

# Über die cyclischen Silaphosphane $(t\text{BuSi})_4\text{P}_2\text{Cl}_6$ , $(t\text{BuSiP})_4\text{H}_2\text{Cl}_2$ und $(t\text{BuSiP})_4\text{HCl}$ – Vorstufen des Silaphosphacubans $(t\text{BuSiP})_4$

Marianne Baudler\* und Guido Scholz

Institut für Anorganische Chemie der Universität,  
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 18. Dezember 1989

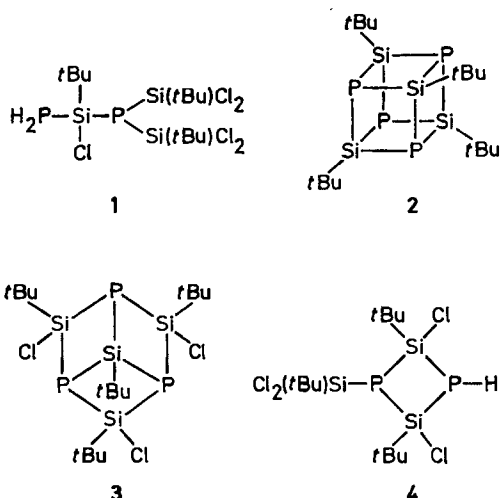
**Key Words:** Silaphosphanes, cyclic / Silaphosphacubane, tetra-*tert*-butyl- / Silaphosphanorcubane, tetra-*tert*-butyl-2,4-dichloro-7-phosphino- / Silaphosphasecucubane, tetra-*tert*-butyl-4-chloro-

**Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 206<sup>1)</sup>.** – The Cyclic Silaphosphanes  $(t\text{BuSi})_4\text{P}_2\text{Cl}_6$ ,  $(t\text{BuSiP})_4\text{H}_2\text{Cl}_2$ , and  $(t\text{BuSiP})_4\text{HCl}$  – Precursors of the Silaphosphacubane  $(t\text{BuSiP})_4$

The reaction of  $t\text{BuSiCl}_3$  with  $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$  yields the silaphosphacubane **2**. Besides the compounds **1**, **3**, and **4**, which were already identified, three additional silaphosphanes  $(t\text{BuSi})_4\text{P}_2\text{Cl}_6$  (**5**),  $(t\text{BuSiP})_4\text{H}_2\text{Cl}_2$  (**6**), and  $(t\text{BuSiP})_4\text{HCl}$  (**7**) have been found, representing precursors of **2**. According to NMR spec-

troscopic investigations, **5** is a derivative of 1,3-diphospha-2,4-disilatane, whereas **6** and **7** exhibit a structure analogous to norcubane and secocubane, respectively. The compounds **3**–**7** reveal the reaction pathway from **1** to **2**.

Trichlororganosilane reagieren mit dem Phosphinierungsreagens  $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$  (Molverhältnis 4:3) im allgemeinen zu den entsprechenden Organotris(phosphino)silanen  $\text{RSi}(\text{PH}_2)_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, \text{Ph}$ )<sup>2)</sup>. Im Fall von  $t\text{BuSiCl}_3$  ist die Trisubstitution jedoch aus sterischen Gründen behindert. Als Hauptprodukte werden  $t\text{BuSi}(\text{PH}_2)\text{Cl}_2$ ,  $\text{PH}_3$  und das kettenförmige Silaphosphan **1** gebildet<sup>3)</sup>. Verbindung **1** ist im Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur und nach Lösungsmittelentzug nicht beständig, sondern lagert sich in höherkondensierte Silaphosphane um, von denen durch Extraktion mit *n*-Hexan das Silaphosphacuban **2**<sup>3)</sup> und das entsprechende Norcuban **3**<sup>4)</sup> isoliert werden konnten.



Wir haben nun unter den Umlagerungsprodukten von **1** drei weitere cyclische Silaphosphane gefunden, die – zusammen mit **3** und der schon vorher identifizierten Vierring-

Verbindung **4**<sup>5)</sup> – den Schlüssel zum Verständnis der Genese von **2** bilden. Über diese Vorstufen und den schrittweisen Aufbau des Silaphosphacubans **2** wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

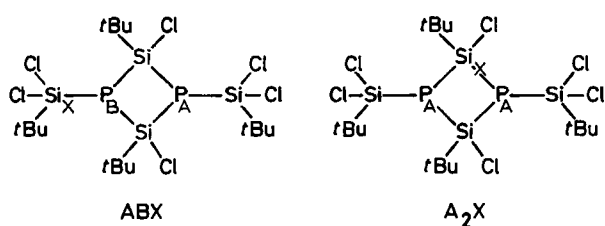
## $(t\text{BuSi})_4\text{P}_2\text{Cl}_6$ (**5**)

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Hexan-Extraktes (siehe oben) fällt ein Singulett bei  $\delta = -179$  (mit  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten) auf, dessen Intensität bei Umsetzung von  $t\text{BuSiCl}_3$  mit  $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$  im Unterschuß (Molverhältnis 1:0.4 gegenüber 1:0.75) zunimmt. Dies ist ein Indiz, daß die betreffende Verbindung noch eine größere Anzahl von  $\text{SiCl}$ -Funktionen enthält und eine der frühen Vorstufen von **2** ist. Die Zusammensetzung geht aus den Massenspektren der entsprechenden Gemische (15 eV, Proben temperatur  $90^\circ\text{C}$ ) hervor, in denen eine intensive Signalgruppe bei  $m/z = 612-624$  für das Ion  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{Si})_4\text{P}_2\text{Cl}_6^+$  in der berechneten Isotopenverteilung auftritt.

Bei der Auftrennung des Hexan-Extraktes reichert sich  $(t\text{BuSi})_4\text{P}_2\text{Cl}_6$  (**5**) nach der Kristallisation von **2** und **3**<sup>3,4)</sup> in der Mutterlauge an, läßt sich selbst aber aufgrund der sehr guten Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen und Ethern nicht auf gleichem Wege rein gewinnen. Die strukturelle Charakterisierung erfolgte daher an einer 52proz. Substanzprobe (farblos, bei Raumtemperatur beständig), die außerdem noch **2**, **3** und  $(t\text{BuSiP})_4\text{HCl}$  (**7**) enthielt ( $^{31}\text{P}$ -NMR).

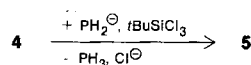
Da das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Singulett im protonenunentkoppelten Spektrum nicht aufgespalten ist, wird es durch dreifach substituiertere P-Atome hervorgerufen. Die chemische Verschiebung liegt im Bereich von Vierring-Silaphosphanen<sup>6)</sup>.

Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man zwei Signalgruppen bei  $\delta = +29.5$  und  $+24.4$  im Intensitätsver-



hältnis von etwa 1:1, die Aufspaltungen durch  $^{31}\text{P}$ -Kopplungen zeigen und aufgrund ihrer Resonanzlage Cl-substituierten Si-Atomen zuzuordnen sind<sup>4)</sup>. Die aus 6 Linien bestehende Tieffeldgruppe (X-Teil eines ABX-Systems) entspricht dem  $^{29}\text{Si}$ -Atom zweier exocyclischer *t*BuSiCl<sub>2</sub>-Gruppen, das bei etwas höherem Feld erscheinende Triplett (X-Teil eines A<sub>2</sub>X-Systems,  $^1J_{\text{SiP}} = +53.7$  Hz) dem der Si-Ring-Atome. Verbindung 5 ist demnach 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-bis-(*tert*-butyldichlorsilyl)-2,4-dichlor-1,3-diphospha-2,4-disilolan mit *all-trans*-Anordnung der Substituenten am Vierling.

Bei der Reaktion von *t*BuSiCl<sub>3</sub> mit LiAl(PH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> ist 5 ein Folgeprodukt von 4, aus dem es durch Ersatz des Protons der PH-Funktion durch eine *t*BuSiCl<sub>2</sub>-Gruppe entsteht.



#### (*t*-BuSiP)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6)

Obwohl die Verbindung 6 bei der Weiterreaktion von 3 zu 7 (siehe unten) eine logische Zwischenstufe darstellt, läßt sie sich nicht im Rohprodukt aller Umsetzungen von *t*BuSiCl<sub>3</sub> mit LiAl(PH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen. Bei einem Ansatz zur Gewinnung von 3<sup>4)</sup> wurde 6 jedoch unter nicht reproduzierbaren Bedingungen in einem Anteil von etwa 50 Prozent des Gesamtphosphors im Hexan-Extrakt erhalten (Abb. 1); daneben lagen kleine Mengen 3, 5 und 2 sowie nicht näher charakterisierte Verbindungen mit  $^{31}\text{P}$ -Signalen bei  $\delta = -220$  bis  $-230$  vor.

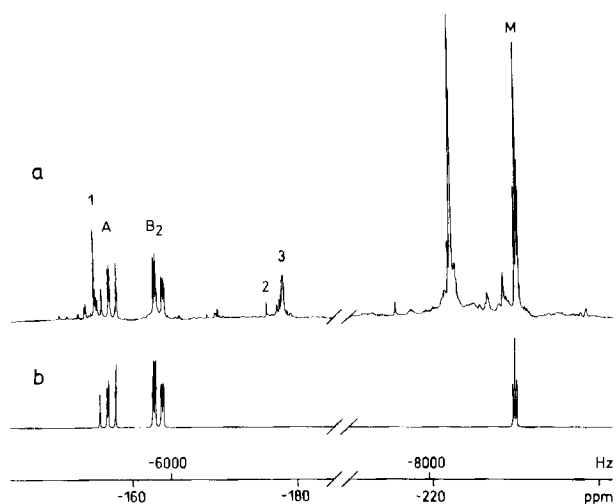


Abb. 1. a)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer ca. 50proz. Anreicherung von (*t*BuSiP)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6) in Hexan bei 24°C (36.434 MHz); 1: (*t*BuSi)<sub>4</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (3); 2: (*t*BuSiP)<sub>4</sub> (2); 3: (*t*BuSi)<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (5); b) berechnetes Spektrum von 6; die Intensitätsüberhöhung des M-Kerns im experimentellen Spektrum resultiert aus der vergleichsweise kürzeren Relaxationszeit der PH<sub>2</sub>-Gruppe gegenüber den anderen Kernen

Abweichend von einem normalen Ansatz war in diesem Fall schon bei  $-40^\circ\text{C}$  eine kräftige Gelbfärbung zu beobachten, und bei Raumtemperatur trat keine Abscheidung von 3 ein, so daß die Reaktion noch einen Schritt weiter gelangen konnte, bevor sie durch Entzug des Lösungsmittels abgebrochen wurde<sup>4)</sup>. Weder aus dieser noch aus einer höher angereicherten Substanzprobe, die bei der Umsetzung mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) erhalten wurde (siehe unten), ließ sich 6 durch Kristallisation rein gewinnen. Die Ermittlung der Zusammensetzung und Struktur wurde daher an dem 50proz. Rohprodukt, die Untersuchung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums an der 73proz. Probe (farblos, bei Raumtemperatur beständig) vorgenommen. Die Löslichkeit von 6 in Kohlenwasserstoffen und Ethern ist ähnlich gut wie die von 5. Im Massenspektrum des Rohproduktes (15 eV, Proben temperatur 100–120°C) ist 6 durch eine intensive Signalgruppe bei  $m/z = 536$ –544 für das Ion (*C*<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SiP)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> charakterisiert, deren Intensität gegenüber der berechneten Isotopenverteilung durch Überlagerung mit der Signalgruppe für das M<sup>+</sup>-Ion von 3 ( $m/z = 538$ –546) etwas erhöht ist. Die Fragmentierung erfolgt bevorzugt unter Abspaltung einer *t*Bu- und einer PH<sub>2</sub>-Gruppe.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 6 (Abb. 1) zeigt ein AB<sub>2</sub>M-System mit  $\delta_A = -157.9$ ,  $\delta_B = -163.3$ ,  $\delta_M = -230.0$  und den berechneten Kopplungskonstanten  $J_{AB} = +35.33(4)$ ,  $J_{BM} = +8.07(4)$  Hz. Bei Nichtentkopplung der  $^1\text{H}$ -Kerne erfolgt im M-Teil eine Tripletterung durch direkte PH-Kopplung ( $^1J_{\text{PH}} = +194.8$  Hz), während der AB<sub>2</sub>-Teil nicht sichtbar verändert wird. Das Atom P<sub>M</sub> ist demnach mit zwei Wasserstoffatomen verbunden, die auch direkt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachweisbar sind (Dublett von Triplet,  $\delta = 2.45$ ,  $^1J_{\text{PH}} = +195.2$ ,  $^3J_{\text{PH}} = \pm 2.5$  Hz). Die Resonanzlage von P<sub>A</sub> und P<sub>B</sub> ähnelt der von 3 ( $\delta = -157.2$ <sup>4)</sup>), was ein Indiz für anellierte P–Si-Vierringe mit SiCl-Funktionen ist.

Im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes (Abb. 2) erscheinen für 6 drei Signalgruppen bei  $\delta = +27.3$ ,  $+19.1$  und  $-26.4$  im Intensitätsverhältnis 2:1:1, die aufgrund ihrer Resonanzlagen und Aufspaltungen durch  $^{31}\text{P}$ -Kopplungen zwei Cl-substituierten Si-Atomen sowie einem PH<sub>2</sub>-substituierten und einem nur *tert*-butylsubstituierten Si-Atom zuzuordnen sind. Das Tieffeld-Multiplett repräsentiert den X-Teil eines ABCMX-Systems mit starken Effekten höherer Ordnung. Es resultiert daraus, daß bei Ersatz eines der Cl-substituierten  $^{29}\text{Si}$ -Atome durch ein  $^{29}\text{Si}$ -Atom die Äquivalenz der beiden P<sub>B</sub>-Atome aufgehoben wird (nun P<sub>B</sub>, P<sub>C</sub>). Während deren Signallagen nur um 0.018 ppm differieren, weisen die Kopplungen mit dem  $^{29}\text{Si}$ -Kern beträchtliche Unterschiede auf (Tab. 1). Die beiden anderen Signalgruppen sind die X-Teile zweier AB<sub>2</sub>MX-Systeme, ein Indiz, daß ein  $^{29}\text{Si}$ -Atom an den entsprechenden Positionen keine Änderung der Molekülsymmetrie bewirkt.

Die Ergebnisse beweisen, daß es sich bei 6 um 2,4,6,7-Tetra-*tert*-butyl-2,4-dichlor-7-phosphino-1,3,5-triphospha-2,4,6,7-tetrasilatricyclo[3.1.1.0<sup>3,6</sup>]heptan und damit – nach 3 – um ein weiteres Silaphosphan mit Norcuban-Struktur handelt. Im Unterschied zu 3 ist eine der Si–Cl-Funktionen durch eine Si–PH<sub>2</sub>-Funktion ersetzt, so daß zum Cuban 2

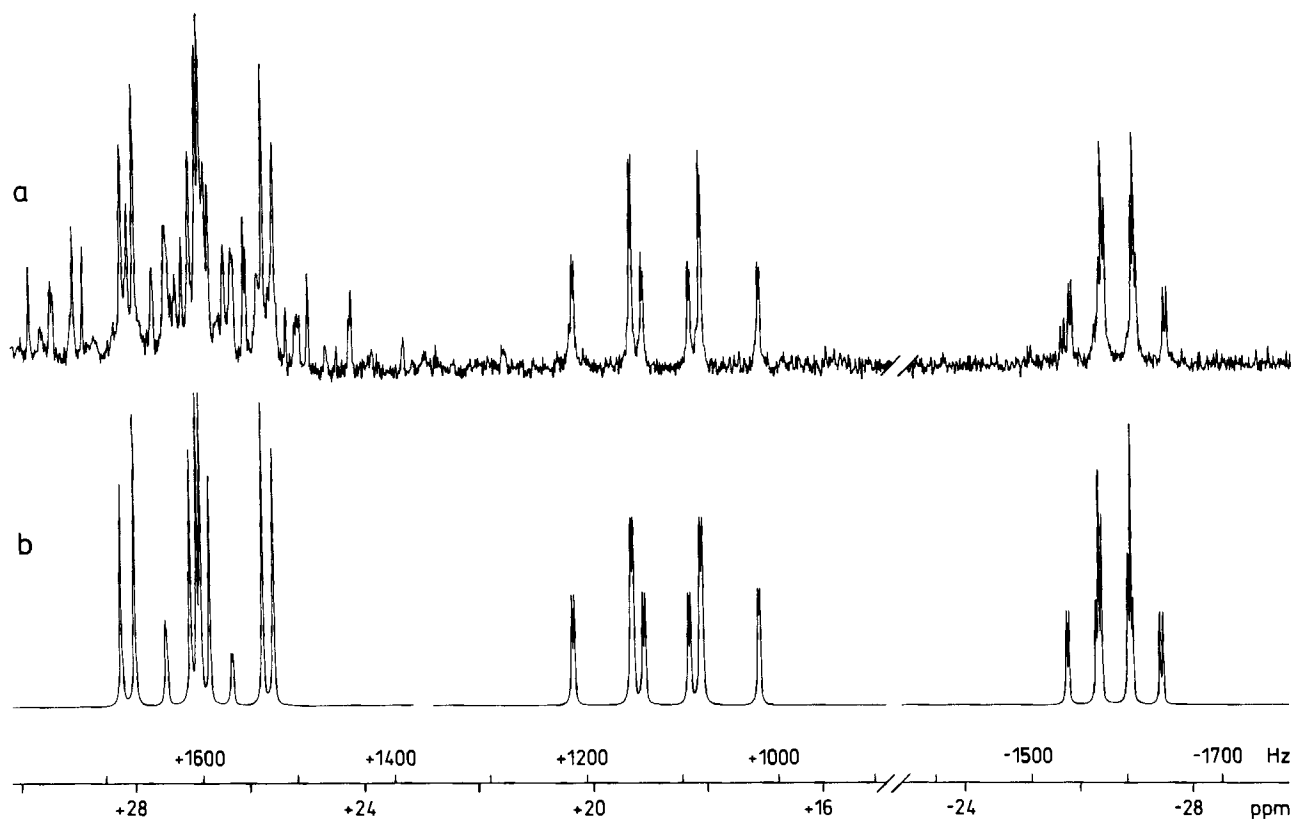
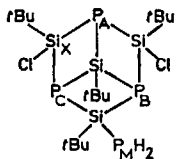
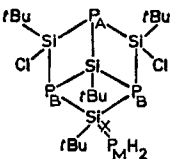
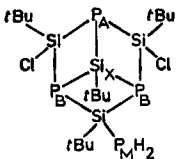


Abb. 2. a) Ausschnitte des  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums einer ca. 50proz. Anreicherung von  $(t\text{BuSiP})_4\text{H}_2\text{Cl}_2$  (**6**) in THF/ $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei 24 °C (59.628 MHz); b) berechnete Teilspektren

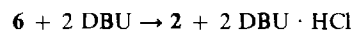
Tab. 1.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Parameter von  $(t\text{BuSiP})_4\text{H}_2\text{Cl}_2$  (**6**) (in THF/ $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 24 °C:  $J$  in Hz)

	 ABCMX a, b)	 AB <sub>2</sub> MX	 AB <sub>2</sub> MX
$\delta$	+27.3	+19.1	-26.4
$J_{\text{AX}}$	+69.5 (2) ( $^1J_{\text{SiP}}$ )	-3.2 (1) ( $^3J_{\text{SiP}}$ ) <sup>c)</sup>	+31.0 (1) ( $^1J_{\text{SiP}}$ )
$J_{\text{BX}}$	-8.5 (3) ( $^3J_{\text{SiP}}$ )	+60.7 (1) ( $^1J_{\text{SiP}}$ )	+34.2 (1) ( $^1J_{\text{SiP}}$ )
$J_{\text{CX}}$	+73.1 (3) ( $^1J_{\text{SiP}}$ )	—	—
$J_{\text{MX}}$	$\pm 0.0$ (2) ( $^3J_{\text{SiP}}$ )	+72.6 (2) ( $^1J_{\text{SiP}}$ )	-3.5 (1) ( $^3J_{\text{SiP}}$ ) <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Berechnet mit einem Schätzwert für  $J_{\text{BC}}$  ( $^2J_{\text{PP}}$ ) von +20 Hz (7: +17.7 Hz; 2: +23.8 Hz<sup>3)</sup>). — <sup>b)</sup> Da die Berechnung bei einer Vertauschung von P<sub>B</sub> und P<sub>C</sub> das gleiche Ergebnis liefert, kann deren Position auf diesem Wege nicht festgelegt werden, folgt aber eindeutig aus den entsprechenden Resultaten bei 2<sup>3)</sup> und 3<sup>4)</sup>. — <sup>c)</sup> Die Festlegung des Vorzeichens erfolgte analog zu 2 und 3.

nur noch zwei Bindungen (formal durch HCl-Eliminierung zu schließen) fehlen. Wie orientierende Versuche mit dem 50proz. Rohprodukt in Hexan ergaben, reagiert **6** bei Zugabe von DBU tatsächlich zu **2** ab. Da sich dabei auch die Verbindungen mit den  $^{31}\text{P}$ -Signalen bei  $\delta = -220$  bis  $-230$  zu schwerlöslichen Reaktionsprodukten umsetzen, war überschüssiges **6** (bei der gewählten Stöchiometrie) nach der

anschließenden Kristallisation von **2** auf 73 Prozent angereichert (siehe oben).



#### $(t\text{BuSiP})_4\text{HCl}$ (**7**)

Bei der Darstellung von **2**<sup>3)</sup> ist im Hexan-Extrakt (siehe oben)  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch eine weitere Verbindung

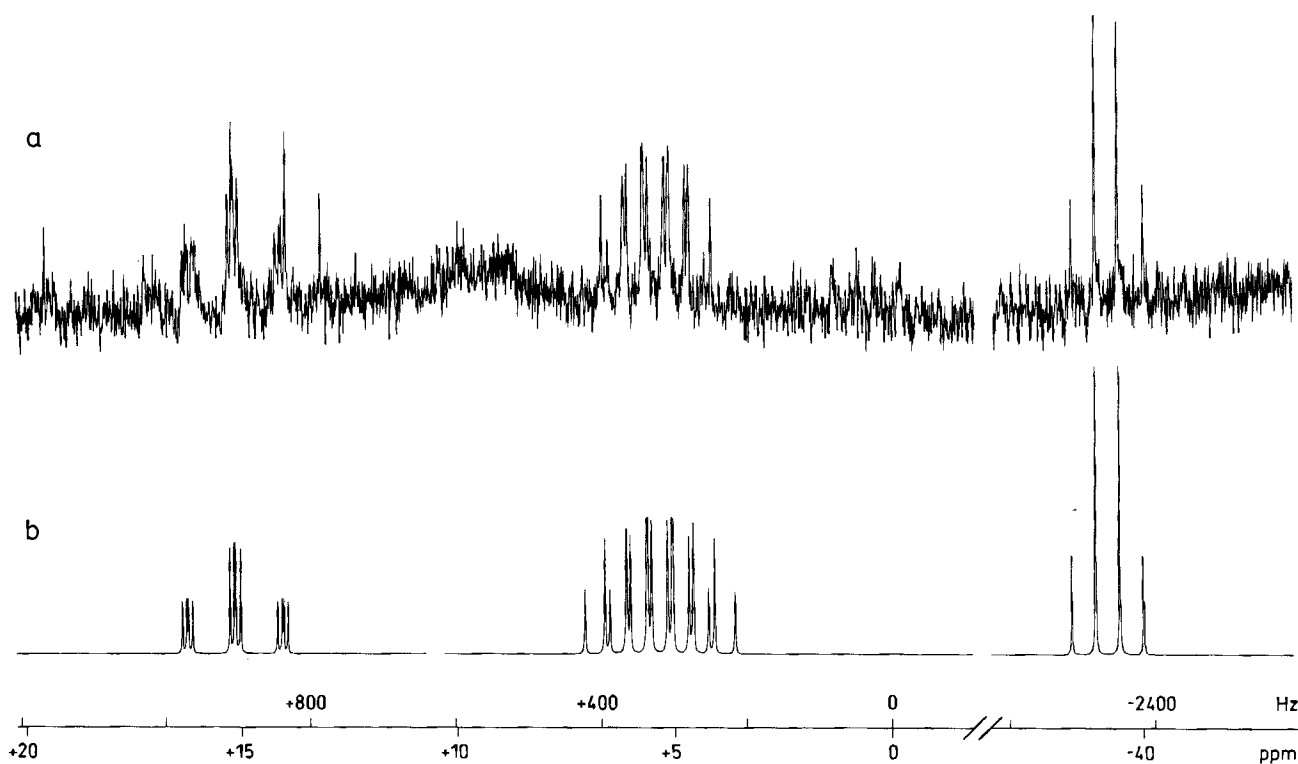


Abb. 3. a) Ausschnitte des  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums einer ca. 25proz. Anreicherung von  $(t\text{BuSiP})_4\text{HCl}$  (7) in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei 24 °C (59.628 MHz); b) berechnete Teilspektren

nachweisbar. Sie liegt in Anteilen von 20–50 Prozent des Gesamtphosphors vor und reichert sich nach der Abtrennung von **2** und **3** in der Mutterlauge an. Die Zusammensetzung ist durch Massenspektren entsprechender Gemische (15 eV, Proben temperatur 90 °C) belegt, die eine Signalgruppe bei  $m/z = 500-507$  für das Ion  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SiP})_4\text{HCl}^+$  zeigen; trotz teilweiser Überlagerung durch Fragment-Ionen-Signale anderer Moleküle beweist der Signalhabitus zweifelsfrei das Vorhandensein eines Cl-Atoms. Da Versuche zur Isolierung von **7** durch Kristallisation wegen der sehr guten Löslichkeit in Hexan, 1,2-Dimethoxyethan (DME) und Tetrahydrofuran (THF) ohne Erfolg waren, wurde die strukturelle Charakterisierung an einer 25proz. Substanzprobe vorgenommen, die außerdem noch **3**, **5** und etwas **2** enthielt.

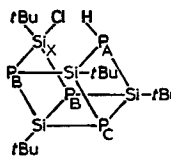
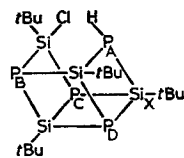
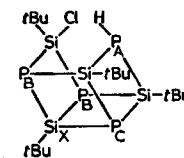
Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für **7** ein  $\text{AB}_2\text{C}$ -System mit  $\delta_{\text{A}} = -160.0$ ,  $\delta_{\text{B}} = -167.6$ ,  $\delta_{\text{C}} = -173.5$  und den berechneten Kopplungskonstanten  $J_{\text{AB}} = +4.4(2)$ ,  $J_{\text{AC}} = +29.8(2)$ ,  $J_{\text{BC}} = +17.7(2)$  Hz. Das  $^1\text{H}$ -entkoppelte Spektrum zeigt im A-Teil eine Dublettierung der Signale infolge direkter PH-Kopplung ( $^1J_{\text{PH}} = +125.8$  Hz), so daß die Gruppierung  $>\text{P}_\text{A}\text{H}$  vorliegt. Die chemischen Verschiebungen aller P-Kerne, die im gleichen Bereich wie bei **2**, **3**, **5** und **6** (hier ausgenommen  $\text{P}_\text{M}$ ) liegen, sind in Einklang mit den Kopplungskonstanten ein Indiz für P–Si-Vierringstrukturelemente.

Besonders aussagekräftig ist das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das drei Signalgruppen bei  $\delta = +15.1$ ,  $+5.1$  und  $-39.5$  im Intensitätsverhältnis 1:2:1 aufweist (Abb. 3). Die

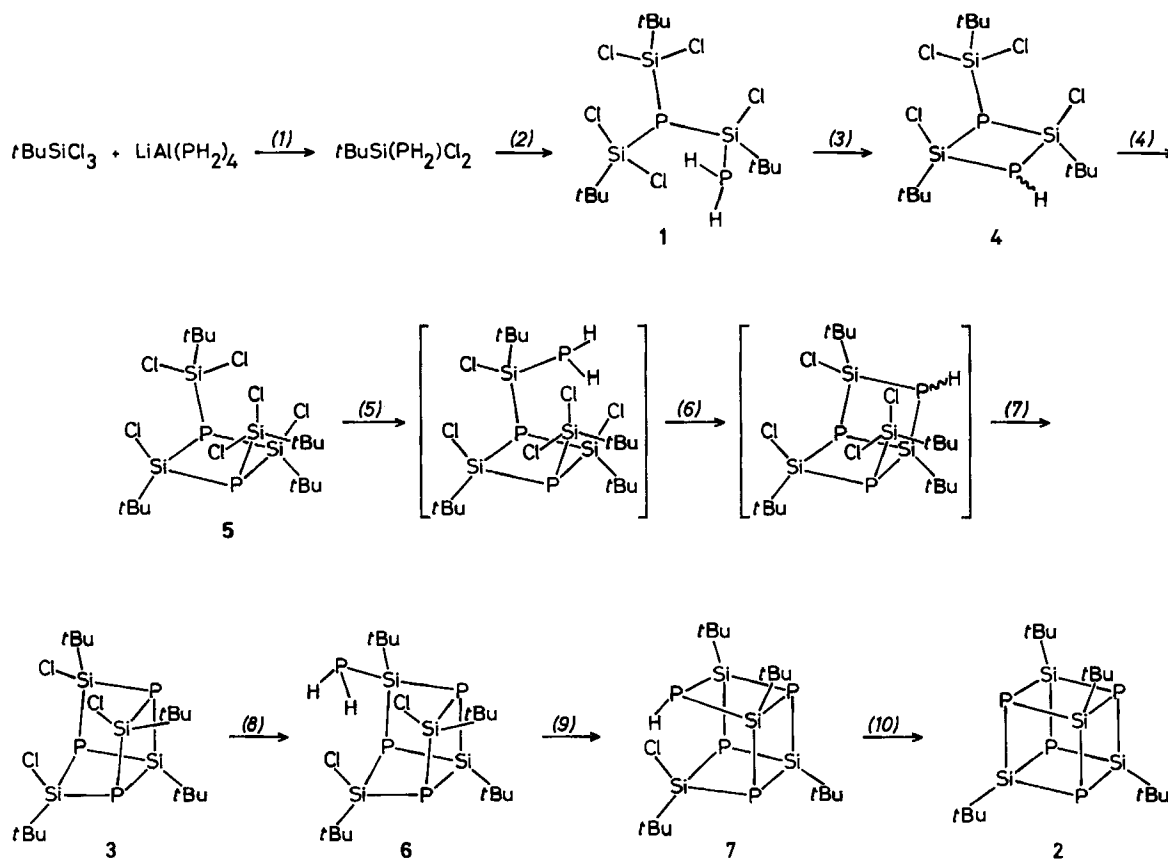
Resonanzlagen und Aufspaltungen durch  $^{31}\text{P}$ -Kopplungen sind charakteristisch für unterschiedlich in die Gerüststruktur eingebundene Si-Atome. Die Tieffeldgruppe hat als X-Teil eines  $\text{AB}_2\text{CX}$ -Systems den Habitus eines Dublett von Dublett von Triplet, das durch eine große  $^1J_{\text{SiP}}$ - und zwei kleinere  $^3J_{\text{SiP}}$ -Kopplungen verursacht wird. Da sich letztere dem Betrag nach nur wenig unterscheiden (Tab. 2), ist ihre Zuordnung nicht ganz eindeutig, wird aber in dem getroffenen Sinne durch die Größenrelation der  $J_{\text{AB}}$ - und  $J_{\text{BC}}$ -Kopplungen (siehe oben) gestützt. Die Hochfeldgruppe, die gleichfalls den X-Teil eines  $\text{AB}_2\text{CX}$ -Systems repräsentiert, erscheint als Quartett, das durch die beiden zufällig gleich großen  $^1J_{\text{SiP}}$ -Kopplungen entsteht; eine Aufspaltung durch eine  $^3J_{\text{SiP}}$ -Kopplung ist nicht beobachtbar. Bei dem Multiplett der relativen Intensität zwei handelt es sich um den X-Teil eines  $\text{ABCDX}$ -Systems, das bei Einführung eines  $^{29}\text{Si}$ -Atoms in eine der zur  $>\text{P}_\text{A}\text{H}$ -Gruppierung nachbarständigen Positionen gebildet wird; aufgrund der  $C_1$ -Symmetrie liegen zwei Enantiomere vor. Da die chemischen Verschiebungen von  $\text{P}_\text{B}$  und  $\text{P}_\text{C}$  nur um 0.012 ppm differieren und die Kopplungen mit dem  $^{29}\text{Si}$ -Kern gleichzeitig sehr unterschiedlich sind (Tab. 2), resultieren starke Effekte höherer Ordnung.

Insgesamt handelt es sich somit bei **7** um 2,4,6,8-Tetra-*tert*-butyl-4-chlor-1,3,5,7-tetraphospha-2,4,6,8-tetrasilatetracyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>]octan, dem als erstem Silaphosphan mit Secocuban-Struktur nur eine Si–P-Bindung zum Cuban **2** fehlt. Das H-Atom an  $\text{P}^7$  sollte *endo*-ständig angeordnet sein.

Tab. 2.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Parameter von  $(t\text{BuSiP})_4\text{HCl}$  (7) (in  $[\text{D}_6]$ Benzol,  $24^\circ\text{C}$ ;  $J$  in Hz)

			
	$\text{AB}_2\text{CX}$	$\text{ABCDX}$ a, b)	$\text{AB}_2\text{CX}$
$\delta$	+15.2	+5.3	-39.5
$J_{\text{AX}}$	-6.1(1) ( $^3J_{\text{SiP}}$ ) <sup>c)</sup>	+57.2(1) ( $^1J_{\text{SiP}}$ )	n. s. ( $^3J_{\text{SiP}}$ )
$J_{\text{BX}}$	+66.6(1) ( $^1J_{\text{SiP}}$ )	-13.0(2) ( $^3J_{\text{SiP}}$ )	+33.6 ( $^1J_{\text{SiP}}$ )
$J_{\text{CX}}$	-8.4(1) ( $^3J_{\text{SiP}}$ ) <sup>c)</sup>	+71.9(2) ( $^1J_{\text{SiP}}$ )	+33.6 ( $^1J_{\text{SiP}}$ )
$J_{\text{DX}}$	—	+35.1(1) ( $^1J_{\text{SiP}}$ )	—

<sup>a)</sup> Berechnet mit einem Schätzwert für  $J_{\text{BC}}$  ( $^2J_{\text{PP}}$ ) von +36 Hz (6: +35.3 Hz; 3: +34.8 Hz<sup>4)</sup>). — <sup>b)</sup> Da die Berechnung bei einer Vertauschung von  $\text{P}_\text{B}$  und  $\text{P}_\text{C}$  das gleiche Ergebnis liefert, wurde deren Position aufgrund der Resultate bei 2<sup>3)</sup> und 3<sup>4)</sup> festgelegt. — <sup>c)</sup> Die Festlegung des Vorzeichens erfolgte analog zu 2 und 3. — n. s. = nicht sichtbar.



### Reaktionsweg zum Silaphosphacuban 2

Die Identifizierung der Verbindungen 3–7 erlaubt, ein nahezu vollständiges Reaktionsschema für die Bildung von 2 aufzustellen.

Wie ersichtlich, läuft eine Folge von Kondensationsreaktionen ab, die entweder zur Einführung von  $t\text{BuSiCl}_2$ - oder  $\text{PH}_2$ -Gruppen [Schritte (1), (2), (4), (5), (8)] oder aber zu einer intramolekularen Cyclisierung [Schritte (3), (6), (7), (9),

(10)] führen; daneben entstehen  $\text{PH}_3$ ,  $\text{LiCl}$  und  $\text{AlCl}_3$ . Bemerkenswert ist der Reaktionsschritt (2), der sich nicht durch den Nachweis von Intermediärprodukten weiter differenzieren ließ. Mit 1 wird eine Verbindung gebildet, die bereits fünf der acht Gerüstatome von 2 enthält. Die anschließende Cyclisierung zu 4 dürfte durch die aus sterischen Gründen bevorzugte Konformation von 1 begünstigt sein. In 5 liegen bereits die vier Si-Atome von 2 vor. Während

das Folgeprodukt von Schritt (5) nicht nachweisbar war, konnte das von Schritt (6) gelegentlich im eingeeengten Hexan-Extrakt massenspektrometrisch durch eine Signalgruppe bei  $m/z = 574-583$  identifiziert werden, so daß die Zwischenstufen der Bildung von **3** gesichert sein dürften. Mit der anschließenden Substitution eines Cl-Atoms durch eine  $\text{PH}_2$ -Gruppe wird das letzte P-Atom von **2** eingeführt. Der Aufbau des Secocubans in Schritt (9) geht mit einer Hochfeldverschiebung der NMR-Signale aller Gerüstatome einher. Im Reaktionsschritt (10) wird schließlich die letzte Si-P-Bindung geknüpft und damit die Bildung des Silaphosphacubans **2** vervollständigt.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter hochreinem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

NMR-Spektren: HX 90 E ( $^{31}\text{P}$ ) und WM 300 ( $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH. – Massenspektren: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT.

$(t\text{BuSi})_4\text{P}_2\text{Cl}_6$  (**5**): Zu 105.4 ml (27.93 mmol) einer 0.265 M Lösung von  $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$  in DME werden bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Rühren innerhalb von 20 min 13.4 g (69.95 mmol) *tert*-Butyltrichlorsilan in 40 ml DME getropft. Man rührt noch 1 h bei  $-40^\circ\text{C}$ , erwärmt dann innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur und setzt das Rühren 1 h weiter fort. Nach Entfernen des gebildeten  $\text{PH}_3$  wird das Lösungsmittel innerhalb von 2 h im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der farblose Rückstand 30 min bei 0.1 Torr getrocknet und anschließend viermal mit je 100 ml Hexan extrahiert. Man vereinigt die Extrakte, engt bis zur Sättigung ein und läßt 2 d bei  $-35^\circ\text{C}$  stehen. Nach Abtrennen der ausgeschiedenen Kristalle von **2** werden durch Einengen der Mutterlauge bei Raumtemperatur und erneutes Abkühlen zwei weitere Kristallfraktionen (16% **2**, 84% **3**

und 10% **2**, 90% **3**) erhalten. In der verbleibenden Mutterlauge ist **5** auf ca. 52% angereichert ( $^{31}\text{P}$ -NMR).

$(t\text{BuSiP})_4\text{H}_2\text{Cl}_2$  (**6**): Wie bei **5** wurden 137 ml (63.02 mmol) einer 0.46 M  $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ -Lösung in DME mit 20.2 g (105.5 mmol)  $t\text{BuSiCl}_3$  in 20 ml DME umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur Darstellung von **3**<sup>4)</sup>. Im ausnahmsweise gelben Hexan-Extrakt (siehe Text) lagen etwa 50 Prozent des Gesamtphosphors als **6** vor. Die nach Abziehen des Solvens erhaltenen 0.52 g Rohprodukt ( $\cong$  ca. 0.26 g **6**; 0.48 mmol) wurden in 5 ml Hexan aufgenommen und unter Rühren innerhalb von 2 min mit 0.147 g (0.97 mmol) DBU in 2 ml Hexan versetzt. Nach weiteren 15 min wurde die farblose Lösung von dem im wesentlichen aus **2** und  $\text{DBU}\cdot\text{HCl}$  bestehenden Niederschlag abgetrennt, zur Sättigung eingeeengt und restliches **2** durch Kristallisation bei  $-35^\circ\text{C}$  weitgehend entfernt. In der Mutterlauge war überschüssiges **6** (siehe Text) auf 73% angereichert ( $^{31}\text{P}$ -NMR).

$(t\text{BuSiP})_4\text{HCl}$  (**7**): 188.7 ml (50.0 mmol) einer 0.265 M Lösung von  $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$  in DME und 19.15 g (100.0 mmol)  $t\text{BuSiCl}_3$  in 40 ml DME werden wie bei **5** umgesetzt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels blaßgelbe Rückstand wird mit Hexan extrahiert und **2** durch Kristallisation abgetrennt. In der Mutterlauge liegt **7** in einer Anreicherung von maximal 70% vor ( $^{31}\text{P}$ -NMR).

CAS-Registry-Nummern

**2**: 118762-11-1 / **3**: 125454-93-5 / **5**: 125454-94-6 / **6**: 125454-95-7 / **7**: 125454-96-8 /  $t\text{BuSiCl}_3$ : 18171-74-9 /  $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ : 25248-80-0

- <sup>1)</sup> 205. Mitteilung: M. Baudler, M. Schnalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- <sup>2)</sup> M. Baudler, G. Scholz, W. Oehlert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 627.
- <sup>3)</sup> M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem.* **101** (1989) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 339.
- <sup>4)</sup> M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- <sup>5)</sup> M. Baudler, Vortragstagung der Arbeitsgemeinschaft Anorganische Chemie, Königstein 1988; G. Scholz, *Diplomarbeit*, Univ. Köln 1987.
- <sup>6)</sup> G. Fritz, R. Biastoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **535** (1986) 63, 95.

[408/89]