

Zur Existenz der Tetrakis(trimethylsiloxo)phosphonium-Salze und verwandter Verbindungen

Hubert Schmidbaur* und Reinhard Seeber

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland¹⁾

Eingegangen am 31. Januar 1974

Die Addition von Trimethylhalogensilanen $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ an Tris(trimethylsilyl)phosphat führt für $\text{X} = \text{J}$ zu einem stabilen Tetrakis(trimethylsiloxo)phosphonium-jodid (**3**). Mit $\text{X} = \text{Br}$ ist das analoge Produkt nur bei tieferen Temperaturen faßbar. Die zugehörigen Gleichgewichte nach Gl. (1) wurden durch Leitfähigkeits- und NMR-Messungen verfolgt. **3** entsteht ebenfalls quantitativ bei der Umsetzung von Trimethylphosphat mit der viermolaren Menge Trimethyljodsilan (Gl. (2)). — Aus den Trimethylsilylestern der Methylphosphon- und der Dimethylphosphinsäure wurden mit Trimethyljodsilan die entsprechenden Addukte erhalten.

Tetrakis(trimethylsiloxo)phosphonium Salts and Related Compounds

Addition reactions of trimethylhalosilanes $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ with tris(trimethylsilyl) phosphate lead to the formation of stable tetrakis(trimethylsiloxo)phosphonium iodide (**3**) in the case of $\text{X} = \text{J}$. With $\text{X} = \text{Br}$ the analogous product can be obtained only at lower temperatures. The reaction equilibria (eq. (1)) have been followed by conductivity and n.m.r. measurements. A second route yielding **3** quantitatively has been found in the reaction of trimethyl phosphate with the tetramolar amount of trimethyliodosilane (eq. (2)). — Treatment of the trimethylsilyl esters of methylphosphonic and dimethylphosphinic acid with trimethyliodosilane yielded the corresponding adducts.

Natürlich vorkommende *Silicate* enthalten als Fremdatom vor allem Aluminium. Dieses Heteroatom substituiert dabei ein Siliciumatom in seiner tetraedrischen Umgebung von vier Sauerstoffatomen und bewirkt eine negative Ladung, die durch die verschiedensten Gegenionen ausgeglichen wird.

In völlig analoger Weise gelingt auch bei nieder- und hochmolekularen *Organo-siloxanen* der Einbau von Aluminium in das silicatische Grundgerüst²⁾. So leiten sich die gut untersuchten Tetrakis(trimethylsiloxo)aluminium-Anionen(**1**)³⁻⁵⁾ entsprechend vom neutralen Tetrakis(trimethylsiloxo)silan (**2**) ab. Die beiden Strukturen sind isoelektronisch⁶⁾.

¹⁾ Neue Adresse: Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

²⁾ H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **77**, 206 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 201 (1965).

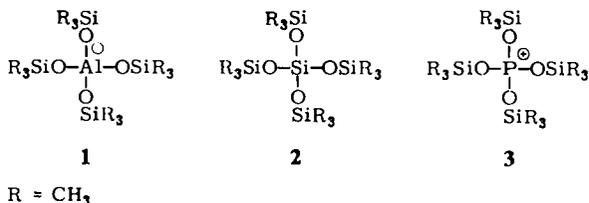
³⁾ H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **97**, 459 (1964).

⁴⁾ H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **97**, 842 (1964).

⁵⁾ P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3200.

⁶⁾ H. Schmidbaur, *Advan. Organomet. Chem.*, Vol. IX, S. 260 (F. G. Stone und R. West, Herausg.), Academic Press, New York 1970.

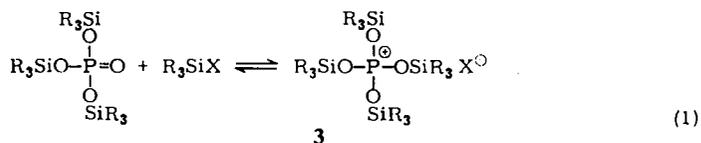
Es fällt auf, daß demgegenüber der andere Nachbar des Siliciums im Periodensystem, nämlich Phosphor, nur selten in Silicaten auftritt*) und auch in der Siliconchemie als Heteroatom nur eine geringe Rolle spielt. Sie ist bisher beschränkt auf die Silylester der verschiedenen Phosphorsäuren^{7,8)}. Gänzlich unbekannt ist hingegen das zu **1** und **2** isoelektronische, vierfach von Siloxygruppen umgebene *Onium*-Zentrum **3**. Die Existenz von Salzen dieses Kations wurde bereits früher vermutet⁶⁾, erst jetzt aber gelang die eindeutige Charakterisierung, über die hier berichtet wird.



Tetrakis(trimethylsiloxy)phosphonium-Salze

1. Tris(trimethylsilyl)phosphat und Trimethylhalogensilane

Formel **3** zeigt sofort, daß Salze dieses Kations prinzipiell durch Silylierung eines Phosphorsäure-trisilylesters entstehen könnten (Gl. (1)), wenn X^{\ominus} am Silicium eine gute Abgangsgruppe darstellt und das freie Sauerstoffatom des Esters mit ihm um das Silyl-Kation konkurrieren kann.



Die Experimente mit Tris(trimethylsilyl)phosphat und den verschiedenen R_3SiX -Komponenten bewiesen die Richtigkeit dieser Vermutung. Während nämlich mit den an Silicium sehr fest gebundenen Liganden $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{SCN}$ praktisch keine Reaktion beobachtet wurde, traten mit $\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_3$ und ClO_4 deutlich erkennbare Gleichgewichte im Sinne von (1) auf, und bei $\text{X} = \text{I}$ ergab sich schließlich sogar quantitative Produktbildung.

In den zuerst genannten Fällen gelang der Nachweis des nur geringen Anteils von **3** am Gesamtsystem durch Leitfähigkeitsmessungen und durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Zwei der Produkte sind als wenig beständige ($\text{X} = \text{Br}$) bzw. sogar als stabile Verbindungen ($\text{X} = \text{I}$) isolierbar.

Abb. 1 zeigt das Ergebnis von konduktometrischen Titrationsen in CH_2Cl_2 im Sinne von Gl. (1). Es ist ohne weiteres erkennbar, wie mit Fluor-, Chlor-, Thiocyanato- und

*) Siehe dazu neuerdings: H. Mayer, Monatsh. Chem. **105**, 46 (1974).

7) Siehe dazu die Monographie: Organosilicon Derivatives of Phosphorus and Sulfur von S. N. Borisov, M. G. Woronkow und E. Ya. Lukevits, Plenum Press, New York 1971.

8) M. Schmidt und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **71**, 553 (1959).

Nitrosilan nur eine sehr geringe Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit eintritt, während für $X = \text{Br}$, ClO_4 beträchtliche Werte erreicht werden, die bei $X = \text{J}$ gar die eines 1:1-Elektrolyten darstellen.

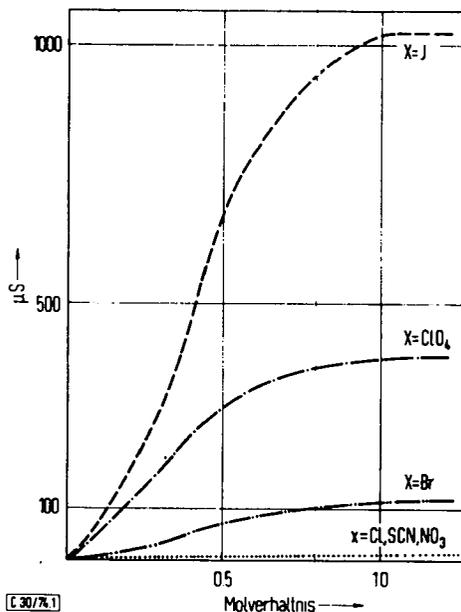


Abb. 1. Konduktometrische Titration von $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ -Verbindungen mit Tris(trimethylsilyl)-phosphat in Methylenechlorid bei 20°C .
Abszisse: Molverhältnis $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}/(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$. Ordinate: Leitfähigkeit in Mikro-siemens. Konzentration: 0.04 mol/Liter

Diesem Ergebnis entspricht der NMR-spektroskopische Befund, daß die Lösungen äquimolarer Mengen der Komponenten in Dichlormethan für $X = \text{F}$ noch getrennte ^1H -Resonanzsignale zeigen, während für alle anderen nur *ein* einziges Signal auftaucht. Daraus ist ebenfalls auf einen raschen Silylgruppenaustausch nach Gl. (1) zu schließen. Lediglich bei der Fluorverbindung ist sogar dieser Austausch außerordentlich langsam.

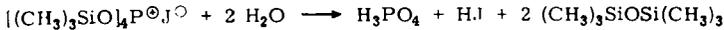
Alle Reaktionslösungen bleiben, mit Ausnahme der Ansätze mit $X = \text{J}$, klar, und Versuche einer Isolierung des Produkts **3** durch Abdestillation des Lösungsmittels und der flüchtigen Anteile blieben erfolglos. Es wurden dabei die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen. Nur für $X = \text{Br}$ wird beim Kühlen auf -25°C ein Niederschlag erhalten, der nach Dekantieren und Trocknen i. Vak. bei dieser Temperatur gute Analysenwerte ergibt. Beim Erwärmen auf 20°C zerfließt die Substanz und i. Vak. läßt sich $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ abziehen, bis reines Phosphat zurückbleibt.

Mit $X = \text{J}$ fällt **3** sofort als schwer lösliches Produkt aus, das abfiltriert und i. Vak. getrocknet werden kann. Es stellt die einzige beständige Verbindung dieses Typs dar. Sie entspricht den Tetraalkoxyphosphonium-Salzen, die durch Alkylierung von Trialkylphosphaten entstehen. Auch ihre Darstellung gelang erst vor wenigen Jahren⁹⁾.

⁹⁾ J. S. Cohen, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2543 (1967).

Die ^{31}P -Resonanz dieser Substanz unterscheidet sich deutlich von der des Ausgangsmaterials, ist aber überraschend zu höherem Feld verschoben. Bei $(\text{RO})_4\text{P}^\ominus$ -Ionen ist das Gegenteil der Fall⁹⁾. Es ist denkbar, daß darin die elektroposivere Natur des Siliciums zum Ausdruck kommt. Auch die *Infrarotspektren* lassen entsprechende Änderungen erkennen, die vor allem die Lage der P—O-Valenzschwingung betreffen (s. u.).

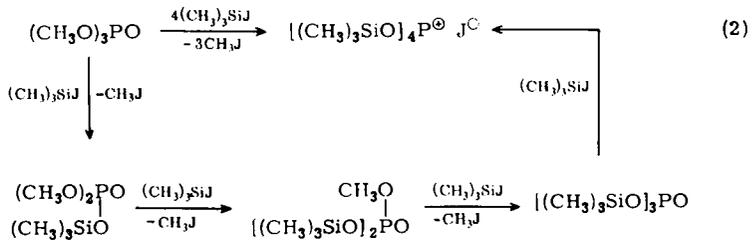
Die Hydrolyse der stark hygroskopischen Verbindung liefert Phosphorsäure, Jodwasserstoffsäure und Hexamethyldisiloxan:



Dieser Vorgang erlaubt ihre einfache analytische Bestimmung. Gleiches trifft für die Bromverbindung zu.

2. Trimethylphosphat und Trimethyljodsilan

Die Isolierung des Jodids von **3** ließ nach weiteren Verfahren zu seiner Synthese suchen. Eine experimentell besonders günstige Methode wurde dazu in der Umsetzung von Trimethylphosphat mit Trimethyljodsilan gefunden. Über die Zwischenstufen der gemischt methyl-/silyl-substituierten Verbindungen wird dabei unter Methyljodid-Abspaltung eine totale Entmethylierung und schließlich die Jodsilan-Addition erreicht.



Diese Zwischenprodukte sind bekannt und schon auf anderen Wegen erhalten worden^{7,8,10,11)}. Die Umsetzungen nach Gl. (2) sind aber besonders einfach. Mit Chlor- oder Bromsilanen laufen die Reaktionen nur unter etwas verschärften Bedingungen (höhere Temperatur, gegebenenfalls Druck) ab, wobei aber nur die dreifache Substitution, nicht jedoch die Addition zum Salz erzwungen werden kann^{10,12)}.

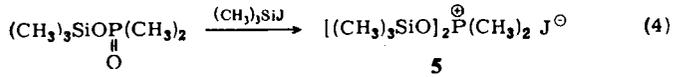
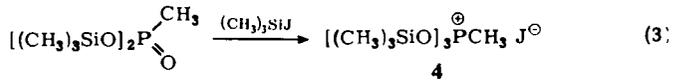
3. Analoge Reaktionen mit Methylphosphonaten und Dimethylphosphinaten

Die unter 1. und 2. beschriebenen Reaktionen lassen sich auf die Trimethylsilylester der Methylphosphonsäure und der Dimethylphosphinsäure übertragen. So addieren Bis(trimethylsilyl)methylphosphonat und (Trimethylsilyl)dimethylphosphinat glatt 1 Moläquiv. $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ zu den entsprechenden Onium-Salzen **4** bzw. **5**:

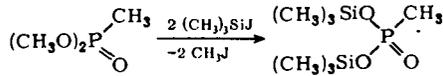
¹⁰⁾ F. Föhér, G. Kuhlbörsch, A. Blümke, H. Keller und K. Lippert, Chem. Ber. **90**, 134 (1957).

¹¹⁾ M. Schmidt, H. Schmidbaur und A. Binger, Chem. Ber. **93**, 872 (1960).

^{12a)} R. Rabinowitz, J. Org. Chem. **28**, 2975 (1963); siehe auch: ^{12b)} H. W. Kohlschütter und H. Simoleit, Kunststoffe, Plastics **6**, 9 (1959).



Das Ausgangsmaterial ist im ersten Fall aus dem Dimethylester mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ unter CH_3J -Abspaltung erhältlich:



Es existieren hierfür aber auch herkömmliche Verfahren 7, 10, 13).

4 und 5 entsprechen in ihren Eigenschaften denen von 3, $\text{X} = \text{J}$. Zu ihrer Charakterisierung liegen Leitfähigkeitswerte (Abb. 2 und 3) sowie spektroskopische Daten vor.

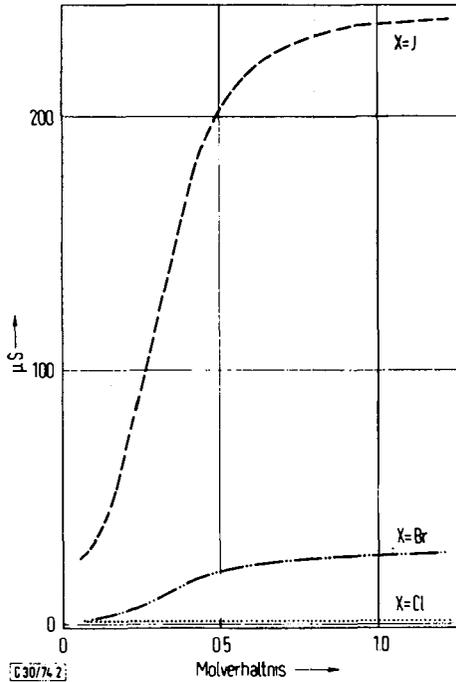


Abb. 2. Konduktometrische Titrations von Trimethyljod-, -brom- und -chlorsilan mit Methylphosphonsäure-bis(trimethylsilylester) in CH_2Cl_2 . Angaben und Bedingungen wie bei Abb. 1

13) H. Steinberger und W. Kuchen, Z. Naturforsch. 28B, 44 (1973).

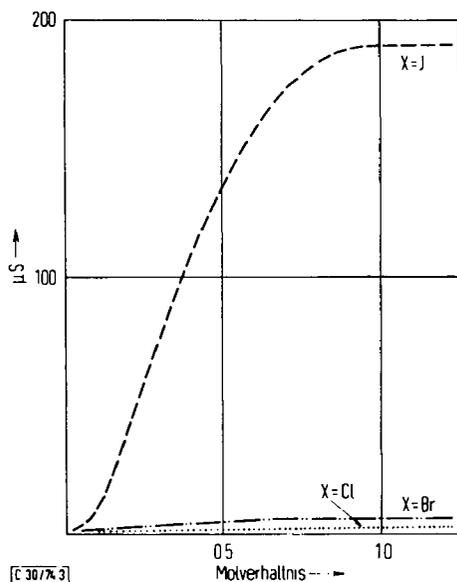
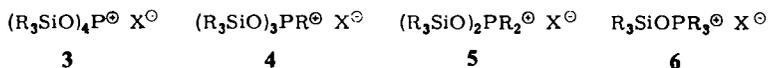


Abb. 3. Konduktometrische Titrationsen von Trimethyljod-, -brom- und -chlorsilan mit Dimethylphosphinsäure-trimethylsilylester in CH_2Cl_2 . Angaben und Bedingungen wie bei Abb. 1

Die Salze der Typen 3 bis 5 bilden zusammen mit dem Trimethylphosphinoxid-Addukt von Trimethyljodsilan¹⁴⁾ (6) eine homologe Reihe. Damit sind sämtliche Isosteren¹⁵⁾ der entsprechenden Siloxane $(\text{R}_3\text{SiO})_n\text{SiR}_{4-n}$ und Alumosilicate $(\text{R}_3\text{SiO})_n\text{AlR}_{4-n}^\ominus$ bekannt:



R = Alkyl

X = J als Gegenion

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie* und — durch Chemikalienspenden — von der *Fa. Bayer AG*, Leverkusen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden zum Ausschluß von Feuchtigkeit unter trockenem Stickstoff vorgenommen. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Tetrakis(trimethylsiloxy)phosphonium-jodid und -bromid (3, X = J bzw. Br): 1.57 g Tris(trimethylsilyl)phosphat^{7,8,10,16)} (5 mmol) werden ohne Lösungsmittel vorsichtig unter Eiskühlung mit 1.00 g Trimethyljodsilan (5 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch verfestigt sich sofort zu einem farblosen Material, das i. Vak. bei 25°C von flüchtigen Anteilen befreit werden kann. Ausb. 2.57 g (100%). Subl. 120°C/0.5 Torr, Schmp. 151°C. Raucht an der Luft.

¹⁴⁾ J. R. Beattie und F. W. Parrett, J. Chem. Soc. A 1966, 1784.

¹⁵⁾ H. Schmidbaur, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 167 (1969).

¹⁶⁾ R. O. Sauer, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1707 (1944).

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2 , TMS ext.): τ 9.20 ppm, s. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2 , H_3PO_4 ext.): δ 34.40 ppm, s. — IR (Nujol): $\delta_{\text{C}}\text{H}_3\text{Si}$ 1255; νSiOC 1055; ρCH_3 830 und 760; 690; 618; 476 cm^{-1} ; keine Bande $\nu(\text{P}=\text{O})$.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{PSi}_4]\text{J}$ (514.6) Ber. J 24.66 P 6.02 Gef. J 24.82 P 6.06

Die analoge Umsetzung von 3.35 g $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$ (11 mmol) mit 1.53 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ (10 mmol) ergibt bei 20°C ein farbloses flüssiges Gemisch, aus dem bei -25°C Kristalle abgeschieden werden. Nach Waschen mit kaltem Petroläther ($40-60^\circ\text{C}$) bei -30°C und Entfernen flüssiger Anteile Ausb. 1.40 g (30%). Zerfließt bei Raumtemp. und gibt i. Vak. $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ ab.

$^1\text{H-NMR}$ (s. o.): τ 9.20, s. — IR (Nujol): 1254, 1050, 829, 761, 692, 615 cm^{-1} (s. o.).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{PSi}_4]\text{Br}$ (467.7) Ber. Br 17.09 P 6.62 Gef. Br 17.49 P 6.68

Die Reaktionen von Tris(trimethylsilyl)phosphat mit anderen $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ -Verbindungen

Umsetzungen von $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$ mit Trimethylfluor- und Trimethylchlorsilan sowie mit Trimethylsilylnitrat^{17,18}, -perchlorat¹⁹ und -thiocyanat²⁰ in CH_2Cl_2 führten nicht zur Bildung von Addukten. Kristallisationsversuche bei tiefen Temperaturen schlugen ebenso fehl wie Isolierungsversuche durch Abziehen flüchtiger Komponenten und des Lösungsmittels i. Vak.

Das Ergebnis der *Leitfähigkeitsmessungen* zeigt Abb. 1 (Gerät WTW, Mod. 2 F 39). Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ deutete das Auftreten nur eines einzigen Signals einen raschen Austausch der Silylgruppen an. Mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ ergaben sich getrennte Resonanzen und das gefundene Dublett mit $J(\text{HCSiF}) = 7.5\text{ Hz}$ entsprach dem Literaturwert²¹.

Die Reaktion von Trimethylphosphat mit Trimethyljodsilan

a) 1.40 g $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ werden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 2.00 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ versetzt (je 10 mmol). Nach 1stdg. Stehenlassen bei 20°C wird das Lösungsmittel und das gebildete Methyljodid i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert. Sdp. $87^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$, Ausb. 1.94 g (98%) an $(\text{CH}_3)_3\text{SiOPO}(\text{OCH}_3)_2$. Das Produkt ist identisch mit einem auf anderen Wegen erhaltenen¹⁰. Im abgezogenen CH_2Cl_2 läßt sich das CH_3J NMR-spektroskopisch nachweisen.

b) Ein Ansatz mit der doppelten Menge $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ liefert entsprechend 2.45 g $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{PO}(\text{OCH}_3)$ (96%). Sdp. $100^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$. Auch dieses Produkt wurde früher beschrieben¹⁰.

c) Mit 6.00 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ bilden sich aus 1.40 g Trimethylphosphat (3:1) 3.08 g $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{PO}$ ^{10,11} (98%), Sdp. $67^\circ\text{C}/0.5\text{ Torr}$.

d) Mit 8.00 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ entsteht schließlich ein farbloser Niederschlag von 3 ($\text{X} = \text{J}$). Nach Abtrennung des CH_3J i. Vak. 5.14 g (100%). Schmp. 151°C .

Methyltris(trimethylsiloxy)phosphonium-jodid (4)

a) Bei der Vereinigung von 1.06 g $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$ ^{12a} (4.4 mmol) mit 1.00 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ (5 mmol) bildet sich unter Erwärmen ein fester Stoff, der i. Vak. vom überschüssigen Jodsilan befreit wird. Ausb. 1.93 g (100%), Schmp. $95-96^\circ\text{C}$. Raucht und zerfließt an der Luft, löslich in CH_2Cl_2 .

¹⁷) M. Schmidt und H. Schmidbaur, Angew. Chem. 71, 220 (1959).

¹⁸) L. Birkofer und M. Franz, Chem. Ber. 105, 470 (1972).

¹⁹) U. Wannagat, F. Brandmair, W. Liehr und H. Niederprüm, Z. Anorg. Allg. Chem. 302, 185 (1959).

²⁰) J. Goubeau und H. Reyling, Z. Anorg. Allg. Chem. 294, 96 (1958).

²¹) H. Schmidbaur, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2336 (1963).

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\tau\text{CH}_3\text{Si}$ 9.5, s, 27H; $\tau\text{CH}_3\text{P}$ 7.85, d, 3H, $J(\text{HCP}) = 18$ Hz. — IR (Nujol): Keine Bande $\nu(\text{P}=\text{O})$ (im Ausgangsmaterial bei 1285 cm^{-1}).

$[\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{PSi}_3]\text{J}$ (440.5) Ber. J 28.81 Gef. J 28.63

b) 1.24 g $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ (10 mmol) ergeben auf Zusatz von 6.00 g Jodsilan (30 mmol) bei Eiskühlung in exothermer Reaktion ein Gemisch aus CH_3J und **4**. Nach Entfernen flüchtiger Anteile i. Vak. Ausb. 4.32 g (98%) **4**. Eigenschaften wie bei a).

c) Die Umsetzung von 1.24 g $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ mit nur 4.00 g Jodsilan (1:2) ergibt nach Destillation 2.35 g $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$ (98%), Sdp. $107^\circ\text{C}/27$ Torr *)^{12a}).

Dimethylbis(trimethylsiloxy)phosphonium-jodid (**5**): 0.83 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ **) und 1.00 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ (je 5 mmol) vereinigen sich in 10 ml Benzol zu einem Niederschlag von **5**. Nach Filtration, Waschen mit Benzol und Trocknen i. Vak. 1.83 g (100%). Schmp. 148°C . An der Luft zersetzlich, löslich in CH_2Cl_2 .

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\tau\text{CH}_3\text{Si}$ 9.46, s, 18 H; $\tau\text{CH}_3\text{P}$ 7.63, d, 6H, $J(\text{HCP}) = 14$ Hz.

$[\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_2\text{PSi}_2]\text{J}$ (366.3) Ber. J 34.65 Gef. J 34.55

*) $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\tau\text{CH}_3\text{Si}$ 9.46, s, 18H; $\tau\text{CH}_3\text{P}$ 8.4, d, 3H, $J(\text{HCP}) = 17$ Hz.

**) $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\tau\text{CH}_3\text{Si}$ 9.5, s, 9H; $\tau\text{CH}_3\text{P}$ 8.5, d, 6H, $J(\text{HCP}) = 14$ Hz.

[30/74]