

Darstellung und Charakterisierung der Trisilylphosphane $(Ph_3Si)_nP(SiMe_3)_{3-n}$, $n = 1, 2, 3$

Karl Hassler

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz,
Österreich

(Eingegangen 28. November 1981. Angenommen 3. Dezember 1981)

*Synthesis and Characterisation of the Trisilylphosphanes $(Ph_3Si)_nP(SiMe_3)_{3-n}$,
 $n = 1, 2, 3$*

A simple preparation of the title compounds is achieved by reacting Na_3P/K_3P with stoichiometric mixtures of chlorotriphenylsilane and chlorotrimethylsilane. ^{31}P - and ^{29}Si -NMR-Data as well as IR and Raman spectra of the compounds are reported.

(Keywords: IR spectra; ^{31}P -NMR; Raman spectra; ^{29}Si -NMR)

Einleitung

SiP-Verbindungen sind im allgemeinen sehr reaktiv [z.B. $P(SiMe_3)_3$] und eröffnen der präparativen Chemie die Möglichkeit, sonst nur schwer zugängliche Phosphorverbindungen darzustellen. Als Beispiele seien Umsetzungen mit Carbonsäurehalogeniden^{1,2}, mit *n*-Butyllithium³ oder mit kovalenten Halogeniden wie $SiCl_4$, CF_3I und SO_2Cl_2 genannt.

Für manche Problemstellung ist es wünschenswert, die Reaktivität der SiP-Bindung durch Substitution am Si-Atom abzuschwächen bzw. über Silylphosphane mit veränderten physikalischen Eigenschaften (etwa Löslichkeit oder Flüchtigkeit) zu verfügen. Der Ersatz der Methylgruppen durch Phenylreste ist (neben der Verminderung der Flüchtigkeit und der Löslichkeit) mit einer deutlichen Herabsetzung der Reaktivität verbunden, Ph_3SiP -Verbindungen weisen daher die geforderten Eigenschaften auf [so ist z. B. $(Ph_3Si)_3P$ gegenüber Sauerstoff wesentlich beständiger als $(Me_3Si)_3P$]. Die Kopplung von sowohl $SiPh_3$ — als auch $SiMe_3$ —Gruppen an dasselbe Phosphoratom eröffnet zusätzlich die Möglichkeit, über SiP-Bindungen abgestufter Reaktivitäten zu verfügen, die für präparative Fragestellungen gezielt eingesetzt werden können.

Über Verbindungen des Typs $(Ph_3Si)_nP(SiMe_3)_{3-n}$ ist bisher in der Literatur noch nicht berichtet worden. Im Folgenden werden ihre Darstellung, Reinigung und Eigenschaften beschrieben, über Reaktionen unter Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktivitäten der SiP-Bindungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung der Silylphosphate werden 3,51 g (0,113 mol) getrockneter weißer Phosphor in 500 ml Monoglyme geschmolzen und sodann 10,17 g Na/K-Legierung [aus 5,71 g K (0,146 mol) und 4,45 g Na (0,194 mol)] zugetropft⁵. Es bildet sich schwärzliches Na_3P/K_3P . Nach vollständiger Reaktion (~ 24 h) wird die stöchiometrische Menge eines Gemisches aus Ph_3SiCl und Me_3SiCl in etwa 1 l Monoglyme gelöst und langsam zugetropft:

$(Ph_3Si)_3P$: 100 g (0,339 mol) Ph_3SiCl .

$(Ph_3Si)_2PSiMe_3$: 66,6 g (0,226 mol) Ph_3SiCl und 12,25 g (0,113 mol) Me_3SiCl .

$Ph_3SiP(SiMe_3)_2$: 33,3 g (0,113 mol) Ph_3SiCl und 24,5 g (0,226 mol) Me_3SiCl .

Man hält weitere 24 h am Sieden, filtriert heiß und wäscht den Niederschlag mehrmals mit heißem Monoglyme. Die Isolierung und Reindarstellung der einzelnen Verbindungen aus dem erhaltenen Filtrat verläuft dann unterschiedlich:

$(Ph_3Si)_3P$:

Bereits beim Abkühlen des Filtrates scheiden sich farblose Kristalle von $(Ph_3Si)_3P$ ab, die mehrmals aus Monoglyme umkristallisiert werden. Man erhält 60 g (= 65%) reines Tris(triphenylsilyl)phosphan vom Schmelzpunkt 228 °C.

Elementaranalyse $C_{54}H_{45}PSi_3$ (gef./ber.): Si: 10,56/10,42; C: 79,98/80,25; H: 5,60/5,57%.

$(Ph_3Si)_2PSiMe_3$:

Nach dem Abkühlen des Filtrates wird (wenig) ausgefallenes $(Ph_3Si)_3P$ durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel i. V. abgezogen. Es verbleibt ein öliger Rückstand, der in etwa 500 ml heißem Petrolether soweit wie möglich gelöst wird. Ungelöstes wird abgetrennt. Nach längerem Stehen scheiden sich farblose Kristalle von $(Ph_3Si)_2PSiMe_3$ ab, die zur weiteren Reinigung aus Petrolether mehrmals umkristallisiert werden. Man erhält etwa 17 g (24%) reines $(Ph_3Si)_2PSiMe_3$ vom Schmelzpunkt 136 °C.

Elementaranalyse $C_{39}H_{39}PSi_3$ (gef./ber.): Si: 13,92/13,52; C: 75,46/75,24; H: 6,28/6,27%.

$Ph_3SiP(SiMe_3)_2$:

Man entfernt sämtliches Monoglyme i. V. und unterwirft den verbleibenden öligen Rückstand einer Vakuumdestillation ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar). Vorerst geht bei 45–50 °C $P(SiMe_3)_3$ über, bei 120 °C erhält man hauptsächlich Triphenyltrimethyldisilan, das durch eine Ummetallierungsreaktion entstanden sein dürfte. Eine weitere Fraktion zwischen 120 und 150 °C enthält hauptsächlich $SiMe_3SiPh_2SiMe_3$, das ^{29}Si -spektroskopisch identifiziert wurde. Schließlich geht

bei 170—180 °C reines $Ph_3SiP(SiMe_3)_2$ über, das zur Feinreinigung noch mehrmals destilliert wird. Die ölige, farblose Flüssigkeit kristallisiert nach einiger Zeit in der Vorlage aus. Man erhält etwa 10 g (20%) reines $Ph_3SiP(SiMe_3)_2$ vom Schmelzpunkt 78 °C.

Elementaranalyse $C_{24}H_{33}PSi_3$ (gef./ber.): Si: 18,86/19,29; C: 66,30/66,00; H: 7,66/7,56%.

Kernresonanzspektren wurden mit dem Gerät Bruker WH 90 (^{29}Si : 17,88 MHz, ^{31}P : 36,43 MHz) aufgenommen. IR-Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer 325-Spektrometer, Raman-Aufnahmen mit einem Spex-Ramalog, 6328 Å, 50 mW Ausgangsleistung, durchgeführt.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (ppm)^a und $^{31}P^{29}Si$ -Kopplungskonstanten J (Hz) der Silylphosphane $(Ph_3Si^A)_nP(Si^BMe_3)_{3-n}$

<i>n</i>	$\delta^{31}P$	$\delta^{29}Si^A$	$\delta^{29}Si^B$	$J(^{31}P^{29}Si^A)$	$J(^{31}P^{29}Si^B)$
3	—264,5	—6,17	—	17,4	—
2	—255,0	—6,39	5,10	21,3	19,1
1	—254,3	—7,05	3,70	25,7	23,5
0	—251,0	—	2,80 ⁶	—	27,3

^a $\delta^{29}Si$ -Verschiebungen gegen *TMS*, extern, $\delta^{31}P$ -Verschiebungen gegen 85% H_3PO_4 , extern. Jeweils etwa 30%ige Lösungen in C_6D_6 .

Spektren

Tab. 1 faßt die gemessenen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der einzelnen Verbindungen zusammen, wie sie aus den protonenentkoppelten Spektren entnommen werden können. Die ^{29}Si -Spektren zeigen für $(Ph_3Si)_3P$ erwartungsgemäß ein Dublett, während für die beiden restlichen Verbindungen je zwei Dubletts gefunden werden. Auf Grund der Verschiebungen (und auch der Intensitäten) ist die Zuordnung zu den Si-Kernen A und B ($A = SiPh_3$ und $B = SiMe_3$) eindeutig. Tab. 1 zeigt klar, daß mit zunehmendem Grad an Me_3Si -Substitution die Resonanzen der Kerne A zu höherem Feld verschoben werden, den entgegengesetzten Trend zeigen die Kerne B. Parallel ist eine Entschirmung der ^{31}P -Kerne zu beobachten. Alle SiP -Kopplungskonstanten nehmen mit der Anzahl der $SiMe_3$ -Gruppen im Molekül zu.

Die Infrarot- und Raman-Spektren der Verbindungen sind oberhalb von 900 cm^{-1} praktisch identisch, da in diesem Bereich fast ausschließlich lagekonstante Phenyl- und Methylgruppenschwingungen liegen. Eine Ausnahme bildet nur die nach Whiffen⁷ als q bezeichnete substituentenabhängige Schwingung, die i. a. von der Elektronegativi-

tät des an dem Phenylkern gebundenen Substituenten X abhängt (C_6H_5X). Die Unterschiede in den Elektronegativitäten durch die $(Me_3Si)_n$ -Substitution sind aber so klein, daß für alle Verbindungen auch diese Schwingung konstant bei 4100 cm^{-1} gefunden wird. In Tab. 2 sind aus diesen Gründen die IR- und Raman-Spektren nur im

Tabelle 2. IR- und Raman-Spektren (cm^{-1}) der Trisilylphosphane
 $(Ph_3Si)_nP(SiMe_3)_{3-n}$ unter 900 cm^{-1}

$(Ph_3Si)_3P$ (Raman/IR): 858 w/850 w; —/740 sh; 740 w/734 vs;
 704 w/700 vs, b; 679 m/674 s; 618 m/618 m; 564 vw/—;
 525 m/525 vs, b; 494 w/491 s; —/485 m; —/475 m; 459 vw/459 m;
 —/435 mw; 430 w/422 mw; 392 vvw/—; 310 vw/315 s; 231 vs/—;
 193 s/—.

$(Ph_3Si)_2PSiMe_3$ (Raman/IR): 835 vvw/835 vs; 755 w/750 sh;
 743 w/735 vs; 702 w/700 vs, b; 680 s/675 vs; 628 s/626 vs;
 620 s/620 m; 531 ms/525 vs, b; —/490 sh; —/482 vs; 456 vw/452 mw;
 435 vw/439 ms; —/427 m; 415 ms/419 w; 325 w/323 vs; 272 s/270 w;
 243 s/—; 185 vs/—.

$Ph_3SiP(SiMe_3)_2$ (Raman/IR): 850 vvw, b/835 vs, b; —/753 vs;
 747 w/746 vs; 692 m/700 vs, b; 676 m/677 s; —/635 sh; 633 s/628 vs;
 620 m/620 sh; 526 m/525 vs; —/500 vs; —/482 vs; —/455 s;
 450 w/448 s; 400 s/400 vw; —/375 vvw; 294 m/295 m; 233 s/—;
 169 vs/—.

Bereich unter 900 cm^{-1} angegeben. Sie wurden als Nujol-Verreibungen (IR) bzw. als Kristallpulver (Ra) registriert. Für den Bereich $< 250\text{ cm}^{-1}$ wurden keine IR-Spektren angefertigt.

Von besonderem Interesse ist naturgemäß die Zuordnung der SiP-Valenzschwingungen. Wie schwingungsspektroskopische Untersuchungen an verschiedenen Phenylsilanen, insbesondere aber an Si_2Ph_6 und $SiPh_3SiMe_3$ ⁸ und verschiedenen Oligosilanen $X(SiPh_2)_4X$ ⁹ zeigen, ist für diese Verbindungen $\nu SiSi$ stark mit Phenylschwingungen verknüpft und dadurch zu höheren Wellenzahlen (über 500 cm^{-1}) verschoben (566 cm^{-1} in Si_2Ph_6 , 522 cm^{-1} in $SiPh_3SiMe_3$). Wegen der ähnlichen Atom-Massen von Phosphor und Silicium und der nicht allzu unterschiedlichen Valenzkraftkonstanten $f(SiSi)$ ¹⁰ und $f(SiP)$ ¹¹ ist ein ähnliches Verhalten auch für phenylsubstituierte Silylphosphane zu erwarten. Die starken IR-Banden bei 525 cm^{-1} dürften daher bei allen drei Verbindungen der P-Si(Ph_3)-Valenzschwingung zuzuordnen sein, da sie auch im Raman-Spektrum mit mittlerer Intensität auftreten.

Zudem liegen sie für γ -Schwingungen zu hoch. Die Verbreiterung der Banden sowohl bei $(Ph_3Si)_3P$ und $(Ph_3Si)_2PSiMe_3$ könnte darauf hinweisen, daß ν_s und $\nu_{as} PSi_2^A$ bzw. PSi_3^A praktisch zusammenfallen.

Die erwähnten Schwingungskopplungen lassen etwa bei Phenylsubstitution auch am Phosphoratom eine weitere Erhöhung von $\nu(SiP)$ erwarten. Tatsächlich findet sich im IR-Spektrum des Ph_3SiPPh_2 ¹² eine sehr starke Bande bei 536 cm^{-1} , die durch innere Phenylschwingungen nicht erklärt werden kann und als $\nu(SiP)$ interpretiert werden muß.

Die $P-Si(Me_3)$ -Valenzschwingungen sind von derartigen Schwingungskopplungen dagegen kaum betroffen und sollten im charakteristischen Frequenzbereich von $400\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ verbleiben.

Im IR-Spektrum können sie daher von γ -Schwingungen verdeckt sein, sollten aber auf Grund ihrer *Raman*-Intensitäten (zumindest bei $\nu_s PSi_n^B$) auffallen. Bei $(Ph_3Si)_2PSiMe_3$ kann daher $\nu P-Si^B$ nach $415\text{ cm}^{-1}/419\text{ cm}^{-1}$ (*Ra*/IR) zugeordnet werden, für $Ph_3SiP(SiMe_3)_2$ findet sich $\nu_s PSi_2^B$ bei 400 cm^{-1} . $\nu_{as} PSi_2^B$ könnte einer der beiden starken IR-Banden bei 455 oder 448 cm^{-1} entsprechen, wobei eine Überlagerung durch γ -Schwingungen wahrscheinlich ist. Eine genauere Analyse der Spektren unter Verwendung von Isotopendaten und modellmäßigen Schwingungsberechnungen ist in Vorbereitung.

Literatur

- ¹ Becker G., Z. anorg. allg. Chem. **430**, 66 (1977).
- ² Becker G., Z. anorg. allg. Chem. **423**, 242 (1977).
- ³ Fritz G., Hölderich W., Z. anorg. allg. Chem. **422**, 104 (1976).
- ⁴ Byrne J. E., Russ C. R., J. Organomet. Chem. **38**, 319 (1972).
- ⁵ Becker G., Hölderich W., Chem. Ber. **108**, 2484 (1975).
- ⁶ Fritz G., Schäfer H., Z. anorg. allg. Chem. **409**, 137 (1974).
- ⁷ Whiffen D. H., J. Chem. Soc. **1956**, 1350.
- ⁸ Höfler F., Monatsh. Chem. **107**, 893 (1976).
- ⁹ Hengge E., Lunzer F., J. Chem. Res. (S) **109**; (M) 1346 (1977).
- ¹⁰ Hengge E., Monatsh. Chem. **102**, 734 (1971).
- ¹¹ vgl. z. B. Demuth R., Z. anorg. allg. Chem. **424**, 13 (1976).
- ¹² Antoniadis A., Kunze U., Z. Naturforsch. **34 b**, 116 (1979).