzschwingung zu berücksichtigen. Zum Vergleich sind in Tab. 4 die Werte der von *Bürger*¹⁰⁾ vermessenen Trimethylsilylphosphine mit Wasserstoff oder Deuterium am Phosphor mit angegeben.

Obwohl die Unterschiede in der Lage der jeweiligen M–C-Valenzschwingungen nur geringfügig sind, zeigt der Wert von $\bar{\nu}$ einen einheitlichen Verlauf. In der Reihe $(R_3M)_3P \rightarrow (R_3M)_2PCR_3 \rightarrow R_3MP(CR_3)_2$ sinkt, sowohl für $M = Si$, als auch für $M = Ge$ oder Sn $\bar{\nu}$ etwas ab, d. h. die M–C-Bindung wird bei Substitution einer R_3M -Gruppe am Phosphor durch eine *tert*-Butylgruppe etwas geschwächt. Dies sollte andererseits aber eine Verstärkung der M–P-Bindung zur Folge haben.

¹⁰⁾ H. Bürger, U. Götze und W. Sawodny, Spectrochim. Acta **26A**, 671 (1970).

¹¹⁾ H. Schumann, P. Schwabe und O. Stelzer, Chem. Ber. **102**, 2900 (1969).

¹²⁾ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin 1966.

Tab. 4. MC₃- und PC-Valenzschwingungen in cm⁻¹

Verbindung		$\nu_{as}MC_3$	ν_sMC_3	$\bar{\nu}$	$\nu_{as}PC$	ν_sPC	$\bar{\nu}$
[(CH ₃) ₃ Si] ₃ P	1	689	630.5	670			
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ PC(CH ₃) ₃	2	685.5	634	669		578	578
(CH ₃) ₃ SiP[C(CH ₃) ₃] ₂	3	684	631	667	590	571	581
[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ P	5	594	564	584			
[(CH ₃) ₃ Ge] ₂ PC(CH ₃) ₃	8	593.5	566	584		582	582
(CH ₃) ₃ GeP[C(CH ₃) ₃] ₂	7	587.5	565	580	590	568	579
[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P	6	523	508.5	518			
[(CH ₃) ₃ Sn] ₂ PC(CH ₃) ₃	9	522	507	517		577	577
(CH ₃) ₃ SnP[C(CH ₃) ₃] ₂	4	517.5	505	513.4	590	568	579
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ PH		696	631	675			
(CH ₃) ₃ SiPH ₂		695.5	607.5	667			
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ PD		696	631	675			
(CH ₃) ₃ SiPD ₂		696.5	631	675			
[(CH ₃) ₃ C] ₂ PCl					599	571	585
(CH ₃) ₃ CCl ₂						584	584
[(CH ₃) ₃ C] ₂ PH					603	577	590
(CH ₃) ₃ CPH ₂						588	588

Die P–C-Valenzschwingungswerte der hier behandelten Verbindungen sind ebenfalls in Tab. 4 aufgeführt, zusammen mit den entsprechenden Daten für *tert*-Butyl-dichlorphosphin, Di-(*tert*-butyl)chlorphosphin, Di(*tert*-butyl)phosphin und *tert*-Butylphosphin. Bei allen Verbindungen erfolgt in der Reihenfolge (R₃C)₃P → (R₃C)₂PMR₃ → R₃CP(MR₃)₂ eine Abnahme von $\bar{\nu}$, auch bei den zum Vergleich aufgeführten Wasserstoff- und Chlorverbindungen. Dies spricht für eine geringe Schwächung der P–C-Bindung in den unsymmetrischen Verbindungen, die jedoch nicht allein durch die veränderte wirksame Masse des Zentralatoms erklärt werden kann, sondern für die auch sterische und induktive Effekte verantwortlich sein dürften.

Die Zuordnung der M–P-Schwingungen ist im Falle der unsymmetrischen Phosphine äußerst schwierig. Als Erwartungsbereich kann grob die Spanne zwischen der langwelligsten symmetrischen und der kurzwelligsten antisymmetrischen Valenzschwingung der beiden entsprechenden symmetrisch substituierten Verbindungen angenommen werden. In diesen Bereich, in dem mehrere, zum Teil intensitätsgleiche Banden auftreten, fallen aber auch einige CC₃-Gerüstschwingungen sowie P–C-Deformationsschwingungen. Durch Vergleich der Infrarot- und Raman-Spektren sämtlicher Verbindungen, verbunden mit Intensitätsabschätzungen und Polarisationsmessungen, wurde jedoch die Zuordnung der M–P-Valenzschwingungen möglich. Die gefundenen Bandenlagen sind in Tab. 5 angegeben. Zur Abschätzung der Veränderung in der M–P-Bindungsstärke wurde wiederum $\bar{\nu}$ ermittelt.

Auf Grund der Veränderung der $\bar{\nu}$ -Werte der M–C-Valenzschwingungen war zu erwarten, daß $\bar{\nu}$ im Falle der M–P-Valenzschwingungen in der Reihenfolge (R₃C)₂PMR₃ → R₃CP(MR₃)₂ → P(MR₃)₃ abnimmt. Wie Tab. 5 zeigt, trifft dies für die Silicium- und Zinnverbindungen zu. In der Reihe der Germaniumverbindungen

Tab. 5. MP-Valenzschwingungsfrequenzen

Verbindung	$\nu_{as}PM$	ν_sPM	$\bar{\nu}$	Lit.
$(CH_3)_3SiP[C(CH_3)_3]_2$ 3		480	480	
$[(CH_3)_3Si]_2PC(CH_3)_3$ 2	478	426	453	
$[(CH_3)_3Si]_2P$ 1	460.5	381.5	436	
$(CH_3)_3SiPH_2$		423	423	10)
$[(CH_3)_3Si]_2PH$	449.5	406.5	428.5	10)
$(CH_3)_3SiPD_2$		408	408	10)
$[(CH_3)_3Si]_2PD$	434.5	408	421.5	10)
$(CH_3)_3GeP[C(CH_3)_3]_2$ 7		381	381	
$[(CH_3)_3Ge]_2PC(CH_3)_3$ 8	387.5	346.5	367.5	
$[(CH_3)_3Ge]_3P$ 5	397.5	315.5	372	
$(C_6H_5)_3GeP(C_6H_5)_2$		378	378	11)
$[(C_6H_5)_3Ge]_2PC_6H_5$	392	368	380	11)
$[(C_6H_5)_3Ge]_3P$	370.5	309.5	351.5	11)
$(CH_3)_3SnP[C(CH_3)_3]_2$ 4		370	370	
$[(CH_3)_3Sn]_2PC(CH_3)_3$ 9	369.5	337	353.5	
$[(CH_3)_3Sn]_3P$ 6	352	284	331	
$(C_6H_5)_3SnP(C_6H_5)_2$		351	351	11)
$[(C_6H_5)_3Sn]_2PC_6H_5$	368	327	348	11)
$[(C_6H_5)_3Sn]_3P$	347	296	331	11)

ist dagegen der Gang des $\bar{\nu}$ -Werts unstetig, ein Befund, der sich auch in der Reihe der entsprechenden phenylsubstituierten Germaniumverbindungen wiederholt, und für welchen vermutlich sterische Effekte verantwortlich sind.

Die Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppen und des MC_3 -Gerüsts können zum Großteil durch Vergleich mit den Spektren anderer Verbindungen, die ebenfalls diese Bausteine besitzen, zugeordnet werden^{10,14-21}. Schwieriger ist eine Klassifizierung der Deformationsschwingungen des inneren Gerüsts mit den direkt am Phosphor gebundenen Atomen. Die in der Literatur für die symmetrischen Silyl-, Germyl- und Stannylphosphine beschriebenen Zuordnungen wurden stets nur unter Vorbehalt getroffen¹⁰. Für alle symmetrischen Verbindungen kann analog zum Trimethylphosphin²²) angenommen werden, daß die antisymmetrische Deformationsschwingung bei niedrigeren Wellenzahlen liegt, als die symmetrische, daß beide Deformationen die langwelligsten aller auftretenden Banden sein sollten, und daß Polarisationsmessungen im Raman-Spektrum eine eindeutige Unterscheidung zwischen diesen beiden Schwingungen möglich machen.

13) E. W. Abel und S. M. Illingworth, *Organomet. Chem. Rev. A* 5, 143 (1970).

14) A. Marchand, M. T. Forel, M. Lebedeff und J. Valade, *J. Organomet. Chem.* 26, 69 (1970).

15) A. Marchand, J. Mendelsohn, M. Lebedeff und J. Valade, *J. Organomet. Chem.* 17, 379 (1969).

16) W. E. Newton und E. G. Rochow, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2664.

17) I. Schumann-Ruidisch, W. Kalk und R. Brüning, *Z. Naturforsch.* 23B, 307 (1968).

18) H. Bürger, *Spectrochim. Acta* 24A, 2015 (1968).

19) H. Bürger, U. Götzte und W. Sawodny, *Spectrochim. Acta* 24A, 2003 (1968).

20) H. Bürger, U. Götzte und W. Sawodny, *Spectrochim. Acta* 24A, 685 (1968).

21) P. G. Harrison und S. R. Stobart, *J. Organomet. Chem.* 47, 89 (1973).

22) P. J. D. Park und P. J. Hendra, *Spectrochim. Acta* 24A, 2081 (1968).

Das Infrarot-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}$, das wie bei den übrigen symmetrischen Verbindungen **1**, **5** und **6** ab 50 cm^{-1} aufgenommen wurde, zeigt die erste deutlich erkennbare Absorption erst bei 378 cm^{-1} , d. h. im Bereich der CC_3 -Deformationsschwingungen. Im Raman-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}$ tritt dagegen bei 297 cm^{-1} eine intensive, polarisierte Bande auf, die der $\delta_s\text{PC}_3$ zugeordnet werden kann. Die dazugehörige antisymmetrische Schwingung zeigt sich in Form einer Schulter bei 261 cm^{-1} und ist depolarisiert. Nur im Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}$ findet man darüber hinaus zwei sehr schwache, depolarisierte Banden bei kleineren Wellenzahlen, die entweder von PC_3 -Rockingschwingungen oder Differenzschwingungen verursacht werden.

Für die unsymmetrischen Phosphine, die das X_2YZ -Gerüst der Symmetrie C_s besitzen, sind die drei Deformationsschwingungen $\delta_s\text{YX}_2$, $\delta_s\text{XYZ}$ und $\delta_{as}\text{XYZ}$ zu erwarten, wobei nur die beiden ersten im Raman-Spektrum polarisiert sind. Die in ihrer Lage stark massenabhängigen Banden sollten bei den hier behandelten Phosphinen demnach im Bereich zwischen den Deformationsschwingungen von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}$ und von **6** auftreten. Als Zuordnungshilfe wurden die Deformationsschwingungen der gemischten Phosphortrihalogenide^{23–27} herangezogen. Trotzdem ist eine sichere Zuordnung auf Grund von Überlagerung dieser Schwingungen mit anderen, in diesem Bereich auftretenden Banden nicht immer möglich. Da auch die Aussagekraft der Deformationsschwingungen nicht besonders groß ist, wurde auf eine zusammenfassende und vergleichende Aufstellung verzichtet.

Frau *Brigitte Neudert* danken wir für experimentelle Mitarbeit, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Senator für Wirtschaft des Landes Berlin* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Tris(trimethylsilyl)phosphin (1): In eine unter Rückfluß siedende und kräftig gerührte Suspension von 12.2 g (0.5 mol) Magnesiumspänen und 250 ml absol. THF tropft man 54.3 g (0.5 mol) Trimethylchlorsilan, vermischt mit 1 ml Brom. Hierbei sinkt die Temperatur im Kolbeninneren auf 56°C . Man erhitzt auf dem Ölbad weiter, bis die Innentemperatur auf 65°C gestiegen ist (ca. 5 h). Nun werden unter weiterem Erwärmen langsam 14 ml (0.165 mol) Phosphortrichlorid zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur nicht unter 60°C sinken soll. Anschließend wird unter Rückfluß erhitzt, bis das Thermometer nahezu die Siedetemperatur des Lösungsmittels (67°C) anzeigt (Dauer ca. 160 h). Man läßt abkühlen und dekantiert vom gebildeten Niederschlag. Destillation der erhaltenen Flüssigkeit liefert neben THF und einem geringen Vorlauf 26 g (62%) reines **1**. Sdp. $50\text{--}52^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$.

tert-Butylbis(trimethylsilyl)phosphin (2): Analog zu **1** werden 18 g (0.75 mol) Magnesium, 81.5 g (0.75 mol) Trimethylchlorsilan und 39.8 g (0.25 mol) *tert*-Butyldichlorphosphin in 250 ml THF umgesetzt. Nach 6 d Reaktionszeit erhält man 24 g (41%, bez. auf *tert*-Butyldichlorphosphin). Sdp. $52\text{--}54^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$.

²³) G. Schilling, C. R. Acad. Sci. **245**, 2499 (1957).

²⁴) M. L. Delwaulle, C. R. Acad. Sci. **224**, 389 (1947).

²⁵) M. L. Delwaulle und M. M. Bridoux, C. R. Acad. Sci. **248**, 1342 (1959).

²⁶) M. L. Delwaulle und G. Schilling, C. R. Acad. Sci. **244**, 70 (1957).

²⁷) M. L. Delwaulle, C. R. Acad. Sci. **222**, 1391 (1946).

Di(tert-butyl)trimethylsilylphosphin (3): Analog zu **1** werden 7.3 g (0.3 mol) Magnesium, 26.1 g (0.24 mol) Trimethylchlorsilan und 27.1 g (0.15 mol) Di(*tert-butyl*)chlorphosphin umgesetzt. Nach 5 d Reaktionszeit erhält man neben einem geringen Vorlauf 21 g **3** (64%, bez. auf Di(*tert-butyl*)chlorphosphin). Sdp. 48–51°C/0.1 Torr.

Trimethylstannyldi(tert-butyl)phosphin (4): Analog zu **1** werden 4.8 g (0.2 mol) Magnesium, 33 g (0.165 mol) Trimethylzinnchlorid und 26 g (0.145 mol) Di(*tert-butyl*)chlorphosphin in 150 ml THF umgesetzt. Nach 3 d Reaktionszeit erhält man 21 g **4** (47%, bez. auf Di(*tert-butyl*)chlorphosphin). Sdp. 75–77°C/0.5 Torr.

Di(tert-butyl)(trimethylgermyl)phosphin (7): Unter peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit werden zu 21.8 g (0.1 mol) **3** 15.6 g (0.11 mol) Trimethylgermaniumchlorid getropft. Hierbei erwärmt sich die Lösung geringfügig. Nach 2 h Rühren destilliert man aus der Reaktionslösung bei Normaldruck das gebildete Trimethylchlorsilan ab. Destillation der restlichen Flüssigkeit bei vermindertem Druck liefert 24.9 g reines **7** (94%, bez. auf **3**). Sdp. 74–75°C/2 Torr.

Tris(trimethylgermyl)phosphin (5): Analog zu **7** erhält man aus 12.5 g (0.05 mol) **1** und 22.8 g (0.16 mol) Trimethylgermaniumchlorid 17.8 g **5** (93%, bez. auf **1**). Sdp. 62–64°C/0.1 Torr.

Tris(trimethylstannyl)phosphin (6): Analog zu **7** erhält man aus 12.5 g (0.05 mol) **1** und 31.8 g (0.16 mol) Trimethylzinnchlorid 24.2 g **6** (93%, bez. auf **1**). Sdp. 115–118°C/1 Torr.

tert-Butylbis(trimethylgermyl)phosphin (8): Analog zu **7** erhält man aus 11.7 g (0.05 mol) **2** und 15.6 g (0.11 mol) Trimethylgermaniumchlorid 15.6 g **8** (96%, bez. auf **2**). Sdp. 54 bis 56°C/0.1 Torr.

$C_{10}H_{27}Ge_2P$ (329.5) Ber. C 37.13 H 8.41 P 9.56

Gef. C 37.40 H 8.72 P 8.90 Mol.-Masse 317.6 (kryoskop. in Benzol)

tert-Butylbis(trimethylstannyl)phosphin (9): Analog zu **7** erhält man aus 11.7 g (0.05 mol) **2** und 21.9 g (0.11 mol) Trimethylzinnchlorid 19.1 g **9** (92%, bez. auf **2**). Sdp. 85–87°C/0.2 Torr.

$C_{10}H_{27}PSn_2$ (415.7) Ber. C 28.90 H 6.55 P 7.45

Gef. C 28.70 H 6.51 P 7.80 Mol.-Masse 396.7 (kryoskop. in Benzol)
[429/73]