

### Preliminary communication

---

## $P_6Si_4(SiMe_3)_8$ , EIN CYCLISCHES SILYLPHOSPHAN MIT PP- UND SiSi-BINDUNGEN

K. HASSLER

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

(Eingegangen den 28. Dezember 1983)

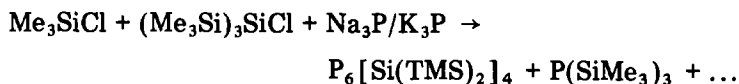
### Summary

Tris(trimethylsilyl)chlorosilane reacts with Na/K phosphide in DME to form a silylphosphane  $P_6Si_4(SiMe_3)_8$ , which is characterized by  $^1H$ ,  $^{31}P$ , IR, Raman and mass spectra and by elemental analysis. The spectra suggest a polycyclic structure.

---

Kürzlich berichteten Cowley und Mitarbeiter [1] über die Reaktion von Tris(trimethylsilyl)silyllithium,  $(TMS)_3SiLi$  ( $TMS = SiMe_3$ ), mit Phosphorhalogeniden wie  $Me_3CPCl_2$  und  $MePCl_2$ . Im ersten Fall fanden sie  $(TMS)_3SiPCl(CMe_3)$  und  $(TMS)_2ClSiP(CMe_3)(TMS)$ , die Reaktion mit  $MePCl_2$  lieferte hauptsächlich  $(MeP)_5$ . Die Umsetzung mit  $PCl_3$  dagegen erbrachte nur polymeres Material.

Geht man bei letztgenannter Reaktion nicht vom Prinzip Chlorphosphan + Alkalisilylverbindung, sondern von Chlorsilan und Alkaliphosphorverbindung aus (was sich z.B. auch bei der Darstellung von  $P(SiPh_3)_3$  bewährt [2]) so erhält man in guten Ausbeuten die Verbindung  $P_6[Si(TMS)_2]_4$  (I), über deren Synthese und Eigenschaften hier berichtet werden soll. In einem typischen Versuch wurde ein Gemisch aus  $Me_3SiCl$  und  $(Me_3Si)_3SiCl$  (Molverhältnis 10/1) mit Na/K-Phosphid in Dimethoxyäthan umgesetzt:



I kann nach dem Abdestillieren des gebildeten  $P(SiMe_3)_3$  in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Das Protonenspektrum von I zeigt ein scharfes Singulett bei  $\delta$  0.52 ppm (geg. TMS). Daraus folgt, dass die  $SiMe_3$ -Gruppen nicht direkt an ein P-Atom gebunden sein können, da ansonsten ein Aufspalten der Signale erfolgen müsste ( $^3J(HCSiP) \sim 5$  Hz). Im  $^{29}Si$ -Spektrum konnten nur  $SiMe_3$ -Resonanzen bei  $\sim -8$  ppm (geg. TMS) als breites, schwach strukturiertes Signal

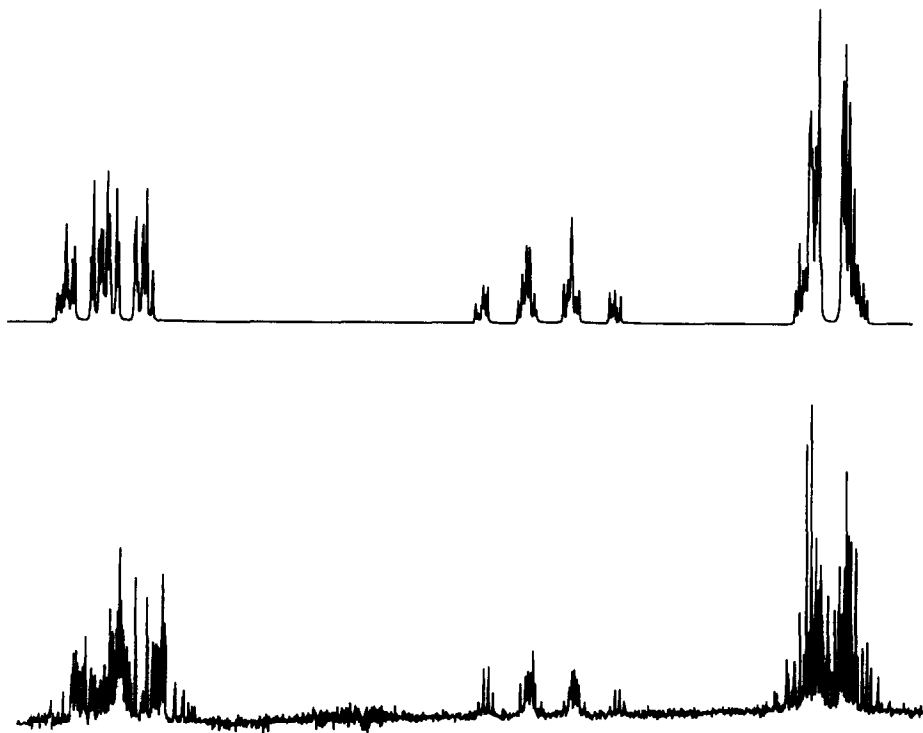
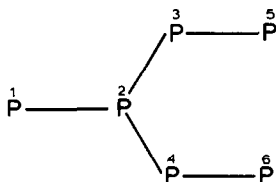


Fig. 1. Mit geschätzten Parametern berechnetes (oben) und experimentelles  $^{31}\text{P}$ -Spektrum von  $\text{P}_6\text{Si}_{12}\text{Me}_{24}$ .

aufgefunden werden, das nur eine grobe Abschätzung der Obergrenze für die  $^2J(\text{SiSiP})$ -Kopplung mit 10–15 Hz zulässt. Wegen der relativ schlechten Löslichkeit der Substanz waren die Signale der direkt an Phosphor gebundenen Si-Atome nicht aufzufinden, möglicherweise sind sie von den  $\text{SiMe}_3$ -Resonanzen überlagert. Im Massenspektrum findet sich der Molekülpeak bei einem  $m/e$ -Verhältnis von 882–885, die Fragmentierung erfolgt bevorzugt durch Verlust von  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Einheiten.

Die verlässlichsten Rückschlüsse auf das Phosphor-Gerüst erlaubt naturgemäß das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum. Geht man aufgrund der  $^1\text{H}$ - und Massenspektren davon aus, dass die freien Valenzen am Phosphor durch  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen verbrückt sind, so sollte das Molekül fünf PP-Bindungen aufweisen. Das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum (Fig. 1, 36.43 MHz für  $^{31}\text{P}$ ) weist bei grober Interpretation ein Quartett bei  $\delta$  -106 ppm, ein Dublett bei  $\delta$  -165 ppm und ein Triplett bei etwa -10 ppm auf, die jeweils durch Fernkopplungen  $^2J$  und  $^3J$ , weiter aufgespalten sind. Aufgrund der Spektrenstruktur ist folgende Anordnung der P-Atome wahrscheinlich:



Figur 1 zeigt neben dem experimentellen ein mit geschätzten Parametern ( $\delta^1 = \delta^5 = \delta^6 = -165$  ppm,  $\delta^2 = -106$  ppm,  $\delta^3 = \delta^4 = -10$  ppm, alle Kopplungskonstanten  $^1J -300$  Hz,  $^2J$  50 Hz und  $^3J -15$  Hz) simuliertes Spektrum, die Übereinstimmung ist überraschend gut. Über die Art der Verbrückung der freien P-Valenzen durch die Si-Atome erlauben die Spektren keine gesicherten Aussagen, aufgrund der  $^1J$ -Kopplungskonstanten dürfte aber zumindest ein P-Dreiringstruktur auszuschliessen sein.

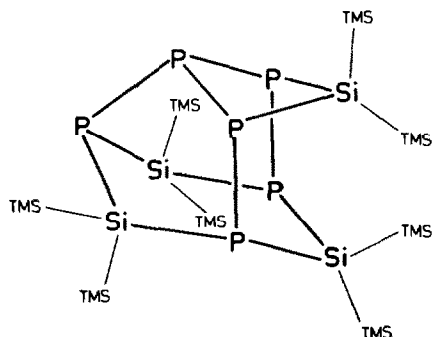


Fig. 2. Vorgeschlagene Struktur für  $P_6Si_4(SiMe_3)_8$  (TMS =  $SiMe_3$ ).

Figur 2 zeigt einen Strukturvorschlag, eine endgültige Bestätigung erhoffen wir durch eine Röntgenstrukturanalyse (in Vorbereitung).

Das Schwingungsspektrum von I (siehe weiter unten) zeigt deutlich die Anwesenheit von  $SiMe_3$ -Gruppen ( $\rho(CH_3)$  bei  $850\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s, \nu_{as}(SiC_3)$  bei  $620$  und  $690\text{ cm}^{-1}$ ), im Bereich der SiSi-, PP- und SiP-Valenzschwingungen ( $500\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ ) lassen sich keine Zuordnungen angeben, da diese Schwingungen untereinander stark verkoppelt sind. Die Vielzahl der Schwingungen und die gleichzeitige IR- und Raman-Aktivität fast aller Linien lässt auf eine niedrige Gesamtsymmetrie der Moleküls schliessen.

I ist in festem Zustand aussergewöhnlich beständig gegen Feuchtigkeit und Hydrolyse (so verändert sich das Ra-Spektrum nach 24-stündigem Aufbewahren an Luft nicht). Offenbar schirmen die  $SiMe_3$ -Gruppen die SiP-Bindungen wirkungsvoll gegen  $O_2$  und  $H_2O$  ab. In Kürze wird über weitere Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus sowie Umsetzungen von Na/K-Arsenid, -Antimonid und -Bismuthid mit  $ClSi(SiMe_3)_3$  und u.a.  $Cl_2Si(SiMe_3)_2$  noch berichtet werden.

#### Experimentelles:

15 g (53 mmol)  $ClSi(SiMe_3)_3$  und 57.60 g (531 mmol)  $ClSiMe_3$  werden in n-Hexan bei  $-15^\circ\text{C}$  vorgelegt. Dazu tropft man während etwa 2 h eine Suspension von Natrium-Kaliumphosphid in DME [3] (bereitet aus 6.03 g (194.5 mmol) weissem Phosphor, 7.64 g (332.5 mmol) Na und 9.82 g (251.2 mmol) K). Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Aus dem Rückstand erhält man nach Abdestillieren von  $P(SiMe_3)_3$  durch Umkristallisieren aus Benzol etwa 5–8 g  $P_6Si_4(SiMe_3)_8$  in farblosen Kristallen. (Ausbeute etwa 40–70%, bez. auf eingesetztes  $ClSi(SiMe_3)_3$ ).

*Elementaranalyse:* ber.: C, 32.61; H, 8.20; Si, 38.17.  $P_6Si_{12}C_{24}H_{72}$  gef.: C, 32.62; H, 8.36; Si, 38.50%. Schwingungsspektren ( $< 900\text{ cm}^{-1}$ ), IR/Ra: 835vs/840w; 745m/743s; 688vs/685s; 624vs/624vs; -/500mw; 480m/479w; -/467sh; -/439s; 418m/412m; 405mw/-; 389m/391s; 345mw/351m; 328m/324vs; -/250m; /212m; /165vs; /139sh  $\text{cm}^{-1}$ .

### Literatur

- 1 A.H. Cowley und T.H. Newman, *Organometallics*, 1 (1982) 1412.
- 2 K. Hassler, *Monatsh. Chem.*, 113 (1982) 421.
- 3 G. Becker und W. Hölderich, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2484.