

### Preliminary communication

## DARSTELLUNG VON DODECAMETHYL-1 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -DIPHOSPHA-2,3,5,6,7,8-HEXASILABICYCLO[2.2.2]OCTAN

K. HASSLER

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz, Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Austria)*

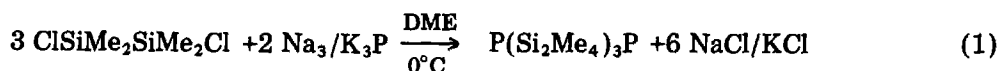
(Eingegangen den 2. Februar 1983)

### Summary

1,2-Dichlorotetramethyldisilane reacts with Na/K-phosphide in DME yielding the polycyclic compound  $P(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_3\text{P}$ , which is characterized by  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{Si}$  NMR, IR and Raman spectroscopy and by elemental analysis.

Cyclische Silylphosphane, die zusätzlich SiSi-Bindungen im Ring enthalten, sind nur in sehr geringer Zahl bekannt. So führt die Umsetzung von  $\text{PhPLi}_2$ ,  $\text{MePLi}_2$  oder  $(\text{PhLiP})_2$  mit  $\alpha,\omega$ -Dichlorpermethylpolysilanen  $\text{Cl}(\text{SiMe}_2)_n\text{Cl}$  zu den Ringen  $\text{PhP}(\text{SiMe}_2)_n$ ,  $n = 4, 5, 6$ ,  $\text{PhP}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PPh}$  [1],  $\text{MeP}(\text{SiMe}_2)_n$ ,  $n = 4, 5, 6$  [2] und  $(\text{PhP})_2(\text{SiMe}_2)_n$ ,  $n = 2, 3, 4$  [3]. Schliesslich erhält man über die Reaktion von 1,4-Dilithiumoctaphenyltetrasilan mit Phenyl-dichlorphosphan Nonaphenylphosphacyclopentasilan  $\text{Si}_4\text{PPh}_9$  [4]. Andere Ringe mit SiSi-Bindungen sind z.Z. unbekannt.

Die kürzliche erfolgte Darstellung des Dodecamethyl-1 $\lambda^3$ ,4 $\lambda^3$ -diphospha-2,3,5,6,7,8-hexastannabicyclo[2.2.2]octans,  $\text{P}(\text{SnMe}_2\text{SnMe}_2)_3\text{P}$  [5], ist der Anlass, kurz über die Synthese der analogen Siliciumverbindung zu berichten. Sie bildet sich gemäss Gl. 1 und kann durch Umkristallisieren aus n-Hexan oder



Benzol in Form farbloser Kristalle erhalten werden. Über die Umsetzung von  $\alpha,\omega$ -Dichlorpermethylpolysilanen ( $n > 2$ ) mit Na/K-Phosphid, -Arsenid, -Antimonid und -Bismuthid wird an anderer Stelle berichtet werden.

### Darstellung

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt, die verwendeten Apparaturen mehrmals evakuiert und mit trockenem  $\text{O}_2$ -freiem

Stickstoff belüftet. Sämtliche Lösungsmittel wurden durch Kochen über entsprechenden Trocknungsmitteln (K, LiAlH<sub>4</sub>) unter Stickstoff von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit.

Zur Darstellung von P(SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P werden 20 g ClMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>Cl zu einer Suspension von Na<sub>3</sub>P/K<sub>3</sub>P (aus 2.2 g weissem Phosphor, 3.58 g K und 2.79 g Na [6]) in 350 ml DME unter Eiskühlung langsam zugetropft. Man rührt das Reaktionsgemisch noch mehrere Stunden bei Raumtemperatur, erhitzt kurz zum Sieden und filtriert heiss über eine Umkehrfritte. Dann zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und kristallisiert aus n-Hexan oder Benzol um. Man erhält etwa 1.5 g P(Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P in Form farbloser Kristalle (Ausbeute etwa 10%) vom Schmelzpunkt 303°C (Zers.).

P(Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P lässt sich bei 140°C/0.05 mmHg sublimieren. Elementaranalyse: Gef.: Si, 40.65; ber.: Si, 40.97%. Die C, H-Analyse ergab keine reproduzierbaren Resultate, da die Substanz nur unvollständig verbrannte. Auch Überschichten mit Kaliumdichromat erbrachte nicht das erhoffte Ergebnis. Das M<sup>+</sup>-Signal bei der Molmasse 410 belegt jedoch zweifelsfrei die Zusammensetzung P<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>C<sub>12</sub>H<sub>36</sub> durch MS-spektroskopische Analyse.

### Spektren

<sup>31</sup>P- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren wurden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, extern breitbandentkoppelt, aufgenommen, <sup>1</sup>H-Spektren in benzolischer Lösung. Das <sup>31</sup>P-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ -254.2 ppm, im <sup>29</sup>Si-Spektrum findet sich ein dublettisches Dublett bei δ -23.9 ppm, mit Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(SiP) und <sup>2</sup>J(SiP) von 38.3 und 5.2 Hz. Das Protonensignal spaltet durch P-Kopplung in ein Dublett bei δ -0.23 ppm mit einer Kopplungskonstante von 6.0 Hz auf. Raman-Spektren wurden am Kristallpulver, IR-Spektren als Nujolverreibung registriert (Tab. 1).

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON P<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (cm<sup>-1</sup>)

Ra (s)	IR (s)	Zuordnung
840 vvw	835 vs	ρ(CH <sub>3</sub> )
815 vvw	810 vs	
794 vvw	790 vs	
750 mw	750 sh	
729 sh	729 m	
685 sh	688 m	ν <sub>as</sub> (SiC <sub>2</sub> )
665 s	668 vs	ν <sub>s</sub> (SiC <sub>2</sub> )
642 sh	640 sh	
	620 w	
492 w	495 vs	ν(SiSi) + ν(SiP)E'
479 w	480 sh	ν(SiP)E''
445 mw,br	455 m	ν(SiSi) + ν(SiP)A <sub>1</sub> 'E'
	409 vs	ν(SiP)A <sub>2</sub> ''
	366 s	
320 vvs		"νp" A <sub>1</sub> '
	300 w	δ, γ, ρ(SiC <sub>2</sub> )
	275 mw	
226 m		
216 m		
170 vs		
150 vvs		
112 m		

Bei der Interpretation der Schwingungsspektren kann man näherungsweise von einer  $D_{3h}$ -Symmetrie des  $P_2Si_6$ -Skeletts ausgehen, wie sie für  $P_2Sn_6Me_{12}$  in Lösung auch gefunden wird. In Analogie zum Sn-Derivat ist aber auch für  $P_2Si_6$  im Kristall eine Symmetrierniedrigung wahrscheinlich, so dass die Auswahlregeln der Punktgruppe  $D_{3h}$  durchaus verletzt sein können.

Besonders aussagekräftig ist nur der Bereich der SiSi- und SiP-Valenzschwingungen ( $300-500\text{ cm}^{-1}$ ), die sich gemäss:

$$\Gamma_{D_{3h}} = 2A'_1(\text{Ra}) + 2E'(\text{Ra,IR}) + A''_2(\text{IR}) + E''(\text{Ra})$$

auf die einzelnen Symmetrierassen verteilen. Die SiSi-Valenzschwingungen entfallen dabei auf  $A'_1 + E'$ , ( $\nu_s, \nu_{as}(\text{SiSi})$ ), die SiP-Koordinaten spannen  $A'_1$  ( $\nu_s(\text{PSi}_3)$ ) +  $E'(\nu_{as}(\text{PSi}_3))$  +  $A''_2(\nu_s(\text{PSi}_3))$  +  $E''(\nu_{as}(\text{PSi}_3))$  auf. Aufgrund der ähnlichen Atommassen von Si und P und der nicht allzu unterschiedlichen Kraftkonstanten  $f(\text{SiSi})$  und  $f(\text{SiP})$  ist in  $A'_1$  und  $E'$  allerdings mit starken kinetischen Kopplungen zu rechnen.

Unter Annahme von  $D_{3h}$ -Symmetrie sollten also im Raman Spektrum 5, im IR-Spektrum 3 Linien, bei zwei Koinzidenzen, auftreten. Tatsächlich weist das Ra-Spektrum in diesem Bereich vier Linien auf, von denen jene bei  $445\text{ cm}^{-1}$  aber sehr breit ist und durchaus einer Überlagerung zweier Grundschnwingungen entsprechen könnte. Die sehr starke Linie bei  $320\text{ cm}^{-1}$  entspricht der Pulsationsschwingung des Käfigs (" $\nu_p$ ") und stellt eine gekoppelte SiSi-, SiP-Valenzschwingung dar. Die verbleibenden zwei Linien lassen sich zwanglos zuordnen (s. Tabelle 1).

Nicht so klar ist die Zuordnung des IR-Spektrums. Das Auftreten der Absorption bei  $480\text{ cm}^{-1}$  kann noch durchaus als Verletzung der Auswahlregeln gedeutet werden, die durch Verzerrung des Moleküls und damit einhergehende Symmetrie-Erniedrigung hervorgerufen wird. Dagegen ist die Zuordnung der starken Bande bei  $366\text{ cm}^{-1}$  weitgehend spekulativ. Für eine Kombinationschwingung scheint ihre Intensität zu hoch, allenfalls könnte man noch eine Fermi-Resonanz mit der Bande bei  $409\text{ cm}^{-1}$  vermuten. Auch die Interpretation als eine unter  $D_{3h}$  verbotene Grundschnwingung wäre möglich. Insgesamt stehen die Schwingungsspektren mit der  $P_2Si_6$ -Struktur im Einklang, deuten aber auf einen verzerrten Käfig hin.

## Literatur

- 1 R.T. Oakley, D.A. Stanislawski und R. West, *J. Organometal. Chem.*, 157 (1978) 389.
- 2 T.H. Newman, R. West und R.T. Oakley, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) 159.
- 3 T.H. Newman, J.C. Calabrese, R.T. Oakley, D.A. Stanislawski und R. West, *J. Organometal. Chem.*, 225 (1982) 211.
- 4 E. Hengge und U. Brychcy, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 84.
- 5 M. Dräger und B. Mathiasch, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1079.
- 6 G. Becker und W. Hölderich, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2484.