Journal of Organometallic Chemistry, 88 (1975) C13—C16
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

TRIMETHYLSILYLDIPHOSPHANE

HERBERT SCHUMANN und REINHARD FISCHER

Institut fur Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universitat Berlin, Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 4.Februar 1975)

Fruhere Untersuchungen zeigten, dass die Umsetzung von Tris(trimethylstannyl)phosphan mit Diphenylchlorphosphan zur Bildung von Tris(diphenylphosphino)phosphan fuhrt. Bei dieser Reaktion konnten wir keine organozinnsubstituierten Di- oder Triphosphane als Zwischenstufe isolieren [1]. Im Zusammenhang mit Versuchen zur Darstellung von Organosilylphosphanen aus Trimethylchlorsilan, Magnesium und Phosphorhalogeniden [2] fanden wir, dass durch geeignete Variation der Stöchiometrie der Ausgangsverbindungen die Synthese von Organosilyldiphosphanen, deren erster Vertreter, 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan kürzlich beschrieben wurde [3], in einfacher Weise möglich wird.

Trimethylchlorsilan reagiert mit Magnesium und Phosphortrichlorid im Molverhaltnis 3/3/1 in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen unter Bildung von Tris(trimethylsilyl)phosphan, welches aus dem flussigen Anteil des Reaktionsgemisches bei 50-52 °C/0.1 Torr herausdestilliert [2]. Setzt man die Destillation fort, so erhalt man bei 93 °C/0.1 Torr eine weitere Fraktion, deren ^{1}H-NMR-Spektrum, gemessen gegen Benzol als Standard, neben einem schwachen Dublett-Signal fur Tris(trimethylsilyl)-phosphan ein intensives Triplett bei +409 Hz zeigt und Tetrakis(trimethylsilyl)diphosphan (I) darstellt. I kann selbst durch wiederholte Destillation nicht vollstandig von Tris(trimethylsilyl)phosphan befreit werden. Der Mechanismus der Reaktion ist noch nicht geklart. Vermutlich verlauft sie uber Trimethylsilylmagnesiumchlorid und Trimethylsilylchlorophosphane als Zwischenstufen.

Analog liefert die Reaktion von Magnesium und Trimethylchlorsilan mit Phenyldichlorphosphan (Molverhältnis 1.5/1/1) das bereits beschriebene 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan (II) bzw. mit t-Butyldichlorphosphan (Molverhaltnis 1.5/1/1) das entsprechende 1,2-Di-t-butyl-1,2-bis-(trimethylsilyl)diphosphan (III) neben Tetra-t-butyltetraphosphan (IV) [4]. Setzt man Magnesium und Trimethylchlorsilan mit t-Butyl(phenyl)chlorphosphan (Molverhaltnis 2/1/1) um, so entsteht in einer Zweistufenreaktion 1,2-Diphenyl-1,2-di-t-butyldiphosphan (V).

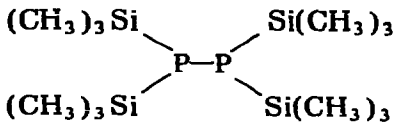
TABELLE 1

^{1}H-NMR [a]- UND ^{31}P-NMR [b]-DATEN DER TRIMETHYLSILYLDIPHOSPHANE

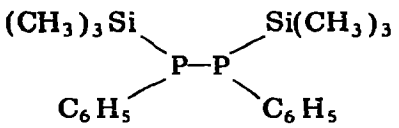
(δ-Werte in Hz gegen Benzol als internem Standart, bzw. in ppm gegen 85 % H_3PO_4; Kopplungskonstanten in Hz)

Verbindung	$\delta(CH_3Si)$	$\delta(CH_3C)$	$J(^1HCSi^{31}P)$ $J(^1HCSiP^{31}P)$	$J(^1HCC^{31}P)$ $J(^1HCCP^{31}P)$	$\delta(^{31}P)$	$J(^{31}P^{31}P)$
$\{[(CH_3)_3Si]_2P\}_2$ (I)	409		5.3		+216.6	
$\{[(CH_3)_3Si][C_6H_5]P\}_2$ (II)	428		4.6		+108.1	
$\{[(CH_3)_3Si][t\text{-}C_4H_9]P\}_2$ (III)	403	347	5.2	14.0	+ 63.2	
$\{[t\text{-}C_4H_9]P\}_4$ (IV)		356			+ 57.1	
$\{[t\text{-}C_4H_9][C_6H_5]P\}_2$ (V)		368		12.2	+ 3.9	
$[(CH_3)_3Si][C_6H_5]P\text{—}P[C_6H_5]_2$ (VI)	438		4.3 und 0.5		+ 85.5 und + 25.5	152.2
$[(CH_3)_3Si][C_6H_5]P\text{—}P[C_6H_5][t\text{-}C_4H_9]$ (VII)	440	371	4.0 und 0.5	12.4 und 0.3	+103.6 und — 1.1	150.5

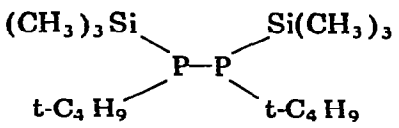
[a] Varian A 60, (60 MHz), 5% Lösung in Benzol. [b] Varian XL 100-15 (100 MHz), 50% Lösung in C_6D_6.



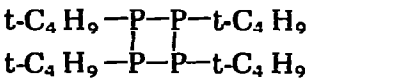
(I) Sdp. 93 °C/0.1 Torr, Ausbeute 17 %



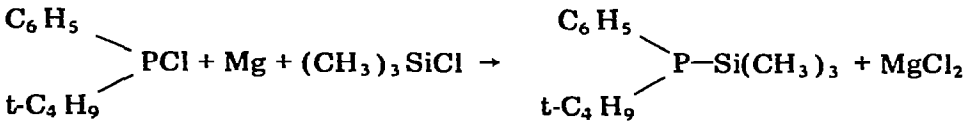
(II) Schmp. 96 °C, Ausbeute 65 %

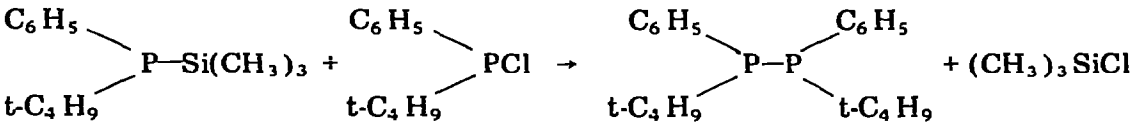


(III) Sdp. 82 °C/0.1 Torr, Ausbeute 59 %



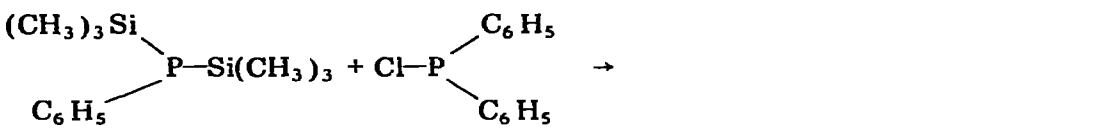
(IV) Schmp. 161 °C, Ausbeute 64 %

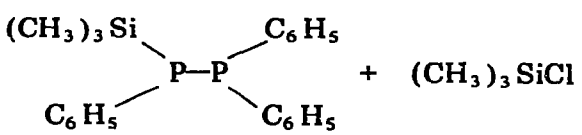




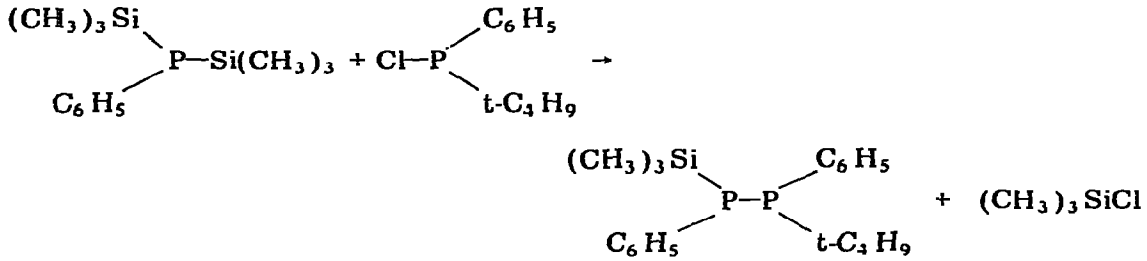
(V) Schmp. 114 °C, Ausbeute 78 %

Äquimolare Mengen Bis(trimethylstannyl)phenylphosphan und Diphenylchlorphosphan reagieren unter Abspaltung von Trimethylzinnchlorid ausschliesslich unter Bildung von Pentaphenyltriphosphan, wobei die Hälfte des eingesetzten Bis(trimethylstannyl)phenylphosphans unumgesetzt zurückbleibt. Dagegen entsteht bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)phenylphosphan mit Diphenylchlorphosphan in Äther bereits bei —78 °C neben Trimethylchlorsilan das 1,1,2-Triphenyl-2-trimethylsilyldiphosphan (VI). Bis(trimethylsilyl)phenylphosphan und t-Butyl(phenyl)chlorphosphan setzen sich erst nach vier- bis fünftägigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 50 °C zu Trimethylchlorsilan und 1,2-Diphenyl-1-t-butyl-2-trimethylsilyldiphosphan (VII) um, wahrend mit Di-t-butylchlorphosphan auch nach mehrwochigem Erhitzen auf 100 °C keine Reaktion im Sinne der Bildung von 1-Trimethylsilyl-1-phenyl-2,2-di-t-butyldiphosphan festzustellen ist.





(VI) Schmp. 103 °C



(VII) Schmp. 91 °C

Die ^{1}H-NMR-Spektren (Tabelle 1) zeigen für die $(CH_3)_3Si$-Protonen im Falle von I, II und III ein Triplett, im Falle von VI und VII dagegen ein Doppeldublett. Verursacht durch die Protonen der t-Butyl-Gruppen tritt daruberhinaus bei VII ein weiteres Doppeldublett, bei III und V ein Triplett und bei IV ein komplexes Multiplett auf, während die Phenylprotonen bei allen betreffenden Verbindungen Anlass zu einem Multiplettsignal bei 7.5 ppm gegen TMS geben. In den in 50 % C_6D_6-Losung aufgenommenen ^{31}P-NMR-Spektren zeigen I-V ein Singulett und VI und VII ein Doppeldublettsignal fur die beiden Phosphoratome.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

1 H. Schumann, A. Roth und O. Stelzer, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 183.
2 H. Schumann und L. Rösch, Chem. Ber., 107 (1974) 854.
3 M. Baudler, M. Hallab, A. Zarkardas und E. Tolls, Chem. Ber., 106 (1973) 3962.
4 K. Issleib und M. Hoffmann, Chem. Ber., 99 (1966) 1320.