

PRELIMINARY COMMUNICATION

TRIMETHYLGERMANYL-SUBSTITUIERTE PHOSPHINE

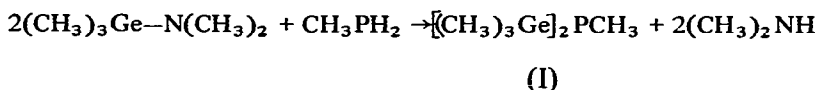
I. SCHUMANN-RÜDISCH und J. KUHLMEY

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 20. Dezember 1968)

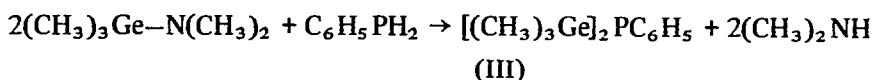
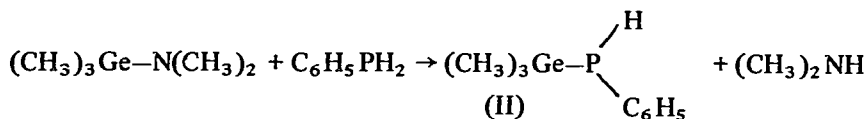
Im Rahmen unserer Untersuchungen über Methylgermanyl-element-Vb-Verbindungen des Typs $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_n\text{XR}_3 - n^{1,2}$ waren wir an der Synthese von Bis(trimethylgermanyl)organophosphinen, $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{PR}$, und ganz besonders aber an der Darstellung von Trimethylgermanylmono-organophosphinen, $(\text{CH}_3)_3\text{GePHR}$, interessiert.

Die Umsetzung von Trimethylgermanyldimethylamin^{1,3} mit Methylphosphin bei -30° in Diäthyläther führt, unabhängig vom gewählten Molverhältnis der beiden Reaktionskomponenten, unter Freisetzung von Dimethylamin zu Bis(trimethylgermanyl)methylphosphin (I), einer farblosen und unter Normalbedingungen flüssigen Substanz:



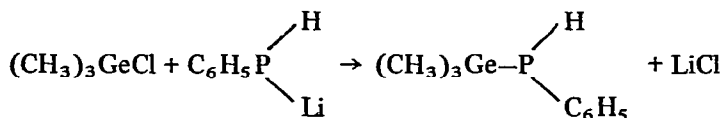
(I) lässt sich nach destillativer Entfernung des gebildeten Dimethylamins sowie des Lösungsmittels bei Normaldruck über eine Kolonne durch Vakuumdestillation in einer Reinausbeute von 65–70%, bezogen auf die jeweils im Unterschuss eingesetzte Reaktionskomponente, isolieren. In keinem Fall war die Bildung eines Trimethylgermanylmonomethylphosphins, $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{PHCH}_3$, zu beobachten.

Die Reaktion von Trimethylgermanyldimethylamin mit Phenylphosphin verläuft dagegen bei der Siedetemperatur des als Lösungsmittel verwendeten Benzols immer unter gleichzeitiger Bildung von Trimethylgermanylmonophenylphosphin (II) und Bis(trimethylgermanyl)phenylphosphin (III), wobei durch die Wahl des Molverhältnisses die Art des Hauptproduktes bestimmbar ist:



(II) und (III) sind farblose, unter Normalbedingungen flüssige Substanzen, die sich nach vorhergehender destillativer Entfernung des gebildeten Dimethylamins sowie des Lösungsmittels durch fraktionierte Vakuumdestillation trennen lassen. Bei der Wahl des Molverhältnisses von Trimethylgermanyldimethylamin zu Phenylphosphin wie 2:1 entsteht (II) in einer Ausbeute von 16%, (III) in einer Ausbeute von 60% d. Th.

Eine gezielte Darstellung von (II) gelingt durch anteilweise Zugabe einer Suspension von Monolithiumphenylphosphid in Benzol zu einer benzolischen Lösung von Trimethylchlorgerman:



Nach Entfernung des entstandenen Lithiumchlorids durch Filtration und Abzug der Lösungsmittelanteile im Wasserstrahlvakuum kann (II) durch Destillation bei 2 mm in Ausbeuten von 70% d. Th. isoliert werden.

(I), (II) und (III) sind in N_2 -Atmosphäre bis 150° stabil, werden aber von Wasser und Sauerstoff bereits bei Normaltemperatur augenblicklich hydrolytisch bzw. oxydativ zersetzt. Die Struktur der Verbindungen konnte durch ^1H -NMR- und IR-Spektren gesichert werden (Tab. 1).

TABELLE 1

ANALYTISCHE DATEN DER TRIMETHYLGERMANYL-SUBSTITUIERTEN PHOSPHINE

Verbindung	(I)	(II)	(III)
Sdp. ($^\circ\text{C}/\text{mm}$)	53/1	60/2	107/2
^1H -NMR-Daten ^a (Hz)			
$\delta(\text{CH}_3-\text{Ge})$	-19.3	-17.0	-22.0
$\delta(\text{CH}_3-\text{P})$	-63.3		
$\delta(\text{C}_6\text{H}_5-\text{P})$		-432.0	-435.0
$\delta(\text{H}-\text{P})$		-194.3	
$J[{}^1\text{H}{}^{13}\text{C}(\text{Ge})]$	126	126.5	126.5
$J[{}^1\text{H}{}^{31}\text{P}]$	3.5		
$J[{}^1\text{H}{}^{31}\text{P}]$	3.5	3.5	4.0
$J[{}^1\text{H}{}^{31}\text{P}]$		194.5	
IR-Daten ^b (cm^{-1})			
$\nu(\text{PH})$		2290 st	
$\nu(\text{GeP})$	395st(ν_{as})		402st(ν_{as})
	344st(ν_{s})	354 st	354m(ν_{s})

^a Varian A 60 (60 Mc); 5%ige, unmittelbar vor der Messung dargestellte Lösungen in CCl_4 ; TMS als interner Standard; $J[{}^1\text{H}{}^{13}\text{C}(\text{P})]$ für (I) konnte aus Intensitätsgründen nicht gemessen werden.

^b Perkin-Elmer 221 und 337; 0.025 mm Schichtdicke in CsBr-Küvetten.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, den Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, für eine Spende von Methylchlorphosphin und der Union Minière du Haute Katange für die kostenlose Überlassung von Germanium.

LITERATUR

- 1 I. Schumann und H. Blass, *Z. Naturforsch.*, 21b (1966) 1105
- 2 I. Schumann-Ruidisch und H. Blass, *Z. Naturforsch.*, 22b (1967) 1081
- 3 H. Blass, *Dissertation Universität Würzburg*, 1968

J. Organometal. Chem., 16 (1969) P26–P28