

## EINE EINFACHE METHODE ZUR SYNTHESE VON ORGANOSILYLPHOSPHINEN

HERBERT SCHUMANN und LUTZ RÖSCH

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin (Deutschland)*

(Eingegangen den 3. November 1972)

### SUMMARY

Trimethylchlorosilane reacts with di-(t-butyl)chlorophosphine, t-butyl-dichlorophosphine or  $\text{PCl}_3$  and magnesium in hexamethylphosphoric triamide under formation of trimethylsilyl-di-(t-butyl)phosphine, bis(trimethylsilyl)-t-butylphosphine or tris(trimethylsilyl)phosphine respectively in high yields. This method is also useful for the synthesis of organogermanium and organotin phosphines as well as of corresponding organometal arsines.

### ZUSAMMENFASSUNG

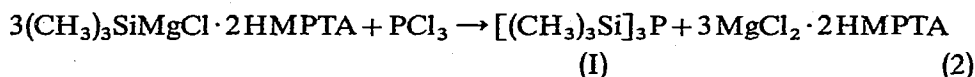
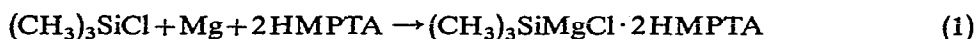
Trimethylchlorsilan reagiert mit Di-(t-butyl)chlorphosphin, t-Butyl-dichlorphosphin oder  $\text{PCl}_3$  und Magnesium in Hexamethylphosphorsäuretriamid unter Bildung von Trimethylsilyl-di-(t-butyl)phosphin, Bis(trimethylsilyl)-t-butylphosphin bzw. Tris(trimethylsilyl)phosphin in hohen Ausbeuten. Diese Methode ist auch zur Synthese von Organogermanium- und Organozinn-phosphinen, sowie zur Darstellung entsprechender Organometall-arsine geeignet.

---

Organosilylphosphine wurden erstmals 1959 von Kuchen und Buchwald<sup>1</sup> durch Umsetzung von Alkylchlorsilanen mit Natriumdialkylphosphiden erhalten. Tris(trimethylsilyl)phosphin, der Grundkörper dieser Verbindungsklasse konnte im gleichen Jahr von Parhall und Lindsey<sup>2</sup> durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit  $\text{Li}_3\text{P}$ , sowie 1960 von Leffler und Teach<sup>3</sup> aus Trimethylchlorsilan und  $\text{NaPH}_2$  und von Bruker *et al.*<sup>4</sup> durch Reaktion von Trimethylfluorsilan mit  $\text{KPH}_2$  dargestellt werden. Die genannten Methoden sind ebenso wie später zur Synthese von Organogermanium- oder Organozinnphosphinen entwickelte Verfahren sehr mühsam und kostspielig<sup>5</sup> und somit für die Darstellung grösserer Mengen Organometallphosphin unzulänglich. Da aber gerade Organosilylphosphine von uns als wertvolle Ausgangsmaterialien zur Synthese neuer und ungewöhnlicher Phosphorverbindungen verwendet werden, war es notwendig, ein Darstellungsverfahren auszuarbeiten, nach dem diese Verbindungen vergleichsweise billig und in hohen Ausbeuten zu gewinnen sind.

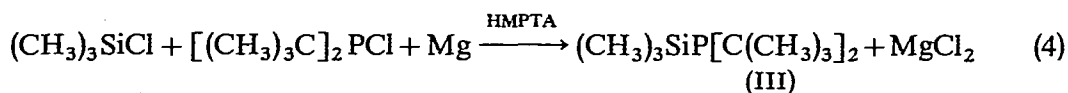
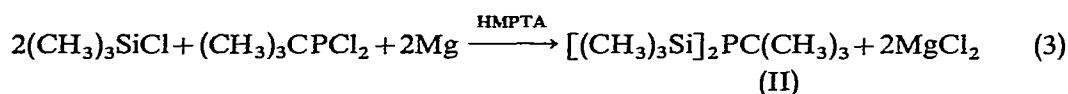
Angeregt durch Versuche von Calas *et al.*<sup>6</sup>, die zur C-Silylierung von Ketonen Organosilyl-Grignardverbindungen einsetzen, die durch Hexamethylphosphor-

säuretriamid (HMPTA) stabilisiert waren, brachten wir Trimethylsilylmagnesiumchlorid, dargestellt aus Trimethylchlorsilan, Magnesium und wasserfreiem HMPTA im Molverhältnis 1/1/2 mit  $\text{PCl}_3$  zur Reaktion und erhielten Tris(trimethylsilyl)phosphin(I) in Ausbeuten um 75%.

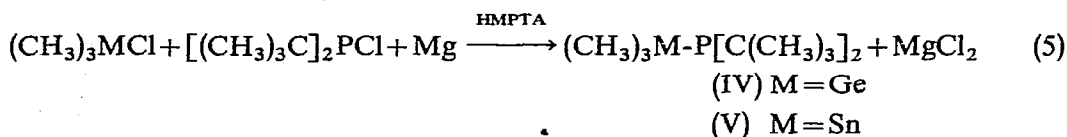


Das dabei entstehende Magnesiumchlorid scheidet sich nach Beendigung der Reaktion unter Fixierung der eingesetzten Menge HMPTA als kristalliner Festkörper vom gebildeten (I) ab. Entscheidend für den erfolgreichen Verlauf der Reaktion ist, dass die Stöchiometrie stets exakt eingehalten wird, da insbesondere ein Überschuss an HMPTA von (I) durch Destillation nur sehr schwer abzutrennen ist, und dass stets  $\text{PCl}_3$  zur Silyl-Grignardverbindung zugetropft wird und nicht umgekehrt.

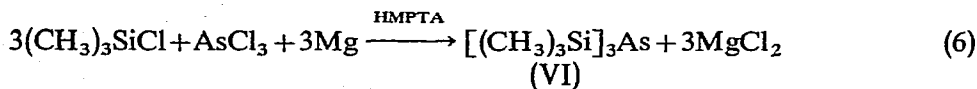
Völlig analog erhält man aus Trimethylchlorsilan, Magnesium und t-Butyl-dichlorphosphin bzw. Di-(t-butyl)chlorphosphin die Verbindungen Bis(trimethylsilyl)-t-butylphosphin (II) bzw. Trimethylsilyl-di-(t-butyl)phosphin (III) in Ausbeuten von 66 bzw. 95%.



Auch Organogermanium- und Organozinn-phosphine lassen sich auf diesem Weg leicht und in hohen Ausbeuten erhalten, wie wir durch die Synthese von Trimethylgermyl-di-(t-butyl)phosphin (IV) und Trimethylstannyl-di-(t-butyl)phosphin (V)<sup>7</sup> zeigen konnten.



Die Isolierung von Tris(trimethylsilyl)arsin (VI)<sup>4</sup> in 83% Ausbeute aus der Reaktion von Trimethylchlorsilan, Magnesium, Arsen-trichlorid und HMPTA zeigt, dass diese Methode sehr wohl auch zur Synthese von Organometallarsinen geeignet ist:



Alle dargestellten Organometallphosphine (I)–(V) und das Organometallarsin (VI) sind wasserklare Flüssigkeiten, die wegen ihrer grossen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff nur in inerter Atmosphäre gehandhabt werden können. Über die Infrarot-, Raman-, <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren soll im Zusammen-

hang mit den Spektren von Übergangsmetallkomplexen, in denen (I)–(VI) als Liganden gebunden sind, an anderer Stelle berichtet werden.

## EXPERIMENTELLES

*Tris(trimethylsilyl)phosphin (I)*

In einem 500 ml Dreihalskolben, versehen mit Thermometer, Tropftrichter und einem durch ein Quecksilberüberdruckventil verschlossenen Rückflusskühler werden unter kräftigem Rühren 12.2 g (0.5 Mol) Magnesiumspäne und 180 g (1 Mol) HMPTA (frisch über wenig Natrium destilliert) auf 75° erhitzt. Hierzu werden 54.3 g (0.5 Mol) frisch destilliertes Trimethylchlorsilan, vermischt mit 0.5 ml Brom, getropft, dann wird die Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren erneut auf eine Temperatur von ca. 75° erhitzt (ca. 2 Stdn.). Anschliessend werden 14 ml (0.165 Mol) Phosphor-trichlorid zuge tropft, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur im Innern des Kolbens nicht unter 63° absinkt. Bei Zugabe jedes Tropfens färbt sich die Reaktionslösung zunächst ockerfarben, um nach kurzer Zeit eine dunkelbraune Farbe anzunehmen. Erst dann darf weiteres Phosphor-trichlorid zugegeben werden. Zur Vervollständigung der Reaktion wird anschliessend noch weitere 96 Stdn. kräftig erhitzt, bis die Temperatur im Innern auf ca. 125° gestiegen ist. Dann lässt man langsam abkühlen: Hierbei bilden sich zwei Flüssigkeitsphasen aus, eine untere schwarze, die allmählich fest wird und eine darüberstehende gelbliche Flüssigkeit. Durch Abdekantieren und Destillation der gelben Flüssigkeit erhält man 31.5 g (76.2% d.Th. bez. auf Phosphor-trichlorid) reines Tris(trimethylsilyl)phosphin. Sdp. 50–52°/0.1 mmHg.

*Bis(trimethylsilyl)-t-butylphosphin (II)*

Darstellung analog (I) aus 12.3 g (0.5 Mol) Magnesium, 180 g (1 Mol) HMPTA, 54.3 g (0.5 Mol) Trimethylchlorsilan (vermischt mit 0.5 ml Brom) und 39.8 g (0.25 Mol) t-Butyldichlorphosphin. Die Reaktionszeit bzw. -temperatur zur Bildung des Silylgrignards beträgt 2 Stdn. bzw. 72–74°, zur Bildung von (II) 72 Stdn. bzw. 115–118°. Ausb. 39 g (66.5% d.Th., bez. auf t-Butyldichlorphosphin). Sdp. 52–54°/0.1 mmHg. (Gef.: C, 50.60; H, 11.10; P, 12.10; Mol.-Gew., kryosk. in Benzol, 231.8. C<sub>10</sub>H<sub>27</sub>PSi<sub>2</sub> ber.: C, 51.22; H, 11.61; P, 13.21; Mol.-Gew. 234.5.)

*Trimethylsilyl-di-(t-butyl)phosphin (III)*

Darstellung analog (I) aus 7.3 g (0.3 Mol) Magnesium, 54 g (0.3 Mol) HMPTA, 26.1 g (0.24 Mol) Trimethylchlorsilan (vermischt mit 0.5 ml Brom) und 27.1 g (0.15 Mol) Di-(t-butyl)chlorphosphin. Die Reaktionszeit bzw. -temperatur zur Bildung des Silylgrignards beträgt 2 Stdn. bzw. 72–76°, zur Bildung von (III) 18 Stdn. bzw. 110–115°. Ausb. 31 g (94.6% d.Th., bez. auf Di-(t-butyl)dichlorphosphin). Sdp. 48–51°/0.1 mmHg. (Gef.: C, 60.60; H, 12.70; P, 12.50; Mol.-Gew., kryosk. in Benzol, 219.2. C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>PSi ber.: C, 60.49; H, 12.46; P, 14.18; Mol.-Gew. 218.4.)

*Trimethylgermyl-di-(t-butyl)phosphin (IV)*

Darstellung analog (I) aus 12.2 g (0.5 Mol) Magnesium, 180 g (1 Mol) HMPTA, 76.6 g (0.5 Mol) Trimethylchlorgerman (vermischt mit 0.5 ml Brom) und 90 g (0.5 Mol) Di-(t-butyl)chlorphosphin. Die Reaktionszeit bzw. -temperatur zur Bildung des Germylgrignards (exotherme Reaktion) beträgt 2 Stdn. bzw. 80–82°, zur Bildung von

(IV) 48 Stdn. bzw. 119–122°. Ausbeute 65 g (49.4% d.Th.) bez. auf Di-(t-butyl)-chlorphosphin). Sdp. 74–75°/2 mmHg. (Gef.: C, 49.70; H, 10.40; P, 11.90; Mol.-Gew., kryosk. in Benzol, 268.1. C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>PGe ber.: C, 50.25; H, 10.35; P, 11.78; Mol.-Gew.: 262.9.)

#### *Trimethylstannyl-di-(t-butyl)phosphin (V)*

Darstellung analog (I) aus 6.1 g (0.25 Mol) Magnesium, 90 g (0.5 Mol) HMPTA, 49.8 g (0.25 Mol) Trimethylchlorstannan (in wenig HMPTA gelöst und vermischt mit 0.5 ml Brom) und 27.1 g (0.15 Mol) Di-(t-butyl)chlorphosphin. Die Reaktionszeit bzw. -temperatur zur Bildung des Stannylgrignards beträgt 1 Stde. bzw. 80–82°, zur Bildung von (V) 14 Stdn. bzw. 90–95°. Ausb. 28 g (36.2 % d.Th. bez. auf Di-(t-butyl)-chlorphosphin). Sdp. 72°/0.1 mmHg.

#### *Tris(trimethylsilyl)arsin (VI)*

Darstellung analog (I) aus 12.2 g (0.5 Mol) Magnesium, 180 g (1 Mol) HMPTA, 54.3 g (0.5 Mol) Trimethylchlorsilan und 30.8 g (0.17 Mol) Arsen-trichlorid. Die Reaktionszeit bzw. -temperatur zur Bildung des Silylgrignards beträgt 2 Stdn. bzw. 80°, zur Bildung von (VI) 1 Woche bzw. 120°. Ausb. 41.6 g (83.1% d.Th. bez. auf Arsentrichlorid). Sdp.: 48–49°/0.1 mmHg.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- 1 W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 227.
- 2 G. W. Parshall und R. V. Lindsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 6273.
- 3 A. J. Leffler und E. G. Teach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2710.
- 4 A. B. Bruker, N. L. Balashova und L. D. Soborovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 135 (1960) 843.
- 5 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 970.
- 6 R. Calas, J. Dunoguès, J. P. Pillot, C. Birau und N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 43.
- 7 H. Schumann, L. Rösch und O. Stelzer, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 351.