

Herbert Schumann, Peter Schwabe und Othmar Stelzer

Organogermyl-, -stannyl- und -plumblylphosphine¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 10. März 1969)

Trimethyl- und Triphenyl-germanium-, -zinn- und -bleihalogenide reagieren unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in Gegenwart von Triäthylamin als Halogenwasserstoff-Acceptor mit Phosphin, Phenylphosphin und Diphenylphosphin unter Bildung neuer Organometallphosphine vom Typ $(R_3M)_3P$, $(R_3M)_2PC_6H_5$ und $R_3MP(C_6H_5)_2$. Unsymmetrisch substituierte Organometallphosphine der Art $(R_3M)(R_3M')PC_6H_5$ und $(R_3M)_2(R_3M')P$ erhält man durch Umsetzung von Lithium-triorganometall-phenylphosphid bzw. Lithium-bis(triorganometall)-phosphid mit entsprechenden Organometallhalogeniden. Die Infrarot-, Raman-, ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen werden mitgeteilt und diskutiert.

Die Umsetzung von Lithium-triphenylstannan mit Diphenylchlor-, Phenylchlor- und Trichlorphosphin ermöglicht die Synthese aller drei denkbaren Substitutionsprodukte des Triphenylphosphins, $[(C_6H_5)_3Sn]_nP(C_6H_5)_{3-n}$, mit $n = 1, 2$ oder 3 ²⁾. Bei diesem Verfahren werden jedoch die Ausbeuten an Organostannylphosphin durch die in Gegenwart von Phosphorhalogeniden rasch ablaufende Kondensation von Lithium-triphenylstannan zu Hexaphenyldistannan teilweise erheblich beeinträchtigt. Diese Tatsache veranlaßte uns, nach einem Syntheseweg zu suchen, auf welchem nicht nur die genannten Verbindungen in höheren Ausbeuten, sondern darüber hinaus auch analoge Methylstannyl-Derivate sowie entsprechende, bisher nur wenig bekannte Organogermyl-³⁻⁷⁾ und Organoplumblylphosphine⁸⁾ zugänglich werden sollten.

Darstellung

Triphenylgermaniumbromid und Diphenylphosphin reagieren in Benzol selbst bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels nicht miteinander. Erst nach Zugabe der äquivalenten Menge Triäthylamin erfolgt in mehrstündiger Reaktion unter Abspaltung

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Schumann, P. Schwabe und M. Schmidt, Inorg. nuclear Chem. Letters **2**, 309, 311 und 313 (1966); G. Engelhardt, P. Reich und H. Schumann, Z. Naturforsch. **22b**, 352 (1967).

²⁾ H. Schumann, H. Köpf und M. Schmidt, Chem. Ber. **97**, 2395 (1964).

³⁾ J. Satgé und M. Baudet, C. R. Acad. Sci. [Paris] Ser. C **263**, 435 (1966), C. A. **66**, 11020 k (1967).

⁴⁾ J. Satgé und C. Couret, C. R. Acad. Sci. [Paris] Ser. C **264**, 2169 (1967), C. A. **67**, 108721 h (1967).

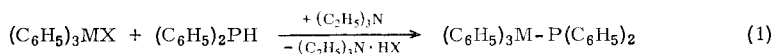
⁵⁾ F. Glockling und K. A. Hooton, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 146.

⁶⁾ E. H. Brooks, F. Glockling und K. A. Hooton, J. chem. Soc. [London] **1965**, 4283.

⁷⁾ I. Schumann und H. Bläß, Z. Naturforsch. **21b**, 1105 (1966).

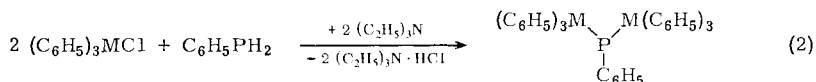
⁸⁾ H. Schumann, P. Schwabe und M. Schmidt, J. organomet. Chem. **1**, 366 (1963).

von Bromwasserstoff die Bildung von Triphenylgermyl-diphenyl-phosphin (**1**). Auf analogem Wege gelang uns bereits früher die Synthese von Triphenylstannyl-diphenyl-phosphin (**2**)⁹⁾ und Triphenylplumbyl-diphenyl-phosphin (**3**)⁸⁾.

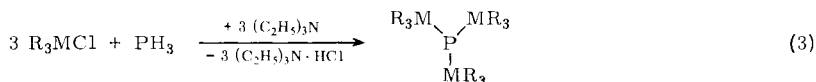


	1	2	3
M	Ge	Sn	Pb
X	Br	Cl	Cl

Zur Darstellung von Bis(triorganometall)-phenyl-phosphinen **4–6** und Tris(triorganometall)-phosphinen **7–12** eignen sich entsprechend die Umsetzungen von Triorganometallhalogeniden mit Phenylphosphin bzw. Phosphin unter analogen Reaktionsbedingungen.



	4	5	6
M	Ge	Sn	Pb

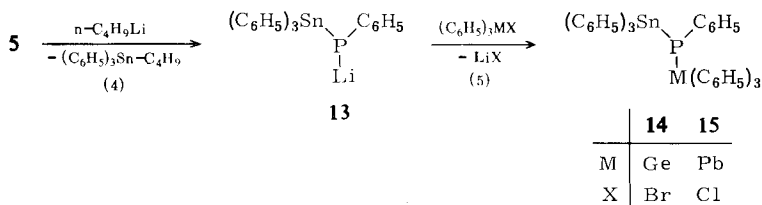


	7	8	9	10	11	12
M	Ge	Sn	Pb	Ge	Sn	Pb
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

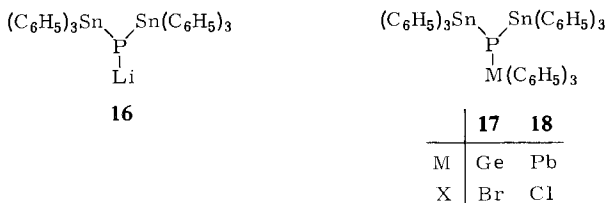
Diese Synthesemethode für Organometallphosphine ist der Darstellung solcher Verbindungen durch Umsetzung von Lithium-triorganogerman-, -stannan oder -plumban mit entsprechenden Chlorphosphinen²⁾ überlegen, weil bei Bindung des entstehenden Halogenwasserstoffs in Form von benzolunlöslichem Triäthylammoniumhalogenid keine Nebenreaktionen auftreten.

Lithiumorganische Verbindungen wie Methyl-, Phenyl- oder n-Butyllithium sind in der Lage, Metall-Phosphor-Bindungen in Organometallphosphinen zu spalten. So reagieren äquivalente Mengen n-Butyllithium und **5** in benzolischer Lösung glatt unter Spaltung nur einer Sn–P-Bindung und Bildung von in Benzol nur begrenzt löslichem Lithium-triphenylstannyl-phenyl-phosphid (**13**) neben Butyl-triphenylstannan. Mit **13**, einer in lösungsmittelfreier Form nicht isolierbaren Verbindung, eröffnet sich die Möglichkeit, unsymmetrisch substituierte Organometallphosphine aufzubauen. Erwartungsgemäß liefern die Umsetzungen von **13** mit Triphenylgermaniumbromid bzw. Triphenylbleichlorid benzollösliches Triphenylgermyl-triphenylstannyl-phenyl-phosphin (**14**) bzw. Triphenylplumbyl-triphenylstannyl-phenyl-phosphin (**15**).

⁹⁾ H. Schumann, H. Köpf und M. Schmidt, J. organomet. Chem. **2**, 159 (1964).



Die Spaltung von **11** mit nur einem Äquivalent *n*-Butyllithium führt analog zu ebenfalls in Substanz nicht isolierbarem Phosphid **16**. Frisch dargestellte Lösungen von **16** reagieren jedoch erwartungsgemäß mit Triphenylgermaniumbromid bzw. Triphenylbleichlorid zu den Phosphinen **17** bzw. **18**.



Es gelang bisher nicht, Triphenylgermanyl-triphenylstannyl-triphenylplumbylphosphin darzustellen, da die Reaktion von **17** oder **18** mit *n*-Butyllithium kein einheitliches Metallierungsprodukt liefert.

Eigenschaften

Die beschriebenen Organogermyl-, -stannyl- und -plumbylphosphine, mit Ausnahme der flüssigen Verbindungen **7** und **8** alle kristallin, sind in aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in Tetrahydrofuran gut löslich. Aliphatische Kohlenwasserstoffe, speziell Pentan oder Methylcyclohexan, eignen sich vorzüglich zum Umkristallisieren.

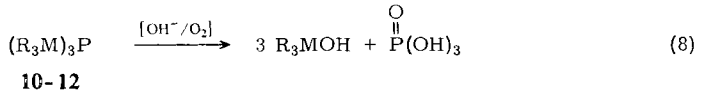
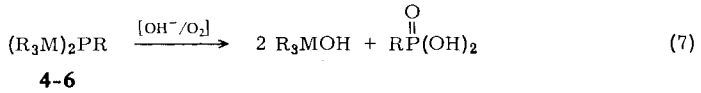
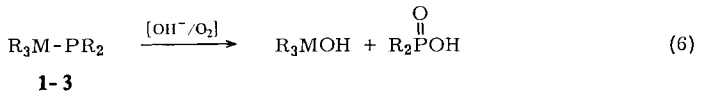
Von sauerstofffreiem Wasser werden sie erstaunlicherweise, wohl wegen ihrer Unbenetzbarkeit, nicht angegriffen. Dagegen sind alle Substanzen sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und anderen Oxydationsmitteln. So werden beispielsweise **1** bzw. **4** von Wasserstoffperoxid in äthanolischer Lösung quantitativ zu Triphenylgermyl-diphenylphosphinat (**19**) bzw. Bis(triphenylgermyl)-benzolphosphonat (**20**) oxydiert.



Über den genauen Mechanismus solcher Oxydationsreaktionen sowie über die dabei auftretenden instabilen Zwischenprodukte wurde bereits an anderer Stelle berichtet¹⁰⁾.

Alkoholische Kalilauge greift Organometallphosphine so spezifisch an der Metall-Phosphor-Bindung an, daß die dabei auftretenden Spaltprodukte eindeutige Rückschlüsse auf die Konstitution des Ausgangsphosphins zulassen.

¹⁰⁾ H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe und E. Schauer, J. organomet. Chem. **10**, 71 (1967).



Schwingungsspektren

Die beschriebenen Organometallphosphine wurden ausnahmslos infrarot-spektroskopisch¹¹⁾ untersucht. Dagegen liegen entsprechende Raman-Spektren¹²⁾ bisher nur von einem Teil der Verbindungen vor.

Will man die Schwingungsspektren derart kompliziert gebauter Verbindungen zuordnen, so müssen zunächst die inneren Schwingungen der Methyl- und bzw. oder Phenylgruppen ausgesondert werden. Bezüglich der Phenylschwingungen erweist sich die von *Whiffen*¹³⁾ getroffene Feststellung als sehr wertvoll, daß in den Schwingungsspektren der Monohalogenbenzole nur sechs der auftretenden Banden in ihrer Lage vom Substituenten, in diesem Falle Halogen, abhängig sind. Diese sogenannten „X-sensitiven Schwingungen“, die auch als Valenz- oder Deformationsschwingungen ($\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{X}$ bezeichnet werden, wurden im weiteren auch für Phenylverbindungen mit $\text{X} = \text{Ge}^{14,16}$, Sn^{14-16} und $\text{Pb}^{14,16}$ zugeordnet. Darüber hinaus konnte am Beispiel der Spektren der Phenylzinnhalogenide¹⁵⁾ gezeigt werden, daß ein zusätzlicher Substituent Y am Atom X keinen oder einen nur sehr geringen Einfluß auf diese als gekoppelte Schwingungen der C_6H_5 -Gruppe mit der >C-X -Einheit zu betrachtenden Schwingungen ausübt. Somit sollten die inneren Schwingungen der Phenylgruppen ebenso wie die der Methylgruppen, für welche völlig analoge Feststellungen getroffen werden können, bei festgelegtem X unabhängig von Y lagekonstant sein und die in folgender Spektrenauswertung gemachten Zuordnungen rechtfertigen.

Betrachtet man sowohl die Triphenylmetall- als auch die Diphenylphosphin- gruppen in grober Annäherung als schwingende Einheiten, so stellen die Verbindungen

11) Perkin-Elmer 221 und Beckman IR 11, in Nujol-Suspension, kapillar. Aus apparativen Gründen konnten einige Verbindungen nicht im gesamten Bereich vermessen werden. Wir danken Herrn Prof. G. Briegleb, Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, für die Möglichkeit der Benützung des IR 11-Gerätes.

12) Cary 81, in Feststoff-Küvetten. Wir danken Herrn Dr. P. Reich, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof, für die Aufnahme der Spektren.

13) D. Whiffen, J. chem. Soc. [London] 1956, 1350.

14) D. H. Brown, H. Mohammed und D. W. A. Sharp, Spectrochim. Acta 21, 659 (1965).

15) H. Kriegsmann und H. Geißler, Z. anorg. allg. Chem. 323, 170 (1963).

16) H. Schumann, Z. anorg. allg. Chem. 354, 192 (1967).

1, 2 und 3 einfache Zweimassen-Moleküle der Symmetrie C_3 dar. In ihren Schwingungsspektren sollte demnach neben den inneren Phenylschwingungen nur eine Valenzschwingung ν_{M-P} auftreten. Sie wird auch tatsächlich als mittelstarke Bande für 1 bei 378, für 2 bei 351 bzw. 356 und für 3 bei 305/cm gefunden (Tab. 1). Geht man bei

Tab. 1. Zuordnung der Infrarot-Frequenzen von 1, 2 und 3 sowie der Raman-Frequenzen von 2 (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter)

Zuordnung	$Ph_3Ge-PPH_2$ (1) (cm^{-1})	$Ph_3Sn-PPh_2$ (2) IR (cm^{-1}) RE (cm^{-1})	$Ph_3Pb-PPh_2$ (3) (cm^{-1})	
ν_{CH}	3076 s	2993 st	3043 (3)	3122 s
ν_{CH}	3061 s	2983 m		2970 m
ν_{CH}	3040 s	2954 s		2942 m
ν_{CH}		2860 s		
Komb. Schw.	1978 s	1950 s		1976 s
Komb. Schw.	1890 s	1870 s		1905 s
Komb. Schw.	1824 s	1810 s		1828 s
ν_{CC}	1780 s			1774 s
ν_{CC}	1666 s			1592 m
ν_{CC}	1587 m	1575 m	1584 (7)	1572 m
ν_{CC}	1481 m	1460 m	1482 (1)	1475 st
ν_{CC}	1430 st	1430 st	1432 (1)	1428 st
ν_{CC}		1373 m		1375 m
ν_{CC}		1333 m	1338 (1)	1325 m
β_{CH}	1305 s	1300 m		1298 m
β_{CH}	1266 s	1261 s		1258 s
β_{CH}	1180 s	1190 s	1189 (1)	
β_{CH}	1156 m	1155 s	1165 (1)	1156 s
β_{CH}		1150 s		1122 m
β_{CH}	1092 st	1090 st	1087 (3)	1091 m
β_{CH}	1063 s	1067 st		1058 m
β_{CH}				1014 m
Ph (Ring)	996 st	995 st	1001 (10)	994 st
γ_{CH}	976 s	943 s		944 s
γ_{CH}	922 s	913 s	915 (1)	913 s
γ_{CH}	858 s		855 (0)	848 s
γ_{CH}			821 (0)	
γ_{CH}	745 st	748 st	777 (0)	748 Sch
γ_{CH}	735 st	738 st	738 (1)	741 Sch
γ_{CH}		725 st		730 Sch
γ_{CH}				722 st
γ_{CH}	693 st	693 st	701 (1)	691 st
γ_{CH}	678 m		685 (1)	
γ_{CH}		660 m	655 (2)	
Ph	617 s	621 s	619 (1)	617 s
Ph	554 s		553 (0)	559 s
Ph			539 (0)	565 s
Ph	500 s	501 m	503 (1)	
Ph	481 s	478 m	481 (1)	461 m
Ph	467 s	454 Sch		
Ph	462 Sch	444 st	439 (1)	443 st
Ph	434 s	426 s	412 (3)	436 Sch
ν_{GeP}	378 m			
ν_{SnP}		351 m	356 (5)	
ν_{PbP}				305 m
Ph	331 st	276 st	264 (1)	222 st
Ph	317 st	235 st		200 st
Ph	205 m	207 m	205 (2)	185 m
Ph	172 m	175 m	178 (2)	
Ph			87 (1)	

der Betrachtung der Verbindungen 4, 5 und 6 von den gleichen Vereinfachungen bezüglich der schwingenden Masseneinheiten sowie von der berechtigten Annahme aus, daß der Bindungswinkel MPM kleiner als 180° ist, so besitzen sie als gewinkelte Dreimassen-Moleküle die Symmetrie C_{2v} . Nach diesem Modell sind außer den substituentenunabhängigen und -abhängigen Phenylschwingungen nur noch drei Schwingungen zu erwarten, nämlich eine antisymmetrische Valenzschwingung der Rasse B_1 , eine symmetrische Valenzschwingung der Rasse A_1 sowie eine symmetrische Deformationsschwingung der Rasse A_1 . Übereinstimmend mit dieser Erwartung

werden in den Spektren der drei genannten Verbindungen die beiden Valenzschwingungen jeweils im Bereich zwischen 400 und 284/cm gefunden, während die Deformationsschwingung im Frequenzbereich von 200 bis 150/cm auftritt (Tab. 2). Die mit dem Ersatz von Germanium durch Zinn und Blei verbundene Verschiebung entsprechender Frequenzen nach größeren Wellenlängen wird durch die Massenzunahme der Triphenylmetall-Einheiten in gleicher Reihenfolge verständlich.

Tab. 2. Zuordnung der Infrarot-Frequenzen von 4, 5 und 6 sowie der Raman-Frequenzen von 5 (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter)

Zuordnung	PhP(GePh ₃) ₂ (4) (cm ⁻¹)	PhP(SnPh ₃) ₂ (5) IR (cm ⁻¹)	RE (cm ⁻¹)	PhP(PbPh ₃) ₂ (6) (cm ⁻¹)
νCH	2999 m	3095 st	3052 (4)	3078 m
νCH	2925 m	2970 st	3044 (4)	2970 st
νCH		2910 m		2900 m
Komb. Schw.	1978 s	1960 s		1960 s
Komb. Schw.	1890 s	1985 s		1868 s
Komb. Schw.	1824 s	1840 s		1812 s
νCC	1780 s	1770 s		1785 s
νCC		1640 s		1628 s
νCC	1584 m	1575 s	1576 (4)	1565 m
νCC	1480 Sch	1474 m	1480 (1)	1470 st
νCC	1462 st	1455 m		1460 st
νCC	1432 st	1425 st	1430 (1)	1424 st
νCC	1377 m	1373 m	1397 (0)	1374 m
νCC		1328 m	1334 (1)	1324 m
βCH	1305 m	1296 m	1306 (0)	1294 m
βCH	1266 s	1258 s	1263 (0)	1255 m
βCH	1184 m	1183 m	1192 (1)	1181 s
βCH	1154 s	1150 s	1159 (1)	1149 m
βCH	1092 st		1094 (1)	
βCH	1064 m	1076 st	1074 (1)	1054 st
βCH	1023 m	1015 m	1024 (2)	1010 s
Ph (Ring)	995 st	992 st	999 (10)	990 st
γCH		979 s		963 s
γCH		962 s		
γCH	902 s	905 s	915 (1)	
γCH		846 s	854 (0)	844 s
γCH	794 s			
γCH	738 st	738 Sch		736 Sch
γCH	732 st	724 st	732 (0)	722 st
γCH	692 st	791 Sch	700 (1)	691 st
γCH	680 m		682 (0)	
Ph		658 st	652 (3)	
Ph	617 s	617 s	619 (1)	617 s
Ph	467 st	476 m	481 (0)	461 m
Ph	461 st			
Ph	456 st	444 st	449 (1)	443 st
Ph		404 s	406 (1)	
Ph		391 s		
ν _{as} Ge ₂ P	392 st			
ν _s Ge ₂ P	368 st			
ν _{as} Sn ₂ P		368 st	369 (2)	
ν _s Sn ₂ P		327 st	326 (3)	
ν _{as} Pb ₂ P				319 st
ν _s Pb ₂ P				284 st
Ph	337 st	267 st	264 (1)	
Ph	327 st		246 (0)	
Ph	203 m		212 (3)	
Ph			193 (3)	
δGe ₂ P	170 m			
δSn ₂ P		168 m	167 (3)	
δPb ₂ P				?
Ph			76 (3)	

Für die entsprechend als Viermassen-Moleküle des Typs M₃P aufzufassenden Verbindungen 7–12 sind bei ebener Anordnung der Symmetrie D_{3h} vier Gerüstschwingungen, d. h. je eine symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung sowie zwei vorwiegend Deformationscharakter tragende und im langwelligen Bereich

liegende Banden zu erwarten. Die symmetrische Valenzschwingung ist infrarot-inaktiv. Geht man dagegen von einer trigonal pyramidalen Atomanordnung der Symmetrie C_{3v} aus, so bleiben zwar Art und Anzahl der Schwingungen gleich, jedoch ist in diesem Falle auch die symmetrische Valenzschwingung infrarot-aktiv. Das tatsächliche Auftreten aller vier Gerüstschwingungen sowohl in den Infrarotspektren als auch, soweit gemessen, in den Raman-Spektren der Verbindungen **7**–**12** beweist in Verbindung mit den ermittelten Depolarisationsgraden (Tab. 3) somit eindeutig die Pyramiden-Struktur dieser Moleküle. Zu gleichen Ergebnissen gelangten auch *Hesters* und *Jones*¹⁷⁾, *Craddock* et al.¹⁸⁾ und *Fluck* et al.¹⁹⁾ bei der Untersuchung analoger IVb–Vb-Verbindungen.

Tab. 3a. Zuordnung der Infrarot-Frequenzen von **7**, **8** und **9** sowie der Raman-Frequenzen von **7** und **8** (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, p = polarisiert)

Zuordnung	[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ P (7)		[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P (8)		[(CH ₃) ₃ Pb] ₃ P (9)
	IR (cm ⁻¹)	RE (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	RE (cm ⁻¹)	
$\nu_{as}CH_3$	2970 st	2975 (3)	2970 st	2982 (2)	2910 st
$\nu_s CH_3$	2900 st	2910 (7) p	2900 st	2916 (3) p 1533 (0) 1479 (0)	2850 st
$\delta_{as}CH_3$	1405 st	1411 (1)	1450 m 1400 m	1424 (0) 1399 (0)	1480 m 1380 m
$\delta_s CH_3$	1230 st	1245 (2) p 1231 (2)	1185 st	1199 (3) p 1188 (4)	1151 m
ρCH_3	812 st	840 (0)	756 st	771 (1)	750 st
ρCH_3	752 m 665 m	756 (0) 677 (0)	709 m	709 (0) 637 (0)	
$\nu_{as}GeC_3$	592 st	595 (8)			
$\nu_s GeC_3$	560 st	570 (10) p			
$\nu_{as}SnC_3$			520 st	523 (8)	
$\nu_s SnC_3$			500 st	512 (10) p	
$\nu_{as}PbC_3$					461 st
$\nu_s PbC_3$					449 st
$\nu_{as}PGe_3$	397 st	399 (2)			
$\nu_{as}PSn_3$			351 st	359 (2)	
$\nu_s PGe_3$	320 m	320 (3) p			
$\nu_{as}PPb_3$					313 st
$\nu_s PSn_3$			284 st	284 (4) p	
$\nu_s PPb_3$					286 m
δGeC_3	190 m	191 (3)			
δSnC_3			152 m	150 (2)	
δPbC_3					?
$\delta_{as}PGe_3$	153 m	156 (7)			
$\delta_{as}PSn_3$			125 m	123 (3)	
$\delta_{as}PPb_3$?
$\delta_s PGe_3$	88 m	84 (2)			
$\delta_s PSn_3$			66 m	62 (1)	
$\delta_s PPb_3$?

Bei der Zuordnung der Gerüstschwingungsbanden der unsymmetrisch-substituierten Verbindungen **14** und **15** hat man zu beachten, daß diese Moleküle vom Typ BAC entsprechend der gewählten vereinfachenden Betrachtung der Punktgruppe C_s angehören. Somit gehören auch die zu erwartenden drei Schwingungen ausnahmslos der Rasse A' an und sind infrarot-aktiv. Für den Fall kopplungsfreier Schwingungen wären dies die reinen Schwingungsformen νAB , νAC und δABC . In Wirklichkeit tritt jedoch Kopplung aller drei Schwingungsformen auf. Die vorwiegend Deformations-

17) R. E. Hesters und K. Jones, Chem. Commun. 1966, 317.

18) S. Craddock, G. Davidson, E. A. V. Ebsworth, G. M. Sheldrick und L. A. Woodward, Spectrochim. Acta 22, 67 (1966).

19) E. Fluck, H. Bürger und V. Götz, Z. Naturforsch. 22b, 912 (1967).

charakter tragende Schwingung ν_3 liegt in beiden Fällen unterhalb 250/cm. Von den beiden Valenzschwingungen ν_1 und ν_2 übernimmt bei kleiner Masse von C die bei höheren Frequenzen liegende Schwingung ν_1 vorwiegend den Charakter von ν_{AC} , bei großer Masse von C dagegen überwiegend den Charakter von ν_{AB} . Auf die Verbindungen **14** und **15** mit $A = C_6H_5P$, $B = (C_6H_5)_3Sn$ und $C = (C_6H_5)_3Ge$ bzw. $(C_6H_5)_3Pb$ angewandt, bedeutet dies, daß bei **14** die Schwingung ν_1 im Bereich von reinem ν_{GeP} , bei **15** im Bereich von reinem ν_{SnP} auftreten sollte, während das jeweils tieferliegende ν_2 im Falle von **14** im Bereich von reinem ν_{SnP} , im Falle von **15** im Bereich von reinem ν_{PbP} zu erwarten ist. Aus Tab. 4 sind die von uns demgemäß getroffenen Zuordnungen zu entnehmen.

Tab. 3b. Zuordnung der Infrarot-Frequenzen von **10**, **11** und **12** sowie der Raman-Frequenzen von **10** und **11** (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter)

Zuordnung	(Ph ₃ Ge) ₃ P (10)		(Ph ₃ Sn) ₃ P (11)		(Ph ₃ Pb) ₃ P (12)
	IR (cm ⁻¹)	RE (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	RE (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)
ν_{CH}	3076 m		3060 m	3045 (4)	3076 m
ν_{CH}	3040 s		3015 m		2972 st
Komb. Schw.	1978 s		1962 s		1961 s
Komb. Schw.	1890 s		1890 s		1866 s
Komb. Schw.	1824 s		1820 s		1810 s
ν_{CC}	1780 s		1770 s		1788 s
ν_{CC}	1665 m		1640 s		1629 s
ν_{CC}	1587 m		1575 m	1579 (5)	1566 m
ν_{CC}	1480 m		1483 m	1479 (1)	1470 st
ν_{CC}	1432 m		1430 st	1432 (0)	1425 st
ν_{CC}	1334 m		1334 m	1335 (2)	1326 m
β_{CH}	1305 s		1302 m	1308 (0)	1296 m
β_{CH}	1266 s		1260 m		1255 m
β_{CH}	1181 s		1193 m	1194 (1)	1180 s
β_{CH}	1156 m		1170 s	1158 (1)	1146 m
β_{CH}	1092 st		1073 st		1052 st
β_{CH}	1063 s				
β_{CH}	1024 s		1032 m	1023 (1)	1012 st
Ph (Ring)	997 st		996 st	999 (10)	996 st
γ_{CH}			986 Sch		986 Sch
γ_{CH}			948 s		963 s
γ_{CH}	922 s		910 s	915 (1)	915 s
γ_{CH}	856 s		858 s	855 (0)	848 s
γ_{CH}				820 (0)	
γ_{CH}	745 st				737 Sch
γ_{CH}	735 st		727 st	734 (1)	724 st
γ_{CH}	692 st		679 st	705 (2)	691 st
γ_{CH}	678 m		666 Sch	655 (3)	
Ph	617 s	620 (1)	617 s	619 (1)	615 s
Ph	471 st		453 st	448 (4)	447 st
Ph	454 st		445 st		441 st
ν_{asPGe_3}	375 st	366 (0)			
ν_{asPSn_3}			347 st	350 (3)	
ν_{asPPb_3}					307 st
Ph	338 st				
Ph	330 st				
ν_sPGe_3	308 st	311 (1)			
ν_sPSn_3			296 st	294 (1)	
ν_sPPb_3					283 st
Ph		251 (1)	260 st	263 (1)	
Ph		238 (1)	231 m		
Ph		223 (4)	227 m	215 (4)	
Ph		203 (1)	174 s	175 (2)	
δ_{GeC_3}		193 (1)			
δ_{SnC_3}			154 m	152 (1)	
δ_{PbC_3}					?
δ_{asPGe_3}	168 m	171 (1)			
δ_{asPSn_3}			123 s		
δ_{asPPb_3}					
δ_sPGe_3	88 m	85 (2)			?
δ_sPSn_3			88 s	88 (2)	
δ_sPPb_3					?

Die Zuordnung der Spektren von **17** und **18** (Tab. 4), die als Viermassen-Moleküle vom Typ ABC₂ die Symmetrie C_s besitzen, erfolgte unter analogen Gesichtspunkten.

Tab. 4. Zuordnung der Infrarot-Frequenzen von **14**, **15**, **17** und **18** (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter)

Zuordnung	Ph ₃ SnP(Ph)GePh ₃ (14) (cm ⁻¹)	Ph ₃ SnP(Ph)PbPh ₃ (15) (cm ⁻¹)	(Ph ₃ Sn) ₂ PGePh ₃ (17) (cm ⁻¹)	(Ph ₃ Sn) ₂ PPbPh ₃ (18) (cm ⁻¹)
vCH	3063 m	3065 m	3058 m	3050 m
vCH	3012 m	3010 m	3010 m	3030 Sch
Komb. Schw.	1962 s		1955 s	1955 s
Komb. Schw.	1885 s	1885 s	1890 s	1880 s
Komb. Schw.	1820 s	1820 s	1820 s	1810 s
vCC	1575 m	1575 m	1575 m	1560 m
vCC	1480 m	1480 m	1480 st	1475 st
vCC	1435 st	1435 st	1425 st	1420 st
vCC	1380 s	1380 m	1375 st	1370 st
vCC	1332 m	1335 m	1332 m	1325 s
βCH	1305 m	1303 m	1302 m	1300 m
βCH	1262 m	1262 m	1260 m	1260 s
βCH		1190 m	1190 m	1188 m
βCH			1158 m	1157 m
βCH	1095 m		1095 m	
βCH	1072 st	1075 st	1072 st	1071 st
βCH		1061 m		1060 m
βCH	1021 m	1035 m		1020 m
βCH		1022 m		1017 m
Ph (Ring)	998 st	999 st	1021 m	998 st
γCH	988 Sch		988 Sch	986 Sch
γCH	977 s		977 s	
γCH	912 s	914 s	912 s	911 s
γCH	850 s	855 s	850 s	850 s
γCH	728 st	728 st	728 st	725 st
γCH	697 st	700 st	698 st	698 st
γCH	678 m	664 Sch	679 st	680 Sch
γCH	652 m		659 m	658 m
Ph	620 s	619 s	620 m	617 s
Ph	478 m	480 m		
Ph	462 st	457 st	453 st	453 st
Ph	446 st	450 st		443 st
Ph		445 st	440 s	420 s
vGeP	369 m			
vSnP	356 m	342 m		
v _{as} GePSn ₂			345 st	
v _{as} PbPSn ₂				349 st
Ph	325 st		330 st	
vPbP		311 m		
v _s GePSn ₂			297 s	
v _s PbPSn ₂				397 m
Ph	267 m	277 m	268 m	267 m

¹H-NMR-Spektren

Die methylsubstituierten Verbindungen **7**, **8** und **9** wurden in Substanz (**7** und **8**) bzw. in gesättigter benzolischer Lösung (**9**) vermessen (Tab. 5)²⁰. Dabei war für die

Tab. 5. Kopplungskonstanten der Organometallphosphine **7**, **8** und **9**
(alle Werte in Hz)²⁰

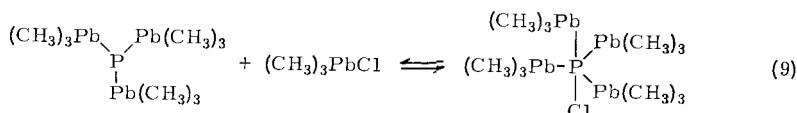
Kopplungskonstante	[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ P (7)	[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P (8)	[(CH ₃) ₃ Pb] ₃ P (9)
<i>J</i> (¹ HCM ³¹ P)	3.65	1.95	
<i>J</i> (¹ HCM ¹¹⁷ Sn)		49.70	
<i>J</i> (¹ HCM ¹¹⁹ Sn)		52.20	
<i>J</i> (¹ HCM ²⁰⁷ Pb)			53.00
<i>J</i> (¹ H ¹³ C)	126.50	129.00	

²⁰) Varian A 60, 60 MHz.

Methylprotonen in jedem Fall ein durch $^1\text{H}^1\text{C}^{31}\text{P}$ -Kopplung dublettisiertes Hauptsignal zu erwarten, welches von ebenfalls dublettisierten ^{13}C -Satelliten flankiert sein sollte. Im Falle von **8** sollten darüber hinaus noch die durch $^1\text{H}^1\text{C}^{117/119}\text{Sn}$ -Kopplung hervorgerufenen Seitensignale, im Falle von **9** noch die durch $^1\text{H}^1\text{C}^{208}\text{Pb}$ -Kopplung verursachten Satellitensignale jeweils in dublettisierter Form auftreten.

Während die Spektren von **7** und **8** mit den Erwartungen völlig übereinstimmen, zeigte sich im Spektrum von **9** überraschenderweise nur ein Singulett-Hauptsignal, umgeben von ^{208}Pb -Satelliten. Aus Löslichkeits- und demzufolge Intensitätsgründen konnte die $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante von **9** nicht zweifelsfrei bestimmt werden.

Die zunächst zur Erklärung dieses Phänomens gemachte Annahme, daß die Kopplungskonstante $J(^1\text{H}^1\text{C}^{31}\text{P})$ kleiner als die Fehlergrenze des Meßgerätes sei, muß aufgrund neuerer Versuchsergebnisse²¹⁾ nunmehr in Frage gestellt werden. Zum einen konnte festgestellt werden, daß eine benzolische Lösung äquimolarer Mengen von **9** und Trimethylbleichlorid im ^1H -NMR-Spektrum aufgrund eines raschen Austausches der Trimethylbleigruppen entsprechend folgendem Gleichgewicht



immer nur ein Resonanzsingulett für alle Methylprotonen zeigt, dessen chemische Verschiebung mit jener des für **9** erhaltenen Signals übereinstimmt. Zum anderen konnte nachgewiesen werden, daß die vermeintlich reine Substanz **9** immer mit Spuren des zu ihrer Darstellung als Ausgangsmaterial verwendeten Trimethylbleichlorids verunreinigt war. Somit könnte dieses Austausch-Phänomen in Verbindung mit der geringen Verunreinigung von **9** das Erscheinungsbild des ^1H -NMR-Spektrums dieser Verbindung erklären. Austausch-Reaktionen von der in Gl. (9) geschilderten Art können auch zwischen **7** und Trimethylgermaniumchlorid sowie zwischen **8** und Trimethylzinnchlorid beobachtet werden²¹⁾.

Eine Aussage bezüglich der Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}^1\text{C}^{31}\text{P})$ in **9** kann somit erst nach gelungener Isolierung von reinem **9** erfolgen.

³¹P-NMR-Spektren

Die in den ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **2**, **5**, **7**, **8** und **11** jeweils erwartungsgemäß auftretenden Singulett-Signale liegen bei überraschend hohem Feld (Tab. 6)²²⁾.

Tab. 6. Chemische Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale der Organometallphosphine **2**, **5**, **7**, **8** und **11**²²⁾

Verbindung	δ [ppm]
$\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{PPh}_2$ (2)	+ 56
$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{PPh}$ (5)	+ 163
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{P}$ (7)	+ 228
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{P}$ (8)	+ 323
$(\text{Ph}_3\text{Sn})_3\text{P}$ (11)	+ 330

²¹⁾ H. Schumann und O. Stelzer, unveröffentlicht.

²²⁾ JNM-3H-60 (JEOL/Tokio), 60 MHz, 10proz. Lösung in Benzol, gegen 85proz. Phosphorsäure als externen Standard. Wir danken Herrn Dr. G. Engelhardt, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof, für die Aufnahme der Spektren.

Ihre chemischen Verschiebungen werden lediglich vom entsprechenden Wert des weißen Phosphors ($\delta = +462$ ppm) übertroffen. Weiterhin fällt auf, daß sich in der Verbindungsreihe $11 \rightarrow 5 \rightarrow 2 \rightarrow (C_6H_5)_3P$ die δ -Werte in einer Weise ändern, die der vieldiskutierten Möglichkeit einer ($p \rightarrow d$) π -Bindungsverstärkung zwischen P und Ge bzw. P und Sn widerspricht. Erfahrungsgemäß wird jedoch der Verlauf der δ -Werte in solchen Verbindungsreihen nicht nur durch *eine* Variable, sondern durch mehrere mit- oder gegeneinander wirkende Parameter bestimmt. Die Werte der für eine intensive Diskussion dieses Erscheinungsbildes erforderlichen $^{31}P^{117/119}Sn$ -Kopplungskonstanten stehen derzeit noch aus, sollen aber in Zusammenhang mit den Bindungsverhältnissen in diesen Molekülen an anderer Stelle berichtet werden²³⁾. Für analoge Organosilyl-phosphine nimmt man aufgrund detaillierter ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchungen reine $P_{(p)}-\sigma-Si_{(sp^3)}$ -Bindungen an¹⁹⁾.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Schmidt für die Förderung dieser Arbeit, der *Union Minière du Haute Katanga*, Brüssel, für die kostenlose Überlassung von Germaniummetall, den *Farbwerken Hoechst AG, Werk Gendorf*, für die Spende von Triphenylzinnchlorid sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Verbindungen 1–12: Tab. 7 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an *Organometalhalogenid*, *Phosphin* und *Triäthylamin* sowie über die Ausbeuten und Schmelz- bzw. Siedepunkte der erhaltenen Organometallphosphine. Aus Tab. 8 sind die Analysenwerte der Verbindungen zu entnehmen.

Tab. 7. Darstellung der Organometallphosphine 1–12 ($\ddot{A}t = C_2H_5$)

$R_{4-n}MX_n$ g (mMol)	$R_{3-n}PH_n$ g (mMol)	$\ddot{A}t_3N$ g (mMol)	Reaktions- Produkt	Ausb. g (%)	Schmp.
Ph_3GeBr 3.8 (10)	Ph_2PH 1.9 (10)	1.0 (10)	Ph_3GePPh_2 (1)	2.4 (48.0)	159–161°
Ph_3SnCl 19.3 (50)	Ph_2PH 9.3 (50)	5.1 (50)	Ph_3SnPPh_2 (2)	24.2 (90.4)	127–130° (Lit. 9): 127–130°)
Ph_3PbCl 4.7 (10)	Ph_2PH 1.9 (10)	1.0 (10)	Ph_3PbPPh_2 (3)	4.8 (77.0)	100° (Zers.)
Ph_3GeCl 6.8 (20)	$PhPH_2$ 1.1 (10)	2.0 (20)	$(Ph_3Ge)_2PPh$ (4)	2.4 (33.5)	110°
Ph_3SnCl 7.7 (20)	$PhPH_2$ 1.1 (10)	2.0 (20)	$(Ph_3Sn)_2PPh$ (5)	7.3 (90.3)	180°
Ph_3PbCl 9.5 (20)	$PhPH_2$ 1.1 (10)	2.0 (20)	$(Ph_3Pb)_2PPh$ (6)	7.4 (75.1)	110° (Zers.)
$(CH_3)_3GeCl$ 15.3 (100)	PH_3 einleiten	10.1 (100)	$[(CH_3)_3Ge]_3P$ (7)	2.4 (18.8)	Sdp.-0.1 62–63°
$(CH_3)_3SnCl$ 49.8 (250)	PH_3 einleiten	25.3 (250)	$[(CH_3)_3Sn]_3P$ (8)	39.0 (89.6)	Sdp.-1.5 116–117°
$(CH_3)_3PbCl$ 5.8 (20)	PH_3 einleiten	2.0 (20)	$[(CH_3)_3Pb]_3P$ (9)	2.2 (41.9)	48–49°
Ph_3GeCl 10.2 (30)	PH_3 einleiten	3.0 (30)	$(Ph_3Ge)_3P$ (10)	2.8 (29.7)	128°
Ph_3SnCl 3.9 (10)	PH_3 einleiten	1.0 (10)	$(Ph_3Sn)_3P$ (11)	3.2 (87.4)	201°
Ph_3PbCl 14.2 (30)	PH_3 einleiten	3.0 (30)	$(Ph_3Pb)_3P$ (12)	5.8 (43.1)	110° (Zers.)

23) G. Engelhardt, unveröffentlicht.

Tab. 8. Analysenwerte der Organometallphosphine 1–12

	-phosphin	Summenformel	Mol.-Gew. *)	C	H	M	P
1	Triphenylgermyl-diphenyl-	C ₃₀ H ₂₅ GeP	Ber. 489.1 Gef. 467	73.67 72.90	5.15 4.59	14.84 14.60	6.33 6.18
2	Triphenylstannyl-diphenyl-	C ₃₀ H ₂₅ PSn	Ber. 535.2 Gef. 516.8	67.32 67.42	4.71 4.78	22.18 21.87	5.79 5.30
3	Triphenylplumbyl-diphenyl-	C ₃₀ H ₂₅ PPb	Ber. 623.7 Gef. 639	57.77 58.26	4.04 3.98	33.22 33.00	4.97 4.86
4	Bis(triphenylgermyl)- phenyl-	C ₄₂ H ₃₅ Ge ₂ P	Ber. 715.9 Gef. 707	70.46 70.60	4.93 4.91	20.28 19.70	4.33 3.90
5	Bis(triphenylstannyl)- phenyl-	C ₄₂ H ₃₅ PSn ₂	Ber. 808.1 Gef. 834	62.42 63.15	4.37 4.51	29.38 28.50	3.83 3.87
6	Bis(triphenylplumbyl)- phenyl-	C ₄₂ H ₃₅ PPb ₂	Ber. 985.1 Gef. 940	51.21 51.20	3.58 3.64	42.07 41.70	3.14 2.91
7	Tris(trimethylgermyl)-	C ₉ H ₂₇ Ge ₃ P	Ber. 384.1 Gef. 377	28.14 28.30	7.09 7.20	56.70 56.30	8.07 7.80
8	Tris(trimethylstannyl)-	C ₉ H ₂₇ PSn ₃	Ber. 522.4 Gef. 536	20.69 20.70	5.21 5.10	68.17 68.30	5.93 5.70
9	Tris(trimethylplumbyl)-	C ₉ H ₂₇ PPb ₃	Ber. 787.9 Gef. 730	13.72 13.70	3.45 3.61	78.89 79.00	3.93 4.10
10	Tris(triphenylgermyl)-	C ₅₄ H ₄₅ Ge ₃ P	Ber. 942.8 Gef. 927	68.79 68.24	4.82 4.74	23.10 23.40	3.29 3.11
11	Tris(triphenylstannyl)-	C ₅₄ H ₄₅ PSn ₃	Ber. 1081.1 Gef. 1052	59.99 61.09	4.20 4.50	32.94 33.40	2.87 2.56
12	Tris(triphenylplumbyl)-	C ₅₄ H ₄₅ PPb ₃	Ber. 1346.6 Gef. 1250	48.16 49.10	3.38 4.00	46.16 45.80	2.30 2.02

*) Bestimmung kryoskop. in Benzol.

Darstellung von 1–6: Zur Lösung des jeweiligen *Organometallhalogenides* in 60 ccm wasserfreiem und N₂-gesättigtem Benzol tropft man bei Raumtemp. unter Rühren und in N₂-Atmosphäre die stöchiometrisch erforderliche Menge an *Diphenylphosphin* (Sdp.₂ 111°) bzw. *Phenylphosphin* (Sdp._{1,4,5} 44°) und anschließend die berechnete Menge an frisch über Calciumhydrid destilliertem *Triäthylamin*, wobei sich, meist innerhalb kurzer Zeit, farbloses Triäthylammoniumhalogenid abscheidet. Nach 2stdg. Rühren und Stehenlassen über Nacht wird der Niederschlag mit einer G3-Umkehrfritte abgesaugt, vom klaren, meist gelbstichigen Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert und das verbleibende Öl mit wasserfreiem Methylcyclohexan bis zur Kristallbildung angerieben. Die Kristalle werden abschließend in einer Umkehrfritte abgesaugt, mit Methylcyclohexan mehrmals nachgewaschen und mit Stickstoffgas trocken gesaugt.

Darstellung von 7–12: In Abänderung der vorstehend beschriebenen Versuchsführung wird im Falle von **9**, **11** und **12** durch die benzolische Lösung von *Organometallhalogenid* und *Triäthylamin* ca. 4 Stdn. in langsamem Strom gasförmiges *Phosphin* eingeleitet (Sdp.₇₆₀ –87.4°), während bei der Darstellung von **7**, **8** und **10** die erforderliche Menge *Triäthylamin* erst während des 4stdg. Durchleitens von *Phosphin* zutropft wird. **7** und **8** werden durch Vakuumdestillation gereinigt, **9–12** wie oben umkristallisiert, im Falle von **9** bei –70°.

Lithiumphosphide 13 und 16: Zur farblosen Lösung von 2.4 g (3 mMol) **5** bzw. 3.2 g (3 mMol) **11** in 30 ccm absol. N₂-gesättigtem Benzol tropft man bei Raumtemp. in N₂-Atmosphäre und unter Rühren jeweils 1.8 ccm einer 1.67 *m* Lösung von *n-Butyllithium* in Petroläther. In beiden Fällen färbt sich die Lösung bereits zu Beginn der Spaltungsreaktion leicht gelb und besitzt bei Abschluß der Umsetzung nach 8stdg. Erhitzen unter Rückfluß eine intensiv gelbe Farbe. Verwendet man zu wenig Lösungsmittel, so fällt mitunter eine geringe Menge eines gelben Niederschlages aus. Die so erhaltenen klaren Lösungen von **13** bzw. **16** werden direkt zur Darstellung von **14** und **15** bzw. **17** und **18** verwendet, da die beiden Lithiumverbindungen nicht unzeretzt in Substanz isoliert werden können. Das mit in der Lösung enthaltene Butyl-triphenyl-stannan stört dabei nicht.

Darstellung der Verbindungen 14, 15, 17 und 18: Tab. 9 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an Organometallhalogenid und Lithium-organometallphosphid sowie über die Ausbeuten und Schmelzpunkte der erhaltenen Produkte. Aus Tab. 10 sind die Analysenwerte sowie die Molekulargewichte zu entnehmen.

Tab. 9. Darstellung der Organometallphosphine **14**, **15**, **17** und **18**

R _{4-n} MX _n g (mMol)	13 mMol	Reaktions- Produkt	Ausb. g (%)	Schmp.
Ph ₃ GeBr 1.15 (3)	3	(Ph ₃ Ge)(Ph ₃ Sn)PPh (14)	0.72 (31.5)	115--118°
Ph ₃ PbCl 1.42 (3)	3	(Ph ₃ Pb)(Ph ₃ Sn)PPh (15)	0.66 (24.5)	110° (Zers.)
	16 mMol			
Ph ₃ GeBr 1.15 (3)	3	(Ph ₃ Ge)(Ph ₃ Sn) ₂ P (17)	1.4 (45.1)	160°
Ph ₃ PbCl 1.42 (3)	3	(Ph ₃ Pb)(Ph ₃ Sn) ₂ P (18)	1.0 (28.5)	171° (Zers.)

Tab. 10. Analysenwerte der Organometallphosphine **14**, **15**, **17** und **18**

-phosphin	Summenformel	Mol.-Gew.	C	H	P	Sn	M
14 Triphenylgermyl-triphenylstannyl-phenyl-	C ₄₂ H ₃₅ GePSn	Ber. 762.0 Gef. 705	66.20 66.10	4.63 4.30	4.07 3.98	15.58 15.60	9.53 (Ge) 9.60
15 Triphenylplumbyl-triphenylstannyl-phenyl-	C ₄₂ H ₃₅ PbSn	Ber. 896.6 Gef. 914	56.26 55.92	3.93 3.70	3.46 3.60	13.24 12.60	23.11 (Pb) 23.20
17 Triphenylgermyl-bis(triphenylstannyl)-	C ₅₄ H ₄₅ GePSn ₂	Ber. 1035.0 Gef. 1010	62.66 62.00	4.39 4.52	2.99 3.11	22.94 22.64	7.01 (Ge) 6.86
18 Triphenylplumbyl-bis(triphenylstannyl)-	C ₅₄ H ₄₅ PbSn ₂	Ber. 1169.6 Gef. 1090	55.45 56.05	3.89 3.70	2.65 2.78	20.30 20.20	17.72 (Pb) 18.15

Zur Lösung von *Triphenylgermaniumbromid* bzw. zur Suspension von *Triphenylbleichlorid* in 30 ccm wasserfreiem, N₂-gesättigtem Benzol tropft man bei Raumtemp. in N₂-Atmosphäre und unter Rühren die Lösung von frisch dargestelltem **13** bzw. **16**, die gleichzeitig Butyltriphenylstannan enthalten. Nach 2–4stdg. Rühren, im Falle von **17** unter Rückflußerhitzen, wird vom ausgefallenen Lithiumhalogenid über eine Umkehrfritte abfiltriert und vom klaren, gelbgefärbten Filtrat das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. abgezogen. Der ölige bis kristalline Rückstand wird in 10 ccm wasserfreiem, kaltem Pentan aufgenommen. Hierbei geht Butyltriphenylstannan in Lösung, während **14**, **15**, **17** bzw. **18** in kristalliner Form zurückbleiben. Die Kristalle werden über eine Umkehrfritte abgesaugt, mit wenig Pentan gewaschen und im N₂-Strom getrocknet.

Triphenylgermyl-diphenylphosphinat (19) und Bis(triphenylgermyl)-benzolphosphonat (20): Zu einer Mischung aus 20 ccm Äthanol und 10 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid tropft man eine Lösung von 0.50 g (1 mMol) **1** bzw. 0.70 g (1 mMol) **4** in 15 ccm Benzol, wobei sofort stürmische Reaktion unter quantitativer Abscheidung von farblosem, unlöslichem **19** (0.25 g) bzw. **20** (0.76 g) eintritt. Die Niederschläge werden über eine Umkehrfritte abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und im N₂-Strom getrocknet. **19** schmilzt nicht bis 360°, **20** besitzt dagegen einen scharfen Schmp. von 286°. Molekulargewichtsbestimmungen sind aufgrund der Unlöslichkeit der Verbindungen nicht durchführbar.

19: C₃₀H₂₅GeO₂P (521.1) Ber. C 69.14 H 4.84 Gef. C 69.27 H 4.68

20: C₄₂H₃₅Ge₂O₃P (763.9) Ber. C 66.04 H 4.62 Gef. C 66.21 H 4.42

Alkalische Spaltung von 1–6 und 10–12: Aus Tab. 11 sind die bei der alkalischen Spaltung der Verbindungen jeweils in quantitativen Ausbeuten gebildeten phosphor- und metallhaltigen Reaktionsprodukte sowie deren Schmelzpunkte und C,H-Analysenwerte zu entnehmen.

Tab. 11. Alkalische Spaltung der Organometallphosphine 1–6 und 10–12

Ausgangssubstanz	Gebildete Phosphorkomponente	Schmp.	Analyse C H
1 Ph ₃ GePPh ₂	O		
2 Ph ₃ SnPPh ₂	Ph ₂ POH	190°	Ber. 65.95 5.04 Gef. 65.77 5.00
3 Ph ₃ PbPPh ₂			
4 (Ph ₃ Ge) ₂ PPh	O		
5 (Ph ₃ Sn) ₂ PPh	PhP(OH) ₂	158°	Ber. 45.54 4.43 Gef. 45.42 4.46
6 (Ph ₃ Pb) ₂ PPh			
10 (Ph ₃ Ge) ₃ P			
11 (Ph ₃ Sn) ₃ P	H ₃ PO ₄		
12 (Ph ₃ Pb) ₃ P			
	Gebildete Metallkomponente		
1 Ph ₃ GePPh ₂			
4 (Ph ₃ Ge) ₂ PPh	Ph ₃ GeOH	132°	Ber. 67.30 4.99 Gef. 67.12 5.10
10 (Ph ₃ Ge) ₃ P			
2 Ph ₃ SnPPh ₂			
5 (Ph ₃ Sn) ₂ PPh	Ph ₃ SnOH	134°	Ber. 58.85 4.36 Gef. 58.83 4.31
11 (Ph ₃ Sn) ₃ P			
3 Ph ₃ PbPPh ₂			
6 (Ph ₃ Pb) ₂ PPh	Ph ₃ PbOH	308° (Zers.)	Ber. 47.42 3.51 Gef. 46.89 3.54
12 (Ph ₃ Pb) ₃ P			

Ca. 1 g des jeweiligen *Organometallphosphins* wird mit 20 ccm Äthanol und 1 g *KOH* aufgekocht und die Mischung 12 Stdn. gerührt, wobei sich anfangs ausgeschiedene Öle wieder auflösen. Säuert man anschließend mit konz. *Salzsäure* an, so fällt im Falle der Spaltung von **1**, **2** bzw. **3** *Diphenylphosphinsäure*, im Falle der Spaltung von **4**, **5** bzw. **6** *Benzolphosphonsäure* aus. Die bei der Spaltung von **10**, **11** bzw. **12** gebildete *Phosphorsäure* bleibt in Lösung und kann nach Abtrennung der durch Ammoniakzugabe auszufällenden Triphenylmetallhydroxide bestimmt werden.

[84/69]