

Umsetzungen der Silylphosphine mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und LiCH_3^*

VON G. FRITZ UND G. BECKER

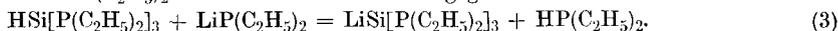
Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Während $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ nicht mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (I) reagiert, setzen sich SiH-haltige Silylphosphine mit einer $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppe sowie SiH- und Si-methylhaltige Silylphosphine mit (I) unter Phosphorylierung und LiH-Bildung um; z. B.

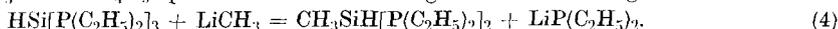


SiH-haltige, Si- CH_3 -freie Silylphosphine mit mehreren $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Gruppen wie $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ reagieren mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ unter Austausch von Li gegen H nach

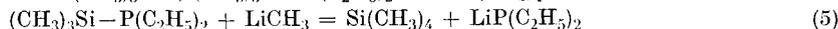


$\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ bildet mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ das $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, mit SiH_3Br das $\text{H}_3\text{Si}-\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$.

LiCH_3 bzw. LiC_4H_9 spalten die Si-P-Bindung. Die Reaktion beginnt nach



und führt über $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zum $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

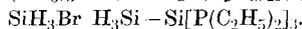


Abstract

Whereas $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ does not react with $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (I), there are reactions of SiH-containing silylphosphines with one $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ group as well as of SiH- and Si-methylated silylphosphines with (I), yielding phosphorylated products and LiH according to equ. (1) (2).

SiH-containing silylphosphines, being Si- CH_3 -free and having more than one $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -group, such as $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, react with $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ by exchange of Li for H, acc. to equ. (3).

With $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ yields $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ and with



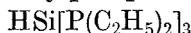
There is a cleavage of the Si-P bond with $\text{Li}-\text{CH}_3$ or $n-\text{LiC}_4\text{H}_9$.

The reaction starts as shown in equ. (4), yielding $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ and $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ as intermediate products and finally $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (equ. 5).

Da bei der Bildung der Silylphosphine aus Halogensilanen und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

*) Vorbericht: Z. anorg. allg. Chem. **364**, 337 (1969).

die Nebenreaktionen überwiegen, wenn ein Überschuß an $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ im Reaktionsgemisch vorhanden ist¹⁾, wurde der Einfluß des $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auf isolierte Silylphosphine untersucht und die Umsetzung zwischen



und Li-alkylen (Li-butyl und LiCH_3) einbezogen. Die Reaktionen der Silylphosphine sind an den Veränderungen der PMR-Spektren zu verfolgen.

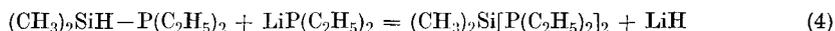
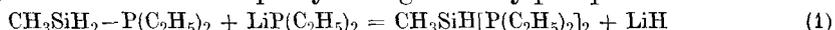
I. Umsetzungen zwischen Silylphosphinen und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Die Untersuchung führte zu folgenden Ergebnissen:

Die verschiedenen Silylphosphine lassen sich nach ihrem Verhalten gegen $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in drei Gruppen einteilen.

1. Die Si-methylhaltigen, SiH-freien Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und $\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ sind gegen $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ beständig.

2. Die Si-methyl- und SiH-haltigen Silylphosphine reagieren unter Bildung von LiH und Phosphorylierung des Silylphosphins nach

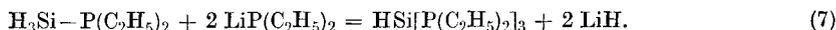
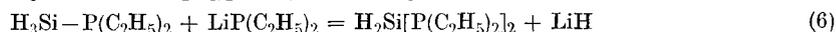
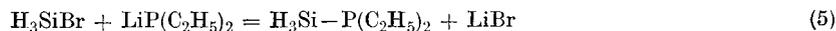


Am schnellsten verläuft die Reaktion nach Gl. (1), die übrigen sind erheblich langsamer und Reaktion Gl. (3) ist erst nach mehreren Tagen vollständig abgelaufen. Der Reaktionsablauf kann über das PMR-Spektrum verfolgt werden. Die Signale der Ausgangsverbindung verschwinden, die Signale der Endprodukte treten auf. In präparativen Ansätzen ließen sich die Reaktionsprodukte isolieren. Die Reaktion zwischen $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ im Verhältnis 1 : 1 bleibt nicht auf der Stufe des



stehen, sondern läuft teilweise bis zum $\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$.

Auch das $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist zu dieser Gruppe zu rechnen. Das ist sowohl bei seiner Darstellung¹⁾ aus H_3SiBr und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Gl. (5) zu erkennen [Nebenprodukte nach Gl. (6) und (7)] als auch an den PMR Spektren des Systems $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu sehen, die den Reaktionsablauf nach Gl. (6) und (7) bestätigen



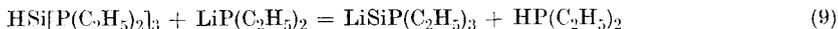
Zusätzlich ist bei der Darstellung des $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aus H_3SiBr die Bildung von SiH_4 festzustellen, Gl. (8)



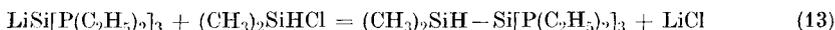
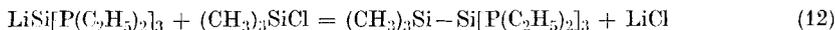
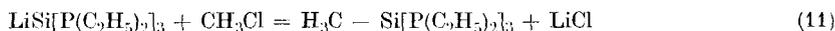
¹⁾ G. FRITZ, G. BECKER u. D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **372**, 171 (1970).

Im PMR-Spektrum des Reaktionsgemisches $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ verschwinden im Laufe von einigen Tagen alle SiH-Resonanzen.

3. Die Verbindungen $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ und $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ reagieren mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ unter Austausch des SiH-Wasserstoffes gegen Lithium nach den Gl. (9) (10).



Am übersichtlichsten ist die Umsetzung des $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ nach Gl. (9). Sie läßt sich im PMR Spektrum leicht verfolgen. Nach 2 Stunden sind die SiH-Resonanzen fast vollständig verschwunden, und es treten entsprechend die PH-Resonanzen auf. Die Farbe der ätherischen Lösung geht dabei von schwach gelb nach hellrot. Bei der Umsetzung konnten etwa 80% des nach Gl. (9) gebildeten $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ nachgewiesen werden. Das entstehende $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ wird als rote, harzartige Substanz erhalten, die sich wieder vollständig in Äther löst und mit CH_3Cl , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$, SiH_3Br reagiert nach:



Die Umsetzungen mit $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ verlaufen primär nach den Gl. 11, 12, 13, 14 aber es treten auch hier Nebenprodukte auf, besonders deutlich bei den SiH-haltigen Silylphosphinen²⁾.

Bei der Umsetzung des $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ nach Gl. 10 ist es bisher nicht gelungen, die Verbindung $\text{HLiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ zu fassen. Es bilden sich $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und höhermolekulare Produkte.

Die Reaktionen nach Gl. 1-7 entsprechen dem Hydridcharakter der (+) (-)

Si-H-Bindung [mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Bildung von LiH und Phosphorylierung am Si-Atom]. In den Si- CH_3 -freien Verbindungen $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ verändern die $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppen den Charakter der SiH-Bindung soweit, daß mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ der H-Li-Austausch unter Bildung von $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ möglich wird. Die chemische Verschiebung der SiH-Resonanzen der Verbindungen $\text{H}_x\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-x}$ steigt mit der Anzahl der $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppen am Si-Atom¹⁾, was auf eine derartige Veränderung der SiH-Bindung hindeutet. Mit Li-alkylen (n-Li-butyl, LiCH_3) unterbleibt der Austausch und es erfolgt eine Spaltung der Si-P Bindung unter Alkylierung am Si-Atom und Bildung von $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Abschn. III). Während die Reaktion des $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

²⁾ G. FRITZ u. G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **372**, 196 (1970).

nach Gl. (9) Ähnlichkeit mit dem Verhalten acider CH-Gruppen besitzt ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{LiCH}_3 \rightarrow \text{R}-\text{C}\equiv\text{CLi} + \text{CH}_4$) wird bei der Umsetzung von $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit LiCH_3 kein CH_4 gebildet und die Alkylierung des Si-Atoms bestimmt den Reaktionsablauf.

1. Umsetzung zwischen $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

288 mg $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

wurden mit 240 mg $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Molverhältnis 1 : 1, nach Gl. (1) 16,8% Überschuß, gelöst in Äther) in einem PMR-Röhrchen bei -180°C vereinigt, das Röhrchen abgeschmolzen und erst kurz vor der Messung aufgetaut. Beim Auftauen setzt die Reaktion sofort ein, und das Gemisch wird trüb durch Abscheidung von LiH. Während der Messungen im PMR-Gerät steigt die Temperatur auf 40°C , wodurch die Umsetzung so beschleunigt wird, daß durch das ausfallende LiH eine starke Linienverbreiterung eintritt. Nach Absetzen des Niederschlags (nach 14 Std.) läßt sich das Spektrum erneut messen. Abb. 1 zeigt das Spektrum der Umsetzungsprodukte. Im SiH-Bereich (Abb. 1c) sind die SiH-Signale der Ausgangsverbindung $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Dublett von Quartetts) nicht mehr festzustellen, statt dessen aber die Signale des Reaktionsproduktes $\text{CH}_3\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$; gemessen:

Tripletts von Quartetts $J_{\text{HSiCH}} = 4,3 \text{ Hz}$; $J_{\text{HSiP}} = 15,0 \text{ Hz}$;

für $\text{CH}_3\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ $J_{\text{HSiCH}} = 4,3 \pm 0,1 \text{ Hz}$; $J_{\text{HSiP}} = 15,2 \pm 0,1 \text{ Hz}$.

Wesentlich komplizierter sind die Verhältnisse im SiCH_3 -Bereich, Abb. 1b. Auffallend ist das starke Quartett des $\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ (bedingt durch den Überschuß des $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ im Reaktionsgemisch). Die bei höherem Feld liegenden Signale des Quartetts sind durch Überlagerung mit denen des $\text{CH}_3\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (Dublett von Triplets) verbreitert und zusätzlich aufgespalten. Die sichere Identifizierung des $\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ ist somit möglich. Das $\text{CH}_3\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ wurde in einem präparativen Ansatz isoliert. Dazu Teil IV.

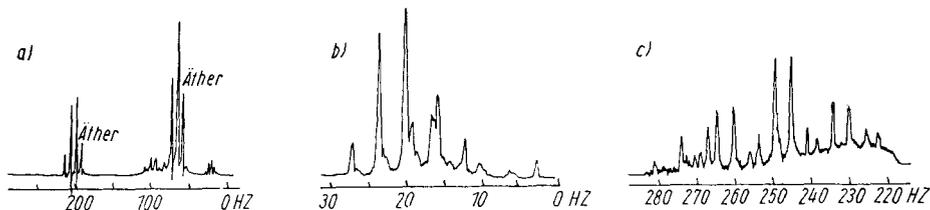


Abb. 1. PMR Spektren der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

- a) Gesamtspektrum, b) Si- CH_3 -Bereich bei 50 Hz
c) Si-H-Bereich bei 50 Hz

2. Reaktion zwischen $\text{CH}_3\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. 489 mg $\text{CH}_3\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ wurden in einem PMR-Röhrchen mit 211 mg $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (stöchiometrische Menge nach Gl. (3)) in 0,4 ml Äther bei -180°C vereinigt und das Röhrchen verschlossen. Beim Auftauen trat sofort Reaktion unter LiH-Abscheidung ein. Innerhalb von 2 Tagen setzte sich das ausgefallene LiH soweit ab, daß einwandfreie Messungen ermöglicht wurden. Im PMR-Spektrum ist nun im Si- CH_3 -Bereich ein starkes Quartett mit noch starkem Untergrund (verbleibende Signale der Ausgangsverbindung) zu sehen. Im SiH-Bereich sind neben den ^{13}C -Satelliten des Äthers (Lösungsmitteln) mit $J_{13\text{C}} = 7,0 \text{ Hz}$ bei starker Auflösung noch einige Signale sehr geringer Intensität zu sehen. Sie stehen zu-

einander im Verhältnis eines Triplettts von Quartetts und sind auf Grund der Kopplungskonstanten $J_{\text{HCSiH}} = 4,3 \text{ Hz}$; $J_{\text{HSiP}} = 15,2 \text{ Hz}$ dem Ausgangsprodukt zuzuordnen. Die Reaktion ist also noch nicht beendet. Auch nach 9 Tagen war der Untergrund im Si-Methylbereich noch nicht völlig verschwunden und somit das Ausgangsprodukt noch teilweise vorhanden. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch 48 Stunden auf 42°C erwärmt. Dabei bildete sich noch weiteres LiH. Im Si-Methylbereich des PMR-Spektrums zeigte sich nun ein starkes Quartett ohne Untergrund mit den Werten $J_{\text{HCSiP}} = 3,45 \text{ Hz}$, $\tau_{\text{CH}_3\text{Si}} = 9,63$.

(reines $\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$) : $J_{\text{HCSiP}} = 3,55 \pm 0,1 \text{ Hz}$; $\tau_{\text{CH}_3\text{Si}} = 9,54$).

Auch im SiH-Bereich ist die Ausgangsverbindung nicht mehr zu sehen.

Die Umsetzung nach Gl. (3) benötigt wesentlich längere Zeit und höhere Temperatur als die Reaktion des $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zum $\text{CH}_3\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ nach Gl. (1).

3. Die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Die PMR-Messungen an $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bestätigen den Ablauf nach Gl. (4). Es fällt LiH aus und die SiH-Signale verschwinden. Im Si-Methyl-Bereich geht das Pseudotriplett des $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in das Triplett des $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ über, das in einem präparativen Ansatz isoliert werden konnte. Dazu wurden 4,2 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 50 ml Äther bei Zimmertemperatur in die ätherische Lösung von 6,5 g $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 10 ml Äther eingetropfelt. Im Laufe von 2 Stunden schied sich ein feiner weißer Niederschlag ab. Zur Vervollständigung der Reaktion blieb die Lösung 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Anschließend wurde der Niederschlag abgesaugt und das LiH identifiziert. Da die destillierte Abtrennung der Reaktionsprodukte vom Rückstand Komplikationen bereitet, wurde das Reaktionsprodukt mit Pentan extrahiert. Bei der anschließenden Destillation wurde zunächst das Gemisch Äther-Pentan abgetrennt und anschließend zwei Hauptfraktionen erhalten. 1. Zwischen 170 und $220^\circ \text{C}/67 \text{ mm Hg}$, 2. $83^\circ \text{C}/3 \text{ mm Hg}$. Nach dem PMR-Spektrum bestand die Fraktion 2 (2,1 g) aus dem reinen $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$.

Analyse: ber. P: 26,2% Si 11,85% gef. P: 25,5% Si 11,7%.

Die Fraktion 1 enthält nach dem PMR-Spektrum zusätzlich noch die SiH-haltige Ausgangsverbindung.

4. Umsetzung $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. 220 mg $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 250 mg $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Molverhältnis 1 : 1,42), gelöst in 0,25 ml Äther, wurden in einem PMR-Gefäß eingefroren und eingeschmolzen. Es entsteht eine viskose hellgelbe Flüssigkeit, in der schon nach einigen Minuten ein Niederschlag ausfällt. Das PMR-Spektrum ist in Abb. 2 dargestellt. Das Dublett im SiH-Bereich der Ausgangsverbindung $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (\square) verschwindet innerhalb von Stunden, und es tritt dafür das Triplett von $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (+) und schwach das Quartett von $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ (O) auf. Da die PMR-Spektren der reinen Verbindungen bekannt sind¹⁾, ist die sichere Zuordnung im Gemisch möglich, wie die folgenden Werte zeigen.

J_{HSiP} :	$\text{H}_3\text{SiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	$\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$
reine Verbindung	$16,6 \pm 0,1 \text{ Hz}$	$14,9 + 0,1 \text{ Hz}$	$14,6 \pm 0,1 \text{ Hz}$
im Gemisch gem.	$16,5 \pm 0,3 \text{ Hz}$	$15,0 \pm 0,3 \text{ Hz}$	$14,5 \pm 0,3 \text{ Hz}$

Mit dem Auftreten der Si-ärmeren Silylphosphine scheidet sich gleichzeitig LiH ab, wodurch die Auflösung der Signale verschlechtert wird. Bald darauf wird bei höherem Feld (höher als das Ätherquartett) ein neues starkes Signal sichtbar (\otimes) das dem SiH_4 zuzuordnen ist, wie ein Vergleich der chemischen Verschiebungen – errechnet mit dem Be-

³⁾ E. A. V. EBSWORTH u. J. J. TURNER, J. chem. Physics **36**, 2628 (1962).

zugspunkt $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ —ergibt $[\text{SiH}_4: \tau_{\text{SiH}} \text{ gemessen } 6,77; \text{ für } \text{SiH}_4 \text{ } 6,80^3]$. Im Laufe von 12 Stunden verschwinden die Signale der Silylphosphine, nur das des SiH_4 bleibt noch weitere 12 Stunden erhalten. Bereits während der ersten Messung treten die PH-Protonen

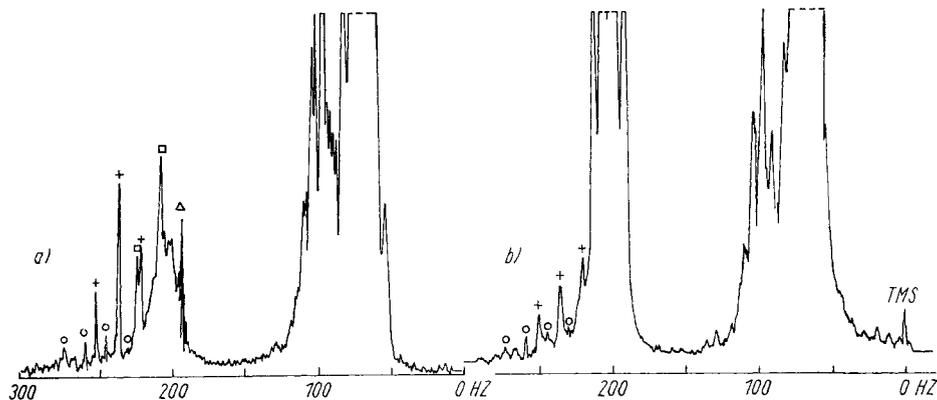


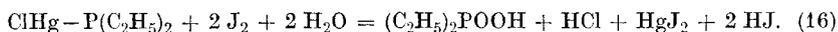
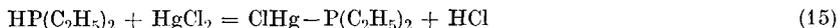
Abb. 2. PMR Spektren der Umsetzung von $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

- $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- + $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$
- $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$
- △ SiH_4

des $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auf, die sich mit fortschreitender Umsetzung verstärken. Ihre Intensität bleibt jedoch schwach und ist nur bei einer Aufnahmebreite von 50 Hz und hoher Auflösung zu erkennen. Bei einer weiteren Messung mit 155,7 mg $\text{SiH}_3-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 74 mg $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 0,5 ml Äther (nur 60% der stöchiometrischen Menge, um die Reaktion auf der Stufe der Silylphosphine $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ abubrechen) wurden alle Werte bestätigt, jedoch war das Auftreten des SiH_4 nicht zu beobachten.

Die Untersuchung ergibt, daß $\text{H}_3\text{SiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gegen $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ instabil ist und daß die Umsetzung gemäß den Gl. (6), (7) abläuft. Die bei der Reaktion sich bildenden Silylphosphine $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ und $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ reagieren mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ weiter unter Bildung von $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wie im folgenden gezeigt wird.

5. Umsetzung von $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. 351,8 mg $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ wurden in einem PMR-Röhrchen eingeforen und die Lösung von 114 mg $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (stöchiometrische Menge) in 0,5 ml Äther zugegeben, das Röhrchen abgeschmolzen und die Probe kurz vor der Messung des PMR-Spektrums aufgetaut. Schon während der ersten Messung war das Quartett der SiH-Resonanz vollständig verschwunden und dafür bei etwas tieferem Feld ($\tau = 5,42$) das Multiplett der PH-Resonanzen des Diäthylphosphins zu erkennen. Die Farbe der Lösung änderte sich von anfänglich hellgelb über tiefgelb nach hellrot, und nach 3 Tagen war die Lösung dunkelrot. Es treten die fünf Hauptsignale der PH-Resonanzen deutlich hervor (Abb. 3). Diese Beobachtung begründet die Reaktion nach Gl. (9). Die Bestimmung des nach Gl. (9) gebildeten Phosphins gibt einen Anhalt über die Vollständigkeit der Umsetzung. Sie erfolgte nach⁴) Gl. (15), (16).



⁴) G. FRITZ u. G. POPPENBURG, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 147 (1964).

Dazu wurde $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit der stöchiometrischen Menge $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Äther umgesetzt (Äther gereinigt über LiAlH_4) und die leichter siedenden Bestandteile ($\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Äther) nach 12 Stunden bei Unterdruck in ein gekühltes Gefäß mit Zerschlagventil

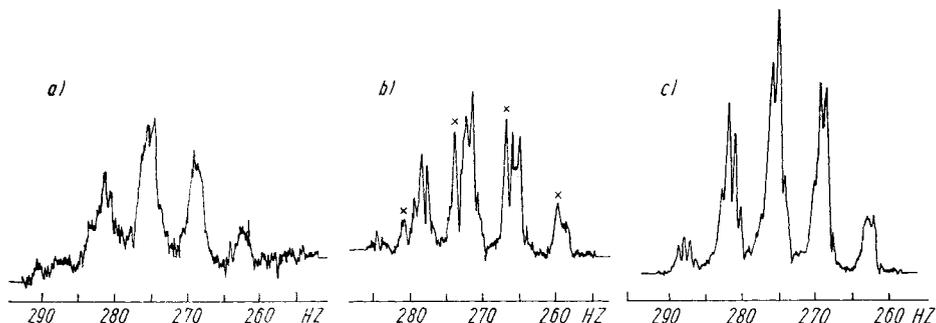


Abb. 3. PMR Spektren der PH-Resonanzen des $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in der Umsetzung von $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

- Diäthylphosphin aus der Reaktion des $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- Gemisch aus 670 mg Äther und 266 mg Diäthylphosphin
× ^{13}C -Satelliten des Äthers
- reines Diäthylphosphin

destilliert. Aus dem verbleibenden zähen, roten Rückstand wurde bei Unterdruck innerhalb mehrerer Stunden soweit wie möglich das restliche Phosphin herausdestilliert, das gesamte Phosphin mit dem Äther in eine wäßrige HgCl_2 -Lösung gebracht. Die Titration nach 2 Stunden ergibt, daß 76,4 bzw. 78,5% des nach Gl. (9) zu erwartenden Phosphins vorliegen.

Tabelle 1

Jodometrische Bestimmung des $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ im Umsetzungsprodukt aus $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

$\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	$\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	
		bet.	gef.
1.464 g	474,7 mg	444 mg	345 mg 77,6%
1.579 g	510 mg	484 mg	379 mg 78,5%

Die Abweichung des ermittelten Wertes für den Phosphingehalt von 100% ist teilweise auf die unvollständige Abtrennung des $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aus dem Reaktionsgemisch zurückzuführen.

6. Umsetzung von $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. 380 mg reines $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (Reinheitsprüfung über PMR-Spektrum) wurden in einem PMR-Röhrchen mit einer Lösung von 175 mg $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [stöchiometrische Menge Gl. (10)] in 0,5 ml Äther vereinigt, TMS als Standard zugegeben, eingefroren und abgeschmolzen. Kurz vor der ersten Messung wurde das Reaktionsgemisch aufgetaut. Schon das erste Spektrum der Lösung zeigte keine SiH-Resonanzen mehr, und es treten bei tieferem Feld [$\tau = 5,42$] die PH-Signale des $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auf, die von den ^{13}C -Satelliten des Äthers überlagert werden. Im Laufe einiger Stunden verbessert sich die Auflösung, und die Resonanzen treten deutlich hervor. Die Spektren entsprechen denen der Abb. 3. Die Farbe der Lösung ändert sich von hellgelb nach rot.

Die Bestimmung des gebildeten $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ über die Titration nach Gl. (15), (16) ergibt 102% $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, gebildet nach Gl. (10).

Auch mit einem Überschuß $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Molverhältnis 1 : 2) werden nicht alle SiH-Gruppen des $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ausgetauscht.

II. Reaktionen des $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

Nach Gl. (9) bildet sich $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ bei der Umsetzung von $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Dabei entstehen nach der analytischen Bestimmung etwa 0,8 Mol $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, während bei vollständigem Ablauf der Reaktion nach Gl. (9) ein Mol zu erwarten ist. Aus dem roten, harzartigen Reaktionsprodukt war die Lithiumverbindung nicht abzutrennen. Ihre Existenz ist aber an Hand charakteristischer Umsetzungen zu belegen. Dazu wurden Reaktionen ausgewählt, die unter Bildung von Lithiumhalogenid verlaufen und zu Verbindungen führen, die an Hand ihrer PMR-Spektren zu charakterisieren sind. So verlaufen die Umsetzungen des $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit CH_3Cl , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$, H_3SiBr nach Gl. (11), (12), (13), (14), wobei aber ebenfalls Nebenreaktionen zu erwarten sind²⁾ und auch beobachtet werden [einfache Silylphosphine und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$].

In Tab. 2 sind die nach Gl. (11)–(14) gebildeten Silylphosphine mit ihren PMR-Spektren zusammengestellt. Ihre Bildung beweist die Existenz des $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$.

Tabelle 2

PMR-Spektren von Silylphosphinen aus Reaktionen mit $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ nach Gl. 11–14)

Substanz	$\tau_{\text{CH}_3\text{Si}}$	τ_{HSi}	J_{HCSiP}	$J_{\text{HCSi-Si-P}}$	J_{HCSiH}
$\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	9,64	—	$3,55 \pm 0,1$ Hz	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	9,74	—	—	0,5 Hz	—
$(\text{CH}_3)_2\text{SiH-Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	9,69	5,85	—	*)	4,6 Hz
$\text{SiH}_3\text{-Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	—	6,68	—	—	—

*) Kopplung nicht nachzuweisen

Substanz	$J_{\text{HSi-SiP}}$	$J_{\text{HC}^{29}\text{Si}}$	$J_{\text{HCSi-}^{29}\text{Si}}$
$\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	—	**)	—
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	—	6,6 Hz	2,3 Hz
$(\text{CH}_3)_2\text{SiH-Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	2,1 Hz	$7,0 \pm 0,1$ Hz	$2,6 \pm 0,2$ Hz
$\text{SiH}_3\text{-Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	2,75 Hz	—	—

***) Wert nicht zu ermitteln.

1. Reaktion von $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit CH_3Cl . In einem SCHLENK-Gefäß wurden 1,579 g $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ in 5 ml Äther gelöst und eine filtrierte Lösung von 510 mg $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 10 ml Äther zugegeben, das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei Raumtemperatur gehalten und anschließend das gebildete Diäthylphosphin mit dem Lösungsmittel bei Unterdruck abdestilliert. Die zurückbleibende rotbraune, harzartige Substanz wurde in 20 ml Äther gelöst, mit flüssigem Stickstoff gekühlt und 272 mg CH_3Cl aufdestilliert. Bei -100°C löst sich das Methylchlorid in dem bereits geschmolzenen Äther. Das Reaktionsgemisch wird im Laufe von 12 Stunden auf Zimmertemperatur erwärmt. Dabei fällt LiH aus und die

rote Farbe der Lösung verschwindet (LiCl ber. nach Gl. (11) 225 mg, isoliert 202 mg). Nach Abdestillieren des Äthers (Unterdruck) bleibt eine viskose Flüssigkeit, aus der $\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$ durch Destillation abgetrennt wird. Hauptfraktion: 101–102 °C/2,10⁻² mm Hg; Ausbeute 40%, 650 mg, identifiziert durch PMR-Spektrum¹⁾.

Analyse: Si ber. 9,05, gef. 9,0%; P ber. 29,9, gef. 30,3%

2. Umsetzung von $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. In einem SCHLENK-Gefäß werden 3,74 g $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ in 20 ml Äther gelöst und eine Lösung von 1,24 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 20 ml Äther zugegeben, bei Raumtemperatur gehalten und nach 6 Stunden das gebildete Diäthylphosphin zusammen mit dem Äther abdestilliert. Der verbleibende rote Rückstand wird in 40 ml Äther gelöst, mit flüssigem Stickstoff gekühlt und aus einem Gaskölbchen 1,368 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ aufkondensiert, die sich beim Erwärmen auf –100 °C lösen. Beim Auftauen während 12 Stunden setzt die Reaktion unter Bildung von Lithiumchlorid ein. Die Lösung hellt sich auf, doch verschwindet die Rotfärbung erst bei vierstündigem Rühren bei Zimmertemperatur. LiCl ber. 531 mg; isoliert 495 mg. Der Äther wird vom übrigen Reaktionsprodukt abdestilliert und der verbleibende viskose Rückstand durch Destillation aufgetrennt. Dabei wird eine Fraktion bei 33 °C/2,10⁻² mm Hg und eine zweite bei 115 bis 117 °C/2,10⁻² mm Hg erhalten. Fraktion 2 sind 1,5 g $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$. Ausbeute: 32%.

Analyse: Si ber. 15,3% gef. 14,9%; P ber. 25,2% gef. 25,8%. Molgewicht ber. 369. gef. 365 (kryoskopisch).

In der Fraktion 1 liegt nach dem PMR-Spektrum das $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vor. Bei optimaler Auflösung des PMR-Gerätes läßt sich in der mit TMS verdünnten Substanz die schwache Kopplung der Phosphoratome im $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ über 4 Bindungen hinweg mit den Si-Methylprotonen nachweisen, $J_{\text{HC}-\text{Si}-\text{SiP}} = 0,5$ Hz.

3. Umsetzung von $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$. In einem SCHLENK-Gefäß werden 4,121 g $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ in 20 ml Äther gelöst und mit einer Lösung von 1,337 g $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 20 ml Äther vereinigt. Nach 6 Stunden läßt sich das gebildete Diäthylphosphin mit dem Lösungsmittel bei Unterdruck abdestillieren. Der verbleibende zähe Rückstand wird in 20 ml Äther gelöst, in flüssigerem Stickstoff eingefroren und aus einem Gaskölbchen 1,315 g $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ einkondensiert. Bei –100 °C wird das Reaktionsgemisch homogen. Nach Auftauen innerhalb 12 Stunden verschwindet die rote Farbe der Lösung, LiCl fällt aus (ber. 590 mg, isoliert 560 mg).

Bei der anschließenden Destillation wird zwischen 129–133 °C/5,10⁻³ mm Hg das $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ abgetrennt. Ausbeute: 2,1 g (41%).

Analyse: Si ber. 15,8% gef. 15,3%; P ber. 26,2% gef. 26,3%. Molgewicht ber. 354, gef. 356.

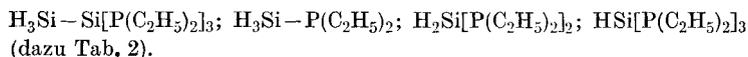
Im PMR-Spektrum des undestillierten Substanzgemisches ist das Nebenprodukt $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu erkennen, das bei der Destillation abgetrennt wird. Das PMR-Spektrum des $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$: Verhältnis der relativen Flächenintensitäten $\text{SiH} : (\text{CH}_3)_2\text{Si} : \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 0,12 : 1 : 5,2$; erwartet: $0,17 : 1 : 5$.

Im Si–CH₃-Bereich findet sich ein Dublett, im SiH-Bereich bei hoher Auflösung ein symmetrisches Multiplett von 14 Linien. Da alle Si-Methylprotonen durch die freie Drehbarkeit um die Si–Si–Bindung magnetisch äquivalent sind, kann es sich nicht um ein Spektrum höherer Ordnung handeln. Aus den Si-Methylsignalen ergibt sich die Kopplungskonstante $J_{\text{HCSiH}} = 4,6$ Hz. Durch diese Kopplung erhält man ein Sextett im Verhältnis 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1. Zudem koppeln 3 Phosphoratome mit dem SiH-Wasserstoff und spalten jede Linie des Sextetts noch einmal in ein Quartett im Verhältnis 1 : 3 : 3 : 1 auf.

Bei der Annahme, daß der Abstand zwischen zwei Signalen des Multipletts der Kopplung zwischen SiH und P entspricht (erlaubt wegen der Symmetrie), erhält man $J_{\text{HSi}-\text{SiP}} = 2,1\text{Hz}$. Da die Kopplungskonstante etwa halb so groß ist wie J_{HCSiH} , kommt das Multiplett durch Überlagerung mehrerer Signale zustande.

4. Reaktion von $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit H_3SiBr . In einem SCHLENK-Gefäß werden 3,061 g $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ in 20 ml Äther gelöst, eine Lösung von 991 mg $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 20 ml Äther zugegeben und nach 6 Stunden das entstandene Diäthylphosphin mit dem Lösungsmittel bei Unterdruck abdestilliert. Das verbleibende harzartige Reaktionsprodukt wird in 30 ml Äther aufgelöst, in flüssigem Stickstoff gekühlt und 1,98 g H_3SiBr eindestilliert. Bei -100°C löst sich das Bromsilan in der ätherischen Lösung. Bei dieser Temperatur setzt sofort Reaktion ein, die rote Farbe verschwindet. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei -50°C gehalten, dann auf Zimmertemperatur erwärmt. Bei -50°C fällt LiBr aus, das sich bei höherer Temperatur wieder löst. Das Lösungsmittel wird bei Unterdruck abdestilliert, der Rückstand in Pentan suspendiert und abfiltriert (LiBr : isoliert 1,43 g, ber. nach Gl. (14) 1,55 g).

Bei der anschließenden Destillation wird zwischen 40 und $42^\circ\text{C}/5,10^{-3}$ mm Hg das $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ abgetrennt [identifiziert durch Analyse und durch Reaktion zum $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}-\text{SP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$]. Die zweite Fraktion – zwischen $129-133^\circ\text{C}$ bei $1,10^{-1}$ mm Hg – besteht aus einem Gemisch mehrerer Verbindungen. Nach den SiH -Signalen des PMR-Spektrums (Abb. 4) sind folgende Verbindungen zu identifizieren:



$\text{H}_3\text{Si}-\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ zersetzt sich während der Destillation und konnte als Substanz nicht rein isoliert werden. Auch beim Aufbewahren der Fraktion über 6 Monate bei -28°C sind nach dem PMR-Spektrum Zersetzungen zu beobachten, bei denen das Dublett des $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ stark auf Kosten des Quartetts von $\text{H}_3\text{Si}-\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ zunimmt.

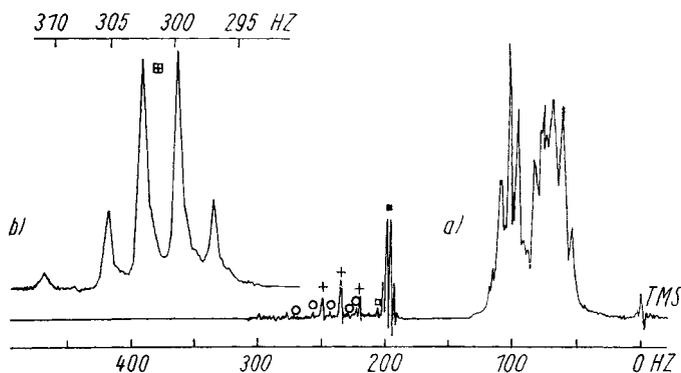


Abb. 4. PMR-Spektren der SiH -haltigen Umsetzungsprodukte von $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit SiH_3Br

a) Gesamtspektrum

b) $\text{Si}-\text{H}$ -Signale des $\text{SiH}_3-\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ bei 50 Hz

□ $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

○ $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

+ $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

[+] $\text{H}_3\text{Si}-\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

Es wurde versucht, das „LiHSi[P(C₂H₅)₂]₂“ mit CH₃Cl in

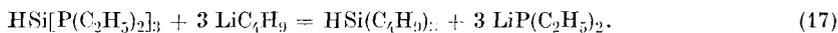


zu überführen, um damit seine Existenz zu stützen. An Stelle einer definierten Verbindung entstehen polymere Produkte unbekannter Struktur. Die nach Gl. (10) erwartete Lithiumverbindung ist sehr reaktionsfähig und führt zu Kondensationen.

1,794 g reines H₂Si[P(C₂H₅)₂]₂ wurden mit der stöchiometrischen Menge LiP(C₂H₅)₂ (825 mg) in 20 ml Äther vereinigt und zur Reaktion über 3 Stunden bei Raumtemperatur gehalten. Äther und das entstandene Diäthylphosphin wurden anschließend abdestilliert; es blieb ein hellgelbes, teilweise etwas rötliches Harz, das sich bei Ätherzugabe rückstandslos löst. In diese mit flüssiger Luft gekühlte ätherische Lösung wurden CH₃Cl (406 mg) einkondensiert, auf -78 °C erwärmt und zum Lösen des Methylchlorides geschüttelt. Die Reaktion setzt langsam ein, die rote Farbe verschwindet, und es wird die stöchiometrische Menge LiCl abgeschieden, während sich das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt eine hochviskose Substanz, die mit alkoholischer Natronlauge Wasserstoff entwickelt, nach Diäthylphosphin riecht und an der Luft selbstentzündlich ist. Das PMR-Spektrum gibt keine Anzeichen für das angestrebte CH₃SiH[P(C₂H₅)₂]₂.

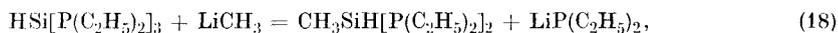
III. Abbau des HSi[P(C₂H₅)₂]₃ mit LiCH₃ und Li-n-Butyl

HSi[P(C₂H₅)₂]₃ reagiert mit n-Butyllithium in Pentan nicht unter Metallierung des Si-Atoms entsprechend den Umsetzungen mit LiP(C₂H₅)₂ Gl. (9), sondern es erfolgt eine Spaltung der Si-P-Bindung unter Bildung von Tributylsilan nach Gl. (17)

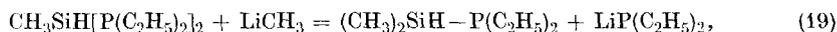


Ganz entsprechend verlaufen die Reaktionen mit LiCH₃. Auch hier tritt kein Austausch unter Bildung von CH₄ ein, sondern eine Spaltung der Si-P-Bindung.

Diese beginnt mit der Umsetzung nach Gl. (18),

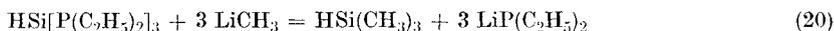


die aber schnell weiterführt nach Gl. (19)

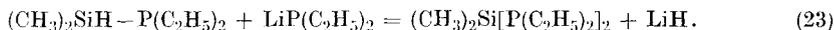


wie die Umsetzung mit 0,25 Mol LiCH₃ auf ein Mol HSi[P(C₂H₅)₂]₃ zeigt.

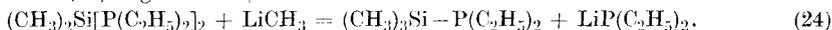
Bei Einwirkung von 3 Mol LiCH₃ auf 1 Mol HSi[P(C₂H₅)₂]₃ bilden sich (CH₃)₃SiH, Si(CH₃)₄ und LiH. Die Bildung dieser Verbindungen erfolgt nach Gl. (20)–(22).



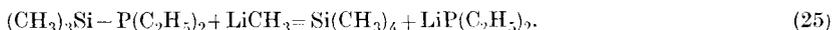
(CH₃)₃Si-P(C₂H₅)₂ kann über Gl. (19) (23) (24) während des Abbaus entstehen.



Das $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ reagiert mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (Gl. 23), das mit LiCH_3 nach Gl. (24) abgebaut wird.



Wird $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ insgesamt mit 3 Mol LiCH_3 umgesetzt, die Reaktion aber so geführt, daß man nach Zugabe von $\frac{1}{3}$ des LiCH_3 das Ende der Umsetzung abwartet, bevor das folgende Drittel LiCH_3 zugefügt wird, so lassen sich zahlreiche Silylphosphine mit SiH-Bindungen als Zwischenstufen isolieren, die sowohl mit LiCH_3 als auch mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ weiter reagieren. Mit der Zugabe eines weiteren Mols LiCH_3 werden die Zwischenstufen $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ letztlich in $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ überführt.



Zur Aufklärung der Umsetzung mit LiCH_3 wurden Reaktionen mit verschiedenen Mengen LiCH_3 durchgeführt:

- 1 Mol $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit 3 Mol LiCH_3 innerhalb einer kurzen Zeitspanne,
- 1 Mol $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit 4 Mol LiCH_3 ; Zugabe jedes weiteren Mols nach Beendigung der Umsetzung,
- 1 Mol $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit 0,25 Mol LiCH_3 zur Erfassung der Anfangsstufe.

1. Umsetzung mit 3 Mol LiCH_3 . 778 mg $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ wurden in einem SCHLENK-Gefäß in 4 ml Äther gelöst und 1,13 ml einer 2,31 molaren LiCH_3 -Lösung zugegeben (Molverhältnis 1 : 1). Die Substanz wurde eingefroren, das Gefäß evakuiert, das Gemisch aufgetaut und 10 Minuten bei Raumtemperatur gehalten. Es war weder eine Gasentwicklung noch ein Druckanstieg nach erneuter Kühlung mit fl. N_2 (CH_4) zu beobachten. Darauf wurden nochmals 2,26 ml der LiCH_3 -Lösung zugegeben (Molverhältnis 1 : 3). Auch jetzt war keine Gasentwicklung (Druckzunahme) zu beobachten. Nach einigen Minuten trübte sich die Lösung unter Abscheidung von LiH . Das PMR-Spektrum wurde nach weiteren 45 Minuten aufgenommen. Das Spektrum enthält 2 Dubletts und 1 Singulett. Letzteres ist dem Tetramethylsilan zuzuordnen, wie nach der Beendigung der Umsetzung durch Zugabe von TMS bestätigt wurde. Die beiden Dubletts sind den Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zuzuordnen.

	$\tau_{\text{CH}_3\text{Si}}$		J_{HCSiP}		J_{HCSiH}	
	erwartet	gemessen	erwartet	gemessen	erwartet	gemessen
$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	3,92	3,93	—	—	3,8 Hz ⁵⁾	3,75 Hz
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	9,86	9,85	3,9 Hz ¹⁾	3,95 Hz	—	—

Im Laufe der nächsten 15 Stunden nimmt das TMS-Signal auf Kosten des Dubletts des $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ zu. Letzteres verschwindet nach einigen Tagen vollständig. Dann sind im Spektrum nur noch das Singulett des Tetramethylsilans und das Dublett des $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu sehen. Eine weitere Veränderung des Spektrums erfolgt nicht mehr. Diese Beobachtungen sind nach den Gl. (20), (21), (22), (23), (24) zu deuten. Es ist auffallend, daß nach Zugabe von 3 Mol LiCH_3 keine Verbindung des Types $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu beobachten ist, obwohl schon $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ gebildet wurde.

⁵⁾ H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. **97**, 1639 (1964).

2. Umsetzung mit 4 Mol LiCH_3 (Molverhältnis 1 : 4). Zu 1 Mol $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ wurden in vier gleichen Anteilen vier Mol LiCH_3 gegeben und dabei stets vor Zugabe des folgenden Anteils das Ende der Umsetzung abgewartet. Dieses ist jeweils erreicht, wenn im PMK Spektrum des Reaktionsgemisches keine Intensitätsänderungen mehr auftreten.

Die entstehenden Verbindungen waren nur über die Kopplungskonstanten zu identifizieren, da anfänglich noch kein Tetramethylsilan entstand, das als Standard nicht zugegeben werden konnte. Da der Reaktionsablauf aus der vorausgegangenen Umsetzung (3 Mol) schon zu übersehen war, ist die Identifizierung über die Kopplungskonstanten ausreichend. Die nach jeder Reaktionsstufe aus dem SCHLENK-Gefäß entnommene Probe des Umsetzungsproduktes wurde nach Beendigung der Reaktion wieder zurückgegeben, damit kein Verlust an Umsetzungsprodukten eintrat. Für diese Umsetzung ist charakteristisch, daß nach Spaltung der Si—P-Bindung mit LiCH_3 das gebildete $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in die Reaktion eingreift.

886,5 mg $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ wurden in 1 ml Äther gelöst und 1,29 ml einer 2,31 molaren LiCH_3 -Lösung in Äther gegeben (Molverhältnis 1 : 1). Nach Durchmischen der Reaktionsprodukte wurde sofort ein Teil zur Messung des PMR-Spektrums abgenommen (Abb. 5). Folgende Reaktionsprodukte konnten identifiziert werden:

Verbindungen	Feinstruktur	J_{HCSiP}	
		erwartet	gemessen
$\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	Quartett	$3,55 \pm 0,1$ Hz	3,6 Hz
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	Triplett	$3,5 \pm 0,1$ Hz	3,55 Hz
$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	„Triplett“	$4,0 \pm 0,1$ Hz	4,15 Hz

Bereits während der Messung trübt sich die Lösung auf Grund der Abscheidung von LiH .

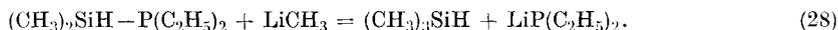
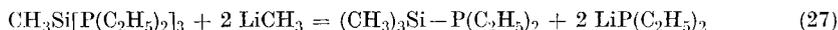
Die Bildung der identifizierten Reaktionsprodukte ist über die Gleichungen (19), (23), (26) zu deuten. $\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ wird sich aus



(im Spektrum nicht sichtbar) bilden nach Gl. (26).



Innerhalb 2 Stunden nahm die Konzentration von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ zu, während die Konzentration von $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ entsprechend zurückging (G. 23). Dann war das Ende der Reaktion erreicht. Danach wurde das 2. Mol LiCH_3 zugegeben. Das PMR-Spektrum (Abb. 5b) zeigt jetzt nur noch 2 Dubletts. Sie sind den beiden Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ zuzuordnen, die nach Gl. (24), (27) und (28) entstehen.



$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ war im Spektrum noch nicht nachzuweisen. Innerhalb einiger Stunden ändert sich jetzt das Spektrum nicht mehr. Daher konnte das 3. Mol LiCH_3 zugegeben werden. Danach zeigt das Spektrum 2 Dubletts und 1 Singulett (Abb. 5c). Beim letzteren handelt

gewählt. Dazu wurden 290,7 mg $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ in 1 ml Äther gelöst und 0,5 ml einer 0,238 molaren LiCH_3 -Lösung zugegeben (Molverhältnis 1 : 0,25). Sofort nach dem Zusammengeben wurde ein Teil der Probe abgenommen und die Umsetzung über das PMR-Spektrum verfolgt. Das aufgenommene Spektrum enthält die Signale folgender Verbindungen:

	J_{HCSiP}		J_{HCSiH}		Feinstruktur
	erwartet	gemessen	erwartet	gemessen	
$\text{CH}_3\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	$3,35 \pm 0,1$ Hz	3,35 Hz	$4,3 \pm 0,1$ Hz	4,3 Hz	Dublett von Triplett
$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$4,0 \pm 0,1$ Hz	4,0 Hz	$4,0 \pm 0,1$ Hz	4,0 Hz	

Im SiH-Bereich ist noch das SiH-Quartett der Ausgangsverbindung $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ zu erkennen. Dieser Befund deckt sich mit dem der beiden vorausgehenden Reaktionen. Obwohl noch Ausgangsverbindung vorhanden ist, und nur ein Unterschub von LiCH_3 eingesetzt wurde, läuft die Reaktion bereits teilweise schon bis zur 2. Stufe. Zu höherem Feld hin treten vier unbekannte Resonanzen auf. Auf die Zugabe des Standards $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ mußte zunächst verzichtet werden. Jedoch nach Beendigung der Reaktion wurde dieser zugesetzt, und damit ließ sich die richtige Zuordnung der Signale bestätigen. Im Laufe der folgenden 4 Stunden traten einige neue, nicht zuzuordnende Signale auf. Im Laufe von 4 Tagen verschwanden die Signale des $\text{CH}_3\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und zu tieferem Feld trat dafür ein neues Quartett auf. Nach Zugabe von Tetramethylsilan konnten die Verbindungen $\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ identifiziert werden. Damit wurde der erste Reaktionsschritt nach Gl. (18) nachgewiesen.

IV. Experimentelle Einzelheiten

1. Reaktion von $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Silylphosphinen. Am Beispiel $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1 : 1).

In Abb. 6 ist die Apparatur wiedergegeben. Die Kölbchen werden an einer Vakuumapparatur evakuiert, ausgeheizt und mit Stickstoff gefüllt. In Kolben A gibt man mit einer Pipette 1,135 g $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 20 ml Äther und eine Lösung von 835 mg $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 10 ml Äther. An der Stelle (X) wird das Rohr nachträglich verengt und nach Evakuierung abgeschmolzen. Einige Minuten nach dem Auftauen fällt weißes LiH aus. Zur vollständigen Reaktion bleibt die Suspension 4 Tage bei Raumtemperatur stehen. Dann wird die Apparatur geneigt, durch Kühlen von B ein Unterdruck erzeugt und die Suspension über die Fritte C filtriert. Mit rückkondensiertem Lösungsmittel nach A wird der Niederschlag dreimal gewaschen und anschließend durch Kühlen von B mit flüssigem Stickstoff getrocknet. Dann wird das Gefäß A an der Abschmelzstelle D abgeschmolzen.

Das abgeschmolzene Gefäß A wird unter Stickstoff geöffnet, der Niederschlag in einem SCHLENK-Gefäß ausgewogen. Wegen seiner Luftempfindlichkeit muß unter Stickstoff gearbeitet werden. Auswaage 134,2 mg, berechnet LiH 67,2 mg. Da der Niederschlag kein reines LiH ist (enthält noch nicht umgesetztes $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), wird der Wasserstoff nach alkalischer Hydrolyse mit einer TÖPLER-Pumpe abgepumpt und bestimmt. Dazu wird ein Teil der Substanz in eine Gelatine kapsel eingewogen, diese in ein SCHLENK-Gefäß mit Zer-

schlageventil (eingefrorene Natronlauge) gegeben, das Gefäß evakuiert und abgeschmolzen. Beim Auftauen entwickelten sich 50% der ber. Menge H_2 . Das Filtrat im Gefäß B wird wie folgt aufgearbeitet: Über das Zerschlageventil E öffnet man das Gefäß mit der ein-

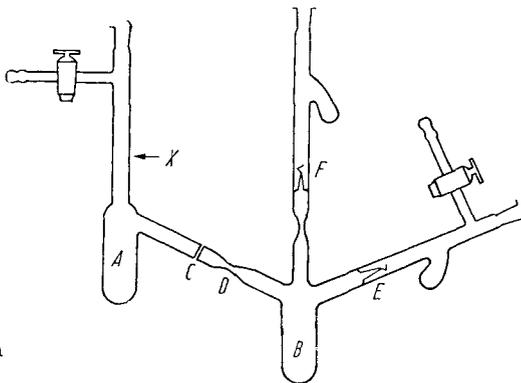


Abb. 6. Apparatur zur Umsetzung von $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

gefrorenen Lösung unter Stickstoff, zerstört das Zerschlageventil F und kondensiert bei -30°C den Äther ab. Darin sind noch Reste der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ nachzuweisen. Die zurückbleibende bräunliche Flüssigkeit wird mit einer Pipette herausgenommen, gewogen: Rohausbeute 1,547 g, 82,5%. Die Flüssigkeit besteht aus einem Gemisch von $\text{CH}_3\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und $\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$. Trennung durch Destillation. 1. Fraktion $\text{CH}_3\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, $49-57^\circ\text{C}/2,10^{-2}$ mm Hg. 2. Fraktion Gemisch $80-100^\circ\text{C}/2,10^{-2}$ mm Hg.

Fraktion 1 ist das reine $\text{CH}_3\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$. Ausbeute 650 mg (34,6%).

Fraktion 2 ist ein Gemisch aus $\text{CH}_3\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und $\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$. Ausbeute 404 mg.

Analyse: Zur Si- und P-Bestimmung wird die Substanz mit Peroxyd aufgeschlossen. Die Phosphorbestimmung erfolgt kolorimetrisch nach Ausschütteln der gelben Phosphormolybdänsäure mit Isobutanol. Silicium wurde als SiO_2 gravimetrisch bestimmt. Die Chlorbestimmung erfolgte nach VOLLHARD nach Aufschluß der Substanz mit Na_2O_2 , die Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch.

Umsetzung von $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit n-Butyllithium. Zu einer Lösung von $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ wird die stöchiometrische Menge n-Butyllithium (Molverhältnis 1:3) in Hexan gegeben. Bei Zugabe des Lithiumbutyls fällt ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der als $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ identifiziert wird. Diese Reaktion wiederholt sich bei Zugabe des gesamten Lithiumbutyls. Das Reaktionsgemisch blieb 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, dann wurde das gesamte $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ abgetrennt (91,5% der berechneten Menge). $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wurde auf Grund der Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ über das sich bildende $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ identifiziert. Aus dem flüssigen Umsetzungsprodukt wird Tributylsilan durch Destillation abgetrennt ($86-87^\circ\text{C}/2,5$ mm Hg) und über PMR-Spektrum und Analyse identifiziert.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Farbenfabriken Bayer und der Hans Heinrich-Hütte Langelsheim (Bereitstellung von Li-Butyl) danken wir für die Förderung unserer Untersuchung, Herrn Dozent Dr. KUMMER für Beratungen bei der spektroskopischen Untersuchung.

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH).

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1968.