Darstellung SiH-haltiger Silylphosphine und Untersuchung ihrer PMR-Spektren.*)

Von G. FRITZ, G. BECKER und D. KUMMER

Mit 4 Abbildungen

Professor Walter Rüdorff zum 60. Geburtstage am 3. Oktober 1969 gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Darstellung SiH-haltiger Silylphosphine aus SiH-haltigen Chlorsilanen und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wird durch einen Überschuß des Chlorsilans im Reaktionsgemisch ermöglicht.

Es werden die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen $\text{H}_x\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-x}$ und $(\text{CH}_3)_x\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-x}$ angegeben und mit denen der Verbindungen $\text{H}_x\text{SiX}_{4-x}$ und $(\text{CH}_3)_x\text{SiX}_{4-x}$ ($\text{X} = \text{Halogen oder H}$) verglichen.

Abstract

The preparation of SiH-containing silylphosphines from SiH-containing chlorosilanes is successful by using an excess of chlorosilanes.

Chemical shift data and coupling constants of the compounds $\text{H}_x\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-x}$ and $(\text{CH}_3)_x\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-x}$ are communicated and compared with those of $\text{H}_x\text{SiX}_{4-x}$ and $(\text{CH}_3)_x\text{SiX}_{4-x}$ ($\text{X} = \text{halogen or H}$).

I. Präparative Darstellung SiH-haltiger Silylphosphine

Nach Bildung des $\text{H}_3\text{Si}-\text{PH}_2$ in einer pyrochemischen Reaktion von SiH_4 und PH_3 ¹⁾ in der Gasphase wurden Umsetzungen zwischen polaren Silicium- und Phosphorverbindungen zur Synthese von Silylphosphinen herangezogen²⁾, da die eintretende Salzbildung die Ausbildung der SiP-Bindung begünstigt.

Wenn außer den reagierenden Gruppen die übrigen Valenzen am Si und P-Atom durch organische Reste blockiert sind, werden Nebenreaktionen

*) Vorbericht: Z. anorg. allg. Chem. **364**, 377 (1969).

1) G. FRITZ, Z. Naturforsch. 8b, 776 [1953]; Z. anorg. allg. Chem. **280**, 332 (1955).

2) G. FRITZ u. G. POPPENBURG, Angew. Chem. **72**, 208 (1960); **75**, 297 (1963);

G. FRITZ, M. ROCHOLL u. G. POPPENBURG, Naturwissenschaften **49**, 255 (1962).

weitgehend unterbunden. Bei der Umsetzung von chlorhaltigen Silanen wie HSiCl_3 oder SiCl_4 mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist der Reaktionsablauf unübersichtlich. So bilden sich aus SiCl_4 zwar noch $\text{ClSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ und $\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$, aber als Hauptprodukte entstehen Tetraäthylidiphosphin und rote polymere Substanzen mit $\text{Si}-\text{Si}$ -Gruppen³⁾. Werden SiH -haltige, SiCH_3 -freie Halogensilane in die Umsetzung einbezogen, um zu Silylphosphinen mit SiH -Gruppen zu kommen, so treten ebenfalls Reaktionen in den Vordergrund, die zu ähnlichen roten Stoffen und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ führen. Dabei blieb ungeklärt, ob diese Produkte direkt bei der Umsetzung oder erst bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches entstehen und auf die geringe Beständigkeit der SiH -haltigen Silylphosphine zurückzuführen sind. Diese Fragen veranlaßten unsere Untersuchungen über Darstellung und Reaktionsmöglichkeiten der Silylphosphine, über die berichtet wird^{4) 5)}. Eine Klärung wurde erst mit Anwendung der PMR-Spektroskopie möglich, da diese Messungen an kleinen Substanzmengen Informationen während der Umsetzung und der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches bieten. Diese Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen: SiH - und SiCH_3 -haltige Silylphosphine wie $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sind unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit beständige Verbindungen, die sich auch bei einer thermischen Behandlung (80°C über 3 Std.) nicht in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und höhere Verbindungen mit SiSi Bindungen zersetzen. Ebenso wenig disproportioniert $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei längerem Erhitzen in Tetraäthylidiphosphin und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Dagegen besitzen die meisten Silylphosphine die Fähigkeit, mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu reagieren.⁴⁾ Die präparative Darstellung der Silylphosphine ist möglich, wenn im Reaktionsgemisch ein geringer Überschuß des Halogensilans aufrecht erhalten wird [Zugeben des $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zum Halogensilan und nicht umgekehrt] und die Umsetzung zwischen -60 und -40°C erfolgt. Auf diesem Wege wurden die in Tab. 1 zusammengestellten Silylphosphine erhalten. Auch unter diesen Bedingungen sind Nebenreaktionen nicht völlig auszuschließen, die auf Disproportionierungen und Spaltungen der SiH -haltigen Silylphosphine wie $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, $\text{ClSiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ u. ä. zurückgehen⁵⁾.

II. Die PMR-Spektren

Die Untersuchung der PMR-Spektren der Silylphosphine hatte folgende Ziele:

1. Die an den Reinsubstanzen gemessenen Werte der Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen sollten dazu dienen, Silylphosphine in

³⁾ G. FRITZ, Angew. Chem. **78**, 80 (1966), Angew. Chem., int. Edit. **5**, 53 (1966);

G. FRITZ u. G. BECKER, Angew. Chem. **79**, 1968 (1967), Angew. Chem., int. Edit. **6**, 1078 (1967).

Reaktionsgemischen zu erkennen und den Reaktionsablauf bei Abbaureaktionen zu verfolgen^{4) 5)}.

Tabelle 1

Silylphosphine aus der Umsetzung von Halogensilanen mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

eingesetztes Halogensilan	entstandenes Silylphosphin	Kp. °C/mm Hg	Bemerkungen
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	71 – 72 °C/20	2) Lit.
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	65 – 69 °C/5	2)
	$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	53 – 54 °C/5	2)
CH_3SiCl_3	$\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	94 – 96 °C/5.10 ⁻³	
$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	58,5 °C/25	3)
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	$\text{CH}_3\text{SiH}-[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	54 – 55 °C/2.10 ⁻²	
$(\text{CH}_3)_2\text{SiHBr}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	139 – 140 °C/760	–
	$(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	–	im Destillat.-Rückstand nachweisbar
SiH_3Br	$\text{SiH}_3-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	53,5 °C/79	3)
	$\text{SiH}_2-[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	–	
	$\text{SiH}-[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	–	
SiH_2Br_2	$\text{SiH}_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	45 – 46 °C/5.10 ⁻³	
	$\text{SiH}_3-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	–	
	$\text{SiH}-[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	92 – 93 °C/5.10 ⁻³	
SiHCl_3	$\text{SiH}-[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	93 – 105 °C/5.10 ⁻³	
	$\text{SiH}_2-[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	–	
	$\text{SiCl}_2-[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	–	
	$\text{SiHCl}-[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	–	
SiCl_4	$\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	160 °C/1	2)
	$\text{SiCl}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	138 – 142 °C/1	2)
	$\text{Cl}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	82 – 89 °C/1.10 ⁻³	im Gemisch mit
	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	32 – 33 °C/6.10 ⁻²	29,5% $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

2. Es waren die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den Reihen $\text{H}_x\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-x}$ und $(\text{CH}_3)_x\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-x}$ in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad zum Vergleich mit den Werten der Verbindungen $\text{H}_x\text{SiX}_{4-x}$ und $(\text{CH}_3)_x\text{SiX}_{4-x}$ von Interesse ($\text{X} = \text{Halogen oder H}$).

Die Spektren der dargestellten Silylphosphine gleichen sich in den Grundzügen. Da das P-Atom ein magnetisches Kernmoment besitzt (Spin-Quantenzahl $J = 1/2$), treten Spin-Spin-Kopplungen zwischen den Si-Methyl-Protonen, den Si-H-Protonen und den Phosphor-Atomen ein. Die daraus resultierende Feinstruktur der Spektren ermöglicht Aussagen über die Konstitution der Verbindung. Die Phosphoräthylprotonen geben

⁴⁾ G. FRITZ u. G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **372**, 180 (1970)

⁵⁾ G. FRITZ u. G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **372**, 196 (1970)

Spektren höherer Ordnung (A_3B_2X); die Kopplung der Methylprotonen der $P(C_2H_5)_2$ -Gruppen mit den SiH - oder $Si-CH_3$ -Protonen ist wegen des Abstandes der Gruppen nicht nachzuweisen. In Tab. 2 sind die PMR-Spektren der Silylphosphine zusammengestellt.

Tabelle 2

PMR-Daten der Silylphosphine ($\tau = 10,00$)

	τ_{SiH}	τ_{SiCH_3}	J_{HSiP}	J_{HSiCH_3}	$J_{H^{29}Si}$
SiH_4	6,80 ^{b)}	—	—	—	202,5 Hz ^{b)}
$H_3Si-P(C_2H_5)_2$	6,38	—	$16,6 \pm 0,1$ Hz	—	$197,5 \pm 0,5$ Hz
$H_2Si[P(C_2H_5)_2]_2$	6,05	—	$14,9 \pm 0,1$ Hz	—	$189 \pm 0,5$ Hz
$HSi[P(C_2H_5)_2]_3$	5,79	—	$14,6 \pm 0,1$ Hz	—	$182,5 \pm 1,0$ Hz
$(CH_3)_2SiH-P(C_2H_5)_2$	5,92	9,79	$16,9 \pm 0,2$ Hz	$4,0 \pm 0,1$ Hz	$185 \pm 0,5$ Hz
$CH_3SiH_2-P(C_2H_5)_2$	6,12	9,75	$16,7 \pm 0,1$ Hz	$4,5 \pm 0,1$ Hz	$190 \pm 0,5$ Hz
$CH_3SiH[P(C_2H_5)_2]_2$	5,92	9,69	$15,2 \pm 0,1$ Hz	$4,3 \pm 0,1$ Hz	$185 \pm 0,5$ Hz
$(CH_3)_3Si-P(C_2H_5)_2$	—	9,86	—	—	—
$(CH_3)_2Si[P(C_2H_5)_2]_2$	—	9,74	—	—	—
$CH_3Si[P(C_2H_5)_2]_3$	—	9,64	—	—	—

	$P-Si-CH_3$	$CH_3^{29}Si$	$H^{13}C-Si$
$(CH_3)_2SiH-P(C_2H_5)_2$	$4,0 \pm 0,1$ Hz	$7,1 \pm 0,1$ Hz	$122,7 \pm 0,4$ Hz
$CH_3SiH_2-P(C_2H_5)_2$	$4,2 \pm 0,2$ Hz	$7,4 \pm 0,2$ Hz	$122,8 \pm 0,4$ Hz
$CH_3SiH[P(C_2H_5)_2]_2$	$3,35 \pm 0,1$ Hz	$7,0 \pm 0,1$ Hz	$123,6 \pm 0,4$ Hz
$(CH_3)_3Si-P(C_2H_5)_2$	$3,9 \pm 0,1$ Hz	$6,6 \pm 0,1$ Hz	$120,3 \pm 1$ Hz
$(CH_3)_2Si[P(C_2H_5)_2]_2$	$3,5 \pm 0,1$ Hz	$6,6 \pm 0,1$ Hz	$122,7 \pm 0,5$ Hz
$CH_3Si[P(C_2H_5)_2]_3$	$3,55 \pm 0,1$ Hz	—*)	—*)

*) Diese beiden Werte waren nicht zu ermitteln.

In Abb. 1 ist die chemische Verschiebung τ der SiH -Protonen in den Verbindungen $H_xSi[P(C_2H_5)_2]_{4-x}$ und $CH_3SiH_x[P(C_2H_5)_2]_{3-x}$ in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad aufgetragen und zum Vergleich sind die entsprechenden Werte der Chlorsilane angegeben. In beiden Fällen findet man eine fast lineare Abhängigkeit, wobei die Resonanzen mit steigender Zahl der elektronegativen Substituenten am Si -Atom zu tieferem Feld verschoben sind. Der Abfall der Geraden bei den Chlorsilanen ist wesentlich steiler als bei den Silylphosphinen, was im einfachsten Fall auf die stärkere Elektronegativität des Chlors gegenüber der $P(C_2H_5)_2$ -Gruppe zurückzuführen ist. In der Reihe $CH_3SiH_x[P(C_2H_5)_2]_{3-x}$ (nur zwei Verbindungen) wird eine analoge Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Substitutionsgrad beobachtet. Die Verschiebung wird kleiner, wenn eine SiH - durch eine $SiCH_3$ -Gruppe ersetzt wird.

Die ^{29}SiH -Kopplungskonstanten sind in Abb. 2 dargestellt. Während die Kopplungskonstanten der Halogensilane SiH_xCl_{4-x} stark ansteigen, ändern sich die Kopplungskonstanten der Silylphosphine $SiH_x[P(C_2H_5)_2]_{4-x}$ nur wenig. Die gleichen Daten ergeben sich in der Reihe $CH_3SiH_x[PC(C_2H_5)_2]_{3-x}$. Ebenso hat $(CH_3)_2SiH-P(C_2H_5)_2$ den gleichen Wert wie die übrigen Silyl-

^{b)} E. A. V. EBSWORTH u. J. J. TURNER, J. chem. Physics **36**, 2628 (1962).

phosphine mit nur einer SiH-Gruppe, woraus zu erkennen ist, daß die Kopplungskonstanten sich kaum ändern, wenn eine $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppe durch eine CH_3 -Gruppe ersetzt wird. Auch in der Reihe der Methylsilane

findet man die gleichen Werte⁷⁾ (zwischen 190 und 194 Hz).

Abb. 1. Chemische Verschiebung τ der SiH-Protonen als Funktion des Substitutionsgrades x

x $\text{H}_x\text{SiCl}_{4-x}$ ▽ $\text{CH}_3\text{SiH}_x[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{3-x}$
○ $\text{H}_x\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-x}$

Abb. 2. ^{29}Si -H-Kopplungskonstanten als Funktion des Substitutionsgrades x

○ $\text{H}_x\text{SiCl}_{4-x}$ x $\text{H}_x\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-x}$

Die HSiP-Kopplungskonstanten sind in Abb. 3 dargestellt. Sie werden um so kleiner, je mehr SiH-Gruppen durch $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppen ersetzt werden, wie sich in der Reihe $\text{H}_x\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-x}$ erkennen läßt. Ersetzt man die $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppen durch CH_3 und hält dabei die Zahl der SiH-Gruppen konstant, so werden die Kopplungskonstanten wieder größer, ohne daß eine Linearität auftritt. In der Reihe $(\text{CH}_3)_{3-x}\text{SiH}_x-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (konstante Zahl der Phosphoratome) beobachtet man wieder eine annähernde Linearität (Wasserstoff ist durch Methyl ersetzt).

In Abb. 4 sind die τ -Werte der chemischen Verschiebung der SiCH_3 -Protonen gegen den Substitutionsgrad für die Verbindungen der Reihe $(\text{CH}_3)_x\text{SiCl}_{4-x}$ und $(\text{CH}_3)_x\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-x}$ aufgetragen. Es werden Gerade erhalten.

Die chemischen Verschiebungen der Methylchlorsilane wurden in CCl_4 vermessen und die τ -Werte auf unendliche Verdünnung extrapoliert (Tab. 3).

Mit zunehmender Substitution der Si-Methylgruppen durch die $\text{SiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppen nimmt die chemische Verschiebung zu. Ersetzt man am Si-Atom eine $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppe durch H, so nimmt die Verschiebung ab.

⁷⁾ H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 97, 1639 (1964).

Die τ -SiCH₃-Werte für CH₃SiH[P(C₂H₅)₂]₂ liegen zwischen den Werten von CH₃Si[P(C₂H₅)₂]₃ und CH₃SiH₂-P(C₂H₅)₂.

Abb. 3. H-Si-P-Kopplungskonstanten als Funktion des Substitutionsgrades x

- × H_xSi[P(C₂H₅)₂]_{4-x}
- CH₃SiH_x[P(C₂H₅)₂]_{3-x}
- ∇ (CH₃)₂SiH-P(C₂H₅)₂

Abb. 4. Chemische Verschiebung der Si-CH₃-Protonen τ als Funktion des Substitutionsgrades x

- a) CH₃SiH_{3-x}[P(C₂H₅)₂]_x
- b) + (CH₃)_xSiCl_{4-x}
- (CH₃)_xSi[P(C₂H₅)₂]_{4-x}
- ∇ (CH₃)_xSiH_{3-x}P(C₂H₅)₂
- CH₃SiH[P(C₂H₅)₂]₂

Tabelle 3
Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten der Methylchlorosilane (CCl₄, τ Werte extrapoliert auf unendliche Verdünnung)

	τ SiCH ₃	$^1\text{HCl}^{29}\text{Si}$
(CH ₃) ₃ SiCl	9,61	7,0 Hz
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	9,24	7,8 Hz
CH ₃ SiCl ₃	8,93	8,2 Hz

Der Einfluß auf die chemische Verschiebung der SiH- und der SiCH₃-Gruppe läßt sich wie folgt zusammenfassen:

Innerhalb einer Verbindungsgruppe X_xSiY_{4-x}

Die $CH_3^{29}Si$ -Kopplungskonstanten aller untersuchten Silylphosphine liegen zwischen 6,6 und 7,5 Hz, die Werte für die $HC-Si-P$ -Kopplungen zwischen 3,4 und 4,2 Hz, die $H^{13}C$ -Kopplungen der Si-Methylgruppen zwischen 120,5 und 123,6 Hz. In der gleichen Größenordnung liegen die Kopplungskonstanten der Alkane.

Alle Werte wurden an unverdünnten reinen Flüssigkeiten gemessen die Werte verschiedener Messungen liegen innerhalb der Fehlergrenze Standard TMS, Aufnahmegerät VARIAN A 60, Meßtemperatur 40 °C.

III. Experimentelle Einzelheiten

1. Darstellung von $CH_3SiH_2-P(C_2H_5)_2$. Reaktionsgefäß: 250 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Stickstoffzuleitung; ausgeheizt und mit Stickstoff gefüllt. Auf 50 ml Äther (gekühlt mit fl. N_2) werden 10,1 g CH_3SiH_2Br kondensiert [Überschuß des Chlorsilans 9% bezogen auf die Umsetzung entsprechend Gl. (1); CH_3SiH_2Br dargestellt aus $C_6H_5SiH_2(CH_3)$ mit HBr^8 .] Nach Entfernen des Kühlbades löst sich das Halogensilan im Äther. Zu dieser Lösung wird bei -40 °C unter Rühren eine Lösung aus 7,1 g $LiP(C_2H_5)_2$ in 20 ml Äther getropft. LiBr fällt erst gegen Ende der Reaktion aus. Das Reaktionsgemisch bleibt 12 Std. bei Raumtemperatur stehen, anschließend wird das Lösungsmittel bei Unterdruck abdestilliert, wobei schon etwas $CH_3SiH_2-P(C_2H_5)_2$ übergeht. Der Destillationsrückstand wird mit Pentan extrahiert und vom LiBr abgetrennt. (LiBr ber. 6,42 g, isoliert 5,48 g). Bei der anschließenden Destillation werden zwei Fraktionen abgetrennt, wobei die Hauptfraktion zwischen 133 und 140 °C die Verbindung enthält. Bei Wiederholung der Destillation wird die Verbindung zwischen 139–140 °C rein erhalten. Ausbeute 7 g (71%). Analyse Si: ber. 20,9%, gef. 21,6% P; ber. 23,1, gef. 23,5%.

2. Darstellung von $CH_3SiH[P(C_2H_5)_2]_2$. Entsprechend Abschn. 1 werden 5,62 g CH_3SiHCl_2 in 40 ml Äther vorgelegt und bei -60 °C unter Rühren eine Lösung von 9,4 g $LiP(C_2H_5)_2$ in 20 ml Äther zugetropft. Es fällt sofort LiCl aus. Nach 12 Stunden (Raumtemperatur) wird der Niederschlag abfiltriert (LiCl ber. 4,15 g, isoliert 4,11 g). Nach Abtrennung des Lösungsmittels werden bei der Destillation 9,2 g $CH_3SiH[P(C_2H_5)_2]_2$ isoliert, Ausbeute 84%, Siedebereich 54–55 °C/2 · 10⁻² mm Hg.

Analyse: Si ber. 12,65, gef. 12,9%. P ber. 27,9, gef. 28,4; 28,0%. Molgewicht ber. 222; gef. 228.

3. Darstellung von $CH_3Si[P(C_2H_5)_2]_3$ aus CH_3SiCl_3 . 5,76 g CH_3SiCl_3 werden bei -65 °C mit 11,1 g $LiP(C_2H_5)_2$ umgesetzt. Die Phosphidlösung wird in die ätherische Lösung des Chlorsilans eingetropft. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen (Raumtemperatur), anschließend wird der Niederschlag abgesaugt (LiCl ber. 4,9 g, isoliert 4,9 g). Bei der anschließenden Destillation geht der Hauptanteil zwischen 94–96 °C/5 · 10⁻³ mm Hg über. Ausbeute 9,9 g, 83%. Analyse: Si ber. 9,05 gef. 9,2%. P ber. 29,95, gef. 30,0%. Molgewicht ber. 310, gef. 318.

4. Darstellung von $H_3Si-P(C_2H_5)_2$. Der als Reaktionsgefäß dienende Dreihalskolben (250 ml) mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Stickstoffzuleitung ist über eine

⁸⁾ G. FRITZ u. D. KUMMER, Chem. Ber. **94**, 1143 (1961).

Kühlfalle mit einer Vakuumapparatur verbunden. Auf 50 ml Diäthyläther (eingefroren mit fl. N_2 ; vorher destilliert über $LiAlH_4$) werden 20 g H_3SiBr kondensiert und nach Auftauen bei $-40^\circ C$ darin gelöst (H_3SiBr dargestellt aus $C_6H_5-SiH_3$ und HBr ⁸). Anschließend wird die Lösung wieder eingefroren (fl. N_2), unter schwachem Stickstoffstrom eine Lösung aus 16 g $LiP(C_2H_5)_2$ in 50 ml Äther in einen Tropftrichter gefüllt und innerhalb von 3 Stunden unter Rühren bei $-40^\circ C$ eingetropft. $LiBr$ scheidet sich erst gegen Ende der Reaktion ab. Das während der Reaktion gebildete SiH_4 wird zusammen mit etwas überdestillierendem H_3SiBr in der Kühlfalle ausgefroren und in das Reaktionsgefäß zurückkondensiert, um den H_3SiBr -Überschuß aufrecht zu erhalten. Nach Beendigung der Reaktion wird das SiH_4 abgetrennt (600 mg SiH_4). Wegen der Ätherlöslichkeit von $LiBr$ kondensiert man Lösungsmittel, $SiH_3-P(C_2H_5)_2$ und nicht umgesetztes H_3SiBr vom Niederschlag ab. Dieser wird mit Benzol extrahiert und das $LiBr$ isoliert ($LiBr$ ber. 14,5, isoliert 14,1 g). Die Benzollösung enthält $H_2Si[P(C_2H_5)_2]_2$ und $HSi[P(C_2H_5)_2]_3$. Bei der Destillation der ätherischen Lösung wird als Hauptanteil $H_3Si-P(C_2H_5)_2$ abgetrennt; 8,5 g, Ausbeute 42,5%, Siedebereich $55-57^\circ C/80$ mm Hg. Mol.-Gew. ber. 120, gef. 121.

5. Darstellung von $H_2Si[P(C_2H_5)_2]_2$. 16 g eines Gemisches aus 90,5% H_2SiBr_2 und 9,5% Benzol (das sind 14,5 g H_2SiBr_2) werden in 40 ml Äther vorgelegt und bei $-40^\circ C$ eine Lösung von 14,5 g $LiP(C_2H_5)_2$ in 50 ml Äther unter Rühren zugetropft. Das Benzol stammt aus der Herstellung des H_2SiBr_2 durch Spaltung von $(C_6H_5)_2SiH_2$ mit HBr ⁸). Gegen Ende der Reaktion fällt $LiBr$ aus. Nach 12 Stunden (Raumtemperatur) werden Äther und $H_3Si-P(C_2H_5)_2$ bei Unterdruck abdestilliert; das zurückbleibende $LiBr$ mit Pentan extrahiert ($LiBr$ ber. 13,2, isoliert 12,9 g) und die Lösungsmittel abdestilliert (Reste bei Unterdruck). Dabei geht innerhalb von 2 Tagen Benzol und mitentstandenes $H_2SiP(C_2H_5)_2$ über. Bei der anschließenden Destillation des Rückstands werden erhalten: 1. zwischen 46 und $48^\circ C/1.10^{-3}$ mm Hg. 5,9 g $H_2Si[P(C_2H_5)_2]_2$. 2. zwischen $92-93^\circ C/5.10^{-3}$ mm Hg 4 g $HSi[P(C_2H_5)_2]_3$. Ausbeute an $H_2Si[P(C_2H_5)_2]_2$; 37%. Analyse: Si ber. 13,4, gef. 13,2. P: ber. 29,7, gef. 29,4. Molgewicht: ber. 208, gef. 208, 216.

6. Darstellung von $HSi[P(C_2H_5)_2]_3$. Auf 80 ml Äther (gekühlt mit fl. N_2) werden 20,2 g $HSiCl_3$ kondensiert [39% Überschuß bezogen auf das Verhältnis 1 : 3 mit $LiP(C_2H_5)_2$]. Das Trichlorsilan löst sich bei $-40^\circ C$ in Diäthyläther. Zu dieser Lösung wird unter Rühren bei der gleichen Temperatur eine Lösung von 41,6 g $LiP(C_2H_5)_2$ in 120 ml Diäthyläther zugetropft. $LiCl$ fällt sofort aus, das Gemisch bleibt 12 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wird aus der zitronengelben Lösung das $LiCl$ abgetrennt (ber. 18,4, isoliert 18,1 g). Vom Filtrat wird der Äther abkondensiert und die zurückbleibende Flüssigkeit zur Reduktion $SiCl$ -haltiger Verbindungen mit LiH ⁵) (Überschuß an $HSiCl_3$ bei der Umsetzung) in zwei Anteilen von je 80 ml Di-n-propyläther gelöst (Äther gereinigt mit $LiAlH_4$). Apparatur: 250 ml Einhalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler verblasen, Stickstoffleitung über Dreiweghahn, Apparatur über Waschflasche mit Paraffinöl gegen Luft verschlossen. Zu der Lösung des Silylphosphins werden 3 g LiH gegeben und das Gemisch 8 Stunden unter Rückfluß gekocht (Rühren mit eingeschmolzenem Magnetrihrer). Anschließend wird der Niederschlag filtriert, gut ausgewaschen und vom Filtrat das Lösungsmittel abkondensiert. Hauptfraktion $93-105^\circ C/5.10^{-3}$ mm Hg. Es werden 21,5 g (52%) $HSi[P(C_2H_5)_2]_3$ isoliert. Analyse: Si ber. 9,46 g, gef. 9,6%. P.: ber. 31,3, gef. 31,2%. Molgewicht: ber. 296, gef. 298. Das $HSi[P(C_2H_5)_2]_3$ disproportioniert zum Teil bei der Destillation⁵).

7. Darstellung von $Cl_3Si-P(C_2H_5)_2$ und $Cl_2Si[P(C_2H_5)_2]_2$. Auf 30 ml Äther werden 7,15 g $SiCl_4$ destilliert und bei $-70^\circ C$ unter Rühren eine Lösung von 8,1 g $LiP(C_2H_5)_2$ in 100 ml Äther zugetropft. An der Eintropfstelle färbt sich die Flüssigkeit rot, und durch

aufgeschwemmtes LiCl erhält die Suspension eine rötlich-gelbe Farbe, nach Absitzen des LiCl ist die Lösung rot. Das Gemisch bleibt anschließend 12 Std. stehen (-70°C) und wird beim Auftauen gelb (LiCl: isoliert 3,13 g, ber. 3,57 g). Nach Abdestillieren des Äthers bleibt eine hellrote Flüssigkeit, aus der durch Destillation folgende Fraktionen erhalten werden:

1. zwischen $33^{\circ}\text{C}/0,2\text{ mm Hg}$ und $32^{\circ}\text{C}/0,1\text{ mm Hg}$: 3,7 g $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (70,5%) und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
2. zwischen $30^{\circ}\text{C}/1\cdot 10^{-2}\text{ mm Hg}$ und $80^{\circ}\text{C}/2\cdot 10^{-2}\text{ mm Hg}$: 1,1 g,
3. zwischen $82^{\circ}\text{C}/1\cdot 10^{-3}\text{ mm Hg}$ und $89^{\circ}\text{C}/1\cdot 10^{-3}\text{ mm Hg}$: 1,2 g $\text{Cl}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (Ausbeute 10,2%),
4. Nachlauf zwischen $106^{\circ}\text{C}/5\cdot 10^{-3}\text{ mm Hg}$ und $130^{\circ}\text{C}/5\cdot 10^{-3}\text{ mm Hg}$: 1,9 g.

Analyse von $\text{Cl}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$: Si ber. 10,1, gef. 10,2%, P ber. 22,4, gef. 22,6, Cl ber. 25,6, gef. 25,8, Molgewicht, ber. 277,2, gef. 274.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, danken wir für die Förderung unserer Untersuchung, den Farbfabriken Bayer, Leverkusen und der Hans Heinrich-Hütte, Langelsheim für die Bereitstellung von Chemikalien.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1968.