

SI-FUNKTIONELLE 2-(DIMETHYLPHOSPHINO)ÄTHYL-SILANE

J. GROBE* UND U. MÖLLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität (T.H.) Karlsruhe (Deutschland)

(Eingegangen den 17. März 1971)

SUMMARY

Si-functional 2-(dimethylphosphino)ethylsilanes of the types $X_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ and $X_2Si[CH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ ($X = F, Cl$) can be prepared in high yield by photochemical addition of $HP(CH_3)_2$ to the vinylhalosilanes $X_3SiCH=CH_2$ and $X_2Si(CH=CH_2)_2$, respectively. Formation of adducts between the vinylhalosilanes and $HP(CH_3)_2$ is observed as a competitive reaction. Starting with the solid adducts the addition of $HP(CH_3)_2$ to the C=C double bond occurs considerably slower. A similar coordination between X_3Si or X_2Si and $(CH_3)_2P$ groups of the products leads to the formation of polyadducts besides monomers and oligomers. The compounds obtained were characterized by spectroscopic methods (NMR, IR, mass spectrum).

ZUSAMMENFASSUNG

Si-funktionelle 2-(Dimethylphosphino)äthyl-silane der Typen $X_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ und $X_2Si[CH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ ($X = F, Cl$) lassen sich in guter Ausbeute durch photochemische Addition von $HP(CH_3)_2$ an die Vinylhalogensilane $X_3SiCH=CH_2$ bzw. $X_2Si(CH=CH_2)_2$ darstellen. Als Konkurrenzreaktion wird eine Adduktbildung zwischen den Vinylhalogensilanen und $HP(CH_3)_2$ beobachtet. Von den festen Addukten aus läuft die Addition von $HP(CH_3)_2$ an die C=C-Doppelbindung wesentlich langsamer ab. Eine ähnliche Koordination zwischen X_3Si - oder X_2Si - und $(CH_3)_2P$ -Gruppen der Produkte führt zur Bildung von Polyaddukten neben Mono- und Oligomeren. Die erhaltenen Verbindungen wurden durch spektroskopische Methoden (KMR, IR, Massenspektrum) charakterisiert.

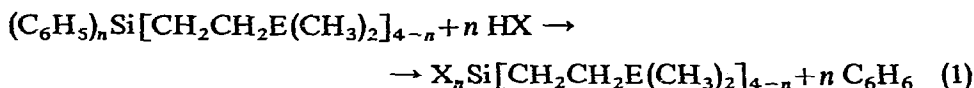
EINLEITUNG

2-(Dimethylamino)- und 2-(Dimethylphosphino)äthyl-silane mit Alkylsubstituenten sind durch Addition von Dimethylamin bzw. Dimethylphosphin an Alkylvinylsilane in Gegenwart von $LiN(CH_3)_2$ bzw. $LiP(CH_3)_2$ als Katalysator in hoher Ausbeute zugänglich¹. Zur Gewinnung der analogen Si-funktionellen Derivate müssen andere Wege beschritten werden, da die Si-X-Bindungen bevorzugt unter

* Neue Anschrift: Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt (Deutschland).

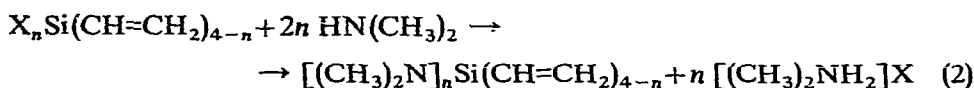
Verbrauch der Katalysatoren $\text{LiE}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$) reagieren würden. Prinzipiell möglich erscheinen folgende Verfahren:

(1). Addition von $\text{HE}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$) an Phenylvinylsilane $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_{4-n}$ ($n = 1-3$) und Abspaltung² der Phenylgruppen mit Halogenwasserstoff HX nach



Ausser der Spaltung kann es zur Oniumsalzbildung kommen.

(2). Addition von $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ an Vinylhalogensilane $\text{X}_n\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_{4-n}$. Für dieses Verfahren scheidet Dimethylamin aus, da sekundäre Amine mit Si-Halogen-gruppen unter Substitution nach Gl. (2) reagieren³:

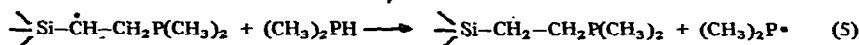
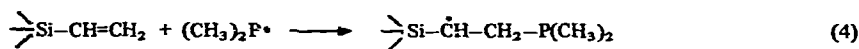
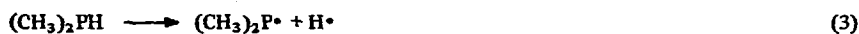


Beide Möglichkeiten werden in der vorliegenden Arbeit untersucht.

PHOTOCHEMISCHE ADDITION VON $\text{HE}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$) AN METHYLVINYLSILANE

Erste Aufgabe war die Auswahl oder Entwicklung eines geeigneten Additionsverfahrens, da die durch $\text{LiE}(\text{CH}_3)_2$ katalysierte Addition nach eigenen Untersuchungen¹ selbst bei den Phenylvinylsilanen nicht zum Ziel führt. Grund dafür ist, dass die Addition praktisch vollständig hinter einer stürmischen Polymerisation zurücktritt.

Als gute Methode zur Darstellung von Alkylphosphinen hat sich die radikalische Addition von Phosphin oder primären bzw. sekundären Phosphinen an $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen bewährt⁴⁻⁶. Diese Addition sollte auch für Si-funktionelle Vinylsilane entgegen der Regel von Markownikoff nach folgendem Reaktionsschema⁶ ablaufen:



Die Radikalbildung nach (3) kann entweder durch organische Peroxide oder durch Belichten mit UV-Licht initiiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die UV-Methode gewählt, da sie für Reaktionen in abgeschlossenen Ampullen experimentell einfacher durchzuführen ist. Dimethylphosphin besitzt im Bereich zwischen 180 und 200 nm ($m\mu$) eine starke Absorptionsbande, deren langwellige Schulter in den Emissionsbereich der normalen UV-Lampen hineinreicht. Die Absorption ist einem $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang zuzuordnen^{7,8}.

Die Methode wurde zunächst an den Methylvinylsilanen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ getestet. Die Addition von Dimethylphosphin erfolgte innerhalb von 65 Std. praktisch quantitativ unter Bildung der 2-(Dimethylphosphino)-

äthyl-Derivate, wie sich durch spektroskopischen Vergleich (PMR) mit den Produkten der durch $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ katalysierten Addition von $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ ergab.

Weniger erfolgreich war die entsprechende Umsetzung der Methylvinylsilane mit $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$. Die Photoaddition war auch nach 400 Std. erst zu etwa 30% abgelaufen und lieferte beträchtliche Mengen Nebenprodukte, die nicht näher untersucht wurden. Grund für das abweichende Verhalten des Dimethylamins dürfte sein, dass es durch das verwendete UV-Licht nicht aktiviert, d.h. in Radikale zerlegt wird.

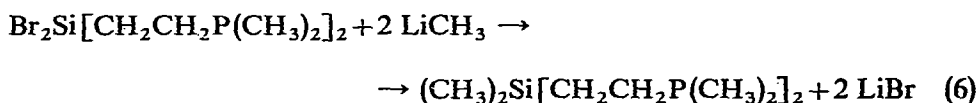
DARSTELLUNG SI-FUNKTIONELLER 2-(DIMETHYLPHOSPHINO)ÄTHYL-SILANE

(1). *Phenylvinylsilane als Ausgangsverbindungen*

Da Phenylvinylsilane durch Grignard-Reaktionen verhältnismässig leicht zugänglich und Si-Phenyl-Bindungen mit Halogenwasserstoffen relativ leicht zu spalten sind², erschienen sie als geeignete Ausgangsverbindungen für die Darstellung von 2-(Dimethylphosphino)äthyl-Derivaten mit Si-X-Gruppierungen. Für die Addition scheidet die durch $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ katalysierte Reaktion aus¹. Als gleichfalls unbrauchbar erwies sich die in Analogie zur Addition von Si-H-Verbindungen an C=C-Doppelbindungen durchgeführte Reaktion in Gegenwart von H_2PtCl_6 als Katalysator. Dagegen führte die photochemische Addition zum Ziel. Das Verfahren wurde am Diphenyldivinylsilan geprüft.

Ein Gemisch aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ (1/2) wurde mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktion war mit einer starken Zunahme der Viskosität des Gemisches verbunden. Zur Abtrennung von Nebenprodukten der Radikalreaktion wurde das Gemisch einer Rektifikation unterworfen. Das PMR-Spektrum der bei $126\text{--}130^\circ/10^{-3}$ mm gewonnenen Hauptmenge enthält entsprechend den Erwartungen drei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}/\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P})_2/[-\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ 10.2/8.1/12; die sich auf Grund ihrer Lage $[\tau(\text{H})]$ und Struktur $[\text{}^2J(\text{PH}), \text{AA'BB'X}]$ leicht zuordnen lassen.

Die nach Gl. (1) durchgeführte Abspaltung der Phenylgruppen erfolgte in Pentan als inertem Lösungsmittel in einer Ampulle bei Temperaturen von -78 bis $+20^\circ$. Wegen der Möglichkeit der Bildung von Phosphoniumbromid wurde ein grösserer HBr-Überschuss vermieden. Als Spaltungsprodukt liess sich Benzol nachweisen. HBr war vollständig verbraucht. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des durch Spaltung gebildeten Benzols blieb ein weisser fettglänzender Feststoff zurück, der weder in Methylenchlorid noch in Äther löslich war. Das vermutete Vorliegen eines Phosphoniumbromid-Gemisches mit partiell oder vollständig substituierten Phenylgruppen konnte weder durch Umsetzung mit der stärkeren Base Pyridin noch durch thermische Spaltung bestätigt werden. Auch der durch Methylierung der SiBr-Bindungen mit LiCH_3 nach Gl. (6) versuchte Nachweis der Spaltung schlug fehl. Im Reaktionsgemisch wurde die erwartete Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ nicht aufgefunden. Daraus ist zu schliessen, dass Phenylvinylsilane für die Gewinnung von Si-funktionellen Verbindungen des Typs $\text{X}_n\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_{4-n}$ nicht geeignet sind.

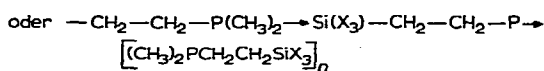
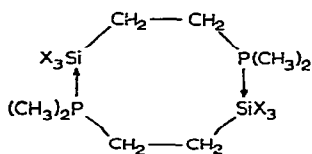


(2). *Vinylhalogensilane* $X_n\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_{4-n}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}$) als Ausgangsprodukte

Die Probleme, die bei der Darstellung der Ausgangsverbindungen zu lösen waren, werden bei der Beschreibung der Versuche behandelt. Untersucht wurde die photochemische Addition von Dimethylphosphin an $X_3\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ und $X_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ ($X = \text{F}, \text{Cl}$). Dabei wurde eine Reihe interessanter Informationen erhalten.

Die Reaktion läuft immer dann vollständig ab, wenn die UV-Bestrahlung unmittelbar nach dem Zusammengeben der beiden Komponenten einsetzt. Wegen der hohen Flüchtigkeit des $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ und der Fluorvinylsilane schliesst man die Reaktionspartner zweckmässigerweise in eine Ampulle ein und bringt diese direkt aus dem Tieftemperaturbad (flüssiger Stickstoff) vor die UV-Quelle. Taut man nämlich das Gemisch erst auf und belichtet dann, so ist die Ausbeute an Additionsprodukt deutlich geringer. Grund dafür ist vermutlich die Bildung eines Adduktes zwischen dem jeweiligen Vinylhalogensilan und Dimethylphosphin. G. Fritz *et al.*⁹ haben solche Addukte in den Systemen Diäthylphosphin/Siliciumtetrachlorid und Diäthylphosphin/Siliciumchloroform beobachtet und untersucht. Ausserdem ist bekannt, dass tertiäre Phosphine¹⁰ und Amine¹¹ mit SiX_4 -Verbindungen ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 1/1- und 1/2-Addukte bilden. Ein Gemisch aus äquimolaren Mengen Vinylhalogensilan und Dimethylphosphin zeigt im PMR-Spektrum zunächst scharfe Resonanzen für beide Komponenten. Dann kommt es bald zur Ausscheidung fester Anteile, begleitet von einer Verbreiterung aller Protonensignale. Neue Resonanzen werden dabei nicht beobachtet, ein Befund, der nur durch Annahme einer Adduktbildung gedeutet werden kann. Nach etwa 4 Tagen bei 20° ist die gesamte Flüssigkeit zu einer festen Masse erstarrt. In Anwesenheit von Methylenechlorid als Lösungsmittel läuft die Adduktbildung schneller ab. Es ist ohne weiteres verständlich, dass die Addition des $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ an die Vinylgruppe, ausgehend von einem festen 1/1-Addukt, mit geringerer Geschwindigkeit abläuft als im flüssigen 1/1-Gemisch der Komponenten.

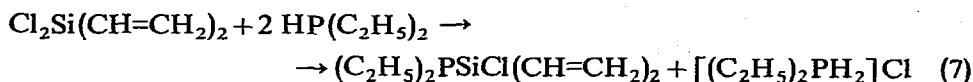
Mit ähnlichen Adduktbildungen ist nun auch nach Addition des Dimethylphosphins an die Vinylgruppen zu rechnen, d.h. im Reaktionsprodukt wird es zur Ausbildung mehr oder weniger grosser Moleküle kommen, je nachdem ob Ring- oder Kettenbildung bevorzugt ist, z.B.:



Der kleinste denkbare Ring (Vierring), der durch intramolekulare Adduktbildung entstehen könnte, wird wegen der Ringspannung kaum realisiert sein. Es gelang bisher nicht zu entscheiden, ob die Addukte vorwiegend als Ringe oder als Ketten vorliegen, da sich die weissen festen Produkte wegen ihrer geringen Löslichkeit in inerten organischen Lösungsmitteln einer Molekulargewichtsbestimmung entziehen.

Feste Anteile wurden auch von Niebergall¹² bei der UV-Bestrahlung von

Diäthylphosphin mit Divinyldichlorsilan beobachtet und durch Bildung von Diäthylphosphoniumchlorid nach Gl. (7) gedeutet:



In den von uns untersuchten Systemen war eine entsprechende Phosphoniumsalzbildung nicht nachzuweisen. Den erhaltenen Feststoffen kommt auf Grund der analytischen Untersuchung die Summenformel $[\text{X}_n\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2)_{4-n}]_x$ zu.

(a). *Darstellung von $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$.* Bei der UV-Bestrahlung von äquimolaren Mengen $\text{F}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ fällt neben einer festen weissen Substanz eine farblose Flüssigkeit an, die sich bei 10^{-3} mm in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abkondensieren lässt. Das PMR-Spektrum liefert die für die Verbindung $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ erwarteten zwei Signalgruppen: ein Dublett für die $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppierung und ein komplexes Signal für die Äthylenbrücke zwischen Silicium und Phosphor. Im ^{19}F -KMR-Spektrum findet sich bei ϕ_{F} 139 ppm ein kompliziertes Signal, das sich in erster Näherung als Dublett aus Triplets beschreiben lässt. Nimmt man eine Koordination zwischen der $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ - und der F_3Si -Gruppe an, so könnte die Dublettaufspaltung als Folge einer ^{31}P - ^{19}F -Kopplung, die Tripletstruktur durch eine ^1H - ^{19}F -Wechselwirkung mit der an das Silicium gebundenen CH_2 -Gruppe gedeutet werden. Darüberhinaus sind weitere magnetische Aufspaltungen zu erwarten, und zwar sowohl wegen der magnetischen Nichtäquivalenz der Protonen der Äthylengruppe als auch wegen der Möglichkeit von Fernkopplungen.

Die Ergebnisse der analytischen und massenspektrometrischen Untersuchungen entsprechen den Erwartungen; sie bestätigen die erwartete Summenformel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{F}_3\text{PSi}$.

Bei der festen weissen Substanz handelt es sich nach allen vorliegenden Informationen um Oligo- oder Polyaddukte der Zusammensetzung $[\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_n$. Die analytische und die massenspektrometrische Untersuchung ergeben die Monomerenzusammensetzung. Als grösste Masse tritt im Spektrum der Molekelpeak des Monomeren auf. Das überrascht nicht, da unter den Bedingungen im Massenspektrometer wahrscheinlich die Adduktbindung als erste aufgespalten wird.

Der Versuch, durch thermische Behandlung des Polyaddukts in Cyclohexan ein möglichst einheitliches Gemisch löslicher, cyclischer Oligomere zu erhalten, schlug fehl. Dieser Versuch erfolgte in Anlehnung an die erfolgreiche Umwandlung von polymerem Trimethylzinn-formiat bzw. -acetat in cyclische Verbindungen, die in der Hitze gut löslich waren und beim Abkühlen kristallin ausfielen¹³.

Die Polyadduktbildung wird offensichtlich katalytisch beeinflusst. Füllt man mehrere klare Proben der Verbindung ab, so sind einige nach kurzer Zeit zu dem weissen Feststoff erstarrt, während andere über Wochen unverändert bleiben. Welche katalytischen Effekte dabei eine Rolle spielen, ist nicht bekannt.

Bei der Untersuchung des hydrolytischen Verhaltens ergab sich, dass die feste Substanz nur sehr langsam von Wasser oder Methanol angegriffen wird, während die flüssige Verbindung äusserst heftig reagiert. Das ist verständlich, da die Koordination der $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe an das Silicium die über eine pentakoordinierte Zwischenstufe ablaufende Solvolyse blockiert. Die diskutierten Ergebnisse lassen sich auch auf chemischem Wege bestätigen. Ausser durch die beschriebene photochemische Addition wurde $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ durch Fluorierung von $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ -

$(\text{CH}_3)_2$ mit ZnF_2 in Sulfolan erhalten. Die Produkte beider Reaktionen entsprechen einander in allen spektroskopischen Werten sowie in den chemischen und physikalischen Eigenschaften.

(b). *Darstellung von $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$.* Auch bei der photochemischen Addition von $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ an $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ entstehen nebeneinander eine flüssige und eine feste Substanz. Das PMR-Spektrum des bei 10^{-3} mm in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle kondensierten flüssigen Anteils enthält die für $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ erwarteten Resonanzen: ein Dublett für die $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe und ein kompliziertes Multiplett vom AA'BB'X-Typ für die an Phosphor gebundene Äthylengruppierung. Die Integration liefert mit 6/3.9 in guter Näherung das erwartete Protonenverhältnis.

Chemisch lässt sich die Verbindung durch Überführung in das Trimethyl- und das Trifluor-Derivat charakterisieren. Die Umsetzungen mit Lithiummethyl bzw. Zinkfluorid liefern [2-(Dimethylphosphino)äthyl]trimethylsilan bzw. [2-(Dimethylphosphino)äthyl]trifluorsilan, die mit den auf anderem Wege synthetisierten Produkten in Aussehen, Eigenschaften und spektroskopischen Daten übereinstimmen. Der bei der Reaktion von $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ unter UV-Bestrahlung entstandene Feststoff entspricht in seinen Reaktionen und Eigenschaften der analogen fluorhaltigen festen Komponente. Auch hier ist der solvolytische Angriff durch Wasser oder Methanol sehr langsam, so dass auf ein Polyaddukt der Zusammensetzung $[\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_n$ mit unbekanntem n geschlossen werden muss. Genau wie bei $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ erfolgt die Polyadduktbildung bei verschiedenen Proben von $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ in Abhängigkeit von katalytischen Effekten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit.

(c). *Darstellung von $\text{X}_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$).* Die Darstellung der Verbindungen $\text{X}_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit $\text{X} = \text{F}$ oder Cl wird gegenüber den vorstehenden Reaktionen noch dadurch erschwert, dass als Produkte Verbindungen zu erwarten sind, die bei Zimmertemperatur nicht flüchtig und deshalb von Nebenprodukten und polymeren Anteilen nicht abtrennbar sind. Nach Durchführung der photochemischen Addition werden die nicht umgesetzten Anteile der Ausgangsverbindungen abkondensiert. Als Rückstand wird ein Gemisch aus festen und flüssigen Anteilen (bei verschiedenen Ansätzen zwischen den Verhältnissen 1/1 und 1/2 variierend) erhalten. Die Kernresonanzuntersuchung erfolgte an diesem Gemisch und ergab im PMR-Spektrum zwei Signalgruppen: ein Dublett für die $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppen und ein komplexes Multiplett, das zum Teil mit dem Dublettsignal zusammenfällt, für die Äthylengruppierung.

Für die Verbindung $\text{F}_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ wird bei ϕ_{F} 139.7 ppm ein Multiplett breiter Signale im Abstand von 4.8 Hz erhalten, dessen Deutung aus der Anordnung der magnetischen Kerne im Monomeren bisher nicht möglich ist. Da jedes Monomerenmolekül zwei Donatoratome enthält, ist bei der Polyadduktbildung mit stärkerer Vernetzung als bei den $\text{X}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Verbindungen zu rechnen.

SPETROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

(1). Kernresonanzspektren

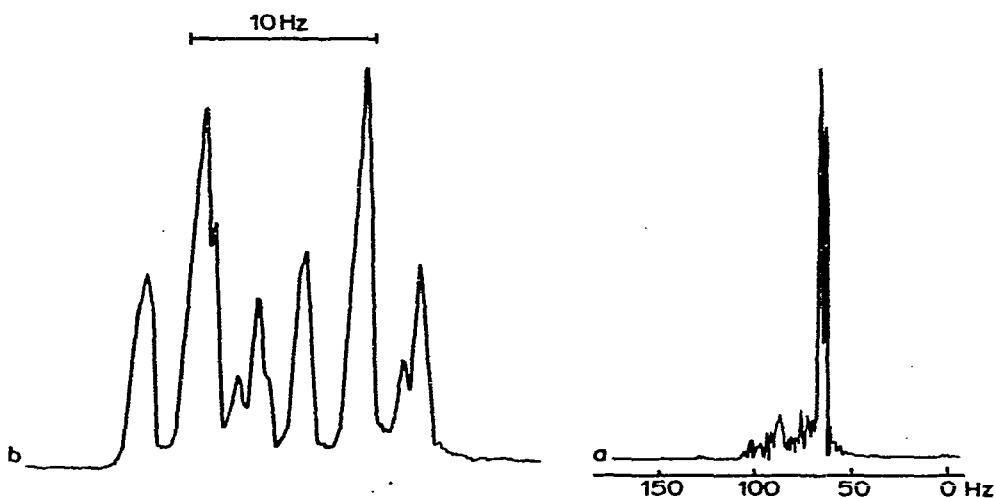
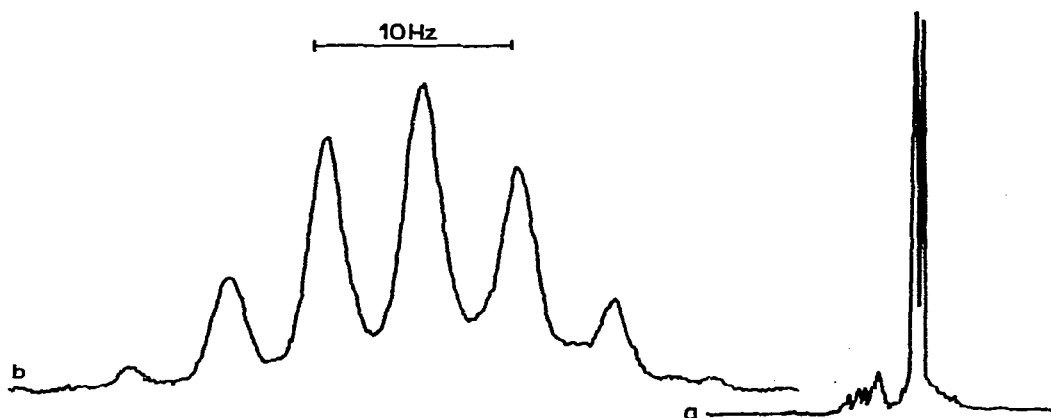
Die Ergebnisse der Kernresonanzuntersuchung sind in Tabelle 1 zusammen-

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN^a (τ_H , ϕ_F) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $^2J(\text{PH})$ DER SI-FUNKTIONELLEN 2-(DIMETHYLPHOSPHINO)ÄTHYL-SILANE

Verbindung	τ_H (ppm)			ϕ_F (ppm)	$^2J(\text{PH})^c$ (Hz)
	$(\text{CH}_3)_2\text{P}$	$\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{P}^b$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}^b$		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	8.98	8.65	2.50		2.5
$\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2^d$	8.92	8.58		139.0	2.6
$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$	9.07	8.57			3.0
$\text{F}_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2^e$				139.7	2.7
$\text{Cl}_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$					2.8

^a Standard für ^1H -KMR: $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$; für ^{19}F -KMR: CCl_3F . ^b Komplexe Signale mit Zentrum bei dem angegebenen Wert. ^c Absolutbetrag der Kopplung. ^d Fig. 1. ^e Fig. 2.

Fig. 1. KMR-Spektrum von $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$: (a), ^1H -Resonanz; (b), ^{19}F -Resonanz.Fig. 2. KMR-Spektrum von $\text{F}_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$: (a), ^1H -Resonanz; (b), ^{19}F -Resonanz.

gestellt. Sie bestätigen die in den Verbindungen vorliegenden protonen- und fluorhaltigen Gruppierungen und ihre Verknüpfung. (Spektren der fluorhaltigen Verbindungen Fig. 1 und 2.)

(2). Massenspektren

Massenspektren wurden nur von $F_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ und dem zugehörigen Polyaddukt aufgenommen, da in den anderen Fällen ähnliche Resultate erwartet werden konnten. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Bruchstückionen und ihre Zusammensetzung angegeben.

TABELLE 2

MASSENSPEKTRUM DES $F_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$

Summenformel der pos. Ionen	Masse	Differenz zum ber. Wert (ppm)	Bruchstück ^a	Häufigkeit ^b (%)
$C_4H_{10}F_3PSi$	174.0239	1.3	M	39
$C_3H_7F_3PSi$	159.0015	5.1	$M-CH_3$	3
$C_4H_{10}F_2PSi$	155.0264	3.9	$M-F$	5
$C_2H_6F_3PSi$	145.9934	4.0	$M-CH_2CH_2$	2
$C_2H_4F_3Si$	113.0025	8.2	$M-P(CH_3)_2$	3.5
$C_4H_{10}P$	89.0518	2.7	$M-SiF_3$	5.5
F_3Si	85.9716	6.7	$M-CH_2CH_2P(CH_3)_2$	10
C_3H_8P	75.0365	2.4	$M-CH_2SiF_3$	13
C_2H_4P	59.0050	1.8	$M-SiF_3-2CH_3$	5

^a M bedeutet $F_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$. ^b Häufigkeit, bezogen auf das nicht exakt vermessene Bruchstück mit der Masse 78 = 100%.

Für das Polyaddukt wird bei gleichen Aufnahmebedingungen das gleiche Massenspektrum erhalten. Allerdings treten alle Signale mit entsprechender geringerer Intensität auf, ein Beweis dafür, dass hier dem Ionisations- ein Dissoziationsprozess vorgeschaltet ist.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1). Allgemeine Untersuchungsmethoden

Alle Untersuchungen wurden mit Hilfe einer Stock'schen Vakuumapparatur unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Zur Aufnahme der KMR-Spektren diente ein Varian Associates A 56/60-Spektrometer; die Massenspektren wurden mit dem Modell SM 1 der Fa. Varian MAT GmbH (Ionenbeschleunigungsspannung 8 kV, Elektronenbeschleunigungsspannung 70 V, Elektronenstrom 300 μA) registriert.

(2). Ausgangsverbindungen

Dimethylphosphin wurde durch Reduktion von Tetramethyldiphosphindisulfid, $(CH_3)_2P(S)-P(S)(CH_3)_2$, mit $LiAlH_4$ in Dibutyläther dargestellt¹⁴. $(CH_3)_3SiCH=CH_2$, $(CH_3)_2Si(CH=CH_2)_2$ und $(C_6H_5)_2Si(CH=CH_2)_2$ wurden durch Um-

setzung der entsprechenden Chlorsilane $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ mit Vinylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran erhalten¹⁵. Während aus dem käuflich zugänglichen Vinyltrichlorsilan die Fluorverbindung $\text{F}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ leicht gewonnen werden konnte, traten bei der Darstellung der Divinyldihalogenasilane beträchtliche Schwierigkeiten auf. Als wenig geeignete Methoden erwiesen sich folgende:

1. Die Umsetzung von SiCl_4 mit einer Lösung von $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgCl}$ in THF. Bei der Rektifikation des anfallenden Gemisches führen Reaktionen mit dem Lösungsmittel zu dunklen hochviskosen Stoffen¹².

2. Die Spaltung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ mit HCl-Gas im Bombenrohr ohne oder mit AlCl_3 als Katalysator. Während bei der Umsetzung ohne AlCl_3 -Zusatz die Abspaltung der Phenylgruppen unvollständig bleibt, läuft die Reaktion in Gegenwart von Aluminiumchlorid sehr stürmisch ab. Dabei wird in grösseren Mengen Äthylen gebildet, ein Ergebnis, das ebenso wie das PMR-Spektrum der flüssigen Anteile beweist, dass neben der Phenylspaltung in beträchtlichem Umfang Addition von HCl an die Vinylgruppe erfolgt.

3. Die Spaltung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ mit HCl im offenen System in Gegenwart von AlCl_3 ¹⁶. Auch beim Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung von Diphenyldivinylsilan in Chloroform läuft unter der katalytischen Wirkung von AlCl_3 eine stürmische Reaktion ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird eine dunkle, feste, in den üblichen Solventien unlösliche Masse erhalten, offensichtlich Produkt einer Polymerisation. Der unerwünschte Reaktionsablauf ist auf die hohe Lewis-Acidität des AlCl_3 zurückzuführen; ohne den Katalysator erfolgt keine Abspaltung von Phenylgruppen. Bei Verwendung der schwächeren Lewis-Säure ZnCl_2 beobachtet man eine leicht kontrollierbare Umsetzung, die allerdings nur zu einem partiellen Ersatz der Phenylsubstituenten durch Chlor führt.

4. Die Spaltung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ mit HBr. Es ist bekannt², dass die Si-Phenyl-Spaltung mit HBr leichter als mit HCl und ohne Katalysator abläuft. Sie erfolgt in der 1. Stufe glatt; dagegen tritt bei der Abspaltung der zweiten Phenylgruppe die Addition von HBr an die Vinylgruppe als Konkurrenzreaktion auf. Man erhält daher stets ein Gemisch aus Divinyldibromsilan und Additionsprodukten. Ausserdem wird bei der Fluorierung von $\text{Br}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ mit ZnF_2 infolge von Nebenreaktionen die gewünschte Fluorverbindung $\text{F}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ nur in geringer Ausbeute erhalten.

Zur Darstellung des $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ wurde schliesslich die von Niebergall¹² beschriebene Methode der Grignard-Vinylierung von Vinyltrichlorsilan verwendet. Verluste als Folge einer Zersetzungsreaktion mit dem Lösungsmittel lassen sich dabei durch Abziehen des THF aus der Vinyl-Grignard-Lösung und Ersatz durch Äther weitgehend vermeiden. Da bei diesem Verfahren immer das Gemisch der Vinylverbindungen $(\text{CH}_2=\text{CH})_n\text{SiCl}_{4-n}$ anfällt, ist eine sorgfältige Rektifikation zur Isolierung des gewünschten Produktes erforderlich.

Die Fluorierung der Vinylchlorsilane erfolgte in Anlehnung an Literaturangaben^{17,18} mit ZnF_2 ¹⁹ bei Temperaturen zwischen 50 und 80° in Sulfolan oder Benzol zur Gewinnung von $\text{F}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$, in Hexachlorbutadien zur Darstellung von $\text{F}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$.

(3). *Photochemische Darstellung von $R_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ und $R_2Si[CH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ ($R = CH_3, C_6H_5, F, Cl$)*

Die Belichtung erfolgte in allen Fällen mit einer Niederdruck-UV-Lampe, Typ Osram HNS 12. Dimethylphosphin und das entsprechende Vinylsilan werden in eine evakuierte Pyrex-Ampulle einkondensiert und unter Vakuum abgeschmolzen. Diphenyldivinylsilan muss wegen seiner geringen Flüchtigkeit mit der Pipette eingebracht werden. Die eingesetzten Mengen, die Dauer der Bestrahlung und die Ausbeuten sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

TABELLE 3

EINGESETZTE MENGEN UND BELICHTUNGSZEITEN BEI DER PHOTOCHEMISCHEN DARSTELLUNG

Vinylsilan (g/mmol)	$(CH_3)_2PH$ (g/mmol)	Produkt und Ausbeute (%)	Belichtungsdauer (Std.)
$(CH_3)_3SiCH=CH_2$ 1/10	0.62/10	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ >90	24
$(CH_3)_2Si(CH=CH_2)_2$ 1/8.9	1.12/17.9	$(CH_3)_2Si[CH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ >90	24
$(C_6H_5)_2Si(CH=CH_2)_2$ 5.14/21.8	2.7/43.6	$(C_6H_5)_2Si[CH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ ≈70	80
$F_3SiCH=CH_2$ 1.83/16.3	1.0/16.3	$F_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ ≈50	40
$Cl_3SiCH=CH_2$ 2/12.4	0.77/12.4	$Cl_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ ≈40	40
$F_2Si(CH=CH_2)_2$ 0.9/7.5	0.93/15	$F_2Si[CH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ ≈40	40
$Cl_2Si(CH=CH_2)_2$ 1/6.5	0.81/13	$Cl_2Si[CH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ ≈40	40

Bei den Derivaten mit $R = CH_3$ erwies sich ein Reinigungsprozess im Anschluss an die Belichtung als unnötig, da die Addition quantitativ zu den gewünschten Produkten führte. Im Fall des $(C_6H_5)_2Si[CH_2CH_2P(CH_3)_2]_2$ gelang die Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation bei 10^{-3} mm. Der Siedepunkt des gewünschten Produktes ergibt sich unter diesen Bedingungen zu $128 \pm 2^\circ$. Auch bei der Darstellung von $R_3SiCH_2CH_2P(CH_3)_2$ ($R = F, Cl$) war ein Reinigungsprozess notwendig, da neben flüssigen Anteilen immer feste Polyaddukte gebildet wurden. Die flüssigen Komponenten wurden bei 10^{-3} mm zunächst insgesamt von den nicht flüchtigen festen Bestandteilen abkondensiert und anschliessend rektifiziert. Bei den Verbindungen $R_2Si(CH_2CH_2P(CH_3)_2)_2$ ($R = F, Cl$) gelang die Abtrennung von den festen Produkten wegen der geringen Flüchtigkeit durch Kondensation im Vakuum nicht mehr.

DANK

Herrn Professor Dr. G. Fritz danken wir für die Unterstützung der Arbeiten, Herrn Dr. H. Scheer für die massenspektrometrische Untersuchung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die grosszügige finanzielle Hilfe.

LITERATUR

- 1 J. GROBE UND U. MÖLLER, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 263.
- 2 G. FRITZ UND D. KUMMER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 308 (1961) 105, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 310 (1961) 328, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1143.
- 3 S. S. WASHBURNE UND W. R. PETERSON JR., *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 59.
- 4 M. M. RAUHUT, H. A. CURRIER, A. M. SEMSEL UND V. P. WYSTRACH, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 5138.
- 5 R. FIELDS, R. N. HASZELDINE UND J. KIRMAN, *J. Chem. Soc. C*, (1970) 197.
- 6 A. R. STILES, F. F. RUST UND W. E. VAUGHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 3282.
- 7 M. HALMAN, *Photochemical and Radiation-Induced Reactions of Phosphorus Compounds*, in "Topics in Phosphorus Chemistry", Vol. 4, John Wiley & Sons, London, 1967, S. 49.
- 8 M. HALMAN, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2853.
- 9 G. FRITZ, R. WIEMERS UND U. PROTZER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 363 (1968) 225.
- 10 I. R. BEATTIE UND G. A. OZIN, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2267.
- 11 J. P. GUERTIN UND M. ONYSZCHUK, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 1275.
- 12 H. NIEBERGALL, *Makromol. Chem.*, 52 (1962) 218.
- 13 P. B. SIMONS UND W. A. G. GRAHAM, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 479.
- 14 K. ISSLEIB UND A. TZSCHACH, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 704.
- 15 H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 24 (1957) 728.
- 16 H. KUMADA, M. ISHIKAWA UND S. MAEDA, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 478.
- 17 E. SCHNELL, *Monatsh. Chem.*, 88 (1957) 1004.
- 18 V. F. MIRONOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1962) 1884.
- 19 H. J. EMELÉUS UND C. J. WILKINS, *J. Chem. Soc.*, (1944) 454.

J. Organometal. Chem., 31 (1971) 157-167