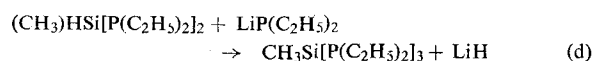
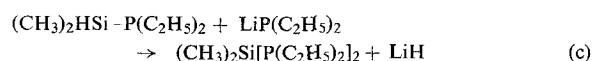
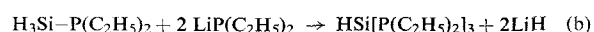
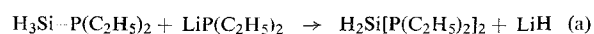


Reaktionen der Silylphosphine. — Bildung von Lithium-tris(diäthylphosphinyl)silicid

Von G. Fritz und G. Becker^[*]

SiH-haltige Chlorsilane wie HSiCl_3 bilden mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ neben dem Silylphosphin größere Mengen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$. Aus SiH-freien Chlorsilanen wie SiCl_4 entsteht $\text{Et}_2\text{P}-\text{PEt}_2$, wenn im Reaktionsgemisch ein Überschuß von $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vorhanden ist^[1]. Außerdem bilden sich rote Polymere mit Si-Si-Gruppen. Diese Nebenreaktionen treten fast vollständig zurück, sobald während der gesamten Umsetzung ein Überschuß des Chlorsilans aufrechterhalten wird, indem man das in Äther gelöste Phosphid zum Chlorsilan tropft^[2]. Dies ließ vermuten, daß ein intermediär entstandenes Silylphosphin gegenüber dem stark nucleophilen Phosphid instabil ist. Daher stellten wir Silyl- und Methylsilyl-phosphine her und untersuchten ihr Verhalten gegen $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Diäthyläther. Der Reaktionsverlauf wurde durch Messung des NMR-Spektrums verfolgt.

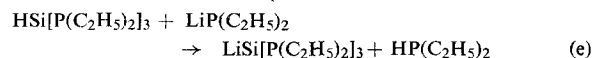
Wir fanden, daß $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auch über längere Zeit nicht miteinander reagieren. Dagegen setzen sich SiH-haltige Silylphosphine zu phosphorylierten Produkten um:



Am schnellsten verläuft Reaktion (a). Damit ist zu verstehen, daß bei der Darstellung von $\text{H}_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aus H_3SiBr und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ die Verbindungen $\text{H}_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ stets als Nebenprodukte auftreten. LiH reagiert mit H_3SiBr zu SiH_4 .

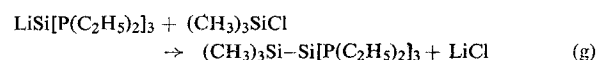
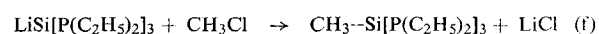
Die Reaktionen (c) und (d) sind erheblich langsamer. Reaktion (d), die langsamste, ist erst nach mehreren Tagen vollständig abgelaufen.

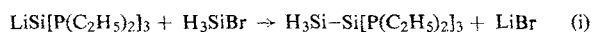
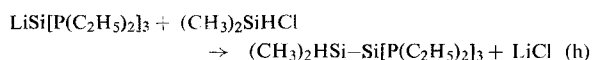
Ganz anders reagiert $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Mischt man beide Verbindungen in Äther im NMR-Röhrchen und mißt sofort das NMR-Spektrum, so findet man folgendes: Das Quartett der SiH-Resonanz, das durch Spin-Spin-Kopplung mit den drei Phosphor-Atomen entsteht, ist fast verschwunden, und gleichzeitig ist das Multiplett der Phosphor-Wasserstoff-Resonanz des Diäthylphosphins aufgetreten. Nach etwa 2 Stunden ist fast keine Si-H-Resonanz mehr im Spektrum zu sehen. Die Farbe der ätherischen Lösung hat sich von schwach gelb auf hellrot geändert. Die Umsetzung verläuft nach



Das entstandene Diäthylphosphin läßt sich zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum abdestillieren und mit Jod-Lösung zur Diäthylphosphin-Säure oxidieren. Danach bilden sich 80 % des für den vollständigen Ablauf der Reaktion zu erwartenden $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

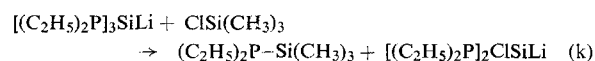
Lithium-tris(diäthylphosphinyl)silicid, $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, ließ sich nicht in kristalliner Form isolieren. Man erhält es als rote, harzartige Substanz, die sich wieder vollständig in Äther löst. Es reagiert mit CH_3Cl , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ und H_3SiBr nach den Gleichungen (f)–(i). Nach (f) entsteht eine Si-C-Bindung, nach (g)–(i) bilden sich Phosphinyl-Derivate von Disilanen.



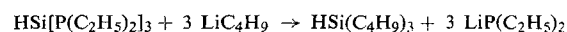


Durchführung der Umsetzungen: $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ wurde mit der stöchiometrischen Menge $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Äther vereinigt, das Gemisch etwa 5 Stunden bei 20°C gehalten und anschließend das Diäthylphosphin mit dem Lösungsmittel abgepumpt. Es verbleibt rotes, harzartiges $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, das sich bei erneuter Ätherzugabe ohne Rückstand löst. Die Halogenverbindung wird auf die gefrorene Lösung aufkonzentriert, in der sie sich bei etwa -90°C löst. Die Reaktion setzt erst zwischen -50 und -60°C ein. Dabei entfärbt sich die Lösung und die entsprechende Menge Lithiumhalogenid fällt aus. Produkte werden durch Destillation isoliert. Die Ausbeuten liegen bei 30–40 %.

Neben den in Gleichung (f)–(i) genannten Verbindungen bilden sich noch schwerer flüchtige Produkte mit Si–Si-Bindungen und einfache Silylphosphine, z.B. das Trimethylsilyldiäthylphosphin. Dieses entsteht bei der Umsetzung von $\text{LiSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Danach tritt neben einer Substitution des Lithiums [Gl. (g)] auch eine Spaltung der Si–P-Bindung durch die Halogenverbindung ein [Gl. (k)]. Das Produkt mit Lithium und Halogen am gleichen Si-Atom bildet unter Abspaltung von LiCl hochmolekulare Substanzen.



Im Gegensatz zu Gleichung (e) reagiert $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit Butyllithium in Pentan nicht unter Metallierung am Si-Atom:



Die Metallierung nach Gleichung (e) gelingt nur beim $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$. Stehen am Si-Atom nur eine oder zwei $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppen, so verläuft die Umsetzung unter Bildung von LiH [Gl. (a)–(d)]. Mit zunehmender Zahl der $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppen am Si-Atom verliert der Si–H-Wasserstoff offenbar seinen Hydridcharakter, wodurch der Austausch gegen Lithium beim $\text{HSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ verständlich wird. Die NMR-Spektren der SiH-haltigen Silylphosphine dieser Reihe weisen in die gleiche Richtung.

Eingegangen am 18. September 1967 [Z 625]

[*] Prof. Dr. G. Fritz und Dipl.-Chem. G. Becker
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

[1] G. Fritz, G. Poppenburg u. M. Rocholl, *Naturwissenschaften* 49, 449 (1962); G. Fritz u. G. Poppenburg, *Angew. Chem.* 75, 297 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 262 (1963).

[2] G. Fritz, *Angew. Chem.* 78, 80 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 53 (1966).