

*Journal of Organometallic Chemistry*, 145 (1978) 29–39  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN GERMANIUMFUNKTIONELLER PHOSPHINIMINE

W. WOLFSBERGER\* und H.H. PICKEL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. August 1977)

### Summary

A series of germanium-functional phosphine imines has been prepared by the reaction of *N*-trimethylsilyl-, *N*-trimethylgermyl-, or *N*-trimethylstannylphosphine imines with halogermanes. The resulting products are not in every case stable covalently bonded monomers. In secondary reactions many of these compounds dimerize to form covalent or ionic four-membered ring systems. The factors which determine the final structure are discussed. From *N*-trimethylsilylphosphine imines and diiododimethylgermane only simple adducts could be obtained.

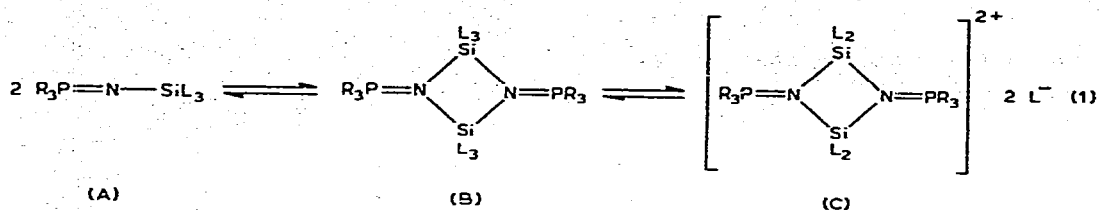
### Zusammenfassung

Durch Umsetzung von *N*-Trimethylsilyl-, *N*-Trimethylgermyl- oder *N*-Trimethylstannylphosphinimininen mit Halogengermanen wurde eine Reihe germaniumfunktioneller Phosphinimine synthetisiert. Die erhaltenen Produkte sind nicht in allen Fällen als kovalent gebaute Monomere stabil. In Folgereaktionen dimerisieren viele dieser Verbindungen zu kovalent oder ionogen aufgebauten Vierringsystemen. Die die jeweils eingenommene Struktur bestimmenden Faktoren werden diskutiert. Aus *N*-Trimethylsilylphosphinimininen und Diioddimethylgerman konnten nur einfache Addukte erhalten werden.

### Einführung

Untersuchungen über die Eigenschaften von *N*-Halogensilyl-triorganophosphinimininen der allgemeinen Formel  $R_3P=N-SiR'_3-nX_n$  haben gezeigt [1–4], dass diese Verbindungen in drei verschiedenen Strukturprinzipien A, B und C auftreten können, wobei A und in geringerem Masse auch C die bevorzugten Formen darstellen, während die Struktur B bis jetzt nur einmal, im Falle von  $(Me_3PNSiF_3)_2$  [2,3], verifiziert werden konnte\*.

\* Es gilt: R = organischer Rest, X = Halogen, L = organischer Rest und/oder Halogen, Me = CH<sub>3</sub>, Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Bu = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

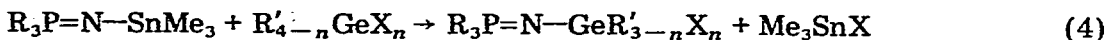
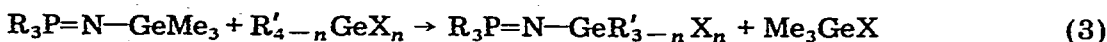
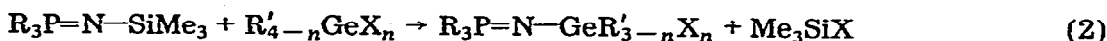


Aufgrund der von uns durchgeführten Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten von *N*-trimethylsilyl- und *N*-trimethylgermyl-substituierten Phosphiniminen [5,6] sollte bei den *N*-Halogengermyl-Verbindungen,  $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeR}'_{3-n}\text{X}_n$ , eine erhöhte Neigung zur Ausbildung dimerer Species (Struktur B) bestehen. Wir haben deshalb die Studien über die Koordinationsphänomene der siliciumfunktionellen Phosphinimine auf eine Reihe von Germanium-Homologen ausgedehnt [7]. Über die Resultate dieser Arbeiten soll hier berichtet werden.

## Ergebnisse und Diskussion

### (a) Darstellung

Zur Darstellung von germaniumfunktionellen Phosphiniminen bieten sich mehrere Möglichkeiten an, von denen die drei nachstehend formulierten am ehesten zum Erfolg führen sollten:

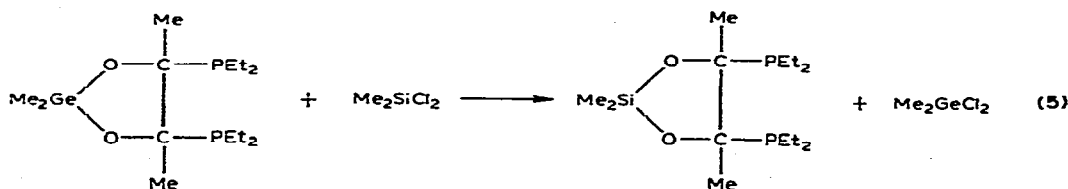


Wie erwartet, führen Entsilylierungsreaktionen an *N*-Trimethylsilyl-phosphiniminen mit Halogengermanen (Gl. 2) nicht immer zum gewünschten Produkt, da die im Vergleich zur Si-N- um etwa 10–15 kcal/Mol geringere Ge-N-Bindungsenergie [8,9] nicht in allen Fällen durch die Bildungsenergie des Halogentrimethylsilans und den Gewinn an Mesomerieenergie, hervorgerufen durch die Erweiterung

des mesomeriefähigen Systems im Endprodukt ( $-\text{P}=\text{N}-\text{Si}- \rightarrow -\text{P}=\text{N}-\text{Ge}-\text{X}$ ),

gedeckt werden kann. So ist mit Diioddimethylgerman keine Entsilylierung mehr zu beobachten; hier kommt es lediglich zur Bildung von Addukten (s.u.).

In diesem Zusammenhang sei auf die von Satgé et al. [10] beschriebene Reaktion eines 2-Germa-1,3-dioxacyclopentans mit Dichlordimethylsilan hingewiesen (Gl. 5), die quantitativ zum entsprechenden Silicium-Derivat abläuft:



Umgermylierungsreaktionen (Gl. 3), die von Mironov et al. [11] an Digermazanen bereits mit Erfolg angewendet worden sind (Gl. 6), sind dagegen, da nur gleicher-

tige Bindungen gelöst und neu gebildet werden und das Endprodukt u. U. eine

Mesomeriestabilisierung erfahren kann ( $\begin{array}{c} | \\ -\text{P}=\text{N}-\text{Ge}- \\ | \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} | \\ -\text{P}=\text{N}-\text{Ge}-\overline{\text{X}}| \\ | \end{array}$ ), dem Verfahren der Entsilylierung überlegen.



Auch Umsetzungen von *N*-Trimethylgermylphosphinimininen mit Diioddimethylgerman verliefen spontan unter Bildung der korrespondierenden *N*-Ioddimethylgermyl-Verbindungen.

Aufgrund der relativ geringen Sn—N-Bindungsenergie (etwa 40 kcal/Mol [12]) lassen sich germaniumfunktionelle Phosphinimine auch aus *N*-Trimethylstannyl-Verbindungen und Halogengermanen erhalten (Gl. 4). Die Anwendungsbreite dieser Methode wurde jedoch nicht näher studiert, da die benötigten *N*-Trimethylstannyl-phosphinimine erst aus den entsprechenden, für die Synthese der gewünschten Produkte ebenfalls geeigneten *N*-Trimethylsilylhomologen (s.o.) erzeugt werden müssen [13,14].

Nach einem oder mehreren der oben geschilderten Verfahren wurden aus der Reihe der Verbindungen  $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeR}'_3-n\text{X}_n$  die Vertreter I—XVI dargestellt (Tabelle 1).

#### (b) Chemische und physikalische Eigenschaften

Wichtige Hinweise auf die jeweils eingenommene Struktur (A, B oder C) der germaniumfunktionellen Phosphinimine geben sowohl das Lösungsverhalten als auch die IR-Spektren. Danach können die synthetisierten Verbindungen folgendermassen eingeteilt werden:

A (kovalent, monomer;  $\nu(\text{P}=\text{N})$  zwischen 1195 und 1135  $\text{cm}^{-1}$ , schnelle und gute Löslichkeit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol etc.): II, VII, X, XII, XIV und XV.

B (kovalent, dimer;  $\nu(\text{P}=\text{N})$  zwischen 1051 und 1000  $\text{cm}^{-1}$ , gute Löslichkeit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol etc., der Lösungsvorgang ist jedoch relativ langsam): III, IV, VI, IX und XI.

C (ionogen, dimer;  $\nu(\text{P}=\text{N})$  zwischen 1030 und 1020  $\text{cm}^{-1}$ , die IR-Spektren ein und desselben Dikations sind nahezu unabhängig von der Art des im Produkt anwesenden Halogenidanions; unlöslich in allen inerten organischen Solventien): I, V, VIII, XIII und XVI.

Ebullioskopische Molekülmassenbestimmungen an Verbindungen der Struktur B wiesen jedoch ebenfalls auf monomere Einheiten hin (Tab. 2). Eine Klärung

TABELLE 1

DIE VERBINDUNGEN  $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeR}'_3-n\text{X}_n$  (I—XVI)

Nr.	R	R'	X	n	Nr.	R	R'	X	n
I	Me	Me	Cl	1	IX	Et	Me	Cl	1
II	Me	Me	Cl	2	X	Et	Me	Cl	2
III	Me	—	Cl	3	XI	Et	—	Cl	3
IV	Me	Bu	Cl	1	XII	Et	Bu	Cl	1
V	Me	Me	Br	1	XIII	Et	Me	Br	1
VI	Me	Me	Br	2	XIV	Et	Me	Br	2
VII	Me	—	Br	3	XV	Et	—	Br	3
VIII	Me	Me	I	1	XVI	Et	Me	I	1

TABELLE 2

MOLEKÜLMASSEN UND IR-ABSORPTION  $\nu(\text{P}=\text{N})$  DER VERBINDUNGEN I—XX

Nr.	Mol.-masse <sup>a</sup>		IR (cm <sup>-1</sup> )	
	Gef.	Ber.	$\nu(\text{P}=\text{N})$ <sup>b</sup>	$\nu(\text{P}=\text{N})$ <sup>c</sup>
I	<i>d</i>	456.4	1030sst	
II	261	248.6	1165sst	
III	245	538.6	1051sst	1160sst
IV	323	624.8	1020(Sch) 1015sst	1175sst
V	<i>d</i>	545.3	1030sst	
VI	311	675.1	1005sst 1000(Sch)	1160sst
VII	389	402.4	1135sst	
VIII	<i>d</i>	639.3	1028sst	
IX	261	540.6	1016sst	1170sst
X	307	290.7	1164sst	
XI	289	622.3	1025sst	1155sst
XII	337	354.5	1195sst	
XIII	<i>d</i>	629.5	1020sst	
XIV	375	379.6	1162sst	
XV	464	444.5	1150sst	
XVI	<i>d</i>	723.5	1020sst	
XVII	<i>d</i>	683.1	1020sst	
XVIII	<i>d</i>	767.2	1020sst	
XIX	351 <sup>e</sup>	356.1	1185sst	
XX	420 <sup>e</sup>	430.3	1183sst	

<sup>a</sup> Ebullioskopisch in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup> Kapillar oder als Nujolsuspension. <sup>c</sup> In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>d</sup> In geeigneten Solventien unlöslich. <sup>e</sup> Kryoskopisch in Benzol.

dieses Problems ergab sich aus Lösungs-IR-Spektren, denn beim Lösungsvorgang (z.B. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) verschiebt sich  $\nu(\text{P}=\text{N})$  um 110–160 cm<sup>-1</sup> nach höheren Wellenzahlen in den für monomere Verbindungen charakteristischen Frequenzbereich

TABELLE 3

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN II—IV, VI, VII, IX—XII, XIV, XV, XIX UND XX

Nr.	$\delta(\text{CH}_3(\text{Ge}))$	$\delta(\text{CH}_3(\text{P}))$	$\delta(\text{CH}_2(\text{P}))$	$J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$	$J(^1\text{HCC}^{31}\text{P})$
II	1.15	1.53		12.75	
III <sup>a</sup>		1.74		13.35	
IV	0.87–1.53 <sup>b</sup>	1.58		12.75	
VI	1.52	1.70		13.0	
VII		1.76		12.95	
IX	0.77	1.15	1.67	11.4	16.8
X	1.23	1.21	1.80	12.2	18.15
XI		1.27	1.90	11.8	17.8
XII	0.82–1.47 <sup>b</sup>	1.15	1.77	11.0	17.25
XIV <sup>c</sup>	1.56	1.27	1.91	11.5	17.25
XV		1.27	1.90	11.8	17.7
XIX <sup>d</sup>	0.48	1.49		12.75	
XX <sup>e</sup>		1.53		13.1	

<sup>a</sup> III in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO:  $\delta(\text{CH}_3(\text{P}))$  1.86;  $J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$  14.25; (III)<sub>2</sub> in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO:  $\delta(\text{CH}_3(\text{P}))$  1.88;  $J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$  15.1.  
<sup>b</sup>  $\delta(\text{Bu}(\text{Ge}))$ . <sup>c</sup>  $J(^1\text{HCGeN}^{31}\text{P})$  0.5. <sup>d</sup>  $\delta(\text{CH}_3(\text{SiO}))$  0.11;  $J(^1\text{HCGeN}^{31}\text{P})$  0.5. <sup>e</sup>  $\delta(\text{CH}_3(\text{SiO}))$  0.14.

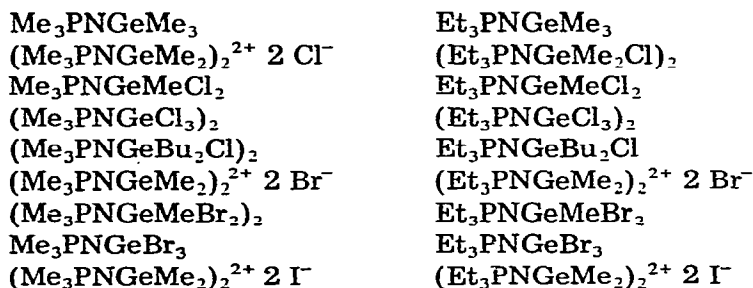
(Tab. 2). Bei III, IV, VI, IX und XI liegt somit ein Festkörper-Lösungsgleichgewicht im Sinne der Gl. 7 vor.



Festschubstanz                       $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung

Versuche, beide Species (A and B) nebeneinander zu beobachten, gelangen nur im Falle der Verbindung III in  $\text{DMSO-}d_6$ . Hier treten für die  $\text{Me}_3\text{P}$ -Gruppe zwei Dubletts mit unterschiedlicher Verschiebung, Kopplungskonstante und Intensität ( $A : B \approx 2 : 3$ ) auf. Anhaltspunkte für die Zuordnung der beiden Dubletts lieferten sowohl Arbeiten über das oligomerisierbare Bis(trimethylphosphinimino)-dimethylgerman,  $(\text{Me}_3\text{P}=\text{N})_2\text{GeMe}_2$ , die zeigten, dass mit zunehmender Assoziation eine Zunahme der Kopplungskonstanten  $J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$  einhergeht [15], als auch NMR-spektroskopische Untersuchungen über die Adduktbildung von Germanylphosphiniminen mit Aluminiumtrimethyl, die ebenfalls mit einer Zunahme von  $J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$  verbunden ist [6,16]. Wir ordnen daher das Dublett mit der kleineren Kopplungskonstanten der monomeren, das mit der grösseren der dimeren Form von III zu. Eine aufgrund der NMR-Ergebnisse unternommene Molekülmassenbestimmung in  $\text{DMSO}$  lieferte mit 442 wie erwartet einen zwischen der einfachen und der doppelten Molekülmasse liegenden Wert.

Die folgenden Aufstellungen sollen den durch die sukzessive Einführung von Halogen am Germaniumatom bedingten strukturellen Wandel verdeutlichen.



Die Faktoren, die die Struktur eines siliciumfunktionellen Phosphinimins hauptsächlich beeinflussen [1,2], nämlich (1) die Si-X-Bindungsenergie, (2) die Donorfähigkeit des Stickstoffatoms, (3) die Akzeptorstärke des Siliciumatoms, (4) sterische Effekte und (5) Beiträge aus den Gitterenergien, spielen bei den germaniumanalogen Verbindungen ebenfalls eine ausschlaggebende Rolle. Dies sei anhand der Produkte I–XVI kurz erläutert, wobei gleichzeitig ein Vergleich zu den siliciumfunktionellen Homologen [1–4] gezogen werden soll.

Die E-X-Bindungsenergie \* wird in erster Linie darüber entscheiden, ob eine intermediär gebildete Verbindung der Form B unter Abspaltung von Halogenidionen in ein dikationisches Vierringsystem übergeht oder nicht (vgl. z.B.  $(\text{Et}_3\text{PNGeMe}_2\text{Cl})_2$  und  $(\text{Et}_3\text{PNGeMe}_2)_2^{2+} 2 \text{Br}^-$ ). Die nur sehr geringen Differenzen zwischen der Ge-X- und der Si-X-Bindungsenergie [17] haben bei korrespondierenden Verbindungen auf eine eventuell mögliche heterolytische E-X-Bin-

\* E = Ge oder Si.

zungsspaltung praktisch keinen Einfluss (z.B.  $\text{Me}_3\text{PNEMeCl}_2$  oder  $(\text{Et}_3\text{PNMe}_2)_2^{2+} 2 \text{Br}^-$ ).

Der zunächst unerwartete ionogene Aufbau der Monochlorverbindungen  $(\text{Me}_3\text{PNEMe}_2)_2^{2+} 2 \text{Cl}^-$  ist in der durch die relativ hochsymmetrischen Dikationen bedingten grossen Energie der Ionengitter begründet. Setzt man die Symmetrie durch Substitution einer oder mehrerer Methyl- durch längerkettige Alkylgruppen herab, dann lässt die verminderte Gitterenergie nur noch kovalente Species zu (z.B.  $(\text{Me}_3\text{PNGeBu}_2\text{Cl})_2$  oder  $\text{Et}_3\text{PNSiMe}_2\text{Cl}$ ).

Sowohl die Akzeptorstärke des Element(IVB)-Atoms als auch die Donorfähigkeit des Stickstoffatoms werden, sieht man von anderen untergeordneten Einflüssen ab, hauptsächlich (a) von der Elektronegativität und der Zahl der Halogenatome am Element(IVb)-Atom und (b) von der Möglichkeit zur Ausbildung von Rückbindungsanteilen in der E—X- und der E—N-Bindung bestimmt. Die Auswirkungen der Grössen (a) und (b) auf die beiden oben genannten Faktoren sind allerdings nur schwer abschätzbar, zumal die von (a) und (b) hervorgerufenen Effekte (I- und M-Effekt) überwiegend entgegengesetzt gerichtet sind. In Analogie zu entsprechenden Befunden in der organischen Chemie bei *t*-Butylverbindungen [18] darf man jedoch folgende Abstufung des induktiven Effektes der  $\text{ER}'_3 - \text{X}_n$ -Gruppe annehmen:  $\text{EMe}_3 > \text{EMe}_2\text{X} > \text{EMeX}_2 > \text{EX}_3$ , was gleichbedeutend ist mit einer Abnahme der Donorstärke des Stickstoffatoms. Durch die im Vergleich zur Si—N- und Si—X-Bindung geringeren Rückbindungsanteile in der Ge—N- und Ge—X-Bindung [19] (Erhöhung der Donorfähigkeit des Stickstoffatoms und der Akzeptorstärke des Germaniumatoms) lässt sich die stärkere Neigung der Germylphosphinimine zur Dimerenbildung zwanglos erklären (z.B.  $\text{Et}_3\text{PNSiCl}_3$ , aber  $(\text{Et}_3\text{PNGeCl}_3)_2$ ). Im Vergleich zu den siliciumanalogen Verbindungen wird diese Tendenz zur Dimerisation zusätzlich durch den grösseren Ge—N-Bindungsabstand erleichtert, der die bei der Assoziation auftretenden sterischen Zwänge abschwächt.

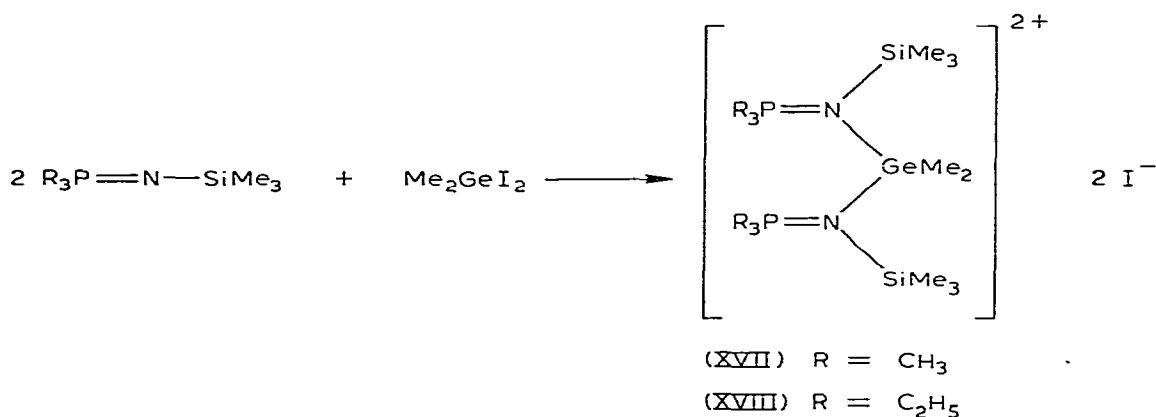
Die kovalent gebauten Vierringe der  $\text{R}'_3 - \text{X}_n$ -substituierten Phosphinimine B enthalten pentakoordinierte Germaniumatome, die wie das Siliciumatom in  $(\text{Me}_3\text{PNSiF}_3)_2$  [3] trigonal-bipyramidal konfiguriert sein sollten [20,21]. Für diese Geometrie gilt nun, dass die elektronegativeren Liganden (oder Atome) die axialen Positionen einnehmen [22]. Dabei besetzt notwendigerweise der eine Stickstoff eine axiale, der andere eine äquatoriale Position, um die Ringspannung zu verkleinern, die hier eine ausschlaggebende Rolle spielen dürfte [23]. Wendet man diese Überlegungen auf I—XVI an, so ergibt sich folgender Zusammenhang: Im Falle der Monohalogenverbindungen resultiert eine verstärkte Tendenz zur Dimerisierung, da das jeweils einzige Halogenatom als elektronegativerer Ligand die günstige Axialposition einnehmen kann. Bei zwei Halogenen im Molekül müsste bei der Dimerisierung das eine Halogen eine axiale, das andere aber eine äquatoriale Stellung besetzen. Dies ist energetisch ungünstig, daher wird hier die monomere Form A bevorzugt werden (Ausnahme:  $(\text{Me}_3\text{PNGeMeBr}_2)_2$ ). Analoges sollte auch für die Trihalogenverbindungen gelten. Allerdings scheint im Fall der *N*-Trichlorgermyl-Derivate das Germaniumatom durch den sich summierenden Elektronensog dreier Chloratome so stark positiviert zu werden, dass letztlich Dimere resultieren. In diesem Zusammenhang ist es interessant, dass bei *P*-fluorierten Silylphosphinimininen analoge strukturelle Verhältnisse herrschen. Während  $\text{Me}_3\text{FPNSiMe}_3$  ein Dimeres mit einem (PN)<sub>2</sub>-Vierring bildet [24], ist die Difluor-

verbindung  $\text{MeF}_2\text{PNSiMe}_3$  monomer [25]. Bei  $\text{F}_3\text{PNSiMe}_3$ , dessen Isolierung aufgrund seiner Labilität bislang scheiterte [25], sollte die dimere Form den Vorrang besitzen.

Abschliessend sei noch bemerkt, dass Satgé et al. [26] bei 2-Germa-1,3-dioxacyclopentanen, also bei Verbindungen mit einer im Vergleich zur Ge—N- weitaus schwächer zur Assoziation neigenden Ge—O-Einheit, ebenfalls Dimere nachweisen konnten.

(c) *Über die Addukte aus  $\text{R}_3\text{PNSiMe}_3$  und  $\text{Me}_2\text{GeI}_2$*

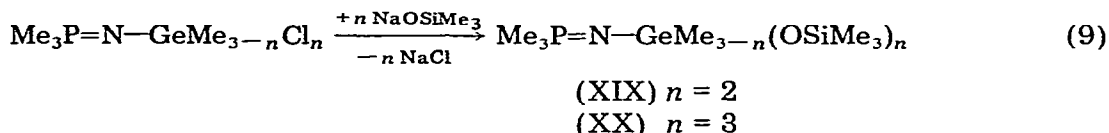
Bei der Umsetzung von  $\text{R}_3\text{PNSiMe}_3$  mit  $\text{Me}_2\text{GeI}_2$  im Molverhältnis 1/1 fiel jeweils ein Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung nicht einem Entsilysierungsprodukt entsprechen konnte. Die NMR-spektroskopische Überprüfung der anfallenden Filtrate der Reaktionsgemische ergab nämlich, dass kein Iodtrimethylsilan gebildet worden war, jedoch stets noch unumgesetztes Diioddimethylgerman vorlag. Genauere Untersuchungen zeigten dann, dass pro Mol  $\text{R}_3\text{PNSiMe}_3$  immer nur ein halbes Mol  $\text{Me}_2\text{GeI}_2$  verbraucht wird. Wir nehmen deshalb an, dass sich im Sinne der Gl. 8 ein dikationisches System bildet, in dem zwei Silylphosphinimine durch eine  $\text{Me}_2\text{Ge}$ -Einheit verbrückt sind.



Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Vermessung der Hydrolyseprodukte von XVII (Intensitätsverhältnis  $\text{CH}_3(\text{P}) : \text{CH}_3(\text{Si}) : \text{CH}_3(\text{Ge}) = 3 : 3 : 1$ ) sind in Einklang mit dem von uns gegebenen Strukturvorschlag, der weiterhin in der Unlöslichkeit von XVII und XVIII in organischen Solventien, in den Elementaranalysen sowie durch die Lage von  $\nu(\text{P}=\text{N})$  in den IR-Spektren eine Stützung erfährt.

(d) *Siloxyderivate von II und III*

Die vielseitige Abwandelbarkeit der germaniumfunktionellen Phosphinimine wurde noch nicht näher untersucht. Die glatt verlaufenden Reaktionen von II und III mit  $\text{NaOSiMe}_3$  (Gl. 9) deuten aber an, dass diesen Verbindungen als Ausgangsmaterialien für weitere Synthesen durchaus ein gewisses Interesse zukommen kann.



## Experimentelles

### Allgemeines

Alle Versuche wurden unter Luftausschluss in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Molekülmassen wurden kryoskopisch in Benzol in einer geschlossenen Beckmannapparatur bestimmt, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer Modell 337 aufgenommen (Flüssigkeiten in kapillarer Schichtdicke, Festsubstanzen an Nujolsuspensionen zwischen KBr-Fenster). Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian A 60 bei 60 MHz in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vermessen. Die alle zu niederen Feldstärken liegenden chemischen Verschiebungen (bezogen auf TMS ext.) sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

### Ausgangsmaterialien

(a)  $\text{Me}_3\text{PNSiMe}_3$  [5],  $\text{Et}_3\text{PNSiMe}_3$  [27],  $\text{Me}_3\text{PNGeMe}_3$  [13],  $\text{Et}_3\text{PNGeMe}_3$  [13],  $\text{Me}_3\text{PNSnMe}_3$  [14],  $\text{Et}_3\text{PNSnMe}_3$  [14],  $\text{Me}_2\text{GeCl}_2$  [28],  $\text{Me}_2\text{GeI}_2$  [29],  $\text{MeGeCl}_3$  [30],  $\text{GeCl}_4$  [31],  $\text{GeBr}_4$  [31],  $(\text{Me}_2\text{GeO})_4$  [32] und  $\text{NaOSiMe}_3$  [33] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.  $n\text{-Bu}_2\text{GeCl}_2$  wurde uns freundlicherweise von Prof. Dr. H. Schumann,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  von der Fa. Bayer AG, Leverkusen, zur Verfügung gestellt.

(b) *Dibromdimethyl- und Tribrommethylgerman.* 15.9 g (33.5 mmol)  $(\text{Me}_2\text{GeO})_4$  und 43.2 g (162 mmol)  $\text{AlBr}_3$  wurden in einem 100 ml-Rundkolben zusammengegeben. Der Kolben wurde an eine Destillationsapparatur angeschlossen und langsam bis auf etwa  $180^\circ\text{C}$  hochgeheizt. Dabei ging ein Gemisch aus Brommethylgermanen mit  $\text{Me}_2\text{GeBr}_2$  als Hauptbestandteil in die Vorlage über. Die anschließende Feindestillation an einer Drehbandkolonne ergaben 9.2 g (35.0 mmol; 26%)  $\text{Me}_2\text{GeBr}_2$  mit einem Sdp. von  $153\text{--}155^\circ\text{C}$  (Lit. [34]:  $153^\circ\text{C}$ ).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3)$  1.62 ppm.

Zur Darstellung von  $\text{MeGeBr}_3$  wurde ein Gemisch aus 22.0 g (46.3 mmol)  $(\text{Me}_2\text{GeO})_4$  und 55.0 g (187 mmol)  $\text{AlBr}_3$  sehr schnell auf  $400\text{--}450^\circ\text{C}$  hochgeheizt. Das in der Vorlage erhaltene Kondensat wurde anschliessend über eine Drehbandkolonne destilliert, wobei 13.1 g (40.0 mmol; 22%) des gewünschten Produktes mit einem Sdp. von  $167\text{--}168^\circ\text{C}$  (Lit. [34]:  $168^\circ\text{C}$ ) gewonnen wurden.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3)$  2.23 ppm.

### Umsetzungen von $\text{Me}_3\text{PNSiMe}_3$ und $\text{Et}_3\text{PNSiMe}_3$ mit Halogengermanen

(a) In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Rührstab wurde das Phosphininim in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und das jeweilige Halogengerman langsam zugetropft. Eine Wärmeentwicklung zeigte die sofort eintretende Reaktion an, die im Falle der Umsetzungen mit  $\text{GeCl}_4$  oder  $\text{GeBr}_4$  durch Aussenkühlung mit Eiswasser gemässigt wurde. Bei den durchgeführten kleinen Ansätzen kann die Aufarbeitung meist schon nach ein bis zwei Stunden vorgenommen werden, in der Praxis wurde jedoch über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Isolierung der unlöslichen ionogenen Produkte I, V, XIII, XVII und XVIII erfolgte durch Filtration in einer Umkehrfritte, der sich zur Reinigung ein mehrmaliges Waschen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Petroläther und ein einstündiges Trocknen im Ölpumpenvakuum anschloss. Die anderen Verbindungen fielen, wie die NMR-spektroskopischen Überprüfungen ergaben, beim Abziehen des Lösungsmittels und der entstandenen Halogentrimethylsilane als Reinsubstanzen an. Eine even-



TABELLE 4  
ANSÄTZE UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN I-XX

R <sub>3</sub> P=N-MMe <sub>3</sub>		Halbgerman			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ml)			Produkt		
R	M	g	mmol	Formel	g	mmol	Nr.	g	mmol	%
Me	Si	1.06	6.49	Me <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub>	1.15	6.63	I	1.34	2.94	90
Me	Si	2.48	15.2	MeGeCl <sub>3</sub>	2.95	15.2	II	3.30	13.6	90
Me	Si	2.72	16.7	GeCl <sub>4</sub>	3.58	16.7	III	3.94	14.6	88
Me	Si	2.67	16.4	Bu <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub>	4.21	16.3	IV	4.72	16.1	93
Me	Si	2.54	15.6	Me <sub>2</sub> GeBr <sub>2</sub>	4.10	15.6	V	3.83	7.02	90
Me	Si	3.38	20.7	MeGeBr <sub>3</sub>	6.23	25.1	VI	6.22	18.4	89
Me	Si	2.47	15.1	GeBr <sub>4</sub>	5.93	15.1	VII	5.82	14.5	96 <sup>a</sup>
Me	Si	1.53	9.37	Me <sub>2</sub> GeI <sub>2</sub>	3.35	9.40	XVII	3.15	4.61	98
Et	Si	3.56	17.3	Me <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub>	3.01	17.3	IX	3.72	13.8	80
Et	Si	1.24	6.04	MeGeCl <sub>3</sub>	1.26	6.44	X	1.38	4.76	79
Et	Si	3.75	18.3	GeCl <sub>4</sub>	3.96	18.5	XI	5.60	18.0	98
Et	Si	2.85	13.9	Bu <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub>	3.58	13.9	XII	3.78	10.7	77
Et	Si	1.36	6.62	Me <sub>2</sub> GeBr <sub>2</sub>	1.80	6.86	XIII	2.02	3.21	97
Et	Si	1.28	6.23	MeGeBr <sub>3</sub>	2.36	7.21	XIV	2.11	5.56	89
Et	Si	2.15	10.5	GeBr <sub>4</sub>	4.13	10.5	XV	4.04	9.09	87
Et	Si	1.05	5.11	Me <sub>2</sub> GeI <sub>2</sub>	1.82	5.11	XVIII	2.62	3.61	71
Me	Ge	0.82	3.95	Me <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub>	0.70	4.03	I	0.88	1.93	98
Me	Ge	0.85	4.09	MeGeCl <sub>3</sub>	0.85	4.38	II	0.92	3.70	90
Me	Ge	0.84	4.04	GeCl <sub>4</sub>	0.88	4.10	III	1.02	3.79	94
Me	Ge	0.68	3.27	GeBr <sub>4</sub>	1.28	3.26	VII	1.27	3.16	97 <sup>a</sup>
Me	Ge	1.50	7.22	Me <sub>2</sub> GeI <sub>2</sub>	2.62	7.35	VIII	2.28	3.57	99
Et	Ge	0.95	3.84	Me <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub>	0.78	4.49	IX	0.85	3.14	82
Et	Ge	0.95	3.80	MeGeCl <sub>3</sub>	0.84	4.33	X	0.93	3.20	84
Et	Ge	0.81	3.24	GeCl <sub>4</sub>	0.72	3.36	XI	0.91	2.92	90
Et	Ge	1.50	6.00	Me <sub>2</sub> GeI <sub>2</sub>	2.25	6.31	XVI	2.06	2.85	95
Et	Ge	0.86	3.44	GeBr <sub>4</sub>	1.35	3.44	XV	1.28	2.88	84
Me	Sn	1.74	6.85	GeCl <sub>4</sub>	1.65	7.69	III	1.38	5.13	75
Me	Sn	0.85	3.35	GeBr <sub>4</sub>	1.31	3.34	VII	1.28	3.18	95 <sup>b</sup>
Et	Sn	1.04	3.51	GeCl <sub>4</sub>	0.94	4.38	XI	0.69	2.22	63
Et	Sn	1.08	3.65	GeBr <sub>4</sub>	1.42	3.64	XV	1.17	2.63	72
II		3.48	14.0	NaOSiMe <sub>3</sub>	3.14	28.0	XIX	3.34	9.38	67
III		2.06	7.66	NaOSiMe <sub>3</sub>	2.58	23.0	XX	3.01	7.00	91

<sup>a</sup> Rohprodukt, NMR-spektroskopisch rein. <sup>b</sup> Rohprodukt, mit Spuren an Me<sub>3</sub>SnBr verunreinigt. <sup>c</sup> Diäthyläther.

tuell doch notwendige Reinigung konnte durch Destillation (X, XI, XIV, XV) oder Sublimation (II, III, VI, IX) erreicht werden.

(b) Die Umsetzungen mit  $n\text{-Bu}_2\text{GeCl}_2$  wurden ohne Lösungsmittel bei  $100^\circ\text{C}$  durchgeführt, und das sich bildende  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert. Nach etwa 50 Stunden waren die Entsilylierungsreaktionen beendet. Die erhaltenen Rohprodukte wurden destillativ aufgearbeitet. Ansätze und Ausbeuten sämtlicher Entsilylierungen sind in der Tab. 4 zusammengefasst. Die analytischen Daten für die Verbindungen I–VII, IX–XV, XVII und XVIII sind bereits publiziert [7].

### Umgermylierungsreaktionen

Die Umsetzungen von  $\text{Me}_3\text{PNGeMe}_3$  und  $\text{Et}_3\text{PNGeMe}_3$  mit Halogengermanen wurden wie die oben beschriebenen Entsilylierungen durchgeführt. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. 4. VIII: Schmp.: ab  $195^\circ\text{C}$  Zers.; Gef.: C, 18.67; H, 4.88; N, 4.50; I, 39.52.  $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{Ge}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{P}_2$  ber.: C, 18.79; H, 4.73; N, 4.38; I, 39.70%. XVI: Schmp.: ab  $210^\circ\text{C}$  Zers.; Gef.: C, 26.46; H, 5.73; N, 3.80; I, 34.94.  $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{Ge}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{P}_2$  ber.: C, 26.56; H, 5.85; N, 3.87; I, 35.08%.

### Entstannylierungsreaktionen mit $\text{GeCl}_4$ und $\text{GeBr}_4$

Die Durchführung dieser Umsetzungen erfolgte ebenfalls wie oben beschrieben. Zur Abtrennung des  $\text{Me}_3\text{SnBr}$  vom gewünschten Produkt VII wurde das vom Lösungsmittel befreite Feststoffgemisch zwei Tage lang im Ölpumpenvakuum auf  $50^\circ\text{C}$  gehalten. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. 4.

### Umsetzungen von II und III mit $\text{NaOSiMe}_3$

II bzw. III wurden in einem 100 ml-Zweihalskolben, der mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Rührstab versehen war, in Äther vorgelegt. Unter Rühren und Kühlen wurde die äquimolare ätherische  $\text{NaOSiMe}_3$ -Lösung langsam zugetropft. Es setzte sofort eine exotherme Reaktion ein. Nach kurzer Zeit fiel  $\text{NaCl}$  als farbloser Niederschlag aus, der nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert wurde. Nach dem Abziehen des Äthers wurden die verbleibenden flüssigen Rückstände im Vakuum destilliert. Ansätze und Ausbeuten entnehme man der Tab. 4.

### Dank

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur sind wir für zahlreiche Diskussionen und sein stetes Interesse an dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

### Literatur

- 1 W. Wolfsberger, H.H. Pickel und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 307.
- 2 W. Wolfsberger, H.H. Pickel und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1830.
- 3 W.S. Sheidrick und W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 22.
- 4 W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 961, sowie unveröffentlicht.
- 5 H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1000.
- 6 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 41.
- 7 W. Wolfsberger und H.H. Pickel, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C8.
- 8 J.C. Baldwin, M.F. Lappert, J.B. Pedley und J.A. Teverson, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1980.
- 9 M.F. Lappert, GDCh-Vortrag, Univ. Würzburg (12. 1. 1968).
- 10 C. Couret, J. Satgé, J. Escudié und F. Couret, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 287.

- 11 V.F. Mironov, E.S. Sobolev und L.M. Antipin, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 2573.
- 12 K. Jones und M.F. Lappert, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1964) 67.
- 13 H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 1664.
- 14 H. Schmidbaur und G. Jonas, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1120.
- 15 W. Wolfsberger, Dissertation, Univ. Würzburg, 1968.
- 16 W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 152.
- 17 J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper and Row, New York, 1972.
- 18 E.S. Gould, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1967.
- 19 vgl. z.B. (a) H. Schmidbaur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2336; (b) S. Sorriso, A. Ricci und R. Danieli, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 61; (c) A.N. Egorochkin, S.Ya. Khorshev, J. Satgé, P. Riviére und J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 239 und dort zitierte Literatur.
- 20 R. Schmutzler, in V. Gutmann (Ed.), *Halogen Chemistry. Vol. II*, Academic Press, New York, 1967.
- 21 E.L. Muetterties, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 266.
- 22 E.L. Muetterties, *Quart. Rev.*, 20 (1966) 245.
- 23 L.G. Hoard und R.A. Jacobson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1203.
- 24 R. Appel, R. Milker und I. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429 (1977) 69.
- 25 P. Wisian-Neilson, R.H. Neilson und A.H. Cowley, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1460.
- 26 (a) J. Satgé und G. Dousse, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 2406; (b) A. Marcland, M.-H. Soulard, M. Massol, J. Barrau und J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 175.
- 27 L. Birkofer und S.M. Kim, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2100.
- 28 I. Ruidisch und M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 311 (1961) 331.
- 29 W. Wolfsberger, *J. Organometal. Chem.*, 88 (1975) 133.
- 30 M. Wieber, C.D. Frohning und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 427.
- 31 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 1. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart, 1954.
- 32 M.P. Brown und E.G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4166.
- 33 (a) L.H. Sommer, E.W. Pietrusza und F.C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2282; (b) W.S. Tatlock und E.G. Rochow, *J. Org. Chem.*, 17 (1952) 1555.
- 34 N. Hagihara, M. Kumada und R. Okawara, *Handbook of Organometallic Compounds*, W.A. Benjamin, I Inc., New York, 1968.