

## Triorganophosphin-dichlorgermylene

Wolf-Walther du Mont\* und Gero Rudolph

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

Eingegangen am 27. Februar 1976

Triphenylphosphin, Triäthylphosphin und Tri-*tert*-butylphosphin reagieren mit dem Germaniumdichlorid-Dioxan-Komplex unter Verdrängung von Dioxan zu den Triorganylphosphin-dichlorgermylenen  $R_3PGeCl_2$  ( $R = C_2H_5, C_6H_5, t-C_4H_9$ ). Mit Tri-*n*-butylphosphin wird lediglich ein Gemisch von dioxan-stabilisiertem und phosphinstabilisiertem  $GeCl_2$  erhalten. Bildungsweise und Eigenschaften sowie  $^1H$ -NMR-,  $^{31}P$ -NMR-, infrarot- und ramanspektroskopische Daten der Verbindungen werden diskutiert.

### Triorganophosphine-dichlorgermylenes

Triphenylphosphine, triethylphosphine and tri-*tert*-butylphosphine react with equimolar amounts of germaniumdichloride · dioxane yielding triorganylphosphine-dichlorgermylenes  $R_3PGeCl_2$  ( $R = C_2H_5, C_6H_5, t-C_4H_9$ ). With tri-*n*-butylphosphine only a mixture of dioxane-stabilized and phosphine-stabilized  $GeCl_2$  was obtained. Formation and properties as well as n. m. r., infrared and raman spectra of the new compounds are discussed.

Die Dihalogenide von Elementen der IV. Hauptgruppe liegen bei Normalbedingungen als Oligomere oder Polymere mit Element-Element-Bindungen (C, Si) oder mit Halogenbrücken (Ge, Sn, Pb) vor. Stabilisierung monomerer Elementdihalogenid-Einheiten ist zum Teil möglich durch Komplexbildung mit Lewisbasen wie cyclischen Äthern, aromatischen Stickstoffbasen oder Halogenid-Ionen<sup>1-3</sup>). Den Dihalogenmethylenphosphoranen  $R_3PCX_2$  entsprechen formal die Phosphin-dihalogenelement(II)-Verbindungen  $R_3PEX_2$  ( $E = Si, Ge, Sn; X = \text{Halogen}$ ). An Verbindungen dieses Typs waren bis vor kurzem nur die von King 1963 publizierten Phosphin-dijodgermylene bekannt<sup>4</sup>). Wir fanden, daß Trihalogengermylphosphine mit Silylphosphinen oder tertiären Organophosphinen  $\alpha$ -Eliminierungsreaktionen geben<sup>5-7</sup>). In letzterem Fall konnten zum Beispiel aus Di-*tert*-

<sup>1</sup>) J. Satgé, M. Massol und P. Rivière, J. Organomet. Chem. 56, 1 (1973).

<sup>2</sup>) J. D. Donaldson, Progr. Inorg. Chem. 8, 287 (1967).

<sup>3</sup>) D. Kummer und H. Köster, Angew. Chem. 81, 897 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 878 (1969); S. P. Kolesnikov, V. I. Shiryaev und O. M. Nefedov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim. 1966, 584 [C. A. 65, 6705 d (1966)]; P. Jutzi, H.-J. Hoffmann und K.-H. Wyes, J. Organomet. Chem. 81, 341 (1974).

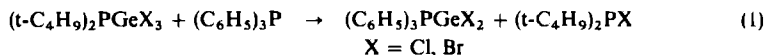
<sup>4</sup>) R. B. King, Inorg. Chem. 2, 199 (1963); O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov und I. S. Rogozhin, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim. 1973, 2824 [C. A. 80, 77719a (1974)].

<sup>5</sup>) W.-W. du Mont und H. Schumann, J. Organomet. Chem. 85, C 45 (1975).

<sup>6</sup>) W.-W. du Mont und H. Schumann, Angew. Chem. 87, 354 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 368 (1975).

<sup>7</sup>) W.-W. du Mont, B. Neudert, G. Rudolph und H. Schumann, Angew. Chem. 88, 303 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 308 (1976).

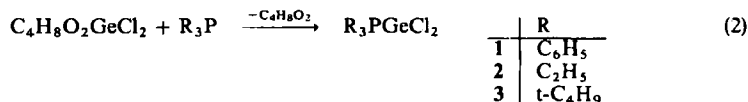
butyl(trichlor- bzw. -tribromgermyl)phosphin mit Triphenylphosphin Triphenylphosphin-dichlor- bzw. -dibromgermylen hergestellt werden.



Der Ablauf dieser  $\alpha$ -Eliminierungsreaktion deutete auf eine erstaunlich große Bildungstendenz der koordinativen Phosphor-Germanium-Bindungen in den Phosphin-dihalogengermylenen hin. Daher nahmen wir an, daß tertiäre Phosphine auch in der Lage sein sollten, schwächer gebundene Liganden vom Germanium(II) zu verdrängen. So können etwa Phosphin-dichlorgermylene aus dem  $\text{GeCl}_2$ -Dioxan-Komplex direkt zugänglich werden. Die präparative Anwendung dieses Reaktionsprinzips wird im folgenden beschrieben.

### Ergebnisse

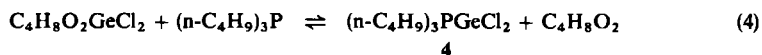
Versetzt man eine Suspension des  $\text{GeCl}_2$ -Dioxan-Komplexes in Benzol mit der äquivalenten Menge an Triphenylphosphin, Triäthylphosphin oder Tri-*tert*-butylphosphin, so entstehen nach etwa 20–60 min klare farblose Lösungen, die neben freigesetztem Dioxan die Triorganophosphin-dichlorgermylene 1–3 enthalten (Gl. 2). Diese werden nach Entfernen von Lösungsmittel und Dioxan unter vermindertem Druck in hohen Ausbeuten erhalten. 1 und 3 fielen als farblose, verhältnismäßig hoch schmelzende Kristalle, 2 als farbloses Öl an. Die Verbindungen sind schwerlöslich in Pentan und mäßig löslich in Benzol. Elementaranalysen bestätigen, daß 1 : 1-Addukte vorliegen. Die Reaktion der Phosphingermylene 1–3 mit überschüssigem Phosphin führt allem Anschein nach nicht zu 2 : 1-Addukten, sondern zu raschen Austauschreaktionen zwischen koordiniertem und nicht-koordiniertem Liganden (Gl. 3).



Diese Austauschreaktion kann sehr gut bei  $^3\text{H-NMR}$ - und  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch beobachtet werden. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Gemischen von 3 mit Tri-*tert*-butylphosphin wird bei Raumtemperatur stets nur ein Dublettsignal gefunden. Als Kopplungskonstanten  $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$  werden entsprechend der Zusammensetzung des Gemisches mittlere Werte zwischen 9.8 Hz  $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]$  und 12.2 Hz (3) gemessen. In den  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der Gemische wird entsprechend nur ein Resonanzsignal gefunden bei Verschiebungen zwischen 35.6 ppm (3) und 62.5 ppm  $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]$ . Die bereits bei Raumtemperatur in Lösung sehr raschen Austauschreaktionen sprechen für eine beträchtliche kinetische Labilität der Ge–P-Bindungen in den Phosphingermylenen.

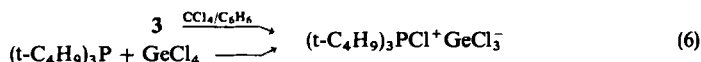
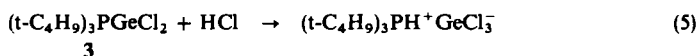
Der Versuch, Tri-*n*-butylphosphin-dichlorgermylen (4) entsprechend Gl. (2) aus dem  $\text{GeCl}_2$ -Dioxan-Komplex mit Tri-*n*-butylphosphin herzustellen, führte nicht zu einem befriedigenden Ergebnis. Bereits die  $\alpha$ -Eliminierungsreaktion von Di-*tert*-butyl(trichlorgermyl)phosphin mit Tri-*n*-butylphosphin hatte zu einem bei Raumtemperatur flüssigen

Produkt 4 geführt, für das bei verschiedenen Proben differierende  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte gemessen wurden. Es scheint, daß diese Verbindung – ähnlich wie Phosphin-dijodgermylene – bereits bei Raumtemperatur in Lösung dissoziiert<sup>4,5</sup>. Aus dem  $\text{GeCl}_2$ -Dioxan-Komplex wird mit Tri-*n*-butylphosphin das Dioxan nicht quantitativ freigesetzt (Gl. 4).



Die Verdrängung von Dioxan nach Gl. (4) kann in benzolischer Lösung  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, ebenso wie die Koordination am Phosphor mit Hilfe von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Beim Einengen solcher Lösungen werden jedoch Gemische von 4 mit zurückgebildetem  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  erhalten. Inwiefern in Lösung auch Spezies vorliegen, in denen Dioxan neben Tributylphosphin am Germanium koordiniert ist, bedarf noch weiterer Überprüfung.

Alle Triorganylphosphin-dichlorgermylene sind empfindlich gegen feuchte Luft; mit Wasser wird gelbes  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  gebildet. Während aus Methylenephosphoranen mit protischen Substanzen quartäre Phosphoniumsalze gebildet werden (Protonierung am Carbanion-Kohlenstoff), spaltet Chlorwasserstoff in Phosphingermylenen sofort die Germanium-Phosphor-Bindung. Hierbei entstehen Trichlorgermanat(II)-Salze von tertiären Phosphoniumionen (Gl. 5). Mit Tetrachlorkohlenstoff wird 3 zu Tri-*tert*-butylchlorophosphonium-trichlorgermanat(II) oxidiert; diese ionisch gebaute Phosphor(V)-Germanium(II)-Verbindung entsteht auch aus Tri-*tert*-butylphosphin mit  $\text{GeCl}_4$ <sup>8)</sup>. Auch Versuche, Substitutionsreaktionen am Germanium durchzuführen, etwa mit Di-*tert*-butyl-(trimethylsilyl)phosphin, führten zur Spaltung der Phosphor-Germanium-Bindung (Gl. 7)<sup>6,7)</sup>



Die beträchtliche thermische Stabilität, die mäßige Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie die große Reaktivität der Germanium-Phosphor-Bindung in den Phosphingermylenen 1–3 lassen diese Verbindungen als wertvolle Germylenquellen erscheinen.

### Kernresonanzspektren

Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 1–4 wurden an Lösungen in Benzol bzw. Hexadeuteriobenzol gemessen (Tab. 1). In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 1, 2 und 4 treten Multiplettsignale auf, die Protonen der an Phosphor gebundenen *tert*-Butylgruppen in 3 geben aufgrund der Kopplung  $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$  ein scharfes Dublettsignal.

<sup>8)</sup> W.-W. du Mont, H.-J. Kroth und H. Schumann, Chem. Ber. 109, 3017 (1976); G. Rudolph, Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin 1975.

Da bisher keine NMR-Daten von Phosphin-dihalogengermylenen bekannt sind, werden hier die Daten der neuen Verbindungen denen der „freien“ Phosphine sowie einiger bekannter Derivate mit Koordinationszahl 4 am Phosphor gegenübergestellt. Die Lage der Protonenresonanzen wird durch Koordination am Phosphor nur wenig beeinflusst, von größerer Aussagekraft sind die Kopplungskonstante  ${}^3J({}^1\text{H}{}^31\text{P})$  sowie die  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-chemischen Verschiebungen.

In Übergangsmetallkomplexen von Tri-*tert*-butylphosphin wurden für  ${}^3J(\text{HP})$  Beträge von etwa  $12 \pm 0.5$  Hz gefunden, im Kation  $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PH}]^+$  beträgt die Kopplung 15.5 Hz. Die Vergrößerung von  ${}^3J(\text{HP})$  gilt für ein gegebenes Phosphin generell als Kriterium für die Inanspruchnahme des nichtbindenden Elektronenpaars durch einen Akzeptor, somit qualitativ als Anzeige für positive Partiaalladung am Phosphor<sup>9)</sup>. Insofern entspricht  ${}^3J(\text{HP})$  in **3** mit 12.2 Hz der Erwartung. Kein einheitlicher Trend ergibt sich beim Vergleich der  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-chemischen Verschiebungen. Das Resonanzsignal von Triphenylphosphin wird bei Adduktbildung mit  $\text{GeCl}_2$  um nur wenige ppm zu niederen Feldern verschoben, bei **2** und **4** beträgt die Verschiebung in gleicher Richtung mehr als 20 ppm gegenüber den nicht-koordinierten Phosphinen. Das  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von **3** ist aber gegenüber Tri-*tert*-butylphosphin über 25 ppm zu höherem Feld verschoben. Somit führt Adduktbildung mit  $\text{GeCl}_2$  und  $\text{SnCl}_2$  wie Protonierung bei Tri-*tert*-butylphosphin zu Hochfeldverschiebungen, während Komplexbildung mit Übergangsmetall-carbonylen oder Phosphinsulfidbildung Verschiebungen zu wesentlich niederen Feldern bewirkt<sup>7, 8, 10)</sup>

## Schwingungsspektren

Die in den Infrarot- und Ramanspektren von **1–3** auftretenden Banden wurden mit den Spektren der nicht-koordinierten Phosphine sowie mit einigen weiteren Verbindungen verglichen, die  $\text{GeCl}_2$ -Einheiten enthalten (Tab. 2). Die Phosphor-Kohlenstoff-Valenzschwingungen bzw. die X-sensitiven Aromatenschwingungen sind in den  $\text{GeCl}_2$ -Addukten gegenüber den „freien“ Phosphinen nur wenig zu höheren Wellenzahlen verschoben, ähnlich wie in anderen Phosphin-Metallkomplexen [ $\nu_{\text{as,s}}(\text{PC}_3)$  in  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ : 590, 564  $\text{cm}^{-1}$ , in  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCr}(\text{CO})_5$ : 598, 567  $\text{cm}^{-1}$ , in **3**: 600, 565  $\text{cm}^{-1}$ ]<sup>10–12)</sup>. Da in dem inneren Molekülgerüst  $\text{PGeCl}_2$  (lokale Symmetrie  $C_3$ ) mit Kopplung von Ge–P- und Ge–Cl-Valenzschwingungen zu rechnen ist, wird ein Vergleich der  $\text{Ge}^{\text{II}}-\text{P}$ -Bindung mit der  $\text{Ge}^{\text{IV}}-\text{P}$ -Bindung etwa in Germylphosphinen erschwert. Die Lage der Valenzschwingungsbanden der  $\text{PGeCl}_2$ -Einheiten in **1–3** im Bereich von 270–330  $\text{cm}^{-1}$  zeigt immerhin eine ausgeprägte Analogie zum  $\text{GeCl}_3^-$ -Anion und deutliche Unterschiede zur Lage dieser Schwingungen in Chlorgermylphosphinen. Somit erscheint es vernünftig, die phosphinstabilisierten Germylene als Ylide des Typs  $\text{R}_3\text{P}^+-\text{GeCl}_2^-$  zu formulieren<sup>15)</sup>. Für  $\text{Ge} \rightarrow \text{P}(\text{p-d})\pi$ -Bindungsverstärkungen fanden wir bis jetzt keine Hinweise.

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

<sup>10)</sup> H. Schumann, L. Rösch, H.-J. Kroth, H. Neumann, B. Neudert und J. Pickardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

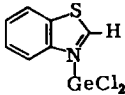
<sup>11)</sup> G. B. Deacon und J. H. S. Green, *Spectrochim. Acta, Sect. A* **24**, 845 (1968).

<sup>12)</sup> F. N. Hooge und P. J. Christen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **77**, 911 (1958).

Tab. 1. NMR-Daten von Triorganophosphin-dichlorgermylenen sowie einigen Vergleichsverbindungen [ $^1\text{H}$ -NMR-chemische Verschiebungen in ppm gegenüber TMS,  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemische Verschiebungen in ppm gegenüber 85proz. Orthophosphorsäure als Standard, positives Vorzeichen entspricht jeweils Verschiebung zu niedrigerem Feld, Kopplungskonstanten in Hz (Varian XL 100, 40.5 MHz für  $^{31}\text{P}$ )]

Verbindung	$\delta$ ( $^1\text{H}$ ) [ppm]	$\delta$ ( $^{31}\text{P}$ ) [ppm]	$^3J$ (HP) [Hz]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{13)}$	7.27 (m)	-6.0	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PGeCl}_2$ 1	7.27 (m)	-3.9	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PGeBr}_2$ 7)	7.27 (m)	-8.2	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}^{13)}$	0.7-1.8 (m)	-20.0	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PGeCl}_2$ 2	0.7-1.8 (m)	+0.9	
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}^{13)}$	1.35 (d)	+62.5	9.8
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PGeCl}_2$ 3	1.38 (d)	+35.6	12.2
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PH}^+\text{Cl}^-$ 8)		+46.2	15.5
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCr}(\text{CO})_5$ 10)		+114.6	11.6
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PS}$ 8)	1.40 (d)	+89.0	13.8
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}^{13)}$	1.0-1.8 (m)	-33.0	
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PGeCl}_2$ 4	1.0-1.85 (m)	+14.0	
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PGeCl}_2/\text{Dioxan}$	1.0-1.85 (m)	+10.6	
	[3.4-3.55 Dioxan]		

Tab. 2.  $\nu(\text{PGeCl}_n)$  [IR] in 1-3 und Verbindungen ähnlicher Struktur

Verbindung	$\nu(\text{PGeCl}_n)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PGeCl}_2$ 1	300, 313, 328
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PGeCl}_2$ 2	280, 303, 323
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PGeCl}_2$ 3	280, 300, 325
 3)	295, 330 [ $\nu(\text{GeCl}_2)$ ]
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCl}^+\text{GeCl}_3^-$ 8)	280, 330 [ $\nu(\text{GeCl}_3)$ ]
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PGeCl}_3$ 14)	360, 397
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PGe}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 14)	360, 390

Herrn Prof. Dr. H. Schumann danken wir für seine Unterstützung und das Interesse an dieser Arbeit.

<sup>13)</sup> G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York 1972.

<sup>14)</sup> H. Schumann und W.-W. du Mont, *Chem. Ber.* **108**, 2261 (1975).

<sup>15)</sup> Die Struktur von 1 konnte inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse gesichert werden: N. G. Bokii, Y. T. Struchkov, S. P. Kolesnikov, I. S. Rogozhin und O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1975**, 812 [*C. A.* **83**, 69491s (1975)].

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O befreitem Argon ausgeführt, die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Die Schwingungsspektren wurden an einem IR-Spektrometer Perkin-Elmer 457 und dem Raman-Spektrometer Cary 82 (Kr-Laser) aufgenommen.

**Triphenylphosphin-dichlorgermylen (1):** Die Suspension von 51 g (0,22 mol) GeCl<sub>2</sub> · Dioxan in 1500 ml Benzol wird mit der äquimolaren Menge Triphenylphosphin (89,4 g) versetzt. Nach 60 bis 90 min wird die klare Lösung unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingeeengt, der farblose kristalline Rückstand mit 250 ml Pentan gewaschen und bei 1 Torr getrocknet. Ausb. 105 g (87%) 1 vom Schmp. 175°C (Sintern ab 120°C<sup>4)</sup>.

IR (Nujol, CsJ): 265 ss, 300 sst, 313 st, 328 sst, 394 ss, 415 ss, 495 sst, 523 st, 540 ss, 612 ss, 690 sst, 712 st, 745 sst, 752 st, 850 ss, 915 ss, 970 ss, 995 m, 1025 m, 1100 st, 1160 s, 1180 s. — Raman: 82 (10), 100 (7), 152 (3), 172 (2), 198 (2), 212 (1), 248 (1), 266 (1), 300 (1), 314 (1), 330 (2), 412 (1), 522 (2), 612 (1), 690 (0), 712 (1), 750 (0), 849 (0), 997 (7), 1026 (3), 1095 (4), 1158 (0), 1183 (0).

1 dissoziiert unter MS-Bedingungen (50 eV) zu (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P<sup>+</sup> (m/e = 262), GeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/e = 144), GeCl<sup>+</sup> (m/e = 109) und entsprechenden Folgefragmenten. Kryoskopische Molmassenbestimmungen in Benzol lieferten — anscheinend wegen zu geringer Löslichkeit — keine befriedigend reproduzierbaren Werte. In festem Zustand ist 1 monomer<sup>15)</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>GeP (405,8) Ber. C 53,28 H 3,73 Cl 17,47 Gef. C 53,96 H 3,90 Cl 17,65

**Triäthylphosphin-dichlorgermylen (2):** Analog zur Darstellung von 1 werden 1,8 g (7,8 mmol) GeCl<sub>2</sub> · Dioxan mit 0,92 g (7,8 mmol) Triäthylphosphin zur Reaktion gebracht. Man erwärmt leicht, bis der Bodensatz gelöst ist. Nach Entfernen von Lösungsmittel und Dioxan unter vermindertem Druck wird 2 als farblose ölige Substanz in etwa 90proz. Ausb. (1,7 g) erhalten. 2 erstarrt bei etwa -10°C. In verdünnter benzolischer Lösung liegt 2 anscheinend monomer vor (Molmasse kryoskop. 280 ± 40).

IR (CsJ): 280 st, 303 Sch, 323 m, 361 Sch, 380 Sch, 555 m, 622 ss, 700 Sch, 735 st, 755 Sch, 770 sst, 800 Sch, 845 Sch, 865 st, 985 Sch, 1040 sst, 1090 Sch, 1240 Sch. — Raman: 150 (6), 213 (1), 305 (3), 333 (10), 363 (0), 437 (1), 626 (3), 985 (1), 1016 (1), 1046 (2), 1257 (0).

C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>GeP (261,7) Ber. C 27,54 H 5,78 Cl 27,10 Gef. C 26,80 H 5,40 Cl 27,75<sup>\*)</sup>

**Tri-tert-butylphosphin-dichlorgermylen (3):** Zu 1,2 g (5,2 mmol) GeCl<sub>2</sub> · Dioxan in 20 ml Benzol läßt man 1,05 g (5,2 mmol) Tri-tert-butylphosphin tropfen. Nach etwa 20 min wird noch etwas erwärmt, bis die Lösung völlig klar ist. Benzol und Dioxan werden unter vermindertem Druck entfernt, der verbleibende Rückstand mit Pentan gewaschen. Man erhält 1,7 g (95%) 3 als pulverige farblose Kristalle vom Zers.-P. 175–176°C<sup>\*)</sup>.

IR (Nujol, CsJ): 280 Sch, 300 sst, 325 st, 385 ss, 415 ss, 470 m, 505 s, 565 ss, 600 m, 802 st, 930 m, 1015 Sch, 1025 st, 1170 st, 1195 ss. — Raman: 117 (10), 160 (3), 209 (2), 266 (1), 298 (5), 322 (5), 385 (0), 417 (0), 470 (0), 504 (0), 562 (2), 600 (0), 803 (3), 1015 (0), 1022 (0), 1177 (2), 1195 (1). Kryoskopische Molmassenbestimmungen in Benzol lieferten Werte zwischen etwa 300 und 400. Andere Lösungsmittel wie Äther oder Halogenkohlenwasserstoffe können nicht als völlig inert gegenüber Germylenen angesehen werden<sup>1)</sup>.

C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>GeP (345,8) Ber. C 41,68 H 7,87 Cl 20,50 Gef. C 39,86 H 7,90 Cl 21,15<sup>\*)</sup>

**Reaktion von GeCl<sub>2</sub> · Dioxan mit Tri-n-butylphosphin:** Analog zur Darstellung von 1–3 wurden 1,4 g (6,1 mmol) GeCl<sub>2</sub> · Dioxan in 25 ml Benzol mit 1,22 g (6,1 mmol) Tri-n-butylphosphin versetzt. Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei 3,4–3,55 ppm zeigen, daß die

<sup>\*)</sup> Die Analysendaten von 2 und 3 deuten auf Anwesenheit eines geringen Überschusses an GeCl<sub>2</sub> in den von uns untersuchten Proben hin.

Umsetzung zum Teil abgelaufen ist. Allerdings wird auch bei höheren Temperaturen oder bei Anwendung eines Überschusses an Tri-*n*-butylphosphin keine vollständige Umsetzung (Auflösung des Dioxankomplexes) erzielt. Der schwerlösliche Rückstand konnte durch Elementaranalyse sowie Reaktionen (z. B. mit Triphenylphosphin) eindeutig als  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  identifiziert werden. Die übliche Aufarbeitung ergab ein zähes Öl, bei dem es sich den analytischen Daten nach um ein Gemisch von  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  und  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  (4) handelt.

4: $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{GeP}$ (345.8)	Ber. C 41.68	H 7.87	Cl 20.50
$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{GeO}_2$ (231.6)	Ber. C 20.75	H 3.48	Cl 30.62
	Gef. C 35.20	H 6.3	Cl 24.50

*Spaltung der Ge–P-Bindung in Tri-tert-butylphosphin-dichlorgermylen (3)*

a) *Überschüssiges Tri-tert-butylphosphin*: Im NMR-Rohr wird zu einer Lösung von 3 in Hexadeuteriobenzol etwa die entsprechende Menge an Tri-tert-butylphosphin gegeben. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint ein Dublettsignal [ $\delta(^1\text{H}) = 1.37$  ppm,  $^3J(\text{HP}) = 10.75$  Hz], im protonenentkoppelten  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum liegt das Resonanzsignal bei 55 ppm.

b) *HCl*: In eine Lösung von 0.5 g (1.45 mmol) 3 in 15 ml Toluol wird ein Strom von trockenem HCl-Gas eingeleitet. Es tritt Phasentrennung ein, die Hauptmenge des entstandenen Phosphoniumsalzes befindet sich in der schwereren Phase [NMR:  $^3J(\text{HP}) = 15.45$  Hz<sup>8)</sup>]. Lösungsmittel und HCl werden unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose kristalline Rückstand enthält 0.55 g (99%) [ $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PH}^+ \text{GeCl}_3^-$ ] vom Schmp. 110–114°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{GeP}$ (382.3)	Ber. C 37.66	H 7.38	Gef. C 38.06	H 7.35
---	--------------	--------	--------------	--------

c) *CCl<sub>4</sub>*: Eine Probe von 3 in Benzol wird mit  $\text{CCl}_4$  versetzt. Der sich sofort bildende farblose Niederschlag wird abgetrennt und isoliert. Analytische und spektroskopische Daten zeigen die Bildung von [ $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCl}^+ \text{GeCl}_3^-$ ] an. – NMR (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(^1\text{H}) = 1.12$  ppm (d),  $\delta(^{31}\text{P}) = 122.8$  (Vorz. entspr. Tab. 1),  $^3J(\text{HP}) = 17.9$  Hz<sup>8)</sup>.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Cl}_4\text{GeP}$ (416.8)	Ber. C 34.58	H 6.53	Gef. C 34.17	H 6.25
---	--------------	--------	--------------	--------

[78/76]