

Preliminary communication

Bisphosphinodihalogensilane-Vorstufen zum 1,3-Diphospha-2-silaallen

K. Hassler *, F. Mitter und B. Reiter

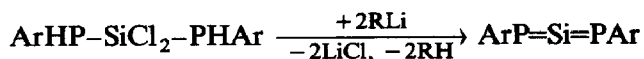
Institut für Anorganische Chemie der T.U. Graz Stremayrgasse 16, A-8010 Graz (Österreich)
 (Eingegangen den 19. Juli 1989)

Abstract

The syntheses and NMR spectra of the phosphinosilanes $(\text{ArHP})_2\text{SiCl}_2$, $(\text{ArHP})_2\text{SiBr}_2$ and ArHPSiCl_3 are described ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$). Treatment of $(\text{ArHP})_2\text{SiCl}_2$ with t-BuLi results in the formation of a 1,3-diphospha-2-silaallyl anion, which has been identified by ^{31}P and ^{29}Si NMR spectroscopy.

Die von Nicke et al. [1] kürzlich publizierte Synthese eines 1,3-Diphospha-2-silaallyl Anions veranlaßt uns, über unsere eigenen Untersuchungen, die die Synthese eines 1,3-Diphospha-2-silaallens zum Ziel haben, zu berichten.

Setzt man Siliziumtetrachlorid bzw. Siliziumtetrabromid mit ArPHLi ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) um, so kann man in guten Ausbeuten die Verbindungen $\text{ArHP-SiCl}_2\text{-PHAr}$, $\text{ArHP-SiBr}_2\text{-PHAr}$ und Cl_3SiPHAr isolieren. Die Bisphosphinosilane $\text{X}_2\text{Si(PHAr)}_2$ sollten geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese einer Allenstruktur sein:



Wir führten die Reaktion mit t-BuLi durch und fanden im ^{29}Si -Spektrum des Reaktionsgemisches ein Triplett bei $\delta +130.1$ ppm ($^1J(\text{SiP})$ 143.7 Hz). Das entsprechende ^{31}P -Signal liegt bei $\delta -43.3$ ppm und konnte mittels der ^{29}Si -Satelliten identifiziert werden. Aufgrund der Verschiebungen und Kopplungskonstanten handelt es sich eindeutig um ein SiP -Doppelbindungssystem [2], jedoch nicht um die Allenstruktur. Es ist wahrscheinlich, daß sich unter den Reaktionsbedingungen ein Allylanion $(\text{ArP-SiR-PAR})^-$ mit $\text{R} = \text{t-Bu}$ bildet. Im Gegensatz zu [1] jedoch finden wir keinerlei Aufspaltung des ^{31}P -Signals durch Wechselwirkung mit einem Li-Atom ($J(\text{LiP})$).

Arbeitsvorschrift

$\text{Cl}_2\text{Si(ArHP)}_2$: Zu 0.8 g SiCl_4 (4.7 mmol), gelöst in 10 ml Diethylether, wird bei 0°C langsam die äquivalente Menge an ArHPLi [3] in Et_2O zugetropft. Die anfangs

weinrote Lösung wird über Nacht gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält etwa 2 g (65%) $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{PAr})_2$ in Form farbloser Kristalle. Elementaranalyse Gef.: C, 65.97; H, 9.42; Cl, 11.31. $\text{Cl}_2\text{SiP}_2\text{C}_{36}\text{H}_{66}$ ber.: C, 66.13; H, 9.25; Cl, 10.84%.

Die Verbindung weist im ^{31}P -Spektrum zwei Signale bei $\delta -100.5$ ppm ($^1J(\text{PH})$ 223.4 Hz) und $\delta -101.9$ ppm ($^1J(\text{PH})$ 221.5 Hz) auf, im ^{29}Si -Spektrum finden sich zwei eng benachbarte Triplets ($\delta +39.8$ ppm, $^1J(\text{SiP})$ 100.5 Hz; $\delta +40.1$ ppm, $^1J(\text{SiP})$ 95.5 Hz). Die Aufspaltung der ^{29}Si -Signale wird durch eine relativ hohe Inversionsbarriere am Phosphor verursacht.

Die Darstellung von $\text{Br}_2\text{Si}(\text{PAr})_2$ ($\delta(^{31}\text{P}) -90.4$ ppm, $\delta -92.3$ ppm) und Cl_3SiPAr ($\delta(^{31}\text{P}) -103.8$ ppm, $\delta(^{29}\text{Si}) 15.04$ ppm, $^1J(\text{SiP})$ 89.48 Hz, $^2J(\text{HPSi})$ 10.5 Hz, $^1J(\text{PH})$ 221.6 Hz) verläuft analog (Überschuß SiCl_4). Elementaranalyse Gef.: C, 58.45; H, 8.34. $\text{Br}_2\text{SiP}_2\text{C}_{36}\text{H}_{66}$ ber.: C, 58.22; H, 8.14%.

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für Unterstützung mit Personalmittel im Rahmen des Projektes P 5669.

Literatur

- 1 E. Niecke, E. Klein und M. Nieger, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 792.
- 2 F. Bickelhaupt und C.N. Smit, *Organometallics*, 6 (1987) 1156.
- 3 M. Yoshifuji, L. Shima und N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2495.