Tris(silyl)silyl-chlorsilane und P-halogenierte Silylphosphane

Tris(silyl)silyl-chlorsilanes and P-Halogenated Silylphosphanes

Martin Haase und Uwe Klingebiel*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **41b**, 697–701 (1986); eingegangen am 21. Februar 1986

Tris(silyl)silyllithium, Halogenosilylphosphane, Silylhalogenophosphane,
Silicon-Halogen Exchange

Lithium-tris(trimethylsilyl)silan reacts with chlorosilanes to give thermally stable compounds (**1–3**). The chlorination of **3** leads to the formation of the silane $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiSi}(\text{Cl})(\text{CMe}_3)_2$ **4**. The reaction of tetramethylpiperidinodihalogenophosphanes with $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ results in thermally stable compounds $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-P}(\text{Hal})\text{N}(\text{CMe}_2)_2(\text{CH}_2)_3$, Hal = F (**5**), Cl (**6**), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-P}(\text{Cl})\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$ (**7**) undergoes thermal rearrangement *via* a silicon-chlorine exchange reaction to give $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{Cl})-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$ (**8**). A byproduct – besides cyclic phosphanes – is the silylamine $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{Cl})\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$ (**9**). The formation of (**9**) can be explained *via* the elimination of the phosphinidene Me_3SiP .

P-Halogen-P-silylphosphane galten wegen ihrer Tendenz zur Halogensilanabspaltung lange als instabil [1, 2]. Unerwartet waren daher Resultate der Reaktionen von Lithium-tris(trimethylsilyl)silan mit Fluor(trimethylsilyl)amino-phosphanen [3]. Die hier erhaltenen Substitutionsverbindungen erwiesen sich als thermisch stabil [3]. Keine Tendenz zur Fluorsilanabspaltung zeigten auch die entsprechenden Fluorsilylverbindungen [4]. Fluor(trimethylsilyl)amino-tris(silyl)silylborane hingegen verlieren thermisch Me_3SiF unter Bildung stabiler Iminoborane [5].

M = B, P, Si-

Andere Reaktionen von Lithium-tris(trimethylsilyl)silan mit Dichlorphosphanen führten zu einem breiten Spektrum an Produkten [2, 5–7] (Schema I).

Durch die Pyrolyse des Methoxy-tris(trimethylsilyl)silans gelang der Nachweis des Bis(trimethylsilyl)silylens, des Disilens und die Isolierung seines Dimeren, des Cyclotetrasilans [8]. Die Photolyse des Di-mesityl-bis(trimethylsilyl)silans führte unter

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$ -Abspaltung zur Bildung eines Disilens [9].

Die bemerkenswerten Ergebnisse bei Reaktionen voluminöser Silane sowie die stark vom Reaktanden gesteuerte Produktbildung der Umsetzung des $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ mit Hal_2P -Verbindungen veranlaßte uns zur Synthese und dem Studium der Stabilität sperrig substituierter Chlorsilane und Amino-chlor-silylphosphane.

Ergebnisse und Diskussion

Chlorsilane reagieren in Toluol und *n*-Hexan mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ unter LiCl-Abspaltung zu den Silanen **1–3** (Gl. (1)).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Klingebiel.

	1	2	3
R	Cl	Cl	H
R'	Cl	Me	CMe ₃
R''	Me	CMe ₃	CMe ₃

Zur Synthese der Di-*tert*-butylchlor-Verbindung wurde der Weg der Chlorierung von **3** gewählt, da (CMe₃)₂SiHCl im Gegensatz zu (CMe₃)₂SiCl₂ mit dem Lithiumsalz gut reagiert (Gl. (2)).

Die Chlorierung von **3** verläuft bei -20°C mit elementarem Chlor nahezu quantitativ. **1–4** werden durch Sublimation als farblose Festkörper rein erhalten. Ihre Hydrolyseempfindlichkeit nimmt erwartungsgemäß mit der Größe der Substituenten ab, ist aber aufgrund des raumerfüllenden (Me₃Si)₃Si-Resstes relativ gering.

Versuche, thermisch oder photochemisch eine Chlorsilan- oder Hexamethyldisilanabspaltung [9] aus diesen Molekülen zu erzwingen, schlugen fehl. Die ungewöhnliche Stabilität dieser Pentasilane sei verdeutlicht am Versuch der Gasphasenpyrolyse von **4** in einem fließenden System bei 800°C und 50 mbar. **4** wurde quantitativ, analysenrein zurückgewonnen.

Im Gegensatz zu den P-Chlor-P-silylphosphanen, die bisher nur in Lösung nachgewiesen [2] oder als kurzlebige Spezies [1] erhalten wurden, konnten wir

zeigen, daß P-Fluor-P-silylphosphane beständige Verbindungen sind [3]. Zur Erzeugung einer ungesättigten Phosphorverbindung [5–7] setzten wir (Me₃Si)₃SiLi mit Dihalogeno-2,2,6,6-tetra-methylpiperidinophosphan um – der Tetra-methylpiperidin-substituent stabilisiert Elemente in niederen Koordinationen [10] – und erhielten **5** und **6** (Gl. (3)).

Die Fluorverbindung **5** ist im Vakuum unzersetzt destillierbar, ist sehr pyrophor, und beginnt bei Luftkontakt spontan zu brennen. **6** ist das erste stabile P-Chlor-P-silylphosphan. **6** wird durch Kristallisation aus *n*-Hexan rein erhalten. Oberhalb 160°C beginnt es sich unkontrolliert zu zersetzen. Die Gasphasenpyrolyse von **5** führt erst oberhalb 700°C und 40 mbar zu Zersetzung. Neben entstehendem Me₃SiF wird ³¹P-NMR-spektroskopisch nur elementarer Phosphor nachgewiesen (Gl. (4)).

In der Reaktion mit Dichlor-di-*iso*-propyl-amino-phosphan wird nach der ³¹P-NMR-Aufnahme in Lösung ausschließlich das Chlorsilylphosphan **7** ($\delta^{31}\text{P} = 163$ ppm) gebildet. Beim Versuch der destillativen Reinigung von **7** findet ein Chlor-Trimethylsilyl-Austausch statt. Es entsteht das Silylphosphan **8** (Gl. (5)). **8** konnte nach mehrmaliger fraktionierter Destillation bei starkem Verlust an Ausbeute rein erhalten werden. Als Nebenprodukt wird **9** isoliert, dessen Bildung durch Trimethylsilylphosphenenidabspaltung aus einem tricyclischen Übergangszustand erklärt werden kann. Das Bestreben des Siliciums, in seinen Verbindungen den elektronegativsten Partner – hier den Stickstoff – zu suchen, wurde bereits mehrfach beobachtet [11]. Das vermutete Phospheniden-Intermediat stabilisiert sich wohl durch die Bildung zahlreicher cyclischer Phosphane [12], die im Destillationsrückstand ³¹P-NMR-spek-

5 (Hal = F) , **6** (Hal = Cl)

troskopisch nachzuweisen sind, jedoch nicht aufgetrennt werden konnten.

Cowley und Newman [2] diskutieren für die Cl-Si-Austauschreaktionen drei mögliche Mechanismen (Schema 2), von denen der intramolekulare (IIIa) oder der intermolekulare (IIIb) 4-Zentrenprozeß als wahrscheinlich angesehen wurden. Mechanismus II ist auszuschließen, da in diesen Reaktionen keine Oligomeren des Silaphosphens gefunden wer-

den. Neuere Ergebnisse über Synthesen stabiler Diphosphene [5, 6] legen jedoch den Mechanismus I – das intermediäre Auftreten von Phosphenidenen nahe.

Die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ mit Dichlor-tris-(trimethylsilyl)methylphosphan (Gl. (6)) führt quantitativ unter $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$ -Abspaltung zum stabilen Diphosphen **10**, das von Cowley *et al.* [13] auf anderem Weg synthetisiert wurde.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in trockener Inertgasatmosphäre durchgeführt. Zur Strukturaufklärung der dargestellten Verbindungen wurden NMR- und Massenspektren herangezogen. Die Molekulargewichte wurden massenspektroskopisch bestimmt. Massenspektren: FI-Messungen, CH5-Spektrometer, Varian MAT. ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: 30-proz. Lösungen in CH_2Cl_2 , TMS, C_6F_6 int.; Bruker 60 E. ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Spektren: 30-proz. Lösungen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS int. H_3PO_4 ext.: Bruker-AM-250-Kernresonanzgeräte.

Tetrakis(silyl)silane 1–3

0,1 mol des Chlorsilans wird in 150 ml *n*-Hexan unter Rühren bei R.T. mit 0,1 mol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ in 150 ml Toluol versetzt. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, das Rohprodukt vom ausgefallenen LiCl getrennt und durch Sublimation gereinigt.

Dichlor-methyl-tris(trimethylsilyl)silyl-silan (1)

Ausbeute 27 g (73%); Schmp. 215 °C; MS: $m/e = 360$ (100) M^+ ; ^1H -NMR: 0,29 SiMe₃, 0,91 ClSiMe₃; ^{29}Si -NMR: 43,34 SiCl, −9,64 Si₃Si, −120,13 SiSi₃.

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{Si}_5$ (361,7)

Ber. C 33,21 H 8,36,
Gef. C 33,72 H 8,35.

tert-Butyl-chlor-methyl-tris(trimethylsilyl)silyl-silan (2)

Ausbeute 29 g (76%); Schmp. 218 °C; MS: $m/e = 382$ (100) M^+ ; ^1H -NMR: 0,29 SiMe₃, 0,54 ClSiMe₃,

1,04 CMe₃; ^{29}Si -NMR: 41,09 SiCl, −9,48 Si₃Si, −129,77 SiSi₃.

$\text{C}_{14}\text{H}_{39}\text{ClSi}_5$ (383,3)

Ber. C 43,86 H 10,25,
Gef. C 44,08 H 9,93.

Di-tert-butyl-tris(trimethylsilyl)silyl-silan (3)

Ausbeute 19 g (49%); Schmp. 174 °C; MS: $m/e = 390$ (100) M^+ ; IR: $\nu(\text{SiH}) = 2080 \text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR: 0,31 SiMe₃, 1,14 CMe₃, 3,89 SiH ($J_{\text{HH}} = 0,3 \text{ Hz}$); ^{29}Si -NMR: 11,79 SiH, −9,17 Si₃Si, −136,50 SiSi₃ ($J_{\text{SiSi}} = 50 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{46}\text{Si}_5$ (391,0)

Ber. C 52,22 H 11,86,
Gef. C 51,24 H 11,42.

Di-tert-butyl-chlor-tris(trimethylsilyl)silyl-silan (4)

In 0,05 ml **3** in 150 ml CCl_4 wird bei −20 °C 0,1 mol Cl_2 -Gas eingeleitet. Der Reaktionsfortschritt wird gaschromatographisch verfolgt. **4** wird durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Ausbeute 18 g (88%); Schmp. 246 °C; MS: $m/e = 424$ (63) M^+ ; ^1H -NMR: 0,31 SiMe₃, 1,14 CMe₃; ^{29}Si -NMR: 50,0 SiCl, −8,64 Si₃Si, −126,41 SiSi₃.

$\text{C}_{17}\text{H}_{45}\text{ClSi}_5$ (425,4)

Ber. C 48,00 H 10,66,
Gef. C 47,71 H 10,66.

Silylphosphane 5–8 und Chlorsilan 9: Die Darstellung von **5–7** erfolgt analog der von **1–3**. Der Reaktionsfortschritt wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch (**5**) bzw. ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abtrennen des Li-Halogenids wird **5** aus *n*-Hexan umkristallisiert. **6** fällt nach Einengen der Lösung und Kühlen auf −30 °C aus und wird nach Abritzen aus *n*-Heptan umkristallisiert. **7** konnte nur in Lösung nachgewiesen werden. **7** kristallisierte nicht. Beim Versuch der destillativen Reinigung von **7** entstehen **8** und **9**, die nach mehrmaliger fraktionierter Destillation rein erhalten werden.

Fluor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-tris(trimethylsilyl)silyl-phosphan (5)

Ausbeute 25 g (58%); Schmp. 94 °C; MS: $m/e = 437$ (100) M^+ ; ^1H -NMR: 0,29 SiMe₃, 1,51 2,2,6,6-Me₄, 1,57 (CH₂)₃; ^{19}F -NMR: 9,90; ^{29}Si -NMR: −9,95 Si₃Si ($^3J_{\text{SiF}} = 5,9 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{SiP}} = 19,0 \text{ Hz}$), −82,86 SiSi₃ ($^2J_{\text{SiF}} = 19,8 \text{ Hz}$, $J_{\text{SiP}} = 128,9 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR: 215,3 ($J_{\text{PF}} = 870 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{FNPSi}_4$ (437,9)

Ber. C 49,37 H 10,36,
Gef. C 49,58 H 10,50.

Chlor-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-tris-(trimethylsilyl)silyl-phosphan (6)

Ausbeute 19 g (42%); Schmp. (Zersetzung) 160 °C; MS: $m/e = 453$ (100) M^+ ; 1H -NMR: 0,24 SiMe₃, 1,57 2,2,6,6-Me₄, 1,71 (CH₂)₃; ^{29}Si -NMR: -9,42 SiSi₃ ($^2J_{SiP} = 22,5$ Hz), -61,50 SiSi₃ ($J_{SiP} = 136,7$ Hz); ^{31}P -NMR: 142,07.

$C_{18}H_{45}ClNPSi_4$ (454,3)

Ber. C 47,59 H 9,98,

Gef. C 46,88 H 10,27.

Chlor[bis(trimethylsilyl)]silyl-diisopropyl-amino-trimethylsilyl-phosphan (8)

Ausbeute 11 g (27%); Sdp. 125 °C/0,01 mbar; MS: $m/e = 413$ (100) M^+ ; 1H -NMR: 0,29 SiSiMe₃ ($^4J_{HP} = 0,4$ Hz), 0,32 PSiMe₃ ($^3J_{HP} = 5,6$ Hz), 1,09 CCH₃ ($^4J_{HP} = 0,7$ Hz), 3,16 CH ($^3J_{HP} = 10,8$ Hz); ^{29}Si -NMR: 0,54 PSi ($J_{SiP} = 108,0$ Hz), -10,19 SiSi₃ ($^2J_{SiP} =$

16,8 Hz), -101,4 SiSi₃ ($J_{SiP} = 61,1$ Hz); ^{31}P -NMR: -40,6.

$C_{15}H_{41}ClNPSi_4$ (414,3)

Ber. C 43,49 H 9,98,

Gef. C 43,34 H 10,36.

Chlor-diisopropylamino-bis(trimethylsilyl)silan (9)

Ausbeute 3 g (11%); Sdp. 109 °C/0,01 mbar; MS: $m/e = 309$ (100) M^+ ; 1H -NMR: 0,24 SiMe₃, 1,15 CCH₃, 3,37 CH; ^{29}Si -NMR: 4,82 SiCl, -16,13 SiSi₂.

$C_{12}H_{32}ClNSi_3$ (310,1)

Ber. C 46,48 H 10,40,

Gef. C 45,39 H 10,26.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] R. Appel und W. Paulen, *Angew. Chem.* **93**, 902 (1981).
- [2] A. H. Cowley und T. H. Newman, *Organometallics* **1**, 1412 (1982).
- [3] M. Haase, U. Klingebiel und L. Skoda, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1500 (1984).
- [4] M. Haase und U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **524**, 106 (1985).
- [5] M. Haase und U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **97**, 335 (1985); M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese und M. Polk, *Chem. Ber.* **119**, 1117 (1986).
- [6] G. Bertrand, C. Couret, J. Escudie, S. Majid und J.-P. Majoral, *Tetrahedron Lett.* **23**, 3567 (1982).
- [7] M. Haase, Dissertation Göttingen (1985).
- [8] Y.-S. Chen und P. P. Gaspar, *Organometallics* **1**, 1410 (1982).
- [9] R. West, M. J. Fink und J. Michl, *Science* (Washington, DC) **214**, 1343 (1981).
- [10] H. Nöth und S. Weber, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1460 (1983).
- [11] U. Klingebiel und J. Neemann, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1155 (1980).
- [12] G. Fritz, *Comments Inorg. Chem.* **1**, 329 (1982).
- [13] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5820 (1982).