



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 294 262 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 F 7/08
C 01 B 25/08

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 F / 340 595 3	(22)	14.05.90	(44)	26.09.91
(71)	VEB Agrochemie Piesteritz, Straße der Neuerer 126, O - 4602 Wittenberg-Piesteritz, DE				
(72)	Uhlig, Frank, Dipl.-Chem.; Herrmann, Eckhard, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Dargatz, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Scheer, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Richter, Herfried, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	VEB Agrochemie Piesteritz, O - 4602 Wittenberg-Piesteritz; Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, O - 4010 Halle, DE				

(54) Verfahren zur Herstellung von Alkali-bis-(trimethylsilyl)phosphiden

(55) Alkali-bis-(trimethylsilyl)phosphiden; Komplexverbindungen; Bis-(trimethylsilyl)phosphan; Alkalimetalle; mehrkernige Aromaten; inerte Lösungsmittel; typische Färbung; Alkaliaromatenkomplex; Herstellung; Verfahren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkali-bis-(trimethylsilyl)phosphiden, die als Synthesebausteine für Element-Phosphor- und Komplexverbindungen von Interesse sind. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung dieser Substanzen zu entwickeln, das es erlaubt, neben der Lithium- auch die entsprechenden Natrium- und Kaliumverbindungen herzustellen. Das Verfahren zur Herstellung der Alkali-bis-(trimethylsilyl)phosphide der allgemeinen Formel $M^I P(SiMe_3)_2$, in der $M^I = Li, Na, K$ sein kann, ist gekennzeichnet dadurch, daß Bis-(trimethylsilyl)phosphan mit Alkalimetallen unter Zusatz eines mehrkernigen Aromaten in einem inerten Lösungsmittel solange zur Reaktion gebracht wird, bis die typische Färbung des Alkaliaromatenkomplexes verschwunden ist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Alkali-bis-(trimethylsilyl)-phosphiden der allgemeinen Formel $MP(SiMe_3)_2$, in der $M = Li, Na, K$ sein kann, **gekennzeichnet dadurch**, daß Bis-(trimethylsilyl)phosphan mit einem Alkalimetall, gelöst in einem Gemisch aus einem inerten organischen Lösungsmittel und einem mehrkernigen Aromaten, solange zur Reaktion gebracht wird, bis die typische Färbung des Alkaliaromatenkomplexes verschwunden ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Alkalimetall, Bis-(trimethylsilyl)phosphan und der mehrkernige Aromat vorwiegend im Molverhältnis 1:1:0,5 bis 1,1 miteinander umgesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als inertes, organisches Lösungsmittel vorzugsweise Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan und/oder Diethylenglycoldimethylether verwendet wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als mehrkernige Aromaten vorzugsweise Naphthalen und/oder Biphenyl zum Einsatz kommen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkali-bis-(trimethylsilyl)phosphiden, die als Synthesebausteine für Phosphor-Silicium, Phosphor-Kohlenstoff und Phosphor-Phosphorverbindungen enthaltende Stoffe von Interesse sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Einziges bisher bekanntes Alkali-bis-(trimethylsilyl)phosphid ist die entsprechende Lithiumverbindung. Man erhält sie durch Umsetzung von Tris-(trimethylsilyl)phosphan mit Butyllithium (Gr. FRITZ, W. HÖLDERICH; Z. anorg. allg. Chem. 422 [1976] 104). Der Nachteil dieses Verfahrens ist die Verwendung des teuren Butyllithiums.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Alkali-bis-(trimethylsilyl)phosphiden aus Bis-(trimethylsilyl)phosphan und Alkalimetallen zu entwickeln, das in einer Eintopfreaktion neben der Darstellung der bekannten Lithiumverbindung auch die Synthese der entsprechenden Natrium- und Kaliumverbindung ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt, ausgehend von einfach zugänglichen Verbindungen die Alkali-bis-(trimethylsilyl)phosphide in glatter Reaktion zu gewinnen.

Erfindungsgemäß wird Bis-(trimethylsilyl)phosphan, $[(CH_3)_3Si]_2PH$, mit einem durch einfaches Auflösen des Alkalimetalls gebildeten Komplex, bestehend aus dem Metall M ($M = \text{Lithium, Natrium oder Kalium}$) und einem mehrkernigen Aromaten (vorzugsweise Naphthalen und/oder Biphenyl), gelöst in einem polaren, aprotischen Lösungsmittel (vorzugsweise Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan und/oder Diethylenglycol-dimethylether) zur Reaktion gebracht. Dabei entstehen unter Wasserstoffentwicklung die gewünschten Alkalimetall-bis-(trimethylsilyl)phosphide, $MP[Si(CH_3)_3]_2$.

Überraschenderweise läßt sich das Ende der Reaktion sehr gut am Farbausschlag der Lösung von grünschwartz nach farblos bis orange erkennen.

Vorteile des Verfahrens liegen in der

- Möglichkeit, auch andere Alkali-bis-(trimethylsilyl)phosphide neben dem bekannten Lithiumsalz zu erhalten,
- Verwendung der billigeren Alkalimetalle anstelle der Alkalimetallalkyle. Das benötigte Bis-(trimethylsilyl)phosphan läßt sich einfach, nach bekannten Methoden aus dem Tris-(trimethylsilyl)phosphan herstellen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Natrium-bis-trimethylsilyl)phosphid

Zu 0,18 mol Bis-(trimethylsilyl)phosphan in 100 ml Tetrahydrofuran werden 0,18 mol Natrium gelöst in einem Gemisch aus 100 ml Dimethoxyethan und 0,18 mol Naphthalen langsam zugegeben. Nach vollständiger Zugabe und Verschwinden der grünschwärzen Färbung wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 100 ml Toluol aufgenommen und etwa 30 min auf $-20^\circ C$ temperiert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute an Natrium-bis-(trimethylsilyl)phosphid beträgt 40,2 g (75% der Theorie).

Die Verbindung ist neu und durch folgende Daten charakterisiert:

- weißes Pulver der Zusammensetzung $\text{NaP}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
- $\text{Fp} = 68\text{--}74^\circ\text{C}$
- ^{31}P -NMR $\delta = -306\text{ ppm}$ (THF; -10°C)
- ^1H -NMR $\delta_{\text{SiCH}_3} = 0,1\text{ ppm}$ $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 3,35\text{ Hz}$
 $\delta_{\text{OCH}_3} = 3,29\text{ ppm}$ $\delta_{\text{OCH}_2} = 3,44\text{ ppm}$
- Alkalibestimmung berechnet 7,93% Natrium
 gefunden 7,41%.

Beispiel 2

Kalium-bis-(trimethylsilyl)phosphid

- Vorschrift analog Beispiel 1
- Ansatz: 0,088 mol $\text{HP}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$
 12,8 g Naphthalen; 3,43 g Kalium
- Die Ausbeute an Kalium-bis-(trimethylsilyl)phosphid beträgt 15 g ($\approx 65\%$ der Theorie).
 Diese Verbindung ist neu und durch folgende Daten charakterisiert:
 - weißes Pulver der Zusammensetzung $\text{KP}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$
 - $\text{Fp}_{\text{Zersetzung}} = 350^\circ\text{C}$
 - ^{31}P -NMR $\delta = -296\text{ ppm}$ (THF; -10°C)
 - ^1H -NMR $\delta_{\text{SiCH}_3} = 0,07\text{ ppm}$
 - Alkalianalyse berechnet 18,1% Kalium
 gefunden 17,4%

Beispiel 3

Lithium-bis-(trimethylsilyl)phosphid

- Vorschrift analog Beispiel 1, statt Dimethoxyethan wurde nur Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet.
- Ansatz: 0,0606 mol $\text{HP}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$
 7,75 g Naphthalen; 0,42 g Lithium
- Die Ausbeute an Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid beträgt 11,8 g ($\approx 63\%$ der Theorie).
- Die Verbindung ist ein weißes Pulver mit der Zusammensetzung $\text{LiP}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2 \cdot 1,8\text{THF}$.