

Herbert Schumann und Herbert Benda

Cyclische Organosilyl-, Organogermyl- und Organostannylphosphine¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 17. September 1970)

Diphenyldichlorsilan und Diphenylgermaniumdichlorid reagieren sowohl mit Dikaliumphenylphosphid als auch mit Kaliumhydrogenphenylphosphid unter Bildung von dimerem und trimerem Diphenylsilylphenylphosphin (**1a**, **1b**) bzw. Diphenylgermylphenylphosphin (**4a**, **4b**). Die Reaktion von Diphenylgermaniumdichlorid und Phenylphosphin in Gegenwart von Triäthylamin liefert dagegen nur Bis(diphenylchlorogermyl)phenylphosphin (**3**), während man aus Dimethyl-, Dibutyl- und Diphenylzinnchlorid und Phenylphosphin die cyclischen trimeren Dimethyl-, Dibutyl- und Diphenylstannylphenylphosphine (**5–7**) erhält.

Cyclic Organosilyl-, Organogermyl- and Organostannylphosphines¹⁾

Diphenyldichlorosilane and diphenylgermanium dichloride react with dipotassium phenylphosphide as well as with potassium hydrogen phenylphosphide to form dimeric and trimeric (diphenylsilyl)phenylphosphine (**1a**, **1b**) and (diphenylgermyl)phenylphosphine (**4a**, **4b**), respectively. On the other hand the reaction of diphenylgermanium dichloride and phenylphosphine in the presence of triethylamine yields only bis(diphenylchlorogermyl)phenylphosphine (**3**), while dimethyl-, dibutyl-, and diphenyltin dichloride and phenylphosphine form the cyclic trimeric (dimethylstannyl)-, (dibutylstannyl)-, and (diphenylstannyl)phenylphosphines (**5–7**).

Im Rahmen früherer Arbeiten^{2,3)} fanden wir, daß sich bei der Umsetzung von Tetraphenylzinn mit Phosphor neben anderen Produkten ringförmige Organostannylphosphine des Typs $(R_2Sn-PR')_3$ bilden. Gleichartige Verbindungen entstehen auch bei Reaktionen zwischen Lithium-triphenylstannanid und Phenylphosphorchloriden oder Phosphortrichlorid. Während diese beiden in ihrem Verlauf noch nicht exakt aufgeklärten Umsetzungen jedoch keine reproduzierbaren Ergebnisse liefern, wird nachfolgend über Versuche zur gezielten Synthese solcher cyclischer Organosilyl-, Organogermyl- und Organostannylphosphine berichtet.

Organosilylphosphine

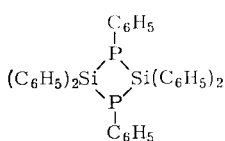
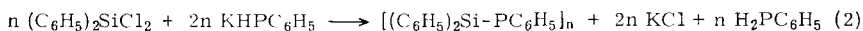
Dimethyl- und Diphenyldichlorsilan reagieren mit Phenylphosphin in Gegenwart von Triäthylamin als Chlorwasserstoff-Acceptor weder in siedendem Benzol noch in

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Schumann und H. Benda, *Angew. Chem.* **80**, 845 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 812 (1968).

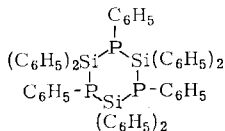
²⁾ H. Schumann, H. Köpf und M. Schmidt, *Chem. Ber.* **97**, 1458 (1964).

³⁾ H. Schumann, H. Köpf und M. Schmidt, *Chem. Ber.* **97**, 2395 (1964).

Abwesenheit von Lösungsmitteln im Einschlußrohr bei 150°⁴⁾. Dagegen reagiert Diphenyldichlorsilan unter hoher Verdünnung glatt sowohl mit reinem K₂PC₆H₅ als auch mit KHPC₆H₅/K₂PC₆H₅-Gemischen in Äther/Monoglyme als Lösungsmittel unter Bildung von dimerem (**1a**) und trimerem (**1b**) Diphenylsilyl-phenyl-phosphin:



1a ($n = 2$)

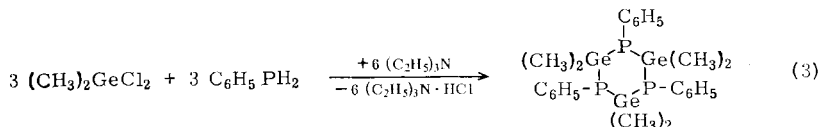


1b ($n = 3$)

Im Durchschnitt entstehen **1a** und **1b** im Molverhältnis 1.5 : 1 bis 2 : 1, wobei die bevorzugte Bildung des Vierrings dadurch unterstrichen wird, daß dieser gelegentlich aus bisher ungeklärten Gründen praktisch ausschließlich gebildet wird. Der Anteil hochpolymerer Produkte liegt bei den gewählten Versuchsbedingungen stets unter 5%. **1b** fällt als farbloser, gallertartiger, in Äther schwerlöslicher Niederschlag aus und ist durch Umkristallisieren aus Methylcyclohexan/Benzol (1 : 1) in Form feiner, prismenartiger Kristalle zu erhalten, die ohne Zersetzung bei 189° schmelzen. **1a** wurde in reiner Form nach langwieriger Aufarbeitung als hochviskoses Öl (Erstarrungspunkt ca. 15°) isoliert.

Organogermylphosphine

Äquivalente Mengen Dimethylgermaniumdichlorid und Phenylphosphin reagieren in Gegenwart von Triäthylamin in siedendem Benzol/Methylcyclohexan (1 : 1) unter Bildung von ölig-viskosem, trimerem Dimethylgermyl-phenyl-phosphin (**2**):

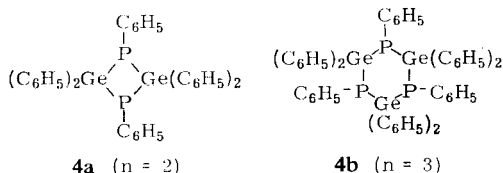
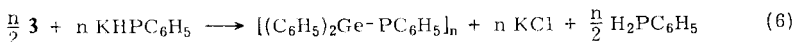
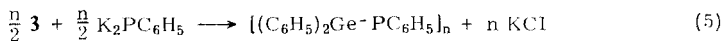
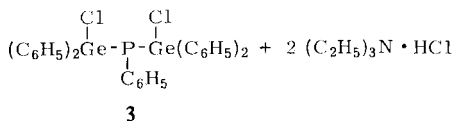
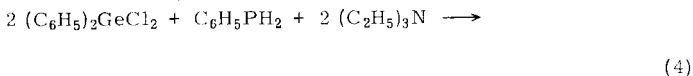


2

Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung (5proz. Lösung in C₆D₆, TMS externer Standard) zeigt neben dem zu erwartenden Multipllett für die Phenylprotonen auch ein Multipllett für die Methylprotonen mit einem Maximum bei -13.5 Hz, was mit einer wannenförmigen Konformation des Ge₃P₃-Ringes zu vereinbaren ist.

Diphenylgermaniumdichlorid setzt sich mit Phenylphosphin selbst in siedendem Benzol zu 86% nur bis zur Stufe des Monosubstitutionsproduktes Bis(diphenylchlorgermyl)-phenyl-phosphin (**3**) um, welches aber seinerseits durch weitere Reaktion mit K₂PC₆H₅ oder K₂PC₆H₅/KHPC₆H₅ (1 : 1) in Äther/Monoglyme cyclisches dimeres (**4a**) und trimeres (**4b**) Diphenylgermyl-phenyl-phosphin liefert.

⁴⁾ H. Benda, Dissertat., Univ. Würzburg 1969.



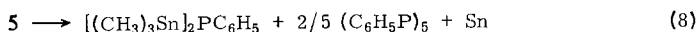
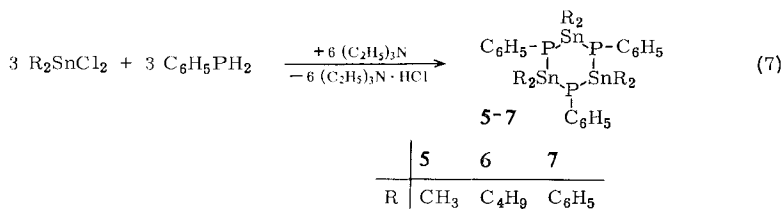
Das Molverhältnis von **4a** zu **4b** beträgt bei Verwendung von $\text{K}_2\text{PC}_6\text{H}_5/\text{KHPC}_6\text{H}_5$ -Mischungen 4 : 1⁴⁾, bei Verwendung von reinem $\text{K}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ dagegen 3 : 1. Der Einsatz von reinem $\text{K}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ zieht in der Regel insbesondere auf Kosten der Ausbeute an **4a** die Bildung von bis zu 20% hochpolymerer Produkte nach sich.

In einem Reaktionsschritt werden **4a** und **4b** durch direkte Umsetzung von Diphenylgermaniumdichlorid mit $\text{K}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ oder $\text{K}_2\text{PC}_6\text{H}_5/\text{KHPC}_6\text{H}_5$ -Gemischen in Äther/Monoglyme als Lösungsmittel erhalten. Wiederum fällt in beiden Fällen mehr **4a** als **4b** an und wiederum verschiebt sich das Molverhältnis **4a** : **4b** bei Einsatz steigender Mengen KHPC_6H_5 sehr zugunsten von **4a** (mit reinem $\text{K}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ 2.5 : 1, mit einer 1 : 1-Mischung von $\text{K}_2\text{PC}_6\text{H}_5/\text{KHPC}_6\text{H}_5$ 5 : 1, mit reinem KHPC_6H_5 nahezu ausschließliche Bildung von **4a**). **4b** ist vom Reaktionsgemisch als eine in Äther schwerlösliche, feinkristalline, farblose Substanz vom Schmp. 112–114° abzutrennen. **4a**, das zunächst immer als Öl anfällt, ist in gereinigter Form ein glasartiges Produkt vom Schmp. 40–42°.

Organostannylphosphine

Versuche, cyclische Organostannylphosphine aus Diorganozinnchloriden und Phenylphosphin durch thermische Chlorwasserstoff-Abspaltung in siedendem Äther oder Benzol bei gleichzeitiger fortwährender Abführung des gebildeten Chlorwasserstoffs im Stickstoffstrom zu gewinnen, schlugen fehl. Überraschend glatt verlaufen dagegen die Umsetzungen, wenn Triäthylamin als Komplexbildner und Chlorwasserstoff-Acceptor in benzolischer Lösung vorgelegt wird, die Reaktanden also immer in ein Medium mit Basenüberschuß gelangen. So reagieren Dimethyl-, Dibutyl- oder Diphenylzinnchlorid mit Phenylphosphin unter Bedingungen, die dem Verdünnungsprinzip entsprechen, d. h. bei gleichzeitigem Eintropfen der beiden Komponenten in eine

Lösung stöchiometrischer Mengen Triäthylamin in Benzol/Äther, unter Bildung von jeweils trimerem Dimethylstannyl- (5), Dibutylstannyl- (6) bzw. Diphenylstannylphenyl-phosphin (7) in Ausbeuten zwischen 50 und 75%:



Die Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte gestaltet sich wegen ihrer ausgeprägten Oxydationsempfindlichkeit und verzögerten Kristallisation recht schwierig. Die einheitliche Zusammensetzung von 5, 6 und 7 konnte jedoch dünn-schichtchromatographisch unter Argon eindeutig nachgewiesen werden.

5 zeigt im ¹H-NMR-Spektrum in benzolischer Lösung (Varian A 60, 60 MHz, Benzol als interner Standard) neben dem zu erwartenden Multipllett der Protonen der an den Phosphoratomen gebundenen Phenylgruppen ein durch ³¹P-Kopplung hervorgerufenes Triplett für die Protonen der an den Zinnatomen gebundenen Methylgruppen bei +398.5 Hz im Flächenverhältnis 1 : 2 : 1 mit einer Kopplungskonstanten $J(^1HCSn^31P) = 4.4$ Hz. Im Gegensatz zu 2 sollte somit 5 Sesselform besitzen. Die Kopplungskonstanten $J(^1HC^{117}Sn)$ und $J(^1HC^{119}Sn)$ betragen 46.5 bzw. 51.5 Hz.

5 ist thermisch nicht sehr beständig und zersetzt sich oberhalb 175° zu nahezu stöchiometrischen Mengen an Pentaphenyl-cyclopentaphosphan, Bis(trimethylstannyl)-phenyl-phosphin und Zinn neben geringen Mengen verkohlter Produkte (Gl. (8)).

Infrarotspektren

Von 1a, 1b, 2, 4a, 4b, 5, 6 und 7 haben wir die Infrarotspektren zwischen 250 und 4000/cm vermessen und zugeordnet (Tabb. 1 und 2).

Monomere Organogermyl- und Organostannyl-phosphine⁵⁻⁹⁾ wurden in großer Zahl IR-spektroskopisch untersucht, während sich Zuordnungen von Schwingungsspektren von Organosilyl-phosphinen auf Einzelfälle beschränken^{10,11)}. Um die Schwingungen des jeweiligen M-P-Gerüsts zu isolieren, erweist es sich in allen Fällen als zweckmäßig, zunächst die inneren Schwingungen der R₂M- und PR'-Gruppen auszusondern⁸⁾. Die danach im Bereich zwischen 260 und 490/cm verbleibenden Banden sollten Valenzschwingungen des M-P-Gerüsts zuzuordnen sein,

⁵⁾ H. Schumann, P. Schwabe und M. Schmidt, Inorg. nuclear. Chem. Letters **2**, 309 (1966).

⁶⁾ H. Schumann, P. Schwabe und M. Schmidt, Inorg. nuclear. Chem. Letters **2**, 313 (1966).

⁷⁾ G. Engelhardt, P. Reich und H. Schumann, Z. Naturforsch. **22b**, 352 (1967).

⁸⁾ H. Schumann, P. Schwabe und O. Stelzer, Chem. Ber. **102**, 2900 (1969).

⁹⁾ H. Schumann, Angew. Chem. **81**, 970 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 937 (1969).

¹⁰⁾ H. Bürger und V. Goetze, J. organomet. Chem. **12**, 451 (1968).

¹¹⁾ G. Davidson, Spectrochim. Acta **22**, 67 (1966).

Tab. 1. IR-Absorptionen (in cm^{-1}) der Phosphine **2**, **5** und **6** (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer Modelle 221 und 337, CsBr-Optik bzw. Gitter, in Nujol)

Zuordnung	$[(\text{CH}_3)_2\text{GePPh}]_3$ 2	$[(\text{CH}_3)_2\text{SnPPh}]_3$ 5	$(\text{Bu}_2\text{SnPPh})_3$ 6
$\nu\text{CH}(\text{Ph})$	$\left\{ \begin{array}{l} 3125 \text{ s} \\ 3060 \text{ m} \\ 3055 \text{ m} \\ 3010 \text{ s} \end{array} \right.$	3060 s	3060 m
$\nu\text{CH}(\text{CH}_3)$ $\nu\text{CH}(\text{Bu})$	$\left\{ \begin{array}{l} 2980 \text{ m} \\ 2905 \text{ st} \\ 2795 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2980 \text{ st} \\ 2940 \text{ st} \\ 2870 \text{ st} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2970 \text{ st} \\ 2930 \text{ st} \\ 2875 \text{ st} \\ 2860 \text{ st} \\ 2810 \text{ m} \\ 2725 \text{ s} \end{array} \right.$
Kombinations- Schwingungen	$\left\{ \begin{array}{l} 1955 \text{ s} \\ 1885 \text{ s} \\ 1810 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1960 \text{ s} \\ 1880 \text{ s} \\ 1745 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1940 \text{ s} \\ 1875 \text{ s} \\ 1795 \text{ s} \\ 1740 \text{ s} \end{array} \right.$
νCC	$\left\{ \begin{array}{l} 1650 \text{ s} \\ 1585 \text{ st} \\ 1575 \text{ m} \\ 1485 \text{ st} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1655 \text{ s} \\ 1593 \text{ m} \\ 1495 \text{ st} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1640 \text{ s} \\ 1585 \text{ st} \\ 1485 \text{ st} \\ 1470 \text{ st} \end{array} \right.$
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1430 st	1445 st	1435 st
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3/\text{CH}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 1415 \text{ m} \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} 1415 \text{ st} \\ 1380 \text{ st} \end{array} \right.$
$\delta\text{CH}/\beta\text{CH}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1340 \text{ s} \\ 1310 \text{ m} \\ 1265 \text{ Sch} \\ 1230 \text{ st} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1315 \text{ s} \\ 1275 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1355 \text{ st} \\ 1340 \text{ st} \\ 1290 \text{ m} \\ 1258 \text{ s} \\ 1243 \text{ m} \end{array} \right.$
$\nu\text{CC}/\beta\text{CH}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1188 \text{ s} \\ 1157 \text{ s} \\ 1133 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1190 \text{ m} \\ 1182 \text{ m} \\ 1174 \text{ m} \\ 1158 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1175 \text{ st} \\ 1133 \text{ st} \end{array} \right.$
Ph-Ringdef.	$\left\{ \begin{array}{l} 1070 \text{ m} \\ 1028 \text{ st} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1070 \text{ m} \\ 1023 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1062 \text{ st} \\ 1020 \text{ m} \end{array} \right.$
$\rho\text{CH}/\gamma\text{CH}$	1003 s	998 m	995 s
$\rho\text{CH}/\gamma\text{CH}$	$\left\{ \begin{array}{l} 838 \text{ st} \\ 808 \text{ st} \\ 745 \text{ st} \\ 725 \text{ s} \\ 700 \text{ st} \\ 675 \text{ s} \\ 643 \text{ s} \\ 620 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 848 \text{ s} \\ 778 \text{ Sch} \\ 764 \text{ st} \\ 742 \text{ st} \\ 736 \text{ Sch} \\ 697 \text{ st} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 958 \text{ m} \\ 870 \text{ st} \\ 842 \text{ Sch} \\ 795 \text{ m} \\ 766 \text{ s} \\ 734 \text{ st} \\ 717 \text{ s} \\ 690 \text{ st} \\ 665 \text{ Sch} \\ 610 \text{ st} \end{array} \right.$
$\nu_{\text{as}}\text{MC}_2$	598 st	525 st	572 st
$\nu_{\text{s}}\text{MC}_2$	573 st	506 st	542 Sch
Ph	482 st	478 st	470 m
M—P-Ringgerüst	$\left\{ \begin{array}{l} 398 \text{ s} \\ 376 \text{ m} \\ 353 \text{ m} \\ 337 \text{ s} \\ 328 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 382 \text{ s} \\ 376 \text{ m} \\ 368 \text{ m} \\ 351 \text{ s} \\ 318 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 407 \text{ s} \\ 388 \text{ s} \\ 307 \text{ m} \\ 298 \text{ st} \\ 289 \text{ m} \end{array} \right.$

da den Deformationsschwingungen sicher größere Wellenlängen entsprechen. Rückschlüsse auf die Konformation ringförmiger Verbindungen sind durch Interpretation der IR-Spektren allein nur bedingt möglich. Für trimere Cyclo-Element(IVa)-phosphine sind drei Strukturen denkbar: der ebene Ring (D_{3h}), die *trans*- oder Sesselform (C_{3v}) und die *cis*- oder Wannenform (C_s). Der ebene Ring, für welchen nur eine symmetrische und eine antisymmetrische IR-aktive Valenzschwingung νMP zu

Tab. 2. IR-Absorptionen (in cm^{-1}) der Phosphine **1a**, **1b**, **4a**, **4b** und **7** (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer Modelle 221 und 337, CsBr-Optik bzw. Gitter, in Nujol)

Zuordnung	(Ph ₂ SiPPh) ₂ 1a	(Ph ₂ SiPPh) ₃ 1b	(Ph ₂ GePPh) ₂ 4a	(Ph ₂ GePPh) ₃ 4b	(Ph ₂ SnPPh) ₃ 7
νCH	3140 s	3135 s	3135 s		
	3080 m	3075 m	3070 st	3075 s	3060 m
	3060 m	3060 m	3055 st	3055 s	3040 m
	3025 s	3020 s	3010 m		3005 s
	3000 Sch	3000 Sch	2995 Sch		2965 m
Kombinations-Schwingungen	1970 s	1960 s	1960 s	1958 s	1960 s
	1895 s	1905 s	1885 s	1885 s	1880 s
	1825 s	1885 s	1820 s	1820 s	1820 s
	1780 s	1820 s	1775 s		1765 s
νCC	1680 s	1655 s	1650 s	1650 s	1640 s
	1600 Sch				
	1595 st	1590 st	1590 st	1595 st	1580 st
	1575 m	1570 m	1575 Sch	1575 m	
	1495 st	1495 st	1495 st	1495 st	1485 st
			1470 Sch	1475 st	1465 st
	1445 st	1440 st	1445 st		
1340 m	1340 s	1335 m	1335 s	1335 st	
βCH	1305 s	1305 s	1308 m	1305 s	1300 m
	1268 m	1265 s	1260 Sch	1265 s	1260 s
	1248 m		1245 m		
	1193 m	1193 m	1192 m	1188 m	1193 m
	1160 s	1160 s	1162 s		
	1130 st		1133 m	1158 m	1155 s
	1125 Sch	1118 Sch	1102 m		
	1103 st	1102 st			
1070 s	1095 st	1085 m	1083 st	1070 st	
1030 m	1070 s	1070 s	1068 m		
	1030 m	1028 m	1028 st	1020 st	
Ph-Ringdef.	1000 m	1000 m	1000 m	1000 m	997 st
γCH	970 s	973 s	965 m	988 s	
	920 s	918 s		973 s	
	855 m	855 s	850 m	912 s	910 s
		748 Sch		844 m	856 s
	740 st	740 st	738 st		842 s
	725 m	705 Sch		740 st	740 st
	700 st	698 st	700 st	733 st	728 st
		688 Sch	675 Sch	695 st	695 st
	660 Sch			673 Sch	684 st
					658 m
Ph	620 s	620 s	620 s	617 s	618 s
		552 st			
		548 Sch	480 Sch	482 Sch	
	525 st	528 st		475 st	477 st
		502 m	463 st	465 st	
	478 st	478 st		458 st	448 st
470 Sch	470 Sch		420 s		
M-P-Ringgerüst	435 Sch	433 s	396 s	382 st	387 s
	397 m	410 s	386 s	363 st	374 m
	335 s	395 m	346 m	314 Sch	360 m
	309 s	348 st	315 m	308 Sch	334 m
		322 m		297 s	328 s
					325 s
				308 m	
				297 m	

erwarten ist, scheidet aus der Diskussion aus, da die IR-Spektren von **1b**, **2**, **4b**, **5**, **6** und **7** durchwegs mindestens fünf Banden im betreffenden Frequenzbereich zeigen. Nicht eindeutig zu entscheiden ist dagegen in manchen Fällen zwischen C_{3v} - und C_s -Symmetrie, obgleich sich die theoretisch zu erwartenden IR-aktiven M-P-Schwingungen in ihrer Zahl mit fünf für C_{3v} bzw. neun für C_s deutlich unterscheiden. *Kriegsmann*¹²⁾ fand nämlich bei der Untersuchung des Schwingungsspektrums von

¹²⁾ H. *Kriegsmann* und H. *Claus*, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 210 (1959).

trimerem Dimethylsilylsulfid, dem er in Analogie zur röntgenographisch bestimmten Struktur von trimeren Diorganostannylsulfiden¹³⁾ Wannenform zuschrieb, nur vier Valenz- und zwei Ringschwingungen für das Si-S-Gerüst. Die für C_s geforderte Zahl an Schwingungen wird somit, wohl auf Grund von Entartung einzelner Schwingungsformen, nicht immer erreicht. Übertragen auf das hier behandelte Problem bedeutet dies, daß lediglich für 7 mit Sicherheit Wannenform angenommen werden kann, während eine klare Entscheidung zwischen C_{3v} und C_s für die Verbindungen **1b**, **2**, **4b**, **5** und **6** auf Grund möglicher Entartung nicht zu treffen ist. Wie bereits erwähnt, weisen jedoch die 1H -NMR-Spektren der Methylverbindungen **2** und **5** daraufhin, das erstere ebenfalls in Wannenform, letztere dagegen in Sesselform vorliegt. Andererseits legt das reaktive Verhalten von **1b** gegenüber Cycloheptatrienmolybdän-tricarbonyl für diese Verbindung Sesselform nahe¹⁴⁾.

Die IR-Spektren der viergliedrigen Ringe **1a** und **4a** mit der möglichen Symmetrie D_{2h} (eben) und C_{2v} (nicht eben) deuten mit jeweils vier Banden im M-P-Valenzschwingungsbereich gleichfalls auf eine nicht planare Struktur hin.

Unser Dank gilt der *Union Minière du Haut Katanga*, Brüssel, für kostenlose Überlassung von Germaniummetall, den *Farbwerken Hoechst AG, Werk Gendorf*, für eine Spende von Triphenylzinnchlorid sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Kalium-hydrogenphenylphosphid: In einem Dreihalskolben mit Stickstoffzuleitung, hochtourigem Rührer, Kühler mit angeschlossener Gasuhr und Tropftrichter mit Druckausgleich werden unter Stickstoff 2.35 g (0.06 g-Atom) Kalium in 100 ccm heißem Benzol gut suspendiert. Dazu läßt man eine Benzol-Lösung von 6.6 g (0.06 Mol) *Phenylphosphin* fließen, worauf unter Abspaltung von 0.03 Mol *Wasserstoff* sehr schnell und quantitativ die Bildung des hellgelben *Kalium-hydrogenphenylphosphids* erfolgt. Man rührt noch 1 Stde. in der Wärme und frittet den gelben, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Niederschlag unter Stickstoff ab. Er ist in Monoglyme ohne Rückstand löslich.

1:1-Gemisch aus Kalium-hydrogenphenylphosphid und Dikalium-phenylphosphid: In vorstehend beschriebener, stickstoffgespülter Apparatur werden in die milchige Suspension von 2.35 g (0.06 g-Atom) Kalium in 100 ccm siedendem Toluol langsam 3.3 g (0.03 Mol) *Phenylphosphin* getropft und die dabei entstehende orangegelbe Reaktionsmischung 6–8 Stdn. unter kräftigem Rühren am Sieden gehalten. Während dieser Zeit werden meist nicht mehr als 0.0225 Mol *Wasserstoff* freigesetzt, was einem Verhältnis von $KHPC_6H_5/K_2PC_6H_5 = 1:1$ entspricht. Der orangegelbe Niederschlag wird unter Stickstoff abgefrittet. Er ist nur teilweise in Monoglyme löslich. Nicht umgesetztes Kalium schwimmt an der Oberfläche der Monoglyme-Suspension und wird abgetrennt.

Dikalium-phenylphosphid: In oben beschriebener Apparatur werden unter Stickstoff 2.35 g (0.06 g-Atom) Kalium in einer Mischung von 35 ccm absol. Monoglyme und 70 ccm Toluol in der Hitze suspendiert. Beim Zutropfen einer Lösung von 3.3 g (0.03 Mol) *Phenylphosphin* in 10 ccm Toluol erfolgt unter sehr rascher Zweitsubstitution die Bildung des orangeroten

¹³⁾ H. Schumann, Z. anorg. allg. Chem. **354**, 192 (1967).

¹⁴⁾ H. Schumann und H. Benda, Angew. Chem. **82**, 46 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 76 (1970).

Dikalium-phenylphosphids. Die quantitative Abspaltung der zu erwartenden 0.03 Mol *Wasserstoff* ist bereits nach $\frac{1}{2}$ –1 Stde. abgeschlossen. Der hellrote, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Niederschlag wird nach seinem Abfröten in Monoglyme suspendiert und weiterverarbeitet.

Hexaphenyl-1.3-diphospha-2.4-disila-cyclobutan und Nonaphenyl-s-triphosphatrisilacyclohexan (dimeres und trimeres Diphenylsilyl-phenyl-phosphin, 1a und 1b): 5.6 g (0.03 Mol) *Dikalium-phenylphosphid* werden in 70 ccm absol. Monoglyme suspendiert und langsam unter Rühren gleichzeitig mit einer Lösung von 7.6 g (0.03 Mol) *Diphenyldichlorsilan* in 70 ccm Benzol zu einer 50° warmen Mischung aus 40 ccm Monoglyme und 60 ccm Äther getropft. Nach 4–6stdg. Rühren bei 50° wird der gebildete feine Niederschlag über eine G3-Fritte abgesaugt und mit warmem Benzol ausgewaschen. Er besteht neben 4.3 g (96%) wasserlöslichem KCl aus nur 0.2 g (2.3%) unlöslichen Polymeren. Das bis zur öligen Konsistenz eingeeengte Filtrat wird unter wenig Äther angerieben und mehrere Stdn. gerührt, wobei **1b** als farbloser gallertiger Niederschlag ausfällt; aus Methylcyclohexan/Benzol (1 : 1) feine, prismenartige, ab 189° erweichende Kristalle. Erneutes Einengen der zurückgebliebenen Flüssigkeit liefert **1a** als zähes Öl, das auch durch mehrmaliges Waschen und Umfällen aus Äther-Lösung mit kaltem Pentan bei Raumtemp. nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Nach Abschrecken in flüssiger Luft erweicht die Substanz ab 15°. Ausb.: **1a** 3.7 g (6.4 mMol, 42%); **1b** 3.3 g (3.8 mMol, 38%).

1a: $C_{36}H_{30}P_2Si_2$ (580.8) Ber. C 74.45 H 5.21 P 10.67
Gef. C 74.12 H 5.01 P 10.85
Mol.-Gew. 585 (kryoskop. in Benzol)

1b: $C_{54}H_{45}P_3Si_3$ (871.2) Ber. C 74.45 H 5.21 P 10.67
Gef. C 74.60 H 5.05 P 10.55
Mol.-Gew. 863 (kryoskop. in Benzol)

Bei Verwendung einer 1 : 1-Mischung von *Dikalium-phenylphosphid* und *Kalium-hydrogenphenylphosphid* an Stelle von reinem *Dikalium-phenylphosphid* werden bei gleichen Ansätzen und unter gleichen Bedingungen **1a** und **1b** in Ausbeuteverhältnissen erhalten, die zwischen **1a** : **1b** = 54 : 36% und 60 : 30% liegen.

2.2.4.4.6.6-Hexamethyl-1.3.5-triphenyl-1.3.5-triphospha-2.4.6-trigermacyclohexan (trimeres Dimethylgermyl-phenyl-phosphin, 2): Unter Rühren werden gleichzeitig jeweils Benzol-Lösungen von 6.94 g (0.04 Mol) *Dimethylgermaniumdichlorid* und 4.4 g (0.04 Mol) *Phenylphosphin* langsam in eine siedende Lösung von 8.1 g (0.08 Mol) *Triäthylamin* in 120 ccm Benzol/Methylcyclohexan (1 : 1) getropft. Nach 24stdg. Rühren unter Sieden wird die Lösung auf ein Drittel eingeeengt, vom gebildeten Triäthylammoniumchlorid abfiltriert, das Filtrat bei 1 Torr vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Öl destilliert. Ausb. 4.9 g (58%), Sdp._{0.001} 210°.

$C_{24}H_{33}Ge_3P_3$ (632.3) Ber. C 45.59 H 5.26 Ge 34.45 P 14.70
Gef. C 45.80 H 5.40 Ge 34.50 P 15.00
Mol.-Gew. 610 (kryoskop. in Benzol)

Bis(diphenylchlorgermyl)-phenyl-phosphin (3): 8.9 g (0.03 Mol) *Diphenylgermaniumdichlorid* und 3.3 g (0.03 Mol) *Phenylphosphin*, gelöst in jeweils 50 ccm Benzol, werden gleichzeitig in ein siedendes Gemisch aus 6.1 g (0.06 Mol) *Triäthylamin*, 50 ccm Äther und 50 ccm Benzol getropft. Nach 20stdg. Rühren unter Sieden wird das ausgefallene Triäthylammoniumchlorid abgetrennt, das Filtrat bis zur öligen Konsistenz eingeeengt, das Öl unter Pentan angerieben und der dabei ausfallende, zunehmend dichter werdende Niederschlag abfiltriert,

erneut in Benzol gelöst, mit Methylcyclohexan gefällt und mit Pentan gewaschen. Ausb. 8.2 g (86%), Schmp. 118–120°.

$C_{30}H_{25}Cl_2Ge_2P$ (632.6) Ber. C 56.96 H 3.98 Cl 11.21 P 4.90
Gef. C 57.20 H 4.15 Cl 11.10 P 5.00
Mol.-Gew. 635 (kryoskop. in Benzol)

Hexaphenyl-1.3-diphospha-2.4-digerma-cyclobutan und Nonaphenyl-s-triphosphatrigermacyclohexan (dimeres und trimeres Diphenylgermyl-phenyl-phosphin, 4a und 4b)

a) 3.8 g (6 mMol) **3** in 20 ccm Toluol werden gleichzeitig mit einer Suspension von 1.1 g (6 mMol) *Dikalium-phenylphosphid* in 40 ccm Monoglyme langsam in 80 ccm Äther/Monoglyme (1 : 1) getropft. Die zutropfenden Mengen werden so bemessen, daß während der Reaktion ein Überschuß an Dikalium-phenylphosphid, erkennbar am Farbumschlag des Kolbeninhalts von farblos nach gelb, vermieden wird. Nach 10stdg. Rühren und anschließendem Einengen der Lösung auf ein Drittel werden das ausgeschiedene Kaliumchlorid (0.85 g, 99%) sowie die unlöslichen Hochpolymeren (0.6 g, 15%) über eine G4-Fritte mit Cellulosebeschichtung abgesaugt. Das Filtrat wird zu einem zähen Öl eingengt und mit wenig Äther/Pentan versetzt. Längeres Rühren erbringt eine dichte weiße Fällung von **4b**, das aus Benzol/Methylcyclohexan (1 : 1) umkristallisiert wird. Aus dem Filtrat wird durch völliges Abziehen des Lösungsmittels hochviskoses, öliges **4a** erhalten, das durch mehrmaliges Waschen mit Pentan gereinigt wird.

4a: Ausb. 1.75 g (2.6 mMol, 43.7%); Schmp. 40–42°.

4b: Ausb. 0.85 g (0.85 mMol, 21.2%); Schmp. 112–114°.

b) Die Suspension von 5.6 g (0.03 Mol) *Dikalium-phenylphosphid* in 70 ccm absol. Monoglyme wird langsam unter Rühren gleichzeitig mit einer Lösung von 8.9 g (0.03 Mol) *Diphenylgermaniumdichlorid* in 70 ccm Benzol zu einer 50° warmen Mischung aus 40 ccm Monoglyme und 60 ccm Äther getropft, wobei ein Überschuß an Dikalium-phenylphosphid vermieden werden muß. Die Aufarbeitung erfolgt analog a).

4a: Ausb. 4.5 g (6.7 mMol, 45%).

4b: Ausb. 2.7 g (2.7 mMol, 27%).

c) Wird bei gleichen Ansätzen und unter gleichen Bedingungen wie bei b) an Stelle des reinen Dikalium-phenylphosphids eine 1 : 1-Mischung von *Dikalium-phenylphosphid* und *Kalium-hydrogenphenylphosphid* verwendet, so entstehen 5.45 g (8.1 mMol, 54.3%) **4a** und 1.6 g (1.6 mMol = 15.9%) **4b**.

d) Bei Verwendung von 8.9 g (0.03 Mol) *Diphenylgermaniumdichlorid* und 8.9 g (0.06 Mol) *Kalium-hydrogenphenylphosphid*, suspendiert in Monoglyme, bilden sich bei gleicher Versuchsführung, wie unter b) beschrieben, nur 0.5 g (5%) **4b** neben 7.0 g (70%) **4a**.

4a: $C_{36}H_{30}Ge_2P_2$ (669.7) Ber. C 64.56 H 4.51 Ge 21.68 P 9.25
Gef. C 64.20 H 4.93 Ge 21.50 P 9.45
Mol.-Gew. 683 (kryoskop. in Benzol)

4b: $C_{54}H_{45}Ge_3P_3$ (1004.7) Ber. C 64.56 H 4.51 Ge 21.68 P 9.25
Gef. C 64.70 H 4.51 Ge 22.00 P 9.20
Mol.-Gew. 990 (kryoskop. in Benzol)

2.2.4.4.6.6-Hexamethyl-1.3.5-triphenyl-, 2.2.4.4.6.6-Hexabutyl-1.3.5-triphenyl- und Nonaphenyl-1.3.5-triphospha-2.4.6-tristanna-cyclohexan (trimere Diorganostannyl-phenyl-phosphine 5, 6 und 7): Zu einer Lösung von 6.06 g (0.06 Mol) wasserfreiem *Triäthylamin* in 140 ccm Benzol/Äther (1 : 1) wird innerhalb von 11½ Stdn. unter Rühren in Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 6.6 g (0.03 Mol) *Dimethylzinnchlorid* bzw. 9.1 g (0.03 Mol) *Dibutylzinn-*

dichlorid bzw. 10.3 g (0.03 Mol) *Diphenylzinnchlorid* in 20 ccm Tetrahydrofuran und gleichzeitig eine Lösung von jeweils 3.3 g (0.03 Mol) *Phenylphosphin* in 20 ccm Benzol getropft. Unter schwacher Selbsterwärmung scheiden sich Triäthylammoniumchlorid und als Nebenprodukt gebildete hochpolymere Organostannyl-phenyl-phosphine ab, die man nach mehrstg. Rühren über eine G3-Fritte unter Stickstoff abtrennt. Das jeweils schwach gelbe Filtrat wird bis zur öligen Konsistenz des Rückstandes eingeengt.

Im Falle von **5** wird dieses Rohöl mit wenig Pentan längere Zeit angerieben, die sich dabei bildende, meist schmierige Fällung abgesaugt und aus heißem Methylcyclohexan, dem man etwas Benzol zusetzt, umkristallisiert. Man erhält so farbloses, feinkristallines **5**. Ausb. 5.6 g (73%); Schmp. 134°.

Im Falle der Darstellung von **6** wird das Rohöl in Petroläther oder Pentan aufgenommen und durch Zusatz von Methanol neu gefällt. Mehrfach wiederholte Umfällung und abschließende Entfernung der letzten Lösungsmittelreste i. Ölpumpenvak. liefert schließlich klares, zitronengelbes, öliges **6**, das nach Einfrieren mit flüssiger Luft ab -45° erweicht. Ausb. 6.2 g (61%).

Bei **7** fällt auf Zusatz von Petroläther sofort ein dichter, flockiger Niederschlag aus, der sofort nach dem Abfrühen wieder mit Benzol in Lösung gebracht und erneut mit Petroläther gefällt wird. Eine anschließende Umkristallisation aus Benzol/Methylcyclohexan liefert grobkristallines **7**. Ausb. 5.1 g (53%); Schmp. 158—160°.

5: C₂₄H₃₃P₃Sn₃ (770.6) Ber. C 37.41 H 4.32 P 12.06 Sn 46.21
Gef. C 37.42 H 4.87 P 12.28 Sn 45.80
Mol.-Gew. 768 (kryoskop. in Benzol)

6: C₄₂H₆₉P₃Sn₃ (1023.0) Ber. C 49.31 H 6.80 P 9.08 Sn 34.81
Gef. C 49.80 H 6.55 P 8.95 Sn 34.50
Mol.-Gew. 1025 (kryoskop. in Benzol)

7: C₅₄H₄₅P₃Sn₃ (1143.0) Ber. C 56.75 H 3.97 P 8.13 Sn 31.15
Gef. C 56.90 H 4.25 P 7.98 Sn 30.80
Mol.-Gew. 1133 (kryoskop. in Benzol)

Thermolyse von 5: 9.2 g (12 mMol) **5** werden bei 10⁻² Torr in Stickstoffatmosphäre erhitzt, wobei bei einer Badtemp. von 180° 4.4 g (84%) *Bis(trimethylstannyl)-phenyl-phosphin* (Sdp. 131—135°, Schmp. 37—38°⁹⁾ abdestillieren. Weitere Temperaturerhöhung führt zum Überdestillieren von 2.2 g (87%) eines honiggelben, viskosen Öls, das in der Vorlage zu farblosem *Pentaphenyl-cyclopentaphosphan* (Sdp. 230—235°, Schmp. 153—155°¹⁵⁾ erstarrt. Im Kolben verbleiben neben geringen Mengen verkohlter Produkte 1.3 g (94%) metallisches Zinn.

Bis(trimethylstannyl)-phenyl-phosphin:

C₁₂H₂₃PSn₂ (435.7) Ber. C 33.08 H 5.32 P 7.11
Gef. C 32.85 H 5.37 P 6.92 Mol.-Gew. 441 (kryoskop. in Benzol)

Pentaphenyl-cyclopentaphosphan:

C₃₀H₂₅P₅ (540.4) Ber. C 66.68 H 4.66 P 28.66
Gef. C 66.00 H 4.25 P 29.00 Mol.-Gew. 536 (kryoskop. in Benzol)

¹⁵⁾ L. Maier, Fortschr. chem. Forsch. **8**, 1 (1967).