

## Preliminary communication

## Inversionsbarriere eines Trissilylphosphins

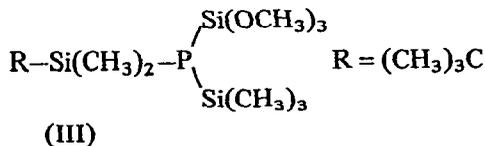
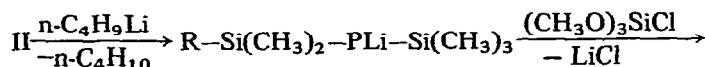
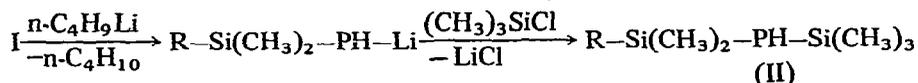
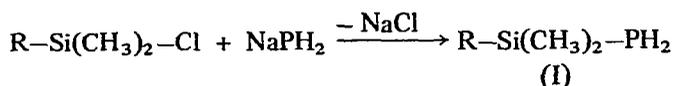
O.J. SCHERER und R. MERGNER

*Fachbereich Chemie der Universität Trier/Kaiserslautern; z.Zt. Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 30. Mai 1972)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über innermolekulare Bewegungsvorgänge bei *N*-silylierten Hydrazinen<sup>1</sup>, Amino-sulfinen<sup>2</sup>, Amino-arsinen und -stibinen<sup>3</sup> sowie Silylphosphinimininen<sup>4</sup> untersuchten wir auch zwei- und dreifach silylierte Phosphine. In der Zwischenzeit konnten Mislow *et al.* zeigen, dass eine<sup>5</sup>, bzw. zwei<sup>6</sup> Silylgruppen die Inversionsbarriere bei Phosphinen beträchtlich erniedrigen. Semiempirische Berechnungen der Inversionsbarrieren von pyramidalen Molekülen mit Elementen der ersten und zweiten Periode<sup>7</sup> weisen für viele Verbindungen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten auf. Unbrauchbar sind die Werte allerdings für Trissilyl-amine und -phosphine<sup>7</sup>.

Unser Ziel war die Synthese eines dreifach silylierten Phosphins, dessen Inversionsbarriere experimentell (<sup>1</sup>H-NMR) bestimmbar ist. Als Modells substanz hierfür eignet sich (Trimethylsilyl) (trimethoxysilyl) (tert -butyldimethylsilyl)phosphin III, das wie folgt synthetisiert wurde:



III stellt eine sauerstoff- und hydrolyseempfindliche, destillierbare, wasserklare

Flüssigkeit dar, die in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$ , Benzol, Toluol, THF, Pentan und Hexan gut löslich ist. Sein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60MHz, ca. 15-proz. Lösung) in  $\text{CFCl}_3$ , Toluol und n-Hexan weist bis  $-80^\circ$  keine zusätzliche Aufspaltung des  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Dubletts auf. Dies zeigt, dass für III auch bei  $-80^\circ$  weder die Inversion noch die Rotation um die R-Si- $(\text{CH}_3)_2$ -P-Bindung so langsam sind, dass sie  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch erfasst werden können.

Für die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  bei der Koaleszenztemperatur  $T_c$  ergibt sich nach  $\Delta G_c^\ddagger = 4.57 T_c (9.97 + \log T_c/\Delta\nu)$  ein Wert von  $< 10.4 \text{ kcal/Mol}^*$ . Diese Inversionsbarriere (sie ist die bislang niedrigste bei acyclischen Phosphinen) steht in gutem Einklang mit der von Mislow<sup>6</sup> vorhergesagten von  $9.1 \text{ kcal/Mol}$  für Trissilylphosphine.

#### PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Sämtliche Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre durchgeführt.  $\text{NaPH}_2^9$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^{10}$  und  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCl}^{11}$  wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

(tert-Butyldimethylsilyl)phosphin I: Zu  $5.54 \text{ g}$  ( $99 \text{ mMol}$ ) zerkleinertem  $\text{NaPH}_2$ , suspendiert in  $100 \text{ ml}$  Äther, werden bei Raumtemp.  $14.9 \text{ g}$  ( $99 \text{ mMol}$ )  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  in  $50 \text{ ml}$  Äther getropft, wobei sofort  $\text{NaCl}$  ausfällt. Anschliessend rührt man bei Raumtemp. über Nacht weiter, lässt absitzen, filtriert über eine G3-Fritte und destilliert fraktionierend. Ausbeute  $6.25 \text{ g}$  ( $43\% \text{ d.Th.}$ ); Sdp. =  $38\text{--}41^\circ/15 \text{ mm}$ ; Schmp. =  $70\text{--}73^\circ$ . (Gef.: C,  $47.41$ ; H,  $11.40$ ; Mol.-Gew.  $150$ .  $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{PSi}$  ber.: C,  $48.61$ ; H,  $11.56\%$ ; Mol.-Gew.  $148.3$ ).  $^1\text{H-NMR}$ ( $10\%$  in Benzol, TMS ext.):  $\delta(\text{PH}_2) = -34.0 \text{ Hz(d)}$ ,  $\delta(t\text{-C}_4\text{H}_9) = -18.0 \text{ Hz(d)}$ ,  $\delta[(\text{CH}_3)_2\text{Si}] = +29.0 \text{ Hz(d)}$ ;  $^1J(\text{PH}) = 183.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{PH}) = 0.15 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{PH}) = 4.0 \text{ Hz}$ .

(Trimethylsilyl) (tert-butyldimethylsilyl)phosphin II:  $6.25 \text{ g}$  ( $42 \text{ mMol}$ ) I in  $100 \text{ ml}$  Äther werden bei Eiskühlung mit  $19.2 \text{ ml}$  ( $42 \text{ mMol}$ ) n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert, wobei die Lösung klar bleibt. Nach  $2 \text{ stdg.}$  Rühren bei Raumtemp. trübt sie sich weiss. Dazu tropft man bei Raumtemp.  $4.56 \text{ g}$  ( $42 \text{ mMol}$ )  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  in  $50 \text{ ml}$  Äther, lässt über Nacht weiterrühren und arbeitet wie unter I beschrieben auf. Ausbeute  $6.15 \text{ g}$  ( $66\% \text{ d.Th.}$ ); Sdp. =  $89\text{--}92^\circ/15 \text{ mm}$  (Gef.: C,  $50.53$ ; H,  $11.57$ ; Mol.-Gew.  $219$ .  $\text{C}_9\text{H}_{25}\text{PSi}_2$  ber.: C,  $49.04$ ; H,  $11.43\%$ ; Mol.-Gew.  $220.4$ ).  $^1\text{H-NMR}$ ( $10\%$  in Benzol, TMS ext.):  $\delta(\text{PH}) = -5.0 \text{ Hz(d)}$ ,  $\delta(t\text{-C}_4\text{H}_9) = -33.5 \text{ Hz(d)}$ ,  $\delta[(\text{CH}_3)_3\text{Si}] = +9.0 \text{ Hz(dd)}$ ,  $\delta[(\text{CH}_3)_2\text{Si}] = +12.5 \text{ Hz(dd)}$ ;  $^1J(\text{PH}) = 186.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{PH}) = 0.55 \text{ Hz}$ ,  $^3J[\text{PH}/(\text{CH}_3)_3\text{Si}] = 4.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J[\text{PH}/(\text{CH}_3)_2\text{Si}] = 3.0 \text{ Hz}$ ,  $^4J[\text{HH}/(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}] = 0.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J[\text{HH}/(\text{CH}_3)_2\text{SiPH}] = 0.3 \text{ Hz}$ .

(Trimethylsilyl) (trimethoxysilyl) (tert-butyldimethylsilyl)phosphin III:  $4.25 \text{ g}$  ( $19.3 \text{ mMol}$ ) II in  $40 \text{ ml}$  Äther werden bei Eiskühlung mit  $10.1 \text{ ml}$  ( $22 \text{ mMol}$ )

\*Für  $\Delta\nu[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]$  wurde in Anlehnung an Literaturbeispiele<sup>1,6,8</sup> ein Abstand von  $3.0 \text{ Hz}$  angenommen.

n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li–Hexan-Lösung metalliert und 2 Stdn. bei Raumtemp. weitergerührt. Die Lösung ist klar und leicht gelb gefärbt. Dazu tropft man bei Raumtemp. 3.03 g (19.3 mMol) (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiCl in 40 ml Äther, rührt über Nacht weiter und arbeitet wie unter I beschrieben auf. Ausbeute 5.45 g (83% d.Th.); Sdp. = 68–70°/0.05 mm. (Gef.: C, 41.60; H, 9.76; Mol.-Gew. 338. C<sub>12</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub>PSi<sub>3</sub> ber.: C, 42.31; H, 9.77%; Mol.-Gew. 340.6).  
<sup>1</sup>H-NMR(10% in Benzol, TMS ext.): δ[(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si] = -175.0 Hz(s), δ(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) = -33.5 Hz(d); δ[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si] = + 4.0 Hz(d). δ[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si] = + 7.0 Hz(d); <sup>4</sup>J[PH/(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si] = 0 Hz, <sup>4</sup>J[PH/(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)] = 0.65 Hz, <sup>3</sup>J[PH/(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si] = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J[PH/(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si] = 2.9 Hz.

## LITERATUR

- 1 O.J. Scherer und U. Bültjer, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 364.
- 2 O.J. Scherer und R. Schmitt, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P11.
- 3 O.J. Scherer und W. Janssen, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2784.
- 4 O.J. Scherer und W. Gick, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1498.
- 5 R.D. Baechler und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4758; 93 (1971) 773; R.D. Baechler und K. Mislow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 185.
- 6 R.D. Baechler, J.P. Casey, R.J. Cook, G.H. Senkler, Jr. und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2859.
- 7 A. Rauk, J.D. Andose, W.G. Frick, R. Tang und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6507.
- 8 P.E. Rakita und B.J. Rothschild, *Chem. Commun.*, (1971) 953.
- 9 z.B. G. Fritz und H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 385 (1971) 243; dort weitere Literatur, auch über die Darstellung von Silylphosphinen.
- 10 L.H. Sommer und L.J. Tyler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1030.
- 11 D.F. Peppard, W.G. Brown und W.C. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 70.

*J. Organometal. Chem.*, 40 (1972)