

JOM 23523PC

Preliminary Communication

Eine einfache Methode zur Darstellung von Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)-phosphiden

Frank Uhlig und Reinhard Hummeltenberg

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, Postfach 8, O-4020 Halle / Saale (Deutschland)

(Eingegangen den 7. Dezember 1992)

Abstract

A simple way for the preparation of alkali-bis(trimethylsilyl)-phosphides is described by the reaction of tris(trimethylsilyl)-phosphine with alkali-alcoholates.

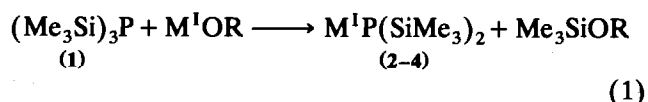
Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)phosphide stellen wichtige Bausteine in der phosphororganischen Chemie dar [1–4].

Sie waren bisher nur im Falle des Lithiums direkt durch Metallierung des Tris(trimethylsilyl)phosphans (1) mit Lithiumalkylen zugänglich [5].

Die Bis(trimethylsilyl)phosphide des Natriums bis Cäsiums konnten dagegen nur auf dem Weg über das entsprechende P–H-funktionelle Phosphan erhalten werden [6,7]. Als nachteilig erweist sich bei letzteren die Notwendigkeit der Darstellung des Bis(trimethylsilyl)phosphans durch Hydrolyse des entsprechenden

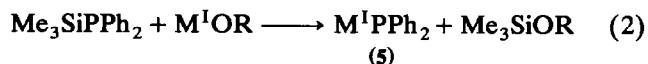
Trisphosphans und die damit verbundenen Ausbeuteverluste.

Einfacher als gemäß dem bislang bekannten Weg sind die Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)phosphide des Lithiums (2), Natriums (3) und Kaliums (4) durch Umsetzung von 1 mit Alkali-metallalkoholaten erhältlich (Gl. (1)).



$\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}$ (2), Na (3), K (4); $\text{R} = \text{Me}$, ^tBu

Die Reaktion kann auch auf andere nur teilweise silylierte Phosphane übertragen werden (Gl. (2)).



Bei geeigneter Wahl des Alkoholates läßt sich das entstehende Alkoxytrimethylsilan ohne Schwierigkeiten aus dem Reaktionsgemisch entfernen und charakterisieren. Die Ausbeuten an isolierten Phosphiden liegen zwischen 65 und 75%, der Umsatzgrad (^{31}P -NMR-spektroskopisch) bei über 98%.

Alle Silylphosphide wurden mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalysen charakterisiert (Tab. 1). Die erhaltenen Werte entsprechen denen, die in [7] erstmalig publiziert wurden.

1. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt.

Correspondence to: Dr. F. Uhlig.

TABELLE 1

Spektroskopische Daten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der erhaltenen Phosphide

| Formel | ^{31}P -NMR δ (ppm) | ^1H -NMR | | Fp. (°C) | Ausbeute (%) |
|--|--|----------------------------------|---------------------------|-------------|-----------------|
| | | $\delta(\text{SiCH}_3)$ (ppm) | $^3J(\text{P-H})$ (Hz) | | |
| $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1,7\text{THF}[5]$ | –303 | 0,04(D) | 3,4 | – | 65 |
| $\text{NaP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF}$ | –304 | 0,01(D) | 3,4 | 72–75 | 70 |
| $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ | –296 | 0,07(D) | 3,3 | 350 (Zers.) | 75 |
| KPPH_2 | –14 | – | – | – | 98 ^a |

^a Mol% Phosphor, ^{31}P -NMR-spektroskopisch ermittelt.

1.1. Darstellung von 2–4

Zu 5 g (20 mmol) 1 in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei Raumtemperatur in kleinen Portionen 20 mmol des jeweiligen Alkoholates gegeben und anschließend 4 h gerührt. Das Lösungsmittel und das gebildete Alkoxytrimethylsilan werden im Vakuum entfernt. Den Rückstand nimmt man in 20 ml Toluol auf und kühlt die Lösung etwa 30 min. auf -20 bis -30°C ab. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet (s. Tabelle 1).

1.2. Darstellung von 5

Der analog 1.1. nach Abziehen des Lösungsmittels und des Alkoxytrimethylsilans erhaltene Rückstand

wird in wenig Tetrahydrofuran gelöst und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht (s. Tabelle 1).

Literatur

- 1 G. Fritz und J. Härer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **481** (1981) 185.
- 2 T. Allspach, M. Regitz, G. Becker und W. Becker, *Synthesis*, (1986) 31.
- 3 M. Scheer, F. Uhlig, T. T. Nam, M. Dargatz, H.-D. Schädler und E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **585** (1990) 177.
- 4 M. Scheer, S. Gremler, E. Herrmann, U. Grünhagen, M. Dargatz und E. Kleinpeter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **600** (1991) 203.
- 5 G. Fritz und W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **422** (1976) 104.
- 6 F. Uhlig, M. Dargatz, M. Scheer, E. Herrmann und H. Richter, German Pat. DD 294262(25), 1991.
- 7 F. Uhlig, S. Gremler, M. Dargatz, M. Scheer und E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **606** (1991) 105.