

Reaktionen an Silicium-Silicium-Bindungen, 3^[1]

Ein neuer Weg zur Knüpfung von Si–Ge- und Si–Sn-Bindungen: Hexachlordisilan-Spaltung von Organometallphosphanen und (Trichlorsilyl)phosphan-Recycling[☆]

Reiner Martens und Wolf-Walther du Mont*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Eingegangen am 11. Dezember 1992

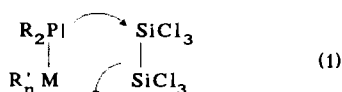
Key Words: Germanes, silyl / Stannanes, silyl / Phosphanes, silyl / Organometallphosphanes / Recycling / Si–Si bond

Reactions at Silicon-Silicon Bonds, 3^[1]. – A New Path to Si–Ge and Si–Sn Bonds: Hexachlorodisilane Cleavage of Organometalphosphanes and (Trichlorosilyl)phosphane Recycling

Trimethyl(trichlorsilyl)germane and -stannane (**4**, **5**) have been prepared through hexachlorodisilane cleavage by germyl- and stannylphosphanes R_2PMMe_3 (**1**, **2**, $R = i-C_3H_7$, $t-C_4H_9$; $M = Ge$, Sn). The (trichlorosilyl)phosphane byproduct

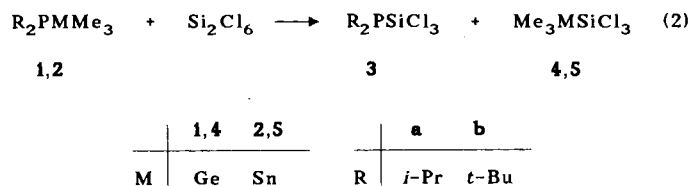
R_2PSiCl_3 (**3**) may be recycled by transmetalation and methylation steps to provide starting germylphosphane ($MeGeCl_3$, 2 MeLi) and stannylphosphane (Me_3SnCl , 3 MeLi).

Vor kurzem haben wir gefunden, daß sich bei *tert*-Butyl-(trimethylsilyl)phosphanen $tBu_nP(SiMe_3)_3 - n$ ($n = 1, 2$) mit Hilfe von Hexachlordisilan eine Trimethylsilylgruppe unter sehr milden Reaktionsbedingungen gegen eine Trichlorsilylgruppe austauschen läßt^[1]. Diese Reaktionen werden – wie die basenkatalysierte Disproportionierung von Hexachlordisilan – durch den nucleophilen Angriff eines Phosphoratoms an einem Siliciumatom eingeleitet, wodurch die benachbarte Trichlorsilylgruppe als Abgangsgruppe den Charakter eines In-situ- $SiCl_3^-$ -Nucleophils erlangt^[2,3]. Nebenprodukte dieser $SiMe_3/SiCl_3$ -Austauschreaktion sind oligomere Siliciumhalogenide Si_xCl_y , deren Bildung man auch bei der basenkatalysierten Disproportionierung von Hexachlordisilan beobachtet^[4]. Eine mechanistische Alternative hierzu ist der Angriff von „In-situ- $SiCl_3^-$ -Nucleophilen“ an – gegenüber dem Phosphoratom positiv polarisierten – Trimethylsilylgruppen von Silylphosphanen unter Knüpfung einer neuen Si–Si-Bindung zu $Me_3Si-SiCl_3$ ^[5], welches basenkatalysiert zu den Produkten Me_3SiCl und Si_xCl_y zerfallen kann.



Überträgt man dieses Schema auf Reaktionen von Organometallphosphanen $R_2PMR'_n$ mit Hexachlordisilan, so bietet sich ein neuer Weg zur Knüpfung von Metall-Silicium-Bindungen an. Die im folgenden beschriebenen Silylierungsreaktionen dieses Typs überführen Germyl- und Stannylphosphane R_2PMMe_3 ($M = Ge, Sn$; $R = i-C_3H_7, t-C_4H_9$) in die thermisch empfindlichen Verbindungen Trimethyl(trichlorsilyl)german (**4**) und -stannan (**5**). Mitenstehende (Trichlorsilyl)phosphane sind in die Startreagentien überzuführen.

Die Diisopropyl- und Di-*tert*-butyl(trimethylgermyl- und stannyl)phosphane **1a**, **b** und **2a**, **b** reagieren mit äquimolaren Mengen Hexachlordisilan bei Raumtemperatur innerhalb 3 h glatt in praktisch quantitativer Rohausbeute zu Diisopropyl(trichlorsilyl)phosphan (**3a**) bzw. Di-*tert*-butyl(trichlorsilyl)phosphan (**3b**)^[6,7]; zugleich entstehen jeweils Trimethyl(trichlorsilyl)german (**4**) bzw. Trimethyl(trichlorsilyl)stannan (**5**). Als Nebenprodukte treten in geringer Menge Chlortrimethylgerman und -stannan auf. **4** und **5**, durch Kristallisation aus Toluol mit 40–50% Ausbeute als farblose Kristalle rein isoliert, sind thermisch empfindlich. Beim Erwärmen bis zum Schmelzen tritt Zersetzung ein, wobei sich Chlortrimethylgerman und -stannan nachweisen lassen. **4** und **5** werden durch ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-Daten identifiziert. Die asymmetrische Valenzschwingung der Si–Cl-Gruppe tritt bei 565 (**4**) bzw. 575 cm^{-1} (**5**) auf.

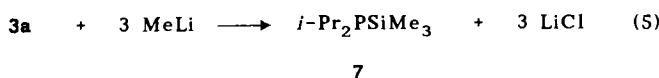
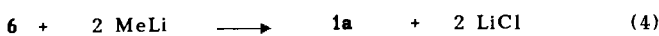
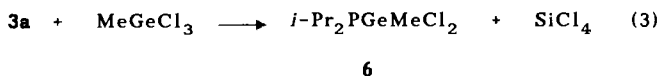


Die für die Synthese von **4** und **5** benötigten (Trimethylgermyl)- und (Trimethylstannyl)phosphane lassen sich durch Ummetallierungs- und Methylierungsreaktionen der als Beiprodukte anfallenden (Trichlorsilyl)phosphane **3a**, **b** zurückgewinnen. Im Gegensatz zu (Trimethylsilyl)phosphanen^[8] reagieren die (Trichlorsilyl)phosphane **3a**, **b** nicht mit Chlortrimethylgerman oder Chlortrimethylstannan. Offenbar profitieren die P–Si-Bindungen der (Trichlorsilyl)phosphane vom elektronenziehenden Effekt der Chloratome an Silicium so sehr, daß die Gleichgewichtslage der Silyl/Ger-

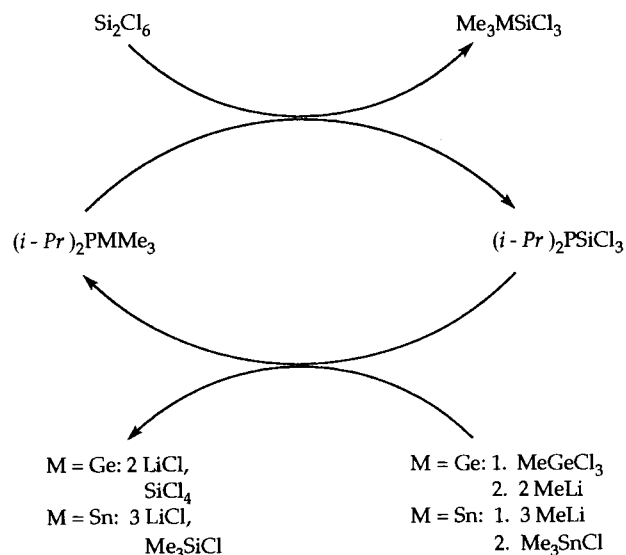
Tab. 1. NMR-Daten von (Trichlorsilyl)german **4** und -stannan **5** (Lösungen in C₆D₆)

	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{119}\text{Sn}$
4	0.42	0.6	10.8	—
5	0.35	−8.1	20.2	−53.3
	$^2J(^{117/119}\text{Sn}, ^1\text{H})$	$^1J(^{117/119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$		$^1J(^{119}\text{Sn}, ^{29}\text{Si})$
	$\pm 52.1/54.6 \text{ Hz}$	$\pm 297/311 \text{ Hz}$		$\pm 201 \text{ Hz}$

myl- bzw. Silyl/Stannyl-Austauschreaktionen sich – verglichen mit (Triorganosilyl)phosphanen – umkehrt. Der Recycling-Schritt **3** → **1** wird möglich, wenn man die (Trichlorsilyl)phosphane durch Methylierung „aktiviert“ oder reaktivere Methyl(halogen)germane bzw. -stannane einsetzt, die in der Lage sind, P–Si-Bindungen von (Trichlorsilyl)phosphanen zu spalten. Als geeignet hierfür erweist sich Trichlormethylgerman. Mit **3a** entsteht praktisch quantitativ (Dichlormethylgermyl)diisopropylphosphan (**6**), welches sich mit 87% Ausbeute als farblose Flüssigkeit isolieren läßt. **6** wird mit zwei Äquivalenten Methyllithium in das (Trimethylgermyl)phosphan **1a** übergeführt. Die Methylierung von (Chlorgermyl)phosphanen erweist sich als neuer günstiger Syntheseweg für die Herstellung von (Trimethylgermyl)phosphanen. Statt teurem Chlortrimethylgerman benötigt man nur die aus der direkten Synthese zugänglichen Di- und Trichlorgermane oder Gemische dieser beiden Verbindungen.



Zur Rückgewinnung von Diisopropyl(trimethylstannyl)phosphan (**2a**) methyliert man zunächst das (Trichlorsilyl)phosphan **3a** mit drei Äquivalenten Methyllithium. So gewonnenes Diisopropyl(trimethylsilyl)phosphan (**7**) wird mit Chlortrimethylstannan in das Stannylphosphan übergeführt. Insgesamt kommt die Darstellung von (Trichlorsilyl)german **4** einer phosphankatalysierten Mehrschrittsynthese aus CH₃GeCl₃, Hexachlordisilan und zwei Äquivalenten Methyllithium gleich. Für die phosphankatalysierte Synthese des Silylstannans **5** aus (CH₃)₃SnCl und Hexachlordisilan sind zusätzlich drei Äquivalente Methyllithium erforderlich. Verluste an Phosphan lassen sich durch Einsatz von sehr leicht zugänglichem (Trichlorsilyl)phosphan **1a** ausgleichen.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Es wurde unter Ar gearbeitet. — ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker AM-300, bei 300 bzw. 75 MHz. — ²⁹Si-, ¹¹⁹Sn- und ³¹P-NMR: Bruker AC-200, bei 39.8, 74.6 und 81 MHz. Lösungsmittel C₆D₆.

1a: Zu 3.75 g (13.6 mmol) **6** in 20 ml Diethylether werden langsam bei Raumtemp. 19 ml (30.4 mmol) einer 1.6 M Methyllithium-Lösung in Diethylether getropft. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und 0.5 h unter Rückfluß erhitzt, danach Lithiumchlorid abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Produkt anschließend fraktioniert destilliert. **1a** geht beim Sdp. 60°C/2 mbar als farblose Flüssigkeit über; Ausb. 2.62 g (82%). — ¹H-NMR: $\delta = 0.33$ [d, ³J(P,H) = 2.84 Hz, 9H, GeCH₃], 1.03 (dd, ³J(H,H) = 6.9, ³J(P,H) = 11.9 Hz, 6H, CCH₃), 1.12 [dd, ³J(H,H) = 7, ³J(P,H) = 13.4 Hz, 6H, CCH₃], 1.95 [d, sept, ²J(P,H) = 2 Hz, 2H, PCH]. — ¹³C-NMR: $\delta = 0.75$ [d, ²J(P,C) = 7.5 Hz, GeCH₃], 21.9 [d, ¹J(P,C) = 19.5 Hz, PC], 22.5 [d, ²J(P,C) = 10 Hz, CCH₃], 22.7 [d, ²J(P,C) = 6 Hz, CCH₃]. — ³¹P-NMR: $\delta = -28.2$ [s]. — MS (70 eV), *m/z* (%): 236 (10) [M⁺]; ber. und gef. Isotopenmuster stimmen überein.

C₉H₂₃GeP (234.9) Ber. C 46.03 H 9.87 Gef. C 45.67 H 9.65

4 aus 1a und Si₂Cl₆: 1.5 g (6.4 mmol) **1a** werden unter Rühren tropfenweise mit 1.72 g (6.4 mmol) Si₂Cl₆ bei 0°C versetzt. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wird **4** durch mehrmaliges Kristallisieren aus Toluol als farbloser Feststoff erhalten; Ausb. 0.61 g (38%). Nach Entfernen des Lösungsmittels aus den vereinigten Filtraten gewinnt man **3a** durch Destillation beim Sdp. 65°C/2.5 mbar^[6] als farblose Flüssigkeit; Ausb. 1.33 g (83%). — **4:** ¹H-NMR: $\delta = 0.42$ [s]. — ¹³C-NMR: $\delta = 0.6$ [s]. — ²⁹Si-NMR: $\delta = 10.8$ [s]. — IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 565 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}\text{SiCl}_3$).

C₃H₉Cl₃GeSi (252.2) Ber. C 14.29 H 3.59 Cl 42.17
Gef. C 14.03 H 3.45 Cl 41.75

4 aus 1b und Si₂Cl₆: Zu 4.20 g (16.0 mmol) **1b**^[8] werden bei 0°C 4.42 g (16.4 mmol) Si₂Cl₆ getropft. Es wird 3 h bei Raumtemp. gerührt, wie bei **1a** + Si₂Cl₆ aufgearbeitet. Man erhält 1.94 g **4** (48%) und 3.71 g **3b**^[7,8] (85%).

2a: Zu 4.14 g (21.8 mmol) **7** wird bei Raumtemp. eine Lösung von 4.50 g (22.6 mmol) Me₃SnCl in 15 ml Toluol getropft. Nach 3stdg. Rühren werden Chlortrimethylsilan und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Destillation des Rückstands liefert **2a** als farb-

lose Flüssigkeit beim Sdp. 50°C/0.5 mbar; Ausb. 5.07 g (82%). — ¹H-NMR: δ = 0.25 [d, ³J(P,H) = 1.4 Hz, Pseudo-Triplett der Sn-Satelliten ²J(^{117/119}Sn,H) = 49 Hz, 9H, SnCH₃], 1.07 [dd, ³J(P,H) = 11, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6H, CCH₃], 1.11 [dd, ³J(P,H) = 14.9, ³J(H,H) = 7 Hz, 6H, CCH₃], 2.07 [sept, ³J(H,H) = 7 Hz, 2H, PCH]. — ¹³C-NMR: δ = 7.5 [d, ²J(P,C) = 5.2 Hz, Sn-Satelliten als Pseudo-Triplett ¹J(^{117/119}Sn,C) = 270.3 Hz, SnC], 23.65, 23.48, 23.07, 22.74, 22.30 [C(CH₃)₂]. — ³¹P-NMR: δ = -24.6 [s, ¹J(P,Sn) = 677/709 Hz]. — ¹¹⁹Sn-NMR: δ = -25.7 [d, ¹J(P,¹¹⁹Sn) = 707 Hz]. — MS (70 eV), m/z (%): 282 (7) [M⁺]; ber. und gef. Isotopenmuster stimmen überein.

C₉H₂₃PSn (281.0) Ber. C 38.47 H 8.25 Gef. C 38.22 H 8.03

5 aus **2a** und Si₂Cl₆: 2.70 g (9.6 mmol) **4a** werden langsam bei 5°C mit 2.65 g (9.9 mmol) Si₂Cl₆ versetzt. Man läßt 3 h bei Raumtemp. rühren und nimmt das Reaktionsgemisch in 20 ml Pentan auf. Anschließend wird mehrmals bei -52°C umkristallisiert, bis sich in der Lösung kein Chlortrimethylstannan mehr nachweisen läßt. Das Entfernen geringer Mengen Chlortrimethylstannan gelingt auch durch Sublimation i. Vak. bei 40°C. **5** gewinnt man durch Kristallisation aus Toluol als farblosen Feststoff, Ausb. 1.38 g (48%). Zur Isolierung von **3a** wird aus den Filtraten Toluol i. Vak. entfernt, und durch anschließende Destillation bei 65°C/2.5 mbar werden 2.00 g **3a** (83%)^[6] erhalten. — **5**: ¹H-NMR: δ = 0.35 [s, ¹J(^{117/119}Sn,H) = 52.1/54.6 Hz]. — ¹³C-NMR: δ = -8.1 [s, ¹J(^{117/119}Sn,C) = 297/311 Hz]. — ²⁹Si-NMR: δ = 20.2 [s]. — ¹¹⁹Sn-NMR: δ = -53.3 [s, ¹J(¹¹⁹Sn,²⁹Si) = 201 Hz]. — IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 575 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{as}SiCl₃).

C₃H₉Cl₃SiSn (298.3)

Ber. C 12.08 H 3.04 Cl 35.66 Si 9.42

Gef. C 11.91 H 2.93 Cl 35.39 Si 9.50

5 aus **2b** und Si₂Cl₆: Zu 4.0 g (12.9 mmol) **2b** werden 3.53 g (13.1 mmol) Si₂Cl₆ bei 0°C getropft. Es wird 3 h bei Raumtemp. gerührt, dann wie bei **2a** + Si₂Cl₆ aufgearbeitet. Durch Kristallisation aus Toluol werden 1.78 g **5** (46%) und durch Destillation 3.11 g **3b**^[7,8] (86%) gewonnen.

6: Zu 3.52 g (14.0 mmol) **3a** werden 6.5 g (ca. 35 mmol) eines Gemisches GeMeCl₃/GeMe₂Cl₂ (1:1) gegeben. Es wird 6 h bei Raumtemp. gerührt, dann werden unter vermindertem Druck nicht umgesetztes Chlorgerman und entstandenes Tetrachlorsilan aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Durch Destillation gewinnt man

bei 60°C/0.1 mbar **6** als farblose Flüssigkeit; Ausb. 3.36 g (87%). — ¹H-NMR: δ = 0.96 [d, ³J(P,H) = 1.7 Hz, 3H, GeCH₃], 0.99 [dd, ³J(P,H) = 14.5, ³J(H,H) = 7 Hz, 6H, CCH₃], 1.08 [dd, ³J(P,H) = 14, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6H, CCH₃], 2.1 [d, sept, ²J(P,H) = 0.8 Hz, 2H, PCH]. — ¹³C-NMR: δ = 14.9 [d, ²J(P,C) = 2.8 Hz, GeCH₃], 21.37 [d, ²J(P,C) = 14.8 Hz, CCH₃], 22.19 [d, ²J(P,C) = 11.8 Hz, CCH₃], 23 [d, ¹J(P,C) = 21.7 Hz, PC]. — ³¹P-NMR: δ = 8.4 [s]. — MS (70 eV), m/z (%): 276 (2) [M⁺]; ber. und gef. Isotopenmuster stimmen überein.

C₇H₁₇Cl₂GeP (275.7) Ber. C 30.49 H 6.17

Gef. C 30.28 H 6.15

7: Zu 14.50 g (57.6 mmol) **3a** in 50 ml Ether werden bei 0°C 105 ml (168 mmol) 1.6 M Methyllithium-Lösung in Ether getropft. Es wird 1 h bei 0°C und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das entstandene Lithiumchlorid wird abfiltriert, der Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen und aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. **7** läßt sich durch Destillation bei 65°C/8 mbar als farblose Flüssigkeit gewinnen; Ausb. 9.30 g (85%). — ¹H-NMR: δ = 0.18 [d, ³J(P,H) = 3.7 Hz, 9H, SiCH₃], 1.08 [dd, ³J(P,H) = 12.3, ³J(H,H) = 7 Hz, 6H, CCH₃], 1.13 [dd, ³J(P,H) = 12.8, ³J(H,H) = 7 Hz, 6H, CCH₃], 1.98 [d, sept, ²J(P,H) = 3.1 Hz, 2H, PCH]. — ¹³C-NMR: δ = 0.9 [d, ²J(P,C) = 10.8 Hz, SiC], 21.16, 21.37, 22.8, 22.99, 23.18 [CH(CH₃)₂]. — ³¹P-NMR: δ = -43.8 [s]. — ²⁹Si-NMR: δ = -0.8 [d, ¹J(P,Si) = 31.2 Hz]. — MS (70 eV), m/z (%): 190 (2) [M⁺].

C₉H₂₃PSi (190.3) Ber. C 56.68 H 12.18 Gef. C 56.37 H 11.90

* Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. U. Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet.

^[1] Z. Mitteilung: R. Martens, W.-W. du Mont, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 657–658.

^[2] K. Naumann, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7012; G. Zon, K. E. de Bruin, K. Naumann, K. Mislow, *ibid.* **1969**, *91*, 7023.

^[3] R. Benkeser, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 94.

^[4] C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3409.

^[5] C. R. Bettler, J. C. Sandra, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1060.

^[6] R. Martens, W.-W. du Mont, L. Lange, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 1609.

^[7] H. Schumann, W.-W. du Mont, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *418*, 259.

^[8] H. Schumann, L. Rösch, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 854.

[452/92]