

Preliminary communication

Bis(bis(trimethylsilyl)phosphino)silan $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}]_2\text{SiH}_2$ und 1,2-Bis(bis(trimethylsilyl)phosphino)disilan $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PSiH}_2]_2$

K. Hassler * und U. Katzenbeisser

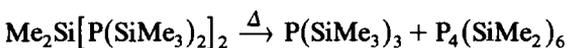
Institut für Anorganische Chemie der T.U. Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Austria)

(Eingegangen den 24. September 1990)

Abstract

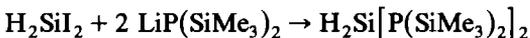
The compounds $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ and $[\text{H}_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ were prepared and characterized by ^{29}Si NMR, ^{31}P NMR, IR and Raman spectroscopy. After thermolysis of these compounds no cyclic silylphosphanes could be detected in the reaction mixture, although this did contain $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$.

Ring- oder käfigförmige Silylphosphane, deren exocyclische Valenzen durch Wasserstoff abgesättigt wurden, sind derzeit nicht bekannt. Um einen Zugang zu dieser auch spektroskopisch interessanten Substanzklasse zu erhalten, entwickeln und testen wir verschiedene Synthesestrategien. Eine davon bestand darin die hohe Tendenz zur Abspaltung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ auszunutzen, wie sie von Fritz [1,2] an einer Reihe von organosubstituierten Silylphosphanen gefunden wurde. So reagiert Bis(bis(trimethylsilyl)phosphino)dimethylsilan nach



unter Abspaltung von Tris(trimethylsilyl)phosphan zum Tetraphosphahexasilaadamantan [2].

Wir haben daher $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und auch $[\text{H}_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ nach



dargestellt und ihr Verhalten gegenüber Thermolyse untersucht. Neben $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{H}_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie einem gelblichen, polymeren Rückstand findet sich im Reaktionsgemisch auch tatsächlich $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, es konnten aber keine Hinweise auf käfigförmige Silylphosphane entdeckt werden.

Experimentelles

$\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$: Zu 5,6 g (18,4 mmol) I_2SiH_2 , gelöst in etwa 50 ml sorgfältig getrocknetem, von O_2 befreitem n-Hexan, wird bei -30°C langsam eine Lösung

von 10 g $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{DME}$ (36,5 mmol) in einem Gemisch aus n-Hexan/DME (80 : 20) zugetropft. Man rührt noch 2 Stunden bei -30°C und filtriert anschließend von den entstandenen Salzen. Danach wird das Lösungsmittel i.V. vollständig abgezogen und der ölige Rückstand aus n-Hexan nochmals umkristallisiert (-60°C). Man erhält etwa 3 g ($\sim 68\%$) $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in Form farbloser Kristalle.

Elementaranalyse $\text{Si}_5\text{P}_2\text{C}_{12}\text{H}_{38}$ (ber./gef.): H: 9,95/10,17; C: 37,46/37,00%.

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PSiH}_2\text{SiH}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$: Bei der Synthese dieser Verbindung stellte sich heraus, daß die Verwendung von $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{DME}$ immer zu einer Spaltung der Si-Si-Bindung führte. Als Hauptprodukt konnten wir stets $\text{H}_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2$ isolieren ($K_{\text{P}2} = 48-50^\circ\text{C}$). Erst die Verwendung von etherfreiem $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ (aus $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ und $^n\text{BuLi}$ in Pentan [3]) brachte den gewünschten Erfolg.

Zu 1,89 g (6 mmol) $\text{H}_2\text{ISiSiH}_2$ [4] in etwa 50 ml Pentan (absolutiert über Na/K) tropft man langsam bei -75°C die äquivalente Menge $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ suspendiert in etwa 70 ml Pentan. Danach wird filtriert und das Lösungsmittel i.V. abgezogen. Der Rückstand enthält neben $(\text{SiMe}_3)_2\text{PSiH}_3$ noch etwas $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ als Verunreinigungen, die durch mehrstündiges Abpumpen im Hochvakuum entfernt werden können. Umkristallisieren aus n-Hexan liefert schließlich etwa 0,5 g (3%) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PSiH}_2]_2$ in Form farbloser Kristalle.

Auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet, da sich bei der Verbrennung stets SiC bildete und die Analysenwerte verfälschte. Die Reinheit der Substanz wurde spektroskopisch (^1H , ^{29}Si , ^{31}P) überprüft.

Spektren

Tabelle 1 faßt die gemessenen ^{29}Si - und ^{31}P -Kernresonanzspektren zusammen. Für das Disilan konnten nicht alle Kopplungskonstanten zweifelsfrei bestimmt werden, sie sind daher in Tabelle 1 nicht angegeben.

In den Infrarot- und Raman-Spektren lassen sich die SiMe_3 - und SiH_n -Gruppenschwingungen ebenfalls zweifelsfrei lokalisieren, die SiSi- und SiP-Valenzschwingungen sind aber miteinander verkoppelt, sodaß eine Zuordnung nur mit Hilfe einer NCA möglich ist. Im folgenden sind die gemessenen Schwingungsfrequenzen in kurzer Form angegeben (bis auf $\nu(\text{SiH})$) im Bereich $< 1000\text{ cm}^{-1}$, Zuordnung bei IR/Ra-Koinzidenzen nur einmal angeführt.

$\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$: IR: 2100 vs ($\nu(\text{SiH})$); 925 s ($\delta(\text{SiH}_2)$); 850 s, 835 vs, 820 vs ($\rho(\text{CH}_3)$); 780 vs ($\gamma(\text{SiH}_2)$); 750 w; 685 s ($\nu_3(\text{SiC}_3)$); 625 vs ($\nu_8(\text{SiC}_3)$); 520 ms ($\rho(\text{SiH}_2)$); 490 vs, 465 mw, 435 s, 390 s ($\nu(\text{SiP})$). Ra: 2110 (m), 928 w, 867 w, 850 w,

Tabelle 1

^{29}Si - und ^{31}P -Kernresonanzparameter der Bis(trimethylsilyl)phosphino silane

	SiMe_3		SiH_n				P		
	$\delta(\text{Si})$	$^1J(\text{SiP})$	$\delta(\text{Si})$	$^1J(\text{SiP})$	$^2J(\text{SiSiP})$	$^1J(\text{SiH})$	$^2J(\text{SiSiH})$	$^2J(\text{HSiP})$	$\delta(^{31}\text{P})$
$\text{H}_3\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2$	5,1	29,4	-72,8	42,1		203,4		17,1	-295,1
$\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	4,7	^a	-48,3	51,1		200,7		13,1	-273,2
$[\text{H}_2\text{SiP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	5,0	30,3	-75,4	54,9	13,4	199,8	7,5		-284,7

^a Pseudotriplett mit $\frac{1}{2}|^1J(\text{SiP}) + ^3J(\text{SiP})| = 13,3\text{ Hz}$.

831 w, 748 mw, 690 m, 630 s, 494 vw, 463 vw,b, 394 vs, 275 s ($\delta_s(\text{SiC}_3)$); 180 vs ($\rho(\text{SiC}_3)$).

$[\text{H}_2\text{Si}(\text{P}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$: IR: 2120 vs ($\nu(\text{SiH})$); 919 vs ($\delta(\text{SiH}_2)$); 838 vs,b ($\rho(\text{CH}_3)$); 755 vs ($\gamma(\text{SiH}_2)$); 720 sh; 690 m ($\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$); 660 w ($\tau(\text{SiH}_2)$); 625 vs ($\nu_s(\text{SiC}_3)$); 510 w ($\rho(\text{SiH}_2)$); 489 m, 460 sh, 440 vs, 397 vs ($\nu(\text{SiSi})$, $\nu(\text{SiP})$). Ra: 2130 m, 924 w, 900 w, 755 w, 697 mw, 633 m, 510 w, 481 m, 430 vw, 396 vw, 369 vs ($\nu(\text{SiSi}) + \nu(\text{SiP})$); 253 m ($\delta_s(\text{SiC}_3)$); 185 s, 177 s ($\rho(\text{SiC}_3)$).

Dank. Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln im Rahmen des Projektes P 6991-CHE.

Literatur

- 1 G. Fritz, *Comments Inorg. Chem.*, 6 (1982) 329.
- 2 G. Fritz, R. Uhlmann und W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 442 (1978) 86.
- 3 G. Fritz und W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 422 (1976) 104.
- 4 K. Hassler und M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 225.