

Zur Kenntnis des „Silanphosphimins“ (Phosphasilaethens) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{PSi}t\text{Bu}_3$ ^{1,2)}

Nils Wiberg* und Harald Schuster

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 30. August 1990

Key Word: Phosphasilaethenes

On the Knowledge of the "Silanephosphimine" (Phosphasilaethene) $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{PSi}t\text{Bu}_3$ ^{1,2)}

The lithium phosphide **3** acts as a source for the "silanephosphimine" **2**. Thermolysis of **3** at 80–120°C in the presence of $\text{Li}^\oplus(t\text{Bu}_3\text{Si}^\ominus\text{P}^\ominus\text{H})$, $\text{CH}_2=\text{CMe}_2$, or $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ leads to

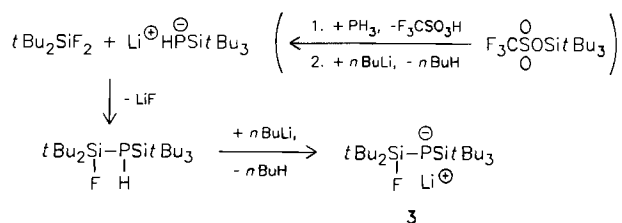
products **4**, **7**, or **8**, whose formation is interpretable by the reaction of the reactants with intermediately formed **2**.

Mit dem Silanimin **1** konnten wir vor einigen Jahren erstmals eine bei Raumtemperatur metastabile Silicium-Verbindung mit Si–N-Doppelbindung gewinnen⁴⁾, strukturell aufklären^{3a)} und ihre Eigenschaften studieren⁴⁾. Wie wir fanden, verhält sich **1** (entsprechendes gilt allgemein für instabile Silanimine $\text{>Si}=\text{N}-$) chemisch ähnlich wie Silaethene $\text{>Si}=\text{C}<$ und bildet wie diese Insertions- und En-Reaktionsprodukte sowie [2+2]- und [2+3]-Cycloaddukte^{4,5)}. Überraschenderweise konnte man aber im Unterschied zu den Silaethenen bisher keine [2+4]-Cycloadditionen mit organischen Dienen beobachten^{4,5)}.

Es stellte sich in diesem Zusammenhang u. a. die Frage, ob sich „Silanphosphimine“ $\text{>Si}=\text{P}-$ hinsichtlich organischen Dienen analog Silaethenen oder aber analog Silaniminen verhalten (die bisher noch wenig eingehend untersuchten^{6,7)} „Silanphosphimine“ leiten sich von den Silaethenen bzw. Silaniminen durch Ersatz eines ungesättigten C- bzw. N-Atoms durch ein ungesättigtes P-Atom ab, das mit C in einer Schräg-, mit N in einer Gruppenbeziehung steht). Zur Klärung der Frage versuchten wir, die Verbindung **2** zu synthetisieren, zu charakterisieren und zu isolieren⁷⁾.

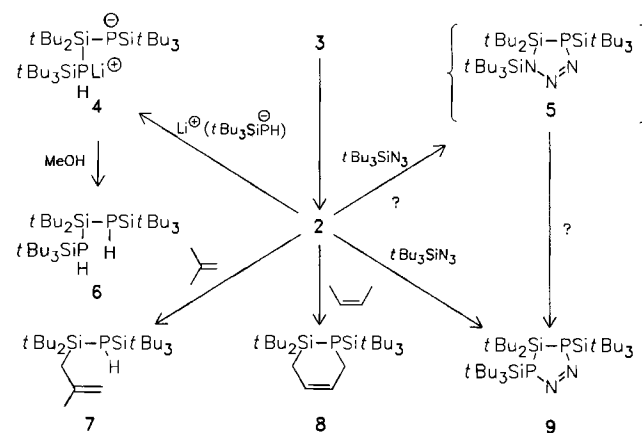


Als Darstellungsmethode für **2** wählten wir die thermische Salzeliminierung⁸⁾ und gewannen das Lithiumphosphid **3** als Vorstufe (Quelle) für **2** auf dem in Schema 1 skizzierten Weg.

Schema 1. Darstellung der 2-Quelle **3**

Bei mehrstündigem Erwärmen benzolischer Lösungen von **3** in Abwesenheit von Lithium-*tert*-butylsilylphosphid, von Isobuten, von Butadien oder von Tri-*tert*-butylsilylazid bilden sich die Verbindungen **4**, **7**, **8** oder **9** (Schema 2). Die Produkte **4**, **7** und **8** lassen sich als Insertionsprodukt, En-Reaktionsprodukt und [2+4]-Cy-

cloaddukt des „Silanphosphimins“ **2** interpretieren. Sie sprechen für die zwischenzeitliche Existenz von **2**. **9** könnte ein Folgeprodukt des [2+3]-Cycloaddukts **5** von intermediär gebildetem **2** und $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ sein. Wahrscheinlich geht die Verbindung jedoch aus einer direkten Reaktion von **3** mit $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ hervor (Azide addieren Metallorganyle im allgemeinen leicht).

Schema 2. Erzeugung und Reaktivität von **2** (das jeweils gebildete LiF wurde der Übersichtlichkeit halber nicht mit in das Schema aufgenommen)

Die Bildung der sterisch überladenen Verbindung **4** weist auf eine hohe Reaktivität von **2** hin (**4** läßt sich mit Methanol in **6** überführen). Andererseits zeigt die Bildung des Diels-Alder-Addukts **8** ein Silaethen-analoges, im Falle der Silanimine bisher nicht beobachtbares Verhalten des „Silanphosphimins“ an. Leider blieben Versuche zur Isolierung von **2** aus **3** bisher erfolglos, da die thermische LiF-Eliminierung aus **3** erst bei Temperaturen erfolgt, bei denen **2** bereits thermolabil ist und eine thermolabilere 2-Quelle {z. B. $\text{Li}^\oplus[(t\text{Bu}_3\text{Si})(t\text{Bu}_2\text{ClSi})\text{P}^\ominus]$ } bisher noch nicht gewonnen werden konnte.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Die Verbindungen $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$, PH_3 , $n\text{BuLi}$,

Isobuten und 1,3-Butadien standen zur Verfügung. $t\text{Bu}_3\text{SiH}^9$, $\text{Li}^\oplus \ominus \text{PH}_2^{10}$, $t\text{Bu}_2\text{SiF}_2^9$ und $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3^{11}$ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. — IR: Perkin-Elmer-235-IR-Gitterspektrometer. — ^1H -, ^7Li -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR: Multikerninstrumente Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200 oder Jeol GSX 270; chemische Verschiebungen δ sind gegen den jeweiligen internen (TMS im Falle von ^1H , ^{13}C , ^{29}Si) oder externen Standard ($\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O}$, $\text{CFCl}_3/[\text{D}_6]\text{Aceton}$, H_3PO_4 im Falle von ^7Li , ^{19}F , ^{31}P) angegeben. — Die Molmasse sowie die Zusammensetzung der isolierten Verbindungen wurde anhand des M^+ -Peaks sowie dessen Isotopenmuster massenspektrometrisch (Varian CH 7) überprüft. — Die Produkttrennungen erfolgten durch HPLC mit einem Apparat M 600 der Firma Waters (Detektion durch UV bei $\lambda = 223 \text{ nm}$).

Trifluormethansulfonsäure-tri-tert-butylsilylester ($\text{F}_3\text{CSO}_3\text{Si}t\text{Bu}_3$): Zu 3.30 g (16.5 mmol) $t\text{Bu}_3\text{SiH}$ werden bei Raumtemperatur 2.48 g [1.46 ml (16.5 mmol)] $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ gegeben. Die Sublimation des Reaktionsgemischs führt bei 68°C im Ölpumpenvakuum zu 4.15 g (72%) $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{Si}t\text{Bu}_3$; farblose Kristalle, Schmp. 56°C . — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.025$ ($t\text{Bu}_3\text{Si}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.42$ (Me_3C), 28.95 (Me_3C), 119.46 (CF_3 , q, $^1J_{\text{C,F}} = 317.57 \text{ Hz}$). — ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -75.45$ ($^1J_{\text{F,C}} = 317.40 \text{ Hz}$). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 37.37$. — MS (70 eV): m/z (%) = 291 (10) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 235 (11) [$\text{F}_3\text{CSO}_3\text{Si}t\text{Bu}^+$], 161 (25) [$t\text{Bu}_2\text{SiF}^+$], 77 (100) [Me_2SiF^+].

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$ (348.50) Ber. C 44.80 H 7.81
Gef. C 44.16 H 7.76

Tri-tert-butylsilylphosphan ($t\text{Bu}_3\text{SiPH}_2$): Zu 2.78 g (8.0 mmol) $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{Si}t\text{Bu}_3$ in 5 ml THF werden bei -35°C 0.64 g (16.0 mmol) $\text{Li}^\oplus \ominus \text{PH}_2$ in 10 ml THF getropft. Sublimation des von Unlöslichem befreiten Reaktionsgemischs liefert bei $90^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvakuum}$ 0.98 g (52%) farbloses, kristallines $t\text{Bu}_3\text{SiPH}_2$, Schmp. $85-87^\circ\text{C}$. — IR (Nujol): $\nu_{\text{PH}} = 2295/2395 \text{ cm}^{-1}$. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.090$ ($t\text{Bu}_3\text{Si}$, d, $^4J_{\text{H,P}} = 0.49 \text{ Hz}$), 0.938 (PH_2 , d, $^1J_{\text{H,P}} = 185.55 \text{ Hz}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.08$ (Me_3C , d, $^2J_{\text{C,P}} = 5.86 \text{ Hz}$), 30.70 (Me_3C , d, $^3J_{\text{C,P}} = 2.44 \text{ Hz}$). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.07$ (d, $^1J_{\text{Si,P}} = 33.21 \text{ Hz}$). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -263.82$. — MS (70 eV): m/z (%) = 232 (3) [M^+], 175 (57) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 133 (13) [$t\text{BuMeSiPH}_2^+$], 117 (13) [$\text{Me}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{SiPH}_2^+$], 73 (100) [Me_3Si^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{PSi}$ (232.42) Ber. C 62.01 H 12.58
Gef. C 61.31 H 12.35

Lithium-(tri-tert-butylsilylphosphid) [$\text{Li}^\oplus (t\text{Bu}_3\text{Si}^\ominus\text{PH}) \cdot n \text{Et}_2\text{O}$]: Beim Zutropfen von 3.20 mmol $n\text{BuLi}$ in 2 ml Hexan (1.6 M) zu 0.74 g (3.20 mmol) $t\text{Bu}_3\text{SiPH}_2$ in 10 ml Et_2O bei -78°C erhält man quantitativ $\text{Li}^\oplus (t\text{Bu}_3\text{Si}^\ominus\text{PH}) \cdot n \text{Et}_2\text{O}$. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.376$ ($t\text{Bu}_3\text{Si}$), 1.125/3.306 (Et_2O , t/q). — ^7Li -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.84$ ($h_{1/2} = 14.11 \text{ Hz}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 14.97$ [$(\text{H}_3\text{CCH}_2)_2\text{O}$, t], 23.92 (Me_3C), 31.98 (Me_3C), 66.16 [$(\text{H}_3\text{CCH}_2)_2\text{O}$, q]. — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 32.84$ (d, $^1J_{\text{Si,P}} = 39.55 \text{ Hz}$). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -316.50$ (br.). — Zugabe von MeOH führt zu $t\text{Bu}_3\text{SiPH}_2$ (s. oben).

(Di-tert-butylfluorsilyl) (tri-tert-butylsilyl) phosphan [$(t\text{Bu}_2\text{FSi})(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{PH}$]: 0.60 mmol lösungsmittelfreies $\text{Li}^\oplus (t\text{Bu}_3\text{Si}^\ominus\text{PH}) \cdot n \text{Et}_2\text{O}$ und 0.44 g (2.44 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$ werden im evakuierten und zugeschmolzenen Glasrohr 26 h auf 65°C erwärmt. Durch Trennung des Reaktionsgemischs durch HPLC [Zorbax-C8-Säule (DuPont)]; mobile Phase: 85% MeOH/15% $t\text{BuOMe}$ erhält man 0.21 g (89%) farbloses, kristallines $(t\text{Bu}_2\text{FSi})(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{PH}$, Schmp. 71°C . — IR (Nujol): $\nu_{\text{PH}} = 2296 \text{ cm}^{-1}$. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.174$ ($t\text{Bu}_2\text{Si}$, t, $^4J_{\text{H,P/F}} = 0.74 \text{ Hz}$), 1.248 ($t\text{Bu}_3\text{Si}$, br.), 1.178 (PH, d, $^1J_{\text{H,P}} = 211.43 \text{ Hz}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.97$ [$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiF}$, t, $^2J_{\text{C,F/P}} =$

11.54 Hz], 24.60 [$(\text{Me}_3\text{C})_3\text{Si}$, d, $^2J_{\text{C,P}} = 8.12 \text{ Hz}$], 28.51 [$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}$, m, $^3J_{\text{C,P}} = 2.16 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{C,F}} = 0.86 \text{ Hz}$], 31.39 [$(\text{Me}_3\text{C})_3\text{Si}$, d/d, $^3J_{\text{C,P}} = 2.35 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{C,F}} = 1.29 \text{ Hz}$]. — ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -164.0$ (d, $^2J_{\text{F,P}} = 7.32 \text{ Hz}$). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 33.17$ ($t\text{Bu}_3\text{Si}$, d, $^1J_{\text{Si,P}} = 49.81 \text{ Hz}$), 40.67 ($t\text{Bu}_2\text{Si}$, d/d, $^1J_{\text{Si,P}} = 67.15 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{Si,F}} = 367.66 \text{ Hz}$). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -276.71$ (PF, d/d, $^1J_{\text{P,H}} = 209.96 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P,F}} = 7.33 \text{ Hz}$). — MS (70 eV): m/z (%) = 392 (6) [M^+], 335 (83) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 317 (4) [$t\text{Bu}_2\text{HSiPHSi}t\text{Bu}_2^+$], 175 (9) [$t\text{Bu}_2\text{SiPH}_2^+$], 73 (100) [Me_3Si^+].

$\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{FPSi}_2$ (392.73) Ber. C 61.17 H 11.81
Gef. C 60.53 H 11.38

Lithium-[(di-tert-butylfluorsilyl) (tri-tert-butylsilyl) phosphid] (3): Zu 0.43 g (1.10 mmol) $(t\text{Bu}_2\text{FSi})(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{PH}$ in 9 ml Et_2O werden bei -78°C 1.10 mmol $n\text{BuLi}$ in 0.69 ml Hexan (1.6 M) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man farbloses, festes, hydrolyseempfindliches $3 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.327$ ($t\text{Bu}_2\text{FSi}$, br.), 1.362 ($t\text{Bu}_3\text{Si}$, br.), 1.112/3.264 (Et_2O , t/q). — ^7Li -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.08$ ($h_{1/2} = 40.29 \text{ Hz}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 14.43$ [$(\text{H}_3\text{CCH}_2)_2\text{O}$, t], 27.43 [$(\text{Me}_3\text{C})_3\text{Si}$, d, $^2J_{\text{C,P}} = 0.98 \text{ Hz}$], 28.53 [$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiF}$, d, $^2J_{\text{C,F/P}} = 2.44 \text{ Hz}$], 29.73 [$(\text{Me}_3\text{C})_3\text{SiF}$, br.], 32.25 [$(\text{Me}_3\text{C})_3\text{Si}$, br.], 65.64 [$(\text{H}_3\text{CCH}_2)_2\text{O}$, q]. — ^{19}F -NMR (C_6D_6): $\delta = -155.77$ (d, $^2J_{\text{F,P}} = 168.46 \text{ Hz}$). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 32.55$ ($t\text{Bu}_3\text{Si}$, d/d, $^1J_{\text{Si,P}} = 41.01 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{Si,F}} = 20.02 \text{ Hz}$), 62.87 ($t\text{Bu}_2\text{Si}$, d/d, $^1J_{\text{Si,P}} = 60.06 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{Si,F}} = 284.67 \text{ Hz}$). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -342.03$ (br.).

Umsetzung von 3 mit $\text{Li}^\oplus (t\text{Bu}_3\text{Si}^\ominus\text{PH})$: Eine Lösung von 0.50 mmol 3 und 0.50 mmol $\text{Li}^\oplus (t\text{Bu}_3\text{Si}^\ominus\text{PH})$ in 0.7 ml C_6D_6 wird im evakuierten und zugeschmolzenen NMR-Röhrchen 16 h auf 120°C erhitzt. Nach Versetzen der Reaktionslösung mit MeOH wird 6 durch präparative HPLC [Zorbax-C8-Säule (DuPont)]; mobile Phase: 75% MeOH/25% $t\text{BuOMe}$; Flußrate: 21 ml/min; Retentionszeit: 18.8 min] isoliert; 0.24 g (79%) blaßgelber Festkörper, Schmp. 92°C . — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.324$ ($t\text{Bu}_3\text{Si}$, br.), 1.401 ($t\text{Bu}_2\text{Si}$, br.), 1.160 (PH, d, $^1J_{\text{H,P}} = 227.10 \text{ Hz}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 25.13$ [$(\text{Me}_3\text{C})_3\text{Si}$, quint, $^2J_{\text{C,P}} = 9.70 \text{ Hz}$], 26.10 [$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}$, t, $^2J_{\text{C,P}} = 8.98 \text{ Hz}$], 30.77 [$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}$, t, $^3J_{\text{C,P}} = 2.79 \text{ Hz}$], 31.72 [$(\text{Me}_3\text{C})_3\text{Si}$, t, $^3J_{\text{C,P}} = 1.95 \text{ Hz}$]. — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 33.82$ ($t\text{Bu}_3\text{Si}$, d/d, $^1J_{\text{Si,P}} = 65.19 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{Si,P}} = 1.71 \text{ Hz}$), 42.47 ($t\text{Bu}_2\text{Si}$, t, $^1J_{\text{Si,P}} = 78.62 \text{ Hz}$). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -241.90$. — MS (70 eV): m/z (%) = 604 (<1) [M^+], 547 (1) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 405 (4) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}_3\text{Si}$], 73 (100) [Me_3Si^+].

$\text{C}_{32}\text{H}_{74}\text{P}_2\text{Si}_3$ (605.15) Ber. C 63.51 H 12.33
Gef. C 65.00 H 11.95

Umsetzung von 3 mit Isobuten: In eine auf -196°C gekühlte Lösung von 0.50 mmol 3 in 0.7 ml C_6D_6 in einem NMR-Rohr wird 1.00 mmol Isobuten kondensiert. Nach Zuschmelzen des Rohres und 15stdg. Erwärmen auf 85°C werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Trennung des verbleibenden Reaktionsgemischs durch präparative HPLC [Zorbax-C8-Säule (DuPont)]; mobile Phase: 85% MeOH/15% $t\text{BuOMe}$; Flußrate: 21 ml/min; Retentionszeit: 14.7 min] liefert 0.13 g (61%) 7; farbloser Festkörper, Schmp. $121-123^\circ\text{C}$. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.259$ ($t\text{Bu}_3\text{Si}$, d, $^4J_{\text{H,P}} = 0.49 \text{ Hz}$), 1.289 ($t\text{Bu}_2\text{Si}$, d, $^4J_{\text{H,P}} = 0.48 \text{ Hz}$), 1.847 (CH_3), 2.044 (CH_2), 4.806/4.908 (= CH_2). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 23.77$ [$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}$, d, $^2J_{\text{C,P}} = 11.97 \text{ Hz}$], 24.64 [$(\text{Me}_3\text{C})_3\text{Si}$, d, $^2J_{\text{C,P}} = 8.55 \text{ Hz}$], 26.47 (H_3CC), 27.11 (SiCH_2C), 30.08 [$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}$, d, $^3J_{\text{C,P}} = 3.42 \text{ Hz}$], 31.41 [$(\text{Me}_3\text{C})_3\text{Si}$, d, $^3J_{\text{C,P}} = 2.99 \text{ Hz}$], 112.03 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 144.15 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = 22.05$ ($t\text{Bu}_2\text{Si}$, d, $^1J_{\text{Si,P}} = 51.27 \text{ Hz}$), 32.12 ($t\text{Bu}_3\text{Si}$, d, $^1J_{\text{Si,P}} = 54.20 \text{ Hz}$). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -260.52$ (PH, d, $^1J_{\text{P,H}} = 217.28 \text{ Hz}$). — MS

(70 eV): m/z (%) = 428 (3) [M^+], 371 (16) [$M^+ - tBu$], 315 (3) [$M^+ - tBu - C_4H_8$], 73 (100) [Me_3Si^+].

$C_{24}H_{53}PSi_2$ (428.84) Ber. C 67.22 H 12.46
Gef. C 63.31 H 12.46

Umsetzung von 3 mit Butadien: 2.00 mmol Butadien werden in eine, in einem NMR-Rohr befindliche, auf $-196^\circ C$ gekühlte Lösung von 0.50 mmol **3** in 0.7 ml C_6D_6 kondensiert. Nach Zerschmelzen des evakuierten Rohres erhitzt man 11 h auf $90^\circ C$. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Trennung des verbleibenden Rückstands durch präparative HPLC [Zorbax-C8-Säule (DuPont); mobile Phase: 85% MeOH/15% $tBuOMe$; Flußrate: 21 ml/min; Retentionszeit: 17.6 min] liefert 0.18 g (83%) **8**; farbloser Festkörper, Schmp. $118^\circ C$. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.194 (tBu_2Si), 1.280 (tBu_3Si , d, $^4J_{H,P}$ = 0.36), 1.557 (PCH₂, m), 2.526 (SiCH₂, m), 5.546/5.964 (CH=CH, jeweils m). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ = 13.08 (SiCH₂CH), 15.93 (PCH₂CH, d, $^1J_{C,P}$ = 9.28 Hz), 23.46 [(Me_3C)₂Si, d, $^2J_{C,P}$ = 13.67 Hz], 25.68 [(Me_3C)₃Si, d, $^2J_{C,P}$ = 10.25 Hz], 30.22 [(Me_3C)₂Si, d, $^3J_{C,P}$ = 2.44 Hz], 31.66 [(Me_3C)₃Si, d, $^3J_{C,P}$ = 3.42 Hz], 127.55 (PCH₂CH, d, $^2J_{C,P}$ = 10.25 Hz), 128.81 (SiCH₂CH). — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): δ = 22.89 (tBu_3Si , d, $^1J_{Si,P}$ = 51.76 Hz), 29.75 (tBu_3Si , d, $^1J_{Si,P}$ = 64.46 Hz). — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ = -170.17 . — MS (70 eV): m/z (%) = 427 (13) [M^+], 371 (14) [$M^+ - C_4H_8$], 115 (24) [$tBuMe_2Si^+$], 73 (100) [Me_3Si^+].

$C_{24}H_{51}PSi_2$ (426.82) Ber. C 67.54 H 12.04
Gef. C 62.51 H 11.45

Umsetzung von 3 mit tBu_3SiN_3 : Eine Lösung von 0.50 mmol **3** und 0.29 g (1.20 mmol) tBu_3SiN_3 in 0.7 ml C_6D_6 wird 9 h auf $80^\circ C$ erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum bei $40^\circ C$ liefert die Trennung durch präparative HPLC [Zorbax-C8-Säule (DuPont); mobile Phase: 85% MeOH/15% $tBuOMe$; Flußrate: 21 ml/min; Retentionszeit: 22.9 min] 0.13 g (42%) **9**; blaßgelber Festkörper, Schmp. $147^\circ C$. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.371 (tBu_3SiP , br.), 1.477 (tBu_2Si , br.). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 25.87 [(Me_3C)₃Si, t, $^2J_{C,P}$ = 4.40 Hz], 26.07 [(Me_3C)₂Si, t, $^2J_{C,P}$ = 5.38 Hz], 31.87 [(Me_3C)₃Si, t, $^3J_{C,P}$ = 2.44 Hz], 32.20 [(Me_3C)₂Si, t, $^3J_{C,P}$ = 3.42 Hz]. — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): δ = -19.87 (tBu_3Si , t, $^1J_{Si,P}$ = 90.33 Hz), 25.93 (tBu_3SiP , d/d, $^1J_{Si,P}$ = 132.81 Hz, $^3J_{Si,P}$ = 23.43 Hz). Der X-Teil des AA'X-Spin-systems des ^{29}Si -NMR-Spektrums von **9** wurde durch Computersimulation (DANSOM) bestätigt. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ =

-241.69 . — MS (70 eV): m/z (%) = 602 (23) [$M^+ - N_2$], 513 (10) [$M^+ - N_2 - tBu - Me - Me$], 403 (11) [$M^+ - N_2 - tBu_3Si$], 115 (92) [$tBuMe_2Si^+$], 73 (100) [Me_3Si^+].

CAS-Registry-Nummern

3: 130296-16-1 / **6**: 130296-19-4 / **7**: 130296-20-7 / **8**: 130296-21-8 / **9**: 130326-18-0 / $F_3CSO_3Si^+tBu_3$: 93297-61-1 / tBu_3SiPH_2 : 130296-15-0 / $Li^+(tBu_3SiPH)$: 130296-17-2 / $(tBu_2FSi)(tBu_3Si)PH$: 130296-18-3 / tBu_3SiF_2 : 558-63-4 / tBu_3SiN_3 : 69322-38-9 / tBu_3SiH : 18159-55-2 / Isobuten: 115-11-7 / Butadien: 106-99-0

¹⁾ 36. Mitteilung über ungesättigte Silicium-Verbindungen; zugleich 90. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 35. (89.) Mitteilung: Lit.^{3a)}; 34. (88.) Mitteilung: Lit.^{3b)}; 33. (87.) Mitteilung: Lit.^{3c)}; 32. (86.) Mitteilung: Lit.^{3d)}.

²⁾ Herrn Professor Max Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet.

³⁾ ^{3a)} C. Glidewell, D. Lloyd, N. Wiberg, *Struct. Chem.* **1** (1990) 151. — ^{3b)} G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 796. — ^{3c)} G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 786. — ^{3d)} N. Wiberg, M. Link, G. Fischer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 409.

⁴⁾ N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1053; N. Wiberg, K. Schurz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 581.

⁵⁾ N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **341** (1988) 145; N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, C.-K. Kim, K. Schurz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1357.

⁶⁾ C. Couret, J. Escudie, J. Satgé, J. D. Andriamizaka, B. Saint-Roch, *J. Organomet. Chem.* **182** (1979) 9; C. N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **6** (1987) 1156; M. Weidenbruch, M. Herrndorf, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **295** (1985) 7.

⁷⁾ Die bisher erzeugten „Silanphosphimine“ $R_2Si=PR$, deren Substituenten an den Doppelbindungsatomen anders als im Fall von **2** (R = gesättigte *tert*-Butyl-Reste) ungesättigt sind (z. B. Mesityl, Supermesityl), wurden im wesentlichen durch ihre Reaktion mit Methanol charakterisiert.

⁸⁾ N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1455, 1467.

⁹⁾ E. M. Dexheimer, L. Spialter, *J. Organomet. Chem.* **102** (1975) 21.

¹⁰⁾ G. Fritz, H. Schäfer, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428** (1977) 222.

¹¹⁾ M. Weidenbruch, H. Pesel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 1465; P. M. Nowakowski, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **178** (1979) 95.

[291/90]