

Preliminary communication

α -ELIMINIERUNGSREAKTIONEN AN DI-*t*-BUTYL(TRICHLORGERMYL)-PHOSPHIN: EIN WEG ZU PHOSPHINOGERMYLENEN UND TRIORGANO-PHOSPHIN-DICHLORGERMYLEN-KOMPLEXEN

WOLF-WALTHER DU MONT und HERBERT SCHUMANN

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 2. Dezember 1974)

Von Silyl- und Stannyolphosphinen sind vollständige Reihen $(R_2P)_nER'_4-n$ (R und R' = Alkyl, Aryl; E = Si, Sn) bekannt. Umsetzungen von Germaniumtetrachlorid mit Lithiumdiphenylphosphid oder Diphenylphosphin/Triäthylamin führten zu Tetraphenyldiphosphan und polymeren Diphenylphosphinogermanen verschiedener Zusammensetzungen, nie dagegen zu Tetrakis(diphenylphosphino)german [1]. Erst kürzlich konnte Di-*t*-butyl(trichlorgermyl)phosphin (II) aus Di-*t*-butyl(trimethylsilyl)phosphin (I) und Germaniumtetrachlorid dargestellt werden [2].

Überraschenderweise kann mit I keine weitere Di-*t*-butylphosphinogruppe am Germanium gezielt eingeführt werden. Stattdessen erhält man neben einem gelben, schwerlöslichen Pulver gelbe Lösungen, die als NMR-spektroskopisch nachweisbare Komponenten Trimethylchlorsilan, Di-*t*-butylchlorphosphin, sowie Bis(di-*t*-butylphosphino)dichlorgerman enthalten. Durch Zusatz von Germaniumtetrachlorid zu solchen Gemischen wird unter Auflösung des Niederschlages II zurückgebildet.

Zur Aufklärung des zunächst nicht erwarteten Reaktionsverlaufs brachten wir II mit Triorganophosphinen PR_3 (R = *t*-Butyl, *n*-Butyl, Phenyl) zur Reaktion. Dabei wird II in 6 bis 48 Stunden unter Bildung von Di-*t*-butylchlorphosphin und Triorganophosphin-dichlorgermylen-Komplexen gespalten:



(II)

Bezüglich dieser α -Eliminierungsreaktion zeigt II eine weitgehende Analogie zum chemischen Verhalten von Trichlorgerman [3].

Die Dichlorgermylen-Addukte von Tri-*t*-butyl- und Triphenylphosphin sind in kaltem Pentan schwerlöslich und können daraus durch Umfällen rein erhalten werden. Einige Daten dieser Verbindungen sind in Tabelle 1 angegeben. Über die chemischen Reaktionen sowie die vollständigen spektroskopischen Daten dieser komplexstabilisierten Germylene wird demnächst berichtet.

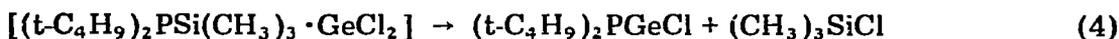
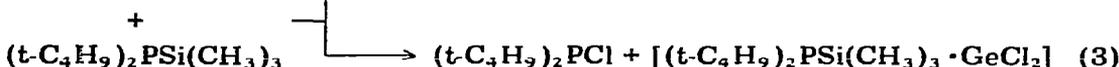
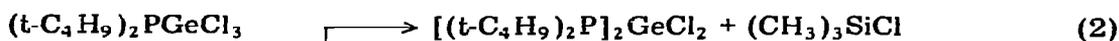
TABELLE 1

EIGENSCHAFTEN DER TRIORGANOPHOSPHIN-DICHLORGERMYLENE

	Schm.P. (°C)	$\nu(\text{GeCl})$		$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	$^3J(\text{HP})$ (Hz)
		IR ^a	Raman ^b		
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PGeCl}_2$	175-180	270	298	-35.6	12.2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PGeCl}_2$	175 (Zers.)	302	322	+3.9	
		328	328		

^a Infrarotspektrophotometer Perkin-Elmer 457, in Nujol-Suspension. ^b Raman-Spektrometer Cary 82, Krypton-Laser Spectraphysics, 647.1 nm, in Substanz.

Der eindeutige Verlauf von Reaktion 1 erlaubt nun auch Aussagen über die Reaktion von II mit I:



Entsprechend der Art und Menge der gefundenen Reaktionsprodukte laufen Substitution (Gl. 2) und α -Eliminierung (Gl. 3) gleichzeitig, letztere Reaktion jedoch bevorzugt ab. Anschliessend wird ein Chloratom des intermediär entstehenden Dichlorogermylens durch eine $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}$ -Gruppe substituiert und Chloro(di-*t*-butylphosphino)germylen als stabiles Endprodukt erhalten. Dieses Phosphinogermylen konnte inzwischen auch gezielt aus dem Triphenylphosphindichlorogermylen-Addukt und I erhalten werden [4].

Die Rückbildung von II durch Zusatz von Germaniumtetrachlorid zum Reaktionsgemisch kann für das Produkt der "normalen" Substitutionsreaktion 2 mit einer einfachen Komproportionierung erklärt werden:



Für das Phosphinogermylen ist zunächst eine Übertragung der Di-*t*-butylphosphinogruppe von Ge^{II} auf Ge^{IV} , d.h. die Rückbildung von Dichlorogermylen anzunehmen, welches seinerseits in einer Einschleppungsreaktion mit Di-*t*-butylchlorphosphin zu II reagieren könnte:



Diese Hypothese wird gegenwärtig überprüft.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Literatur

- 1 E.H. Brooks, F. Glockling und K.A. Hooton, J. Chem. Soc., (1965) 4283.
- 2 H. Schumann und W.-W. du Mont, Chem. Ber., im Druck.
- 3 O.M. Nefedov und S.P. Kolesnikov, Angew. Chem., 76 (1974) 498.
- 4 W.-W. du Mont und H. Schumann, in Vorbereitung.