

VEREINFACHTE SYNTHESE VON ORGANOSILYLPHOSPHINEN

ROLF APPEL und KLAUS GEISLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Max-Planck-Strasse 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 29. Dezember 1975)

Summary

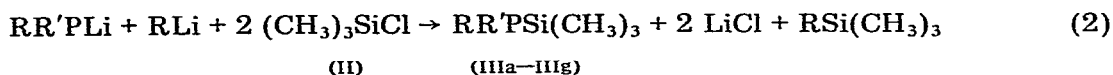
Organosilylphosphines can easily be synthesized by cleavage of diarylphosphines with lithium and further reaction with chlorotrimethylsilane. Additionally three other possibilities for the synthesis of phenylbis(trimethylsilyl)phosphine are described.

Zusammenfassung

Organosilylphosphine lassen sich leicht aus Diarylphosphinen durch Spaltung mit Lithium und anschliessender Umsetzung mit Chlortrimethylsilan darstellen. Ferner werden drei Möglichkeiten zur Synthese von Phenyl-bis-trimethylsilylphosphin beschrieben.

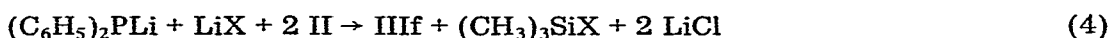
Organosilylphosphine gewinnen in der präparativen Chemie immer mehr an Bedeutung, da sie den ähnlich reagierenden Alkaliphosphiden in ihrer Handhabbarkeit überlegen sind. Auch lassen sich aus ihnen Verbindungen darstellen, die über die Phosphide nicht zugänglich sind. Aus diesem Grunde wurden besonders in letzter Zeit einige einfache Darstellungsmethoden entwickelt [1–5].

Im Rahmen von Versuchen zur Einführung von R_2P -Gruppen fanden wir jetzt, dass sich die bei der Spaltung von Diarylphosphinen (Ia–Ig) mit Lithium in Tetrahydrofuran bildenden Lithiumphosphide [6,7] gut in einer "Eintopfreaktion" mit Chlortrimethylsilan [4] zu den Titelverbindungen umsetzen lassen.



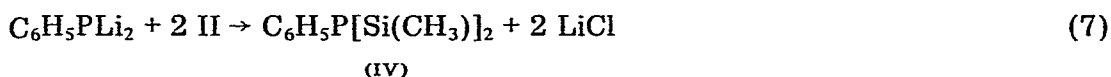
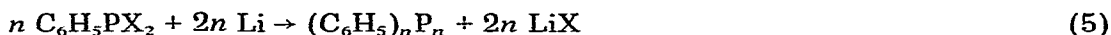
(a, R = C₆H₅, R' = H; b, R = C₆H₅, R' = CH₃; c, R = C₆H₅, R' = C₂H₅; d, R = C₆H₅, R' = C₃H₇; e, R = C₆H₅, R' = C₄H₉; f, R = C₆H₅, R' = C₆H₅; g, R = C₆H₅, R' = C₆H₁₀)

Auch *N,N*-Dimethylaminodiphenylphosphin und *P*-Chlordiphenylphosphin lassen sich zu IIIf umsetzen. Jedoch ist das Produkt im letzteren Fall durch die Ausgangsverbindung verunreinigt.



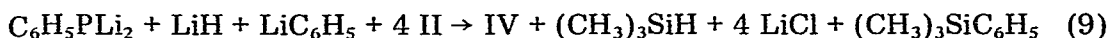
X = Cl, N(CH₃)₂

Dagegen lässt sich Phenyl-bis-trimethylsilylphosphin (IV) gut aus *P,P*-Dichlorphenylphosphin oder auch aus Bis-*N,N*-Dimethylaminophenylphosphin darstellen. Die Reaktion verläuft über das Cyclophosphan (C₆H₅)_nP_n (*n* = 4, 5, 6) [8], das danach von weiterem Lithium zum Phenyldilithiumphosphid abgebaut wird. Dieses reagiert anschliessend mit II zu IV.



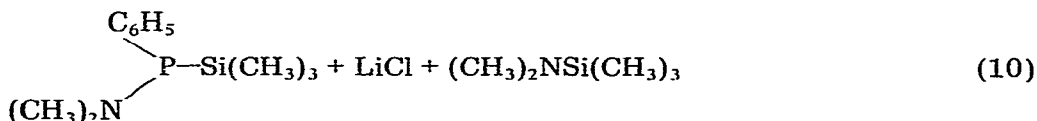
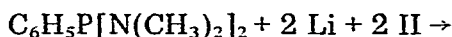
(*n* = 4, 5, 6; X = Cl, N(CH₃)₂)

Am besten ist IV aus Diphenylphosphin (Ia) durch die Umsetzung mit Lithium und anschliessende Reaktion mit II zugänglich.

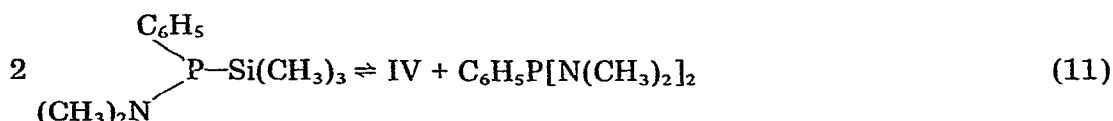


Da aus Ia auch IIIa dargestellt werden kann, muss bei dieser Umsetzung besonders streng auf die Stöchiometrie geachtet werden, weil sonst IIIa mit überschüssigem Lithium reagiert. Damit ist zugleich der Nachweis erbracht, dass die Arylphosphorbindung zuerst von Lithium angegriffen wird.

Die Isolierung von *N,N*-Dimethylamino-phenyl-trimethylsilylphosphin (V) gelang nicht. Neben der Ausgangsverbindung und IV lässt sich noch Cyclophosphan (C₆H₅)_nP_n (*n* = 4) isolieren. Jedoch zeigte eine ³¹P-NMR-Untersuchung des Reaktionsgemisches, dass V in einem Gleichgewicht mit IV und der Ausgangsverbindung existiert. Darauf deutet das Auftreten eines Signals bei +4.8 ppm hin.



(V)



Setzt man *P,P*-Dichlorphenylphosphin analog Gl. 10 um, so erhält man als einziges Produkt Cyclophosphan. Dies stimmt mit von Baudler und Zarkadas [3] gemachten Beobachtungen überein. Die Autoren erhielten bei dem Versuch einer Synthese von *P*-Brom-phenyl-trimethylsilylphosphin ebenfalls nur Cyclophosphan.

Das bei den meisten Reaktionen als Nebenprodukt auftretende Phenyltrimethylsilan stört nicht, da es im Vergleich zu den Organosilylphosphinen einen relativ niedrigen Siedepunkt hat und sich daher leicht destillativ abtrennen lässt.

Beschreibung der Versuche

Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Jeol, Typ C 60/HL bei 24 MHz aufgenommen. Als Standard diente extern 85%ige Phosphorsäure.

Die Mikroanalysen wurden vom mikroanalytischen Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn, angefertigt.

Die MS-Daten sind auf Anfrage beim Autor erhältlich; Gerät: Typ 9000 der Fa. Produkter, Bromma/Schweden, nach der Ionenstossmethode im Direkteinlass.

Diphenylphosphin [9], Diphenylmethylphosphin [10], Diphenyläthylphosphin [10], Diphenylpropylphosphin *, Diphenylbutylphosphin [11], Diphenylcyclohexylphosphin [12], *N,N*-Dimethylaminophenylphosphin [13] und Bis-*N,N*-Dimethylaminophenylphosphin [13] wurden nach Literaturangaben hergestellt; alle anderen Chemikalien sind Handelsware.

Aufgrund der grossen Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen müssen alle Operationen unter getrocknetem Spezialargon durchgeführt werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einen Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler, Gaseinlass und magnetischem Rührer wird zu 0.1 Mol Phosphin (Ia–Ig) in 150 ml Tetrahydrofuran die jeweilig äquivalente Menge feingeschnittener Lithiumdraht gegeben, die Apparatur mit einem Quecksilberüberdruckmanometer verschlossen und 3–4 h gerührt. Unter exothermer Reaktion bilden sich die tiefdunkelbraunen Lithiumphosphide. Danach werden 0.2 oder 0.4 Mol Chlortrimethylsilan zuge tropft und 30 min zur Vervollständigung der Reaktion unter Rückfluss erhitzt. Dabei entfärbt sich die Lösung. Nach Abkühlung wird das ausgefallene Lithiumchlorid abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende gelbe bis hellbraune Öl anschliessend im Hochvakuum über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Die erste Fraktion bis 45°C (bei 0.4 Torr) enthält das Phenyltrimethylsilan.

Die Organosilylphosphine sind farblose, ölige, widerwärtig riechende Substan-

* Dargestellt analog Litat [10], Ausbeute 78%.

TABELLE 1

PRÄPARATIVE UND ANALYTISCHE DATEN DER SILYLPHOSPHINE III UND IV

Verbindung	K.p. (°C/Torr)	Lit.	Ausbeute (%)	³¹ P-NMR (CH ₃ CN) (ppm)	Elementaranalyse gef. (ber.) (%)			
					C	H	P	Si
IIIa	76–78/0.4	[3]	74	+56.2				
IIIb	78–80/1.2		85	+98.2	61.53	8.85	15.52	14.26
					(61.19)	(8.72)	(15.78)	(14.31)
IIIc	76–78/0.4		81	+76.3	62.85	9.24	14.30	13.46
					(62.58)	(9.06)	(14.65)	(13.28)
IIId	100–102/1.7		79	+83.6	64.27	9.39	13.50	12.81
					(64.24)	(9.43)	(13.80)	(12.52)
IIIe	105–108/1.5		82	+82.9	65.52	9.79	12.65	12.03
					(65.50)	(9.72)	(12.99)	(11.78)
IIIf	122–126/0.6	[1]	59–87	+53.7				
IIIg	103–104/0.3		76	+62.2	68.14	9.49	11.57	10.88
					(68.14)	(9.52)	(11.71)	(10.62)
IV	78–80/0.2	[14,15]	52–84	+132.8				

zen. Sie hydrolysieren leicht und entzünden sich teilweise spontan an der Luft. Unter Schutzgas sind sie einige Zeit haltbar.

Die präparativen und analytischen Daten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Literatur

- 1 W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber., 92 (1959) 227.
- 2 G. Fritz und G. Poppenburg, Angew. Chem., 72 (1960) 208.
- 3 M. Baudler und A. Zarkadas, Chem. Ber., 104 (1971) 3519.
- 4 H. Schumann und L. Rösch, J. Organometal. Chem., 55 (1973) 257.
- 5 H. Schumann und L. Rösch, Chem. Ber., 107 (1974) 854.
- 6 D. Wittenberg und H. Gilman, J. Org. Chem., 23 (1958) 1063.
- 7 K. Issleib, Z. Chem., 2 (1962) 163.
- 8 P.R. Bloomfield und K. Parvin, Chem. Ind., (1959) 541.
- 9 W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber., 91 (1958) 2871.
- 10 W. Meisenheimer, Justus Liebigs Ann. Chem., 449 (1926) 227.
- 11 F.A. Hart, J. Chem. Soc., (1960) 3324.
- 12 K. Issleib und B. Völkel, Chem. Ber., 94 (1961) 392.
- 13 H. Nöth und H.J. Vetter, Chem. Ber., 96 (1963) 1109.
- 14 K. Itoh, M. Fukin und Y. Ishii, J. Chem. Soc. C, (1969) 2002.
- 15 M. Baudler und A. Zarkadas, Chem. Ber., 106 (1973) 3970.