Umlagerungen und Spaltungsreaktionen von Silylphosphinen*)

Von G. FRITZ und G. BECKER

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

SiH- und SiCl-haltige Silylphosphine lagern sich um nach Gl. (1) und (2).

Diese Gleichungen sind nicht umkehrbar, weil Spaltungen einsetzen; Gl. (3), (4).

Auch HSiCl_3 spaltet $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ nach Gl. (5).

Si-methylfreie, SiH-haltige Silylphosphine disproportionieren bereits bei Raumtemperaturen innerhalb einiger Monate nach Gl. (6), (7).

$\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ist unter gleichen Bedingungen beständig.

SiCH₃-haltige Silylphosphine wie $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ u. ä. sind beständige, destillierbare Verbindungen.

Zur Reindarstellung von $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ werden die Nebenreaktionen nach Gl. (1) durch Umsetzung der SiCl-Gruppen mit LiH umgangen. Mit LiAlH_4 erfolgt eine Spaltung der Si-P-Bindung.

Abstract

SiH- and SiCl-containing Silylphosphines rearrange acc. to equ. (1), (2). Equations (1) and (2) are not reversible, because there are cleavages acc. to equ. (3), (4). Also HSiCl_3 cleaves $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ acc. to equ. (5).

Si-methyl-free, SiH-containing Silylphosphines disproportionate at room temperature within a few months acc. to equ. (6), (7). $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, however, is stable under the same conditions.

Si-CH₃ containing silylphosphines such as $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,

$\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ and similar ones are stable compounds which can be distilled.

*) Vorbericht: Z. anorg. allg. Chem. **364**, 337 (1969).

To prepare pure $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, the side-reactions acc. to equ. (1) are avoided by reduction of the SiCl groups with LiH .

Reduction with LiAlH_4 leads to a cleavage of the $\text{Si}-\text{P}$ bond.

Bei der Umsetzung von Chlorsilanen mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Bildung von Silylphosphinen) treten Nebenreaktionen auf¹⁾, die bei einem Überschuß des Phosphids auf dessen Reaktionen mit den bereits gebildeten Silylphosphinen zurückzuführen sind²⁾. Werden die Bedingungen so gewählt, daß ein Überschuß des Chlorsilans im Reaktionsgemisch aufrechterhalten wird, so bilden sich teilweise SiH - und SiCl -haltige Silylphosphine wie $\text{HClSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, die ebenfalls Anlaß zu weiteren Umsetzungen geben. Es waren deshalb Spaltungs- und Umlagerungsreaktionen der Silylphosphine zu untersuchen, um ihre Reaktionsmöglichkeiten bei den sehr komplex verlaufenden Untersuchungen zu übersehen.

Ergebnisse der Untersuchung

Bei der Umsetzung von $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und HSiCl_3 (Molverhältnis 1 : 2,5) wurden die Verbindungen $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ (I) und $\text{ClHSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (II) erwartet, doch nach dem PMR Spektrum des Reaktionsgemisches entsteht neben I und II auch $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$. Im Laufe von vier Tagen nimmt im PMR Spektrum des Reaktionsgemisches das Triplet des $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (III) auf Kosten der Signale des $\text{ClHSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ zu, und es sind zusätzlich noch in geringem Ausmaß die Verbindungen $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu identifizieren. Die Bildung von (III) ist nach Gl. (1) zu deuten.

Die Isolierung des reinen $\text{ClHSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ aus der Umsetzung von HSiCl_3 mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Molverhältnis 1 : 2) ist nicht möglich, obwohl es als Hauptprodukt neben $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ und $\text{Cl}_2\text{HSi}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht, weil während der destillativen Abtrennung Zersetzungen eintreten. Um einen Einblick in die Reaktionsmöglichkeiten zu gewinnen, wurde die Umsetzung zwischen den reinen Verbindungen $\text{Cl}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ untersucht, die bei der Umkehrung von Gl. (1) zum $\text{ClHSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ führen würde.

1. Reaktion zwischen $\text{Cl}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

Der Ablauf der Reaktion ist an der Veränderung des PMR-Spektrums (SiH -Bereich) zu verfolgen. Danach bilden $\text{Cl}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und

kurz nach ihrer Vereinigung $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Abb. 1 a). Im Spektrum

¹⁾ G. FRITZ u. G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **372**, 180 (1970).

²⁾ G. FRITZ, G. BECKER u. D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **372**, 171 (1979).

Abb. 1 a (aufgenommen nach Zusammengehen der Komponenten) ist das zu erwartende Triplett des $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ [$J_{\text{HSiP}} = 14,9 \text{ Hz}$; $\tau_{\text{SiH}} = 6,05$] und bei tieferem Feld ein Dublett des $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ($J_{\text{HSiP}} = 22,4 \text{ Hz}$; $\tau_{\text{SiH}} = 5,01$] zu erkennen. Die Umsetzung ist nach Gl. (2) zu deuten

und es ist sicher zu sehen, daß nicht die Symproportionierung zum

in Umkehrung nach Gl. (1) erfolgt, sondern die Spaltung der Si-P-Bindung nach Gl. (2) eintritt. Das $\text{ClSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ ist im Spektrum nicht zu erkennen, da im PMR-Spektrum nur SiH-haltige Silylphosphine zu identifizieren sind. Nach 2,5 Std. sind im PMR-Spektrum dieses Gemisches (Abb. 1 b Tab. 1) folgende Verbindungen zu identifizieren:

Abb. 1. PMR Spektren der Umsetzungsprodukte aus $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und $\text{Cl}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

a) nach Zusammengehen der Komponenten

b) nach $2\frac{1}{2}$ Stunden

c) nach 4 Tagen

× $\text{ClHSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

▽ $\text{H}_2\text{ClSi}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

+ $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

○ $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

□ $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

$\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ läßt sich nach Gl. (3)

erklären. Die zu erwartende Zwischenstufe $\text{HCl}_2\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist zu diesem Zeitpunkt im Spektrum noch nicht nachzuweisen. Das jetzt auftretende $\text{ClHSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ dürfte auch über eine Spaltung entstehen (evtl. aus $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ und $\text{Cl}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$), obwohl sich gegen Ende der Reaktion das Triplett des $\text{ClHSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ in dem Maße verstärkt, in dem das des $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ abnimmt. Daraus ließe sich eine Umkehr nach Gl. (4) ableiten, die aber sicher durch die Umsetzung nach Gl. (2) gestört wird. Nach 6 Std. Reaktionszeit erscheint noch das Quartett des $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ und nach 4 Tagen ändert sich das Spektrum nicht mehr (Abb. 1 c). Zur Aufnahme von Spektrum Abb. 1 wurden 176,5 mg $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und 225,4 mg $\text{Cl}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ in ein PMR-Röhrchen eingewogen, Tetramethylsilan als Standard zugegeben und das PMR-Röhrchen abgeschmolzen (Molverhältnis 1 : 0,96).

2. Umsetzung zwischen $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Diese beiden Verbindungen ermöglichen eine weitere Untersuchung der Spaltungsreaktion. Im PMR-Spektrum des Gemisches ist gleich nach der Vereinigung (Abb. 2 a) neben dem Dublett der Ausgangsverbindung $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [$J_{\text{HSiP}} = 16,6 \text{ Hz}$; $\tau_{\text{SiH}} = 6,38^2$] ein Singulett $\tau = 5,39$ zu erkennen, das der SiH-Resonanz des H_3SiCl zuzuordnen ist ($\tau = 5,41^3$). H_3SiCl ist durch die Spaltung entsprechend Gl. (4) gebildet.

Wegen der Gefahr einer Explosion des PMR-Röhrchens

(Sp. des $\text{H}_3\text{SiCl} = -30,2^\circ\text{C}$)

wurde die weitere Umsetzung bei Raumtemperatur nicht laufend verfolgt, sondern die abschließende Messung nach 5 Tagen bei -40°C durchgeführt (Abb. 2 b). Im Spektrum finden sich die Resonanzen folgender Verbindungen:

(PMR Daten²) bzw. Tab. 2.) Auffallend ist die hohe Konzentration am SiH_4 .

Spaltungen der Si-P-Bindung und Disproportionierungen der SiHCl-haltigen Verbindungen bestimmen den Reaktionsablauf. So ist die Bildung von SiH_4 durch Disproportionierung von SiH_3Cl ⁴) nach Gl. (5) und von $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ nach Gl. (11) Abschn. 5 zu erklären.

²) E. A. V. EBSWORTH u. J. J. TURNER, J. chem. Physics **36**, 2628 (1962).

⁴) A. STOCK u. E. SOMIESKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 625 (1919).

Die Bildung von $\text{HCl}_2\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{HClSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ist nicht eindeutig zu übersehen. Die Spaltung nach Gl. (6) ist wahrscheinlich

Abb. 2. PMR Spektren der Umsetzungsprodukte aus $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

a) nach Zusammengeben der Komponenten

b) nach 5 Tagen

⊗ $\text{HCl}_2\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

□ $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

× $\text{HClSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

▽ SiH_4

○ H_3SiCl

Zur Aufnahme des PMR Spektrums Abb. 2 wurden 228,2 mg des Gemisches

– das sind 161 mg $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ – und 162,4 mg $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in einem PMR-Röhrchen vermischt und nach Abschmelzen des Rohres sofort gemessen (Molverhältnis

Das $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [dargestellt aus SiCl_4 und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] enthält noch 29,5% Tetraäthyldiphosphin, das nicht ohne Veränderung des Silylphosphins abzutrennen ist. Ein Einfluß auf die untersuchte Reaktion kann ausgeschlossen werden.

3. Reaktion zwischen $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und HSiCl_3

Da die SiCl -Gruppe der Silylphosphine die Spaltung der $\text{Si}-\text{P}$ -Bindung ermöglicht, Gl. (2), (4) wurde die Untersuchung auf die Umsetzung von

$\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit HSiCl_3 ausgedehnt, um festzustellen, ob das

als Phosphorylierungsmittel für HSiCl_3 dienen kann [Spaltung der Si—P-Bindung nach Gl. (7)] und eine einfachere Darstellung des reinen

ermöglicht.

Die Umsetzung zwischen $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und HSiCl_3 ist erst oberhalb Raumtemperatur im PMR-Spektrum zu verfolgen. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches über 49 Std., 80 °C entstehen die in Tab. 1 angegebenen Verbindungen.

Tabelle 1

Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit HSiCl_3
(identifiziert aus den PMR Spektren durch Vergleich mit Werten der reinen Verbindungen)

SiH_4	$\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$
H_3SiCl	$\text{H}_2\text{ClSi}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	$\text{HClSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

Die Umsetzung beginnt mit der Spaltung nach Gl. (8),

aus der sich nach Gl. (9)

die Bildung von $\text{HClSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ erklärt, der die Umsetzung nach Gl. (10) zum $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ folgt.

$\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ wird nach Gl. (11) Abschn. 5 gebildet.

Es ist nach diesen Ergebnissen nicht möglich, das $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ aus der Reaktion von $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit HSiCl_3 rein zu erhalten.

4. Reduktion der SiCl-Gruppen in Silylphosphinen mit LiH

Um die Identifizierung der chlorhaltigen Silylphosphine zu erleichtern und die Isolierung der entsprechenden H-Verbindungen zu ermöglichen (Unterbinden weiterer Disproportionierungen) wurde angestrebt, die HSiCl -Gruppen ohne weitere Veränderung der Molekel in die SiCl -freien, SiH -haltigen Silylphosphine zu überführen. Dies ist mit LiH möglich, während sich bei der Umsetzung von SiCl -haltigen Silylphosphinen mit LiAlH_4 unter Spaltung der Si—P-Bindung SiH_4 bildet. Auch mit NaBH_4 wird die Bildung der entsprechenden Silylphosphine nicht erreicht. Die

Umsetzung des SiCl-haltigen Gemisches der Silylphosphine aus der Reaktion von $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{HSiCl}_3$ mit LiH führt zu einem Cl-freien Produkt, das zu etwa gleichen Teilen aus den Verbindungen

und wenig $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ besteht.

Die Isolierung von reinem $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ gelingt durch Reaktion von HSiCl_3 mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Überschuß von HSiCl_3) und Umsetzung der HSiCl_3 -haltigen Silylphosphine mit LiH, wodurch die Nebenreaktionen ausgeschlossen werden²⁾.

Zur Untersuchung der Umsetzung von $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit HSiCl_3 wurden 3,9 g $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 1,03 g HSiCl_3 in ein Reaktionsgefäß mit Zerschlageventilen einkondensiert und 24 Stunden bei -30°C gehalten. Während dieser Zeit erfolgte keine sichtbare Veränderung, ebenso nicht bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden. Nach Umsetzung bei 80°C über 48 Std. waren zu isolieren: SiH_4 239,5 mg, H_3SiCl 28 mg, 530 mg eines Gemisches aus HSiCl_3 und leichter flüchtigen Chlorsilanen, 607 mg der Ausgangsverbindung $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Danach verblieben im Reaktionsgefäß 2,673 g eines Gemisches verschiedener Silylphosphine. Die SiH-haltigen Verbindungen (Tab. 1) konnten über das PMR Spektrum (Tab. 2) identifiziert werden.

5. Die Disproportionierung von $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

Das Auftreten von Nebenprodukten bei der Darstellung von $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aus H_3SiBr und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ²⁾ erforderte eine Untersuchung der thermischen Beständigkeit von $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

$\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zersetzt sich bei Raumtemperatur und selbst bei -30°C , wie an einer reinen Substanzprobe nach 6 Monaten festzustellen war. Abb. 3a zeigt das Spektrum des reinen $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (abgeschmolzenes Gefäß), 3b das der gleichen Probe, nachdem diese 6 Monate bei -30°C gehalten wurde. Durch Vergleich der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten konnten SiH_4 und $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ identifiziert werden.

$\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ $\tau_{\text{SiH}} = 6,05^{2)}$; $J_{\text{HSiP}} 14,9 \pm 0,1$ Hz; im Gemisch gemessen: 6,05; 14,7 Hz SiH_4 ; $\tau_{\text{SiH}} = 6,80^{3)}$, im Gemisch gemessen: 6,76

Die erfolgte Zersetzung verläuft nach Gl. (11)

und entspricht der Disproportionierung SiH-haltiger Halogensilane, z. B. des H_3SiCl in SiH_4 und H_2SiCl_2 ⁴⁾. Bei höherer Temperatur und unter dem Einfluß von Katalysatoren wird der Zerfall komplizierter. So bildeten sich bei 100°C innerhalb 9 Tagen (Anwesenheit von saurem Al_2O_3) 49% des

nach Gl. (11) zu erwartenden SiH_4 . Das $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ war bis auf einen geringen Rest zersetzt, und es wurde $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [60,5% des eingesetzten $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] sowie wenig $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ isoliert. Im polymeren Rückstand sind Si—Si-Gruppen nachzuweisen.

Abb. 3. Nachweis der Disproportionierung des $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

a) PMR Spektrum des $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

b) Spektren der Substanz nach 6 Monaten, aufbewahrt bei -30°C

+ $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

Δ SiH_4

$\square$ $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

$\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$: Bei der Umsetzung von HSiCl_3 mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Reduktion des Reaktionsgemisches mit LiH , ließ sich zwischen

$93\text{--}103^\circ\text{C}/5,10^{-3}$ mm Hg

als Hauptfraktion reines $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ abtrennen (PMR Spektren Abb. 4a).

Bei der anschließenden Kontrolle des Siedebereichs der reinen Verbindung wurden erneut drei Fraktionen erhalten ($54\text{--}93^\circ\text{C}$; $93\text{--}105^\circ\text{C}$; $106\text{--}112^\circ\text{C}$; alle bei $5,10^{-3}$ mm Hg). In der ersten war neben $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ das $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ im PMR-Spektrum nachzuweisen. Diese Zersetzung erfolgt bereits sehr langsam bei Raumtemperatur. Abb. 4b zeigt das Spektrum der Probe von Aufnahme 4a nach 3 Monaten (aufbewahrt bei Raumtemperatur). Die Zersetzung erfolgt nach Gl. (12).

Das $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ unterscheidet sich von den beiden anderen SiH-haltigen Silylphosphinen durch eine geringere Neigung zur Disproportionierung. Bei den gleichen Bedingungen, unter denen sich $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ zersetzen, war an einer eingeschmolzenen Probe des $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ nach vier Monaten (Raumtemperatur) noch keine Veränderung nachzuweisen. $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{CH}_3\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ und

ähnliche Silylphosphine zersetzen sich weder bei der Destillation noch beim längeren Aufbewahren.

Abb. 4. Nachweis der Disproportionierung des $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

a) PMR Spektren des $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

b) Spektren der Substanz nach 3 Monaten, aufbewahrt bei 20 °C

o $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ + $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$

6. Zuordnung bekannter Signale im PMR-Spektrum von Silylphosphinen

Bei den Reaktionen nach Abschnitt 1, 2, 3 entstehen SiH und SiCl-haltige Silylphosphine, die vorher unbekannt waren und die aus den Gemischen nicht isoliert werden können.

Ihre Signale im PMR-Spektrum der Gemische lassen sich aber zuordnen. Dazu ergibt sich folgender Weg:

Aus der Multiplizität der SiH-Signale folgt die Zahl der Phosphoratome am Silicium. Die chemische Verschiebung ist um so größer, je negativer der Substituent am Silicium ist. Die drei Substituenten sind in folgender Reihenfolge anzuordnen:

Daraus ergeben sich für die verschiedenen Verbindungen folgende Eingrenzungen für ihre τ -Werte:

$\text{Cl}_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Das SiH-Dublett muß bei höherem Feld als das Singulett des HSiCl_3 liegen und bei tieferem Feld als das Singulett des Cl_2SiH_2 .

Ersatz eines Chloratoms durch die Gruppe $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; Ersatz eines H-Atoms durch die Gruppe $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

$\text{Cl}_3\text{SiH}^3)$	$\text{Cl}_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{Cl}_2\text{SiH}_2^3)$
$\tau_{\text{SiH}} : 3,93$	4,04	4,60

$\text{ClHSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ergibt im SiH-Bereich ein Triplett und ist damit weitgehend charakterisiert. Das Signal liegt bei wesentlich tieferem Feld ($\tau_{\text{SiH}} : 4,72$) als das Triplett des $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ [Ersatz des H-Atoms durch Cl].

$\text{ClH}_2\text{SiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Das Dublett der SiH-Resonanz muß bei höherem Feld als das Singulett des H_2SiCl_2 liegen [Ersatz des Cl-Atoms durch die Gruppe $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] und bei tieferem Feld als das Singulett des H_3SiCl .

$\text{Cl}_2\text{SiClH}_2$	$\text{ClH}_2\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H_3SiCl
$\tau_{\text{SiH}} : 4,60$	5,01	5,29

In Tab. 2 sind die Kopplungskonstanten und τ_{SiH} -Werte dieser Silylphosphine zusammengestellt. Da die Werte an Gemischen ermittelt wurden, muß mit größeren Abweichungen als bei der Vermessung der reinen Silylphosphine²⁾ gerechnet werden.

Tabelle 2
Kopplungskonstanten und Werte SiH- und SiCl-haltiger
Silylphosphine

Verbindung	Feinstruktur	J_{HSiP}	τ_{SiH}
$\text{ClHSiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Triplett	15,8 Hz	4,65 (4,72)
$\text{Cl}_2\text{HSi}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Dublett	28,8 Hz	4,08*)
$\text{ClH}_2\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Dublett	22,4 Hz	5,01

*) bei -40°C .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Untersuchung, den Farbenfabriken Bayer A. G. Leverkusen und der Hans Heinrich-Hütte Langelsheim (Harz) für die Unterstützung mit Chemikalien. Herrn Dozent Dr. KUMMER danken wir für seine Unterstützung bei der PMR-Untersuchung.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1968.