

## Chlor(organogermyl)phosphine

Herbert Schumann\* und Wolf-Walther du Mont

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 18. Dezember 1974

Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphin reagiert mit Dichlordimethylgerman, Trichlormethylgerman und Germaniumtetrachlorid in hohen Ausbeuten zu Di-*tert*-butyl(chlorodimethylgermyl)phosphin (5), Di-*tert*-butyl(dichloromethylgermyl)phosphin (6) und Di-*tert*-butyl(trichlorogermyl)phosphin (7). Entsprechend reagieren Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin und Tris(trimethylsilyl)phosphin mit Dichlordimethylgerman zu neuen (Chlorodimethylgermyl)phosphinen (3, 8). Schwingungsspektren und Kernresonanzspektren der neuen Verbindungen werden diskutiert.

### Chloro(organogermyl)phosphines

Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphine reacts with dichlorodimethylgermane, trichloromethylgermane, and germanium tetrachloride to form di-*tert*-butyl(chlorodimethylgermyl)phosphine (5), di-*tert*-butyl(dichloromethylgermyl)phosphine (6), and di-*tert*-butyl(trichlorogermyl)phosphine (7) in high yields. Similarly diphenyl(trimethylsilyl)phosphine and tris(trimethylsilyl)phosphine react with dichlorodimethylgermane to yield new (chlorodimethylgermyl)phosphines (3, 8). The vibrational and n. m. r. spectra of the new compounds are discussed.

Über Chlorgermylphosphine wurde in der Literatur bisher nur in drei Fällen kurz berichtet: Als Produkt der Umsetzung von Silylphosphin mit Dichlormethylgerman konnte (Chlormethylgermyl)phosphin  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>1)</sup>, Bis(chlorodiphenylgermyl)phenylphosphin wurde bei der Reaktion von Phenylphosphin mit Dichlordiphenylgerman und Triäthylamin erhalten<sup>2)</sup>, und ein aus Lithiumdiphenylphosphid und Germaniumtetrachlorid entstehendes orangegelbes Material wurde als Dichlorbis(diphenylphosphino)german angegeben<sup>3)</sup>. Systematische Untersuchungen über die, wie sich zeigte, präparativ sehr interessanten Chlorgermylphosphine wurden bisher noch nicht durchgeführt. Es gelang uns, diese Verbindungen durch Umsetzung von Organosilylphosphinen mit Chlororganogermanen bzw. Germaniumtetrachlorid in übersichtlicher Weise zu synthetisieren und zu charakterisieren.

### Darstellung

Die als Ausgangsmaterial verwendeten Organosilylphosphine sind nach einem neuen Verfahren bequem und in hohen Ausbeuten zugänglich<sup>4,5)</sup>. So gelingt es, Diphenyl-

<sup>1)</sup> J. F. Drake, N. Goddard und C. Riddle, J. Chem. Soc. A 1969, 2704.

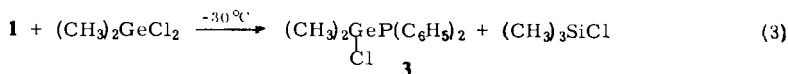
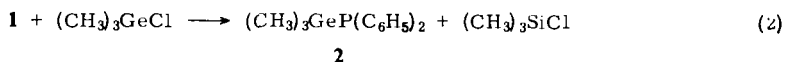
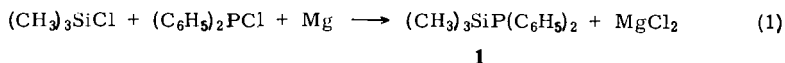
<sup>2)</sup> H. Schumann und H. Benda, Chem. Ber. 104, 333 (1971).

<sup>3)</sup> E. H. Brooks, F. Glockling und K. A. Hooton, J. Chem. Soc. 1965, 4283.

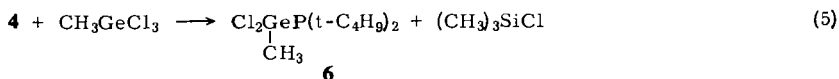
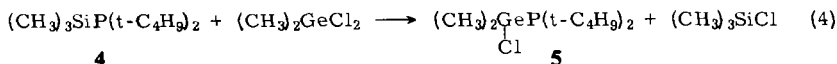
<sup>4)</sup> H. Schumann und L. Rösch, J. Organomet. Chem. 55, 257 (1973).

<sup>5)</sup> H. Schumann und L. Rösch, Chem. Ber. 107, 854 (1974).

(trimethylsilyl)phosphin (**1**) direkt aus Chlordiphenylphosphin, Chlortrimethylsilan und Magnesium in Tetrahydrofuran (THF) nach 12 Stunden Erhitzen unter Rückfluß in 80% Ausbeute zu erhalten. **1** reagiert nun seinerseits mit Chlortrimethylgerman glatt unter Bildung von Diphenyl(trimethylgermyl)phosphin<sup>6)</sup> (**2**) bei gleichzeitiger Abspaltung von Chlortrimethylsilan. Analog führt die Umsetzung von **1** mit Dichlordimethylgerman bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in Pentan zur Bildung von (Chlordimethylgermyl)diphenylphosphin (**3**) in 90% Rohausbeute, während bei höheren Reaktionstemperaturen merkliche Mengen Tetraphenyldiphosphan als Nebenprodukt auftreten.



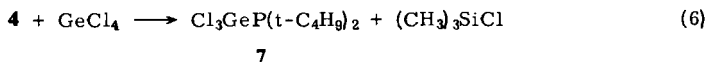
Versuche, das flüssige Rohprodukt **3** durch Destillation zu reinigen, führen zur Zersetzung der Verbindung wiederum unter Bildung von Tetraphenyldiphosphan, d. h. unter Ablauf einer Redoxreaktion, aber auch unter gleichzeitiger Freisetzung von Dichlordimethylgerman, was einer Kondensationsreaktion entspricht. Nebenreaktionen dieser Art treten dagegen nicht auf, wenn Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphin (**4**) anstelle von **1** verwendet wird:



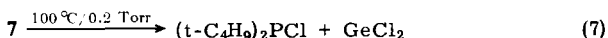
Di-*tert*-butyl(chlordimethylgermyl)phosphin (**5**) und Di-*tert*-butyl(dichlormethylgermyl)phosphin (**6**) können als klare Flüssigkeiten in 90% Ausbeute rein erhalten werden. In beiden Fällen wird spezifisch, auch bei einem Überschuß von **4**, nur ein Chloratom substituiert. Gibt man **4** zu Germaniumtetrachlorid, so bildet sich in entsprechender Weise Di-*tert*-butyl(trichlorgermyl)phosphin (**7**). Das nach Abziehen von Chlortrimethylsilan und Lösungsmittel vorliegende ölige Rohprodukt besteht neben **7** noch aus einer zweiten di-*tert*-butylphosphin-haltigen Komponente. Die Ergebnisse der kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen deuten darauf hin, daß es sich um eine Verbindung mit erhöhter Koordinationszahl des Phosphors handelt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint ein Dublett bei 1.25 ppm gegen TMS mit einer Kopplungskonstanten von 14.5 Hz, im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum wird ein Signal bei  $-119$  ppm gefunden. Die Verbindung konnte jedoch bis jetzt nicht frei von **7** isoliert werden. Dagegen scheidet sich aus dem Rohprodukt

<sup>6)</sup> J. Satge und M. Baudet, C. R. Acad. Sci., Ser. C **263**, 435 (1966).

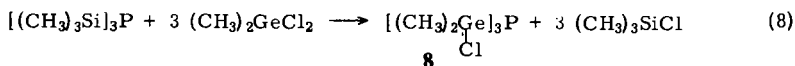
nach einigen Tagen reines **7** in Form farbloser Nadeln in 80% Ausbeute ab. Bei der Destillation von **7** unter vermindertem Druck kommt es teilweise zur Zersetzung, wobei bei 78–100°C/0.2 Torr ein Gemisch von **7** und Di-*tert*-butylchlorphosphin abdestilliert, während sich im Destillationsgefäß ein tiefroter Festkörper abscheidet, bei dem es sich um Verbindungen mit Germanium niedrigerer Oxidationsstufe handelt.



**7**



Auch aus Tris(trimethylsilyl)phosphin und Dichlordimethylgerman kann unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan ein neues Chlordimethylgermylphosphin erhalten werden. Hier entfällt jedoch die sterisch substituierhemmende Wirkung der Di-*tert*-butylphosphin-Gruppen, so daß nur bei tiefen Reaktionstemperaturen selektiv eine Chlorfunktion am Germanium substituiert wird.



**8**

**8** konnte NMR-spektroskopisch sowie durch Darstellung eines Tricarbonylnickel-Komplexes<sup>7)</sup> identifiziert werden. Bei höheren Temperaturen bzw. längerem Stehenlassen kondensiert **8** unter Freigabe von Dichlordimethylgerman und Bildung einer schwerlöslichen, vermutlich polymeren Substanz.

### Kernresonanzspektren

Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **2**, **3**, **5**, **6**, **7** und **8** wurden an Lösungen in Benzol bzw. Hexadeuteriobenzol gemessen. Die Signale der Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen und der an Germanium gebundenen Methylgruppen sind aufgrund der <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>31</sup>P)-Kopplung in Dubletts aufgespalten. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurde die Protonenkopplung durch heteronucleare Rauschentkopplung ausgeschaltet (Tab. 1).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen von Organogermylphosphinen (δ-Werte in ppm gegen TMS bzw. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externen Standard) und Kopplungskonstanten in Hz [Varian DB 60 (60 MHz) für <sup>1</sup>H und Varian XL 100-15 (40.5 MHz) für <sup>31</sup>P]

Verbindung	<sup>1</sup> H-NMR		<sup>31</sup> P-NMR	
	δ(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	J( <sup>1</sup> HCC <sup>31</sup> P)	δCH <sub>3</sub> Ge	J( <sup>1</sup> HCGe <sup>31</sup> P)
<b>2</b> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge]P		0.36 (d)	3.8	+48.5
<b>3</b> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GeCl]P		0.83 (d)	2.8	+31.1
(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge]P <sup>8)</sup>	1.29 (d)	11.0	0.46 (d)	-14.3
<b>5</b> (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GeCl]P	1.36 (d)	12.1	0.88 (d)	-28.1
<b>6</b> (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> GeCl <sub>2</sub> )P	1.40 (d)	12.3	1.28 (d)	-52.0
<b>7</b> (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> (GeCl <sub>3</sub> )P	1.35 (d)	12.8		-94.8
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge] <sub>3</sub> P <sup>8)</sup>		0.33 (d)	3.7	+228.5
<b>8</b> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GeCl] <sub>3</sub> P		1.03 (d)	2.9	+173.0

Die Lage der Protonenresonanzsignale der am Phosphor gebundenen *tert*-Butyl-Gruppen wird durch die formale Substitution einer am Germanium gebundenen Methylgruppe durch

<sup>7)</sup> W. W. du Mont, Dissertation Techn. Univ. Berlin 1974.

Chlor wenig beeinflusst. Dagegen verschieben sich die Protonensignale der am Germanium gebundenen Methylgruppen unter dem Einfluß zunehmender Chlorsubstitution erwartungsgemäß deutlich nach niedrigeren Feldern. Eine gleichgerichtete Veränderung ist für die Phosphorresonanzsignale beim Übergang von Trimethylgermylphosphinen zu Chlorgermylphosphinen zu beobachten. Bei schrittweiser Substitution der in Di-*tert*-butyl(trimethylgermyl)phosphin<sup>8)</sup> am Germanium gebundenen Methylgruppen durch Chloratome tritt eine größere als dem Substitutionsgrad proportionale negative Signalverschiebung ein. Wird dagegen in Tris(trimethylgermyl)phosphin an jedem Germaniumatom eine Methylgruppe durch Chlor ersetzt, so entspricht die resultierende negative Verschiebung ungefähr dem dreifachen des Effekts der Ersts-ubstitution bei Diorgano(trimethylgermyl)phosphinen, d. h. sie ist dem Substitutionsgrad in etwa proportional. Diese Abschirmungsverluste können z. T. mit induktiven Effekten erklärt werden. Es müssen jedoch u. a. auch Winkelveränderungen mit in Betracht gezogen werden.

Die Kopplungskonstanten  ${}^3J(^1\text{H-C-C-}^{31}\text{P})$  und  ${}^3J(^1\text{H-C-Ge-}^{31}\text{P})$  (Tab. 1) hängen – ähnlich wie vicinale Kopplungskonstanten  ${}^3J(\text{HCCH})$  – von einer Reihe zum Teil gegenläufiger Einflüsse ab. So spielen u. a. sterische Effekte (Winkelverhältnisse, Bindungslängen und Konformationen), elektronische Effekte (Elektronegativität der am Phosphor und am Germanium gebundenen Substituenten, (p → d)π-Bindungsanteile), ferner die Koordinationszahl des Phosphors und der s-Charakter der betrachteten Bindungen eine Rolle. Einige dieser Faktoren können in Reihen von sehr ähnlichen Verbindungen separiert werden.

Die Vergrößerung der Kopplungskonstanten  ${}^3J(^1\text{H-C-C-}^{31}\text{P})$  bei Einführung von Chlor-substituenten am Germanium deutet, nach *Nixon* und *Schmutzler*<sup>9)</sup>, auf eine zunehmende Positivierung des Phosphors hin, was mit induktiven Effekten, bei 7 evtl. auch mit einer gewissen Assoziation in Lösung erklärt werden kann. Aus der mit der Einführung elektronegativer Chlor-substituenten am Germanium verbundenen Abnahme der  ${}^3J(^1\text{H-C-Ge-}^{31}\text{P})$ -Werte kann nicht ohne weiteres auf einen abnehmenden s-Charakter der Ge–P-Bindung geschlossen werden, da auch Hybridisierungsveränderungen in den Ge–C- und C–H-Bindungen und damit verknüpft auch Veränderungen der Winkelverhältnisse am Germanium und Phosphor die Größe der Kopplungskonstanten beeinflussen. Die  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an analogen Silicium- und Zinnphosphinen ergeben, daß bei Einführung elektronegativer Substituenten am Silicium bzw. Zinn  ${}^1J(^{29}\text{Si-}^{31}\text{P})$  und  ${}^1J(^{117/119}\text{Sn-}^{31}\text{P})$  deutlich größer werden<sup>7)</sup>.

### Schwingungsspektren

Die im Infrarot- und Raman-Spektrum der neuen Di-*tert*-butyl(chlorgermyl)phosphine **5**, **6** und **7** auftretenden Banden wurden durch Vergleich mit den Spektren von Di-*tert*-butyl(trimethylgermyl)phosphin<sup>5)</sup> und Chlormethylgermanen<sup>10, 11)</sup> zugeordnet (Tab. 2). Dazu wurden die relativ komplizierten Gesamtmoleküle in einfachere Bauelemente zerlegt, die näherungsweise als schwingende Einheiten betrachtet werden können. Erfahrungsgemäß werden die Schwingungen der Di-*tert*-butylphosphin-Gruppe durch Variation des dritten Substituenten am Phosphor nur wenig beeinflusst<sup>5)</sup>, so daß in der betrachteten Verbindungsreihe nur der innere Molekülteil mit Germanium als Zentralatom und den direkt am Germanium gebundenen Liganden besondere Aufmerksamkeit verdient. Innerhalb dieses Molekülteiles können als vertretbare Vereinfachung die Ge–C-Schwingungen unabhängig von den Schwingungen des verbleibenden PGeCl<sub>n</sub>-Gerüsts betrachtet werden [Tab. 3, **5**: n = 1 (C<sub>3</sub>), **6**: n = 2 (C<sub>3</sub>), **7**: n = 3 (C<sub>3v</sub>)]. Bei der Betrachtung der Bandenlagen muß der unterschiedliche Entartungsgrad der asymmetrischen Valenzschwingungen berücksichtigt werden.

<sup>8)</sup> H. Schumann, L. Rösch, H. Neumann und H. J. Kroth, Chem. Ber. **108**, 1630 (1975).

<sup>9)</sup> J. F. Nixon und R. Schmutzler, Spectrochim. Acta **22**, 565 (1966).

<sup>10)</sup> J. E. Griffith, Spectrochim. Acta **20**, 1335 (1964).

<sup>11)</sup> J. R. Aronson und J. R. Durig, Spectrochim. Acta **20**, 219 (1964).

Tab. 2. IR-Absorptionen<sup>a)</sup> und Raman-Linien<sup>b)</sup> der Verbindungen 5, 6 und 7 in  $\text{cm}^{-1}$ 

Zuordnung	5 IR	RE	6 IR	RE	7 IR	RE	
$\delta$		108(3)		107(2)		57(2)	
			113(3)		110(2)		94(6)
			138(4)		128(4)		112(3)
					134(4)		131(5)
			162(4)		157(4)		148(8)
					160(4)		156(7)
			188(5)		181(2)		170(2)
			199(4)		187(3)		181(1)
			205(4)		193(3)		
			210(4)				
$\delta_s \text{C}_2\text{P}$	255 m	263(7)	255 m	262(6)	272 s	242(2)	
						261(4)	
$\nu \text{GeCl}$ , $\nu_s \text{GeCl}_{2,3}$	355 sst	355(5)	360 m	366(8)	312 s	282(1)	
	380 st	375(5)			360 m	300(1)	
$\nu_{as} \text{GeCl}_{2,3}$	415 Sch		390 sst	387(3)	397 sst	361(10)	
				415 s			
$\delta \text{CC}_3$	470 s	447(1)			442 m		
		475(1)	470 s	474(2)	502 s	474(1)	
$\nu_s \text{PC}_2$	582 st	580(2)	565 Sch	567(3)	582 s	562(3)	
		582 st	586(10)		536 s		
$\nu_{as} \text{GeC}_2$	601 s	605(3)	600 Sch	604(3)	600 Sch	587(1)	
			626 m		635 s		
$\rho \text{CH}_3$	755 m		760 m		757 m		
		806 sst		805 sst		803 m	
$\nu_s \text{CC}_3$	840 sst	813(2)		810(10)		806(4)	
		900 Sch		840 Sch	840 st		
$\rho \text{CH}_3$	930 m	935(1)	882 Sch		860 Sch		
		1016 m	1013(0)	1014 m	1019(5)	915 Sch	
$\nu \text{CC}$	1022 Sch	1025(0)	1020 Sch		930 Sch	931(2)	
					1010 s	1014(1)	
$\delta \text{CH}_3$	1095 s		1090 s		1025 s	1028(1)	
		1172 sst	1178(2)	1162 sst	1175(0)	1045 Sch	
$\delta \text{CH}$	1241 Sch	1210(1)			1095 s		
		1332 st		1238 s	1238(0)	1165 sst	
$\delta \text{CH}$	1365 sst	1240(1)				1168(3)	
		1389 sst		1361 st		1189(1)	
$\delta \text{CH}$	1408 m	1413(0)			1390 m	1207(1)	
		1445 Sch	1445(1)				
$\delta \text{CH}$	1458 Sch	1458(1)		1449(0)	1440 Sch	1442(1)	
		1470 sst	1474(1)	1460 sst	1468(0)	1460 st	
						1465(2)	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Zuordnung	5 IR	RE	6 IR	RE	7 IR	RE
Oberschwingung			1835 ss			
Oberschwingung			2165 ss			
Oberschwingung			2385 ss		2392 ss	
Oberschwingung	2455 ss		2450 ss		2420 ss	
vCH	2710 s	1710(1)	2713 s		2709 s	2717(1)
	2742 s	2725(0)	2742 s			
	2778 Sch	2775(0)				2782(1) 2789(1)
	2802 Sch				2800 Sch	
	2860 sst	2875(3)	2850 sst	2862(2)	2860 st	2869(3)
	2895 sst	2900(6)		2899(3) 1914(3)	2893 st	
	2940 sst	2950(3)	2960 sst	2954(2)	2943 sst	2910(10) 2941(7)
	2958 sst	2962(2)				2960(7)
	2990 sst	2992(2)		2993(0)	2991 st	2991(3)

<sup>a)</sup> Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457 in Substanz zwischen CsJ-Küvetten, 0.1 mm Schichtdicke.

<sup>b)</sup> Raman-Spektrophotometer Cary 82 in Substanz, Krypton-Laser, Spectra-physics, 647.1 nm. (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Tab. 3. Germanium-Kohlenstoff- und Germanium-Phosphor/Chlor-Valenzschwingungen (Werte in  $\text{cm}^{-1}$ ) aus den IR-Spektren

Verbindung	$\nu_s\text{GeC}_n$	$\nu_{as}\text{GeC}_n$	$\nu\text{PGeCl}_n$	$\nu\text{GeP}$	$\nu\text{GeCl}_n$
(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge] <sup>5)</sup>	563	587		381	
5 (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GeCl]P	582	601	355, 380		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub> <sup>10, 11)</sup>	594	640			387, 400
6 (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> GeCl <sub>2</sub> )P	600		360, 390		
CH <sub>3</sub> GeCl <sub>3</sub> <sup>10, 11)</sup>	629				400, 429
7 (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> (GeCl <sub>3</sub> )P			360, 397		

Die fortschreitende Substitution von Methylgruppen durch Chloratome beim Übergang von Di-*tert*-butyl(trimethylgermyl)phosphin über 5 nach 6 führt in Analogie zu den Verhältnissen in der Reihe der Chlormethylgermane zum Ansteigen der Ge–C-Valenzschwingungsfrequenzen, was auf eine zunehmende Stärkung der Ge–C-Bindungen zurückzuführen ist. Einen gleichgerichteten, wenn auch weniger ausgeprägten Anstieg zeigen die Wellenzahlen der Ge–P/Cl-Valenzschwingungen. Da eine getrennte Bandenzuordnung nicht möglich ist, kann aus dieser Zunahme der Wellenzahlen nur, in Anlehnung an die Verbindungsreihe der Chlormethylgermane, auf eine gewisse Stärkung der Ge–Cl-Bindungen geschlossen werden. Die Zuordnung der C–H-, C–C- und P–C-Valenzschwingungen erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie die Zuordnung dieser Schwingungen in der Reihe der Di-*tert*-butyl(trimethylelement)phosphine<sup>5)</sup>. Zum Teil werden die P–C-Valenzschwingungen von den intensitätsstärkeren Ge–C-Valenzschwingungen überdeckt. Auf eine Zuordnung der zahlreichen Deformationsschwingungen im Bereich unterhalb  $250\text{ cm}^{-1}$  wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Senator für Wirtschaft des Landes Berlin* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

*Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin*<sup>12)</sup> (1): In eine unter Rückfluß siedende und kräftig gerührte Suspension von 7.3 g (0.3 mol) Magnesiumspänen in 200 ml absol. THF tropft man 26 g (0.24 mol) Chlortrimethylsilan, vermischt mit etwa 0.1 ml Brom. Nach 1 h weiterem Erhitzen werden 46 g (0.21 mol) Chlordiphenylphosphin innerhalb von 2 h zutropft. Dabei tritt eine exotherme Reaktion ein, und es bildet sich ein heller Niederschlag. Nach 12 h weiterem Erhitzen läßt man das Gemisch abkühlen und dekantiert die klare THF-Lösung vom Niederschlag ab. Die Destillation des nach Abziehen von THF (bei 15 Torr/20°C) erhaltenen öligen Rohproduktes liefert bei 111–119°C/0.15 Torr 40 g (73%) reines 1, das in der Vorlage zu farblosen Kristallen erstarrt.

*Diphenyl(trimethylgermyl)phosphin* (2): Zu 5.5 g (36 mmol) Chlortrimethylgerman werden 10 g (39 mmol) 1 in 10 ml Dioxan getropft. Nach Abklingen der mäßig exothermen Reaktion wird noch einige h bei Raumtemp. gerührt. Die anschließende Destillation liefert nach Chlortrimethylsilan und Dioxan bei 110–120°C/0.05 Torr 4 g (37%) 2.

(*Chlordimethylgermyl*)*diphenylphosphin* (3): 3.5 g (20 mmol) Dichlordimethylgerman, gelöst in 10 ml Pentan, werden bei –30°C mit 5.2 g (20 mmol) 1, gelöst in 20 ml THF, versetzt. Nach 1 h Rühren wird die Kühlung entfernt und nach Erreichen der Raumtemp. werden die Lösungsmittel sowie Chlortrimethylsilan bei 13 Torr abdestilliert. <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchungen am zurückbleibenden flüssigen Rohprodukt zeigen, daß dieses neben 3 auch noch Diphenylphosphin ( $\delta P = 40.9$  ppm) enthält. Alle Versuche, das Rohprodukt durch Destillation zu reinigen, führen zu komplexen Zersetzungsgemischen.

*Di-tert-butyl(chlordimethylgermyl)phosphin* (5): Zu 3.5 g (20 mmol) Dichlordimethylgerman werden unter Rühren 3.5 g (16 mmol) *Di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphin* (4) getropft. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 30 min gerührt und anschließend 5 abdestilliert. Sdp. 68–70°C/0.35 Torr; Ausb. 4.4 g (97%).

$C_{10}H_{24}ClGeP$  (283.3) Ber. C 42.39 H 8.54 Cl 12.51

Gef. C 41.2 H 8.4 Cl 11.8 Mol.-Masse 289 (kryoskop. in Benzol)

*Di-tert-butyl(dichlormethylgermyl)phosphin* (6): Analog zu 5 erhält man aus 5.4 g (28 mmol) Trichlormethylgerman und 4.4 g (20 mmol) 4 5.5 g (90%) 6. Sdp. 83–88°C/0.1 Torr.

$C_9H_{21}Cl_2GeP$  (303.8) Ber. C 35.59 H 6.97

Gef. C 35.5 H 7.4 Mol.-Masse 262 (kryoskop. in Benzol)

*Di-tert-butyl(trichlorgermyl)phosphin* (7): Zu 6.4 g (30 mmol) Germaniumtetrachlorid werden langsam 4.4 g (20 mmol) 4 gegeben. Nach Entfernung der bei 20°C/1 Torr flüchtigen Anteile aus dem Reaktionsgemisch wird ein öliges Produkt erhalten, in dem neben 7 20–30% einer nicht eindeutig identifizierten Verbindung vorliegen. Aus dem Rohprodukt kristallisiert nach einigen Tagen reines 7 in nadeligen farblosen Kristallen aus. Ausb. 5 g (77%), Schmp. 50–52°C.

$C_8H_{18}Cl_3GeP$  (324.2) Ber. C 29.64 H 5.60 Cl 32.81

Gef. C 30.3 H 5.65 Cl 31.6 Mol.-Masse 448 (kryoskop. in Benzol)

*Thermische Zersetzung von 7*: Eine Probe von 7 wird in einer Destillationsapparatur bei 0.2 Torr aufgeheizt. Bei Badtemperaturen über 100°C verfärbt sich der Kolbeninhalt über gelb nach tiefrot.

<sup>12)</sup> W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. 92, 227 (1959).

In der Vorlage wird – ohne scharfen Siedepunkt (78 – 100°C) – ein Gemisch aus **7** und Di-*tert*-butylchlorphosphin aufgefangen. Im Destillationsgefäß bleibt ein fester roter Ge- und Cl-haltiger Rückstand.

*Tris(chlordimethylgermyl)phosphin (8)*: 3.5 g (20 mmol) Dichlordimethylgerman, gelöst in 10 ml Pentan, werden bei –30°C mit einer Lösung von 1.6 g (6.4 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphin in 10 ml Pentan versetzt. Dabei scheiden sich geringe Mengen polymerer Produkte ab. Nach Abtrennung des Niederschlags werden Pentan und Chlortrimethylsilan unter vermindertem Druck entfernt. <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes zeigen, daß an phosphorhaltigen Verbindungen nur **8** vorliegt. Aus dem Rohprodukt scheidet sich langsam erneut polymeres Material ab, daneben wird Dichlordimethylgerman frei. Die Umsetzung der Ausgangsverbindungen bei Raumtemp. liefert nur polymere Produkte.

[509/74]