

## Notiz / Note

Zur Kenntnis der Reaktionen von  $\text{Mes}_2\text{GeX}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) mit  $[\text{LiPH}_2(\text{dme})]$ :  
Synthese von 1,1,4,4-Tetramesityl-2,3,5,1,4-triphosphadigermolan

Matthias Drieß\* und Hans Pritzkow

Anorganisch-chemisches Institut der Universität,  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Eingegangen am 7. Dezember 1992

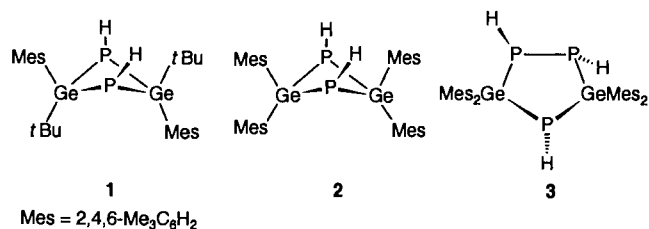
Key Words: Germylphosphanes / 2,3,5,1,4-Triphosphadigermolane

Concerning the Reactions of  $\text{Mes}_2\text{GeX}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) with  $[\text{LiPH}_2(\text{dme})]$ : Synthesis of the 1,1,4,4-Tetramesityl-2,3,5,1,4-triphosphadigermolane

$\text{Mes}_2\text{GeX}_2$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-trimethylphenyl}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) reacts with  $[\text{LiPH}_2(\text{dme})]$  ( $\text{dme} = \text{dimethoxyethane}$ ) in a 1:2 molar ratio to yield the first 2,3,5,1,4-triphosphadigermolane derivative **3** as major product. Along **3**, the monosubstituted compound  $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{PH}_2)\text{Cl}$  (**4**) and the 1,1,3,3-tetramesityl-substituted

2,4,1,3-diphosphadigermolane (**2**) are formed by the reaction of  $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$  with  $\text{LiPH}_2$  and were characterized by  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy. Surprisingly,  $\text{Mes}_2\text{GeF}_2$  instead of  $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$  does not give **2**. A possible mechanistic approach is presented.

Halogengermane reagieren mit Lithiumorganen und Lithioorganoelement-Verbindungen meist in unübersichtlicher Weise zu verschiedenen Produkten<sup>[1]</sup>. Nucleophile Substitutionsreaktionen am Germanium-Atom lassen sich befriedigend steuern, wenn am Ge-Atom sperrige Organo-Gruppen vorhanden sind und die Halogen-Metall-Austauschreaktion unterdrückt werden kann. Hierzu eignen sich die Verbindungen mit Ge-F- und Ge-OTf-Bindungen ( $\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$ ). So gelingt die Synthese des Diphosphadigermolans **1** aus  $\text{Mes}(\text{tBu})\text{GeF}_2$  und  $[\text{LiPH}_2(\text{dme})]$  ( $\text{dme} = \text{Dimethoxyethan}$ )<sup>[2]</sup>.



Verwendet man hingegen Dichlordiorganogermene zur Darstellung von Diphosphadigermolanen, so gelangt man nur teilweise zu den gewünschten Produkten. Anders als im Falle der analogen  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Verbindungen<sup>[3]</sup> reagiert  $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$  ( $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$ ) mit 2 Äquivalenten  $[\text{LiPH}_2(\text{dme})]$  unter Substitution und Redoxreaktionen zu mindestens fünf Produkten, die teilweise  $^{31}\text{P}$ -NMR spektroskopisch identifiziert werden konnten. Die Umsetzung von  $\text{Mes}_2\text{GeF}_2$  mit  $\text{LiPH}_2$  führt im Gegensatz zur Reaktion von  $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$  mit  $\text{LiPH}_2$  nicht zum Diphosphadigermolan **2**. Nachfolgend berichten wir über die letztgenannten Umsetzungen, die überwiegend zu 1,1,4,4-Tetramesityl-2,3,5,1,4-triphosphadigermolan (**3**) führen. **3** ist das erste Derivat dieser Verbindungsklasse.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionen von  $\text{Mes}_2\text{GeX}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) mit  $[\text{LiPH}_2(\text{dme})]$  wurden in THF sowie Hexan als Lösungsmittel durchgeführt (siehe

Exp. Teil). Unterschiede hinsichtlich der Produktverteilung in Abhängigkeit des Solvens und der Konzentration konnten nicht festgestellt werden. Ausgehend von  $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$  in THF wird eine orange, klare Lösung erhalten, die laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum im wesentlichen fünf Phosphor-haltige Verbindungen enthält, die jedoch nicht alle identifiziert werden konnten. Hauptkomponenten in der Produktmischung sind das  $\text{Ge}_2\text{P}_2$ -Heterocyclobutan **2**, **3** und die Monosubstitutionsverbindung  $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{PH}_2)\text{Cl}$  (**4**) im Verhältnis 5:10:2.

 $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{PH}_2)\text{Cl}$  **4**

Die Identifizierung von **2** und **4** erfolgte ausschließlich durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie, da die Trennung der Verbindungen nicht gelang. **2** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta = -22.08$  und im  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrum ein Multiplett vom Spinsystem  $\text{AA}'\text{XX}'$  ( $\text{A} = \text{A}' = ^{31}\text{P}$ ;  $\text{X} = \text{X}' = ^1\text{H}$ ). Die Auswertung des Spektrums<sup>[4]</sup> ergibt für den Betrag der  $^1J(\text{PH})$ -Kopplung 161.3 Hz und für  $^2J(\text{P},\text{P}') = 46$  Hz. Diese Werte stimmen mit denen des analogen  $\text{P}_2\text{Si}_2$ -Heterocyclobutans<sup>[3]</sup> gut überein. Die Verbindung  $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{PH}_2)\text{Cl}$  (**4**) zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Triplett-Signal bei  $\delta = -230.9$  und  $J(\text{PH}) = 184$  Hz. Die starke Hochfeldlage des Resonanzsignals korrespondiert mit verwandten Silylphosphanen<sup>[3]</sup>. Der Befund, daß das Triplett-Signal bei  $\delta = -230.9$  keine Feinaufspaltung aufweist, sichert die Schlußfolgerung, daß **4** und nicht etwa das Disubstitutionsprodukt  $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{PH}_2)_2$  (**5**) erhalten wurde. Für **5** wäre im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein kompliziertes Multiplett vom Spinsystem  $\text{AA}'\text{X}_2\text{X}'_2$  ( $\text{A} = \text{A}' = ^{31}\text{P}$ ;  $\text{X} = \text{X}' = ^1\text{H}$ ) ( $\text{A},\text{A}'$ -Teil) zu erwarten.

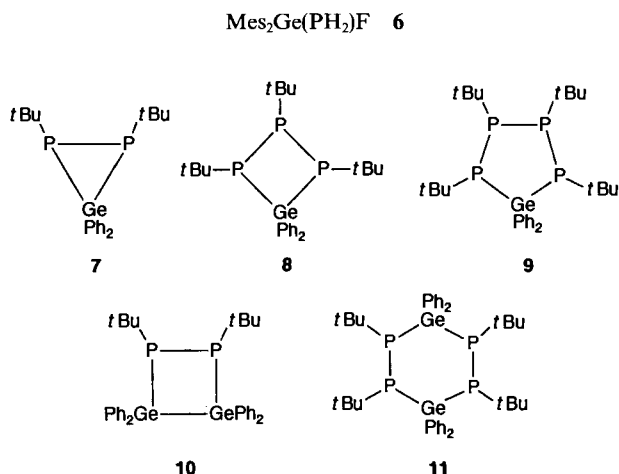
 $\text{Mes}_2\text{Ge}(\text{PH}_2)_2$  **5**

Als Hauptprodukt im Reaktionsgemisch läßt sich **3** mit 22% Ausbeute in Form farbloser Plättchen isolieren. Seine Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und Massenspektrum gesichert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren belegen, daß ein unsymmetrischer  $\text{Ge}_2\text{P}_3$ -Fünfring mit 1,3-Stellung der Ge-Atome vorliegt. Die Konstitution ist zusätzlich durch eine Kristallstrukturanalyse belegt.

Allerdings ist die Strukturbestimmung wegen der geringen Größe des Kristalls ungenau. Ein Silicium-analoges Molekül mit  $P_3Si_2$ -Gerüst ist ebenfalls bekannt<sup>15</sup>.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **3** zeigt, daß im Molekül vier chemisch inäquivalente Mesityl-Gruppen vorhanden sind, was dadurch erklärt wird, daß die H-Atome an den pyramidal koordinierten P-Atomen, die eine P–P-Bindung ausbilden, *anti*-Stellung zueinander einnehmen, was auch bei anderen Diphosphanen mit P–H-Bindung beobachtet wird<sup>16</sup>. Die Resonanzsignale der H-Atome an den Phosphor-Atomen konnten in herkömmlichen eindimensionalen  $^1H$ - und  $^{31}P$ -entkoppelten  $^1H$ -NMR-Spektren wegen Signalüberlagerungen zunächst nicht vollständig lokalisiert und zugeordnet werden. Durch Aufnahme eines *INVDQ*-NMR-Spektrums (*INVDQ*: *Invers Mode Double Quantum Coherence*)<sup>17</sup> gelang der Nachweis im  $^1H$ -NMR-Spektrum, daß für die  $H_2P_2$ -Gruppierung in guter Näherung der AM-Teil des Fünfspinsystems AMXYQ (A, M =  $^1H$ ; X, Y, Q =  $^{31}P$ ;  $J(AM) = 0$ ) beobachtet wird, während die „isolierte“ PH-Funktion in erster Näherung den A-Teil eines AX-Spinsystems (A =  $^1H$ ; X =  $^{31}P$ ) zu erkennen gibt, da keine PH- und PP-Fernkopplungen zu beobachten sind. Übereinstimmend mit den  $^1H$ -NMR-Spektren werden im  $^1H$ -entkoppelten  $^{31}P$ -NMR-Spektrum drei Sorten anisochroner P-Atome beobachtet. Es wird deutlich, daß die Dublettsignale bei  $\delta = -131.93$  und  $-144.98$  den beiden P-Atomen mit einer P–P-Bindung und das Singulett bei  $\delta = -193.36$  dem P-Atom der Ge–P–Ge-Sequenz zuzuordnen sind.

Die analoge Reaktion von  $Mes_2GeF_2$  mit  $[LiPH_2(dme)]$  ergibt überraschend *nicht* den  $Ge_2P_2$ -Heterocyclus **2**, jedoch **3** und  $Mes_2Ge(PH_2)F$  (**6**), neben weiteren nicht charakterisierten Produkten. Hauptkomponente im Produktgemisch ist **3** (ca. 38%, bezogen auf den Gesamtphosphor im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum), während **6** nur zu ca. 16% vorliegt. Dies ist erstaunlich, da die Umsetzung von  $Mes(tBu)GeF_2$  mit  $[LiPH_2(dme)]$  mit 39% Ausbeute zum  $Ge_2P_2$ -Heterocyclubutan **1** führt, ohne daß dabei das zu **3** analoge Triphosphadigermolan-Derivat entsteht. Wie könnte einerseits die unterschiedliche Reaktivität von  $Mes_2GeCl_2$  und  $Mes_2GeF_2$  sowie andererseits von  $Mes_2GeF_2$  und  $Mes(tBu)GeF_2$  interpretiert werden? Vom Dichlordiorganogerman  $Ph_2GeCl_2$  ist bekannt<sup>18</sup>, daß es mit Dikalium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphandiid zur Dreiringverbindung **7**, aber auch, je nach Polarität des Reaktionsmediums beeinflussbar, zur Bildung der Heterocyclen **8–11** reagieren kann.



Offensichtlich ist die Stabilität kleiner Ringe nur gewährleistet, wenn sperrige Substituenten (z. B. *t*Bu- statt Mesityl-Gruppen) die Gerüstatome vor weiterem Angriff abschirmen. Durch Redoxreaktionen [z. B.  $Ge(IV) \rightarrow Ge(II)$  und/oder Bildung von  $tBuP^+$ ] sind

Ringerweiterungsreaktionen wie ein Carben-analoger Einschub von Phosphandiyl (Bildung von **8** aus **7** und  $tBuP^+$ ) oder Germandiyl (Bildung von **10** aus **7** und  $Ph_2Ge$ ) möglich. Der Befund, daß mit  $Mes_2GeF_2$  im Gegensatz zu  $Mes_2GeCl_2$  nicht das  $Ge_2P_2$ -Heterocyclubutan **2** sondern bevorzugt die Entstehung von **3** zu beobachten ist, läßt vermuten, daß bei den Umsetzungen der Halogenorganogermane SET-Prozesse (SET: Single Electron Transfer) auftreten, die Redoxreaktionen zur Folge haben, und daß  $Mes_2GeF_2$  gegenüber  $Mes_2GeCl_2$  eine größere Elektronenaffinität aufweist. Zweifellos ist das unterschiedliche Verhalten von  $Mes_2GeCl_2$  und  $Mes_2GeF_2$  gegenüber  $LiPH_2$  *nicht* auf Lithium-Halogen-Austauschreaktionen zurückzuführen, sonst würde gerade im Falle des Fluorids die Bildung von **2** gegenüber **3** dominieren. Daß das entsprechende  $Ge_2P_2$ -Derivat **1** durch Umsetzung von  $Mes(tBu)GeF_2$  und  $[LiPH_2(dme)]$  gut zugänglich ist, dürfte vor allem am größeren sterischen Anspruch der *Mes/t*Bu-Substituenten an den Germanium-Atomen in **1** im Vergleich zur Dimesityl-Substitution an den Germanium-Atomen in **2** zurückzuführen sein.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Unterstützung.

## Experimenteller Teil

NMR: Bruker AC 200 ( $^1H$ ,  $^{31}P$ ); Standard  $Me_4Si$  (extern); 85proz.  $H_3PO_4$  (extern). – MS: Finnigan MAT 8230; 70 eV.

*1,1,4,4-Tetramesityl-2,3,5,1,4-triphosphadigermolan (3)*: Zu einer Lösung von 3.80 g (14.4 mmol)  $Mes_2GeCl_2$  in 30 ml THF wird eine Lösung von 3.75 g (28.8 mmol)  $[LiPH_2(dme)]$  in 50 ml THF langsam bei  $-50^\circ C$  hinzugetropt. Man beläßt die klare, zunehmend orange gefärbte Lösung für 3 h bei  $-30^\circ C$  und läßt anschließend innerhalb von ca. 3 h auf  $25^\circ C$  erwärmen. Das Lösungsmittel wird bei  $10^{-2}$  Torr entfernt, der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert und durch Filtration vom LiCl abgetrennt. Das auf ca. 10 ml eingeeengte Filtrat wird für 4 d bei  $-30^\circ C$  stehengelassen, so daß **3** in Form farbloser, mikrokristalliner Plättchen kristallisiert.

Weiteres Einengen der Mutterlauge ergibt zusätzlich kristallines Produkt: 0.76 g (22%), Schmp.  $173-174^\circ C$ . –  $^1H$ -NMR (300 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.432$  [d, 1H,  $GePHGe$ ,  $^1J(PH) = 182.3$  Hz], 2.034 (s, 3H, *p*-Me), 2.103 (s, 3H, *p*-Me), 2.121 (s, 3H, *p*-Me), 2.135 (s, 3H, *p*-Me), 2.212 [m, 1H, *HPPH*,  $^1J(PH) = 193.8$  Hz,  $^2J(PH) = 15.9$  Hz,  $^3J(PH) = 19.1$  Hz], 2.219 (s, 6H, *o*-Me), 2.223 [m, 1H, *HPPH*,  $^1J(PH) = 201.2$  Hz,  $^2J(PH) = 19.9$  Hz,  $^3J(PH) = 21.9$  Hz], 2.490 (s, 6H, *o*-Me), 2.580 (s, 6H, *o*-Me), 6.601 (s, 2H, arom. H), 6.685 (s, 2H, arom. H), 6.721 (s, 2H, arom. H), 6.742 (s, 2H, arom. H). –  $^{31}P$ -NMR (300 K,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -131.93$  [dm, 1P, *HPPH*,  $^1J(PH) = 194.4$  Hz,  $^2J(PH) = ^3J(PH) = 16.3$  Hz,  $^1J(PP) = 271.2$  Hz,  $^3J(PP) = 16.3$  Hz],  $-144.98$  [dm, 1P, *HPPH*,  $^1J(PH) = 199.5$  Hz,  $^2J(PH)$  und  $^3J(PH)$  nicht aufgelöst,  $^1J(PP) = 271.2$  Hz,  $^3J(PP) = 3$  Hz],  $-193.36$  [br.d., 1P,  $GePHGe$ ,  $^1J(PH) = 182.4$  Hz]. – MS(EI):  $m/z$  (%) = 718 (10) [ $M^+$ ], 685 (9) [ $M^+ - PH_2$ ], 655 (8) [ $M^+ - PH_2 - 2 Me$ ], 565 (17) [ $M^+ - Mes - PH_3$ ], 313 (100) [ $Mes_2GeH^+$ ], 119 (79) [ $Mes^+$ ].

$C_{36}H_{47}Ge_2P_3$  (717.9) Ber. C 60.23 H 6.59 Gef. C 60.12 H 6.55

*Umsetzung von  $Mes_2GeCl_2$  mit  $LiPH_2$  in Hexan*: Die beiden Komponenten werden in Hexan suspendiert und ca. 5 h bei  $-30^\circ C$  gerührt. Anschließend wird innerhalb 3 h auf  $25^\circ C$  erwärmt und 12 h belassen. Nach der Filtration wird das schwach orange Filtrat wie bei der Darstellung von **3** beschrieben aufgearbeitet. Die Reaktionslösung zeigt im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum die gleiche Produktverteilung wie nach dem Ansatz in THF als Solvens.

*Reaktion von  $Mes_2GeF_2$  mit  $LiPH_2$  in THF bzw. Hexan*: 2.30 g (10.0 mmol)  $Mes_2GeF_2$  werden in 20 ml THF vorgelegt. Bei  $-50^\circ C$

## 1,1,4,4-Tetramesityl-2,3,5,1,4-triphosphadigermolan

wird eine Lösung von 2.60 g (20.0 mmol)  $[\text{LiPH}_2(\text{dme})]$  langsam hinzugefügt. Nach 3 h wird auf  $-30^\circ\text{C}$  erwärmt und die Mischung weitere 3 h gerührt. Anschließend läßt man auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmen und rührt 8 h bei dieser Temperatur. Die Aufarbeitung erfolgt nun analog. Durch Kristallisation lassen sich 0.40 g (18%) **3** isolieren. In der Mutterlauge ist **2** laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle nicht vorhanden. Die Umsetzung von  $\text{Mes}_2\text{GeF}_2$  (2.30 g; 10.0 mmol) mit  $[\text{LiPH}_2(\text{dme})]$  (2.60; 20.0 mmol) in Hexan als Solvens führt zum gleichen Ergebnis. Es lassen sich 0.35 g, (15%) **3** isolieren. **2** konnte auch in diesem Fall  $^{31}\text{P}$ -MNR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

<sup>[1]</sup> P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satge, „Germanium“ in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F.

- G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, 1982, Bd. 2, S. 399–518.
- <sup>[2]</sup> M. Drieß, H. Pritzkow, U. Winkler, *Chem. Ber.* 1992, 125, 1541–1546.
- <sup>[3]</sup> M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* 1991, 124, 1931–1939.
- <sup>[4]</sup> H. Günther, *Angew. Chem.* 1972, 84, 907–919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1972, 11, 861–872; J. P. Albrand, J. B. Roberts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976, 876–877.
- <sup>[5]</sup> G. Fritz, *Adv. Inorg. Chem.* 1987, 31, 171–215.
- <sup>[6]</sup> M. Baudler, B. Carlson, D. Koch, P. K. Medda, *Chem. Ber.* 1978, 111, 1210–1216.
- <sup>[7]</sup> A. J. Shaka, P. B. Barker, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 1985, 64, 547–548; *Aspekt 3000, NMR Software Manual*, Bruker, 1987, S. 98.
- <sup>[8]</sup> M. Baudler, H. Suchomel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1983, 506, 22–26.

[441/92]