

α -ELIMINIERUNGSREAKTIONEN AN TRIHALOGENGERMYLPHOSPHINEN

W.-W. DU MONT und H. SCHUMANN*

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

(Eingegangen den 23. Dezember 1976)

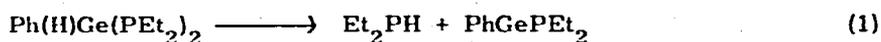
Summary

Germaniumtetrachloride and -bromide react with equimolar amounts of di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphine yielding di-tert-butyltrichloro- and -tribromogermlylphosphine by a substitution reaction, as well as the isomeric di-tert-butylhalogenophosphine-dihalogenogermlylenes which are formed by a redox reaction. Both types of compounds react with tertiary phosphines by elimination of di-tert-butylhalogenophosphine forming triorganophosphine-dichloro- and -dibromo-germlylenes. The process of formation and the properties of the new germlylenes are discussed.

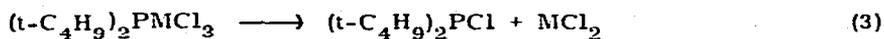
Zusammenfassung

Germaniumtetrachlorid und -bromid geben mit Di-tert-butyl-(trimethylsilyl)phosphin Substitutions- und Redoxreaktionen nebeneinander. Bei Umsetzung der Reaktionspartner im Molverhältnis 1 : 1 liefert die Substitutionsreaktion Di-tert-butyltrichlor- und -tribromgermylphosphin, gleichzeitig entstehen durch die Redoxreaktion die isomeren Di-tert-butylhalogenphosphin-dihalogengermylene. Aus beiden Verbindungstypen wird durch tertiäre Phosphine Di-tert-butylhalogenphosphin verdrängt, wobei Triorganophosphin-dichlor- und dibromgermylene entstehen. Bildungsweise und Eigenschaften der neuen Germylene werden diskutiert.

Von Silyl- und Stannylphosphinen sind seit längerer Zeit vollständige Verbindungsreihen des Typs $R_n M(PR_2)_{4-n}$ [M = Si, Sn; n = 0 - 3] bekannt. Phosphinsubstituierte Derivate von Germaniumtetrachlorid konnten erst vor kurzem von uns erstmals hergestellt werden [1 - 4]. Reaktionen von Germaniumtetrahalogeniden mit Alkalidiphenylphosphiden oder mit Diphenylphosphin und Triäthylamin führen bekanntlich nicht zu stabilen Ge(IV)phenylphosphinen, sondern zu polymeren Diphenylphosphinogermanen verschiedener Zusammensetzung neben Tetraphenyldiphosphin [3]. Redoxdisproportionierungen oder gezielte α -Eliminierungen sind bei Germylphosphinen möglich, wenn am Germanium geeignete Austrittsgruppen zur Verfügung stehen. Die Bildung von Tetraphenyldiphosphin als Beiprodukt bzw. phosphorhaltiges Hauptprodukt bei Versuchen zur Synthese von Chlorgermyl- und Chlorstannyldiphenylphosphinen deutet auf α -Eliminierungsreaktionen am Germanium und Zinn hin [3 - 5], SATGE et. al. zeigten, daß Germylphosphine, die an Germanium Wasserstoffatome oder Organogermylgruppen als Substituenten gebunden enthalten, bereits unter milden Bedingungen zu sekundären Phosphinen bzw. Germylphosphinen und phosphinsubstituierten Germylenen zersetzt werden können [6 - 8]. (Gl. 1 u. 2):

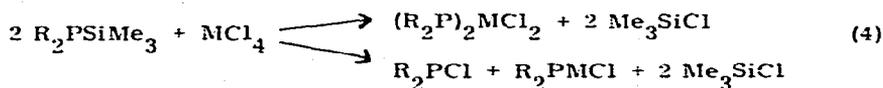


Unsere Untersuchungen zeigen, daß die Veränderung der Polarisierung der Ge-P bzw. Sn-P Bindungen unter dem Einfluß stark elektronegativer Substituenten am Germanium und Zinn sogar die Eliminierung von Halogenphosphinen aus Halogengermyl- und -stannylphosphinen ermöglicht [9].



M = Sn : 20°C ; M = Ge : 100°C, 1 Torr

So zerfällt Di-tert-butyl(trichlorstannyl)phosphin bereits bei Raumtemperatur irreversibel zu Di-tert-butylchlorphosphin und Zinndichlorid, das entsprechende Trichlorgermylphosphin gibt die α -Eliminierung bei Versuchen, die Verbindung unter vermindertem Druck zu destillieren [4]. Auch bei Versuchen zur Synthese mehrzähliger Germyl- und Stannylphosphine nach Gl. (4) traten Redox-Nebenreaktionen auf, die mit α -Eliminierungen am Germanium und Zinn erklärt werden können [9].

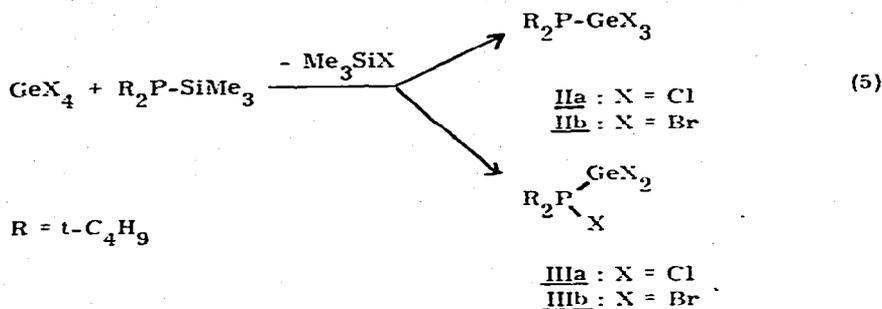


M = Ge, Sn, R = t-C₄H₉

Im Folgenden berichten wir über Untersuchungen zum Verlauf von Substitutions- und α -Eliminierungsreaktionen im System Di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphin / GeCl₄ und GeBr₄ [1].

Ergebnisse

Germaniumtetrachlorid und -bromid reagieren mit der äquimolaren Menge an Di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphin (I) in inerten Lösungsmitteln rasch und exotherm unter Entwicklung von Halogentrimethylsilan. Als rohes Reaktionsprodukt erhielten wir stets zwei verschiedene, die (t-C₄H₉)₂P-Gruppe enthaltende Verbindungen, die ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-spektroskopisch unterschieden werden können. Hauptprodukt sind die erwarteten Trihalogengermylphosphine (IIa, IIb); bei der anderen Komponente handelt es sich um die isomeren Halogenphosphin-dihalogengermylene IIIa und IIIb (Gl. 5).



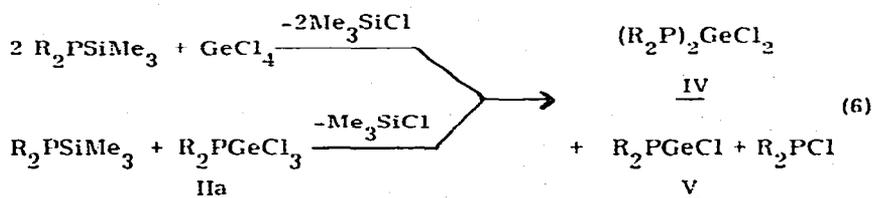
Reines IIa erhielten wir in Form farbloser Kristalle durch längeres Aufbewahren des öligen Rohprodukts IIa/IIIa [4]. Bei der Synthese nach Gl. 5 entstandenes IIIa lagert sich demnach langsam um zu IIa, die Einschleibsreaktion (IIIa → IIa) kann kernresonanzspektroskopisch bequem verfolgt werden. Im entsprechenden System IIb/IIIb läuft unter den gleichen Bedingungen keine merkliche Umwandlung (IIIb → IIb) ab. Versuche zur Trennung der isomeren Verbindungen II und III durch Destillation oder Umkristallisation waren nicht erfolgreich. Es zeigte sich jedoch, daß zur Synthese von neuen Phosphingermylenen die Verbindungen II, III oder Gemische davon gleichwertig eingesetzt werden können.

Die Einschleibsreaktion (IIIa → IIa) konnte auch ausgehend von GeCl₂-Dioxan bewiesen werden [10, 11]: Di-tert-butylchlorphosphin verdrängt Dioxan aus dem GeCl₂-Dioxankomplex. Es liegt ein Gleichgewicht vor, daher gibt nicht-koordiniertes Phosphin eine rasche Austauschreaktion mit dem im kinetisch labilen Germylenaddukt gebundenen Phosphinliganden. Aufgrund der Äquilibrierung der Phosphorkerne werden in ³¹P-NMR-Spektren, je nach Stöchiometrie und Konzentrationen, Verschiebungen zwischen 145 ppm (Di-tert-butylchlorphosphin) und etwa 120 ppm (IIIa) gemessen.

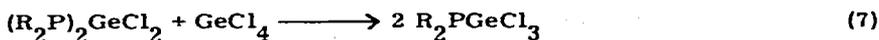
Während die Reaktion der Germaniumtetrahalogenide mit der äquimolaren Menge an I Gemische von Germylphosphin (II) und Phosphingermylen (III) liefert, entstehen bei der Umsetzung von GeCl₄ mit zwei oder mehr Mol I kompliziertere Produktgemische. Chlortrimethylsilan wird freigesetzt, die

Reaktionslösung nimmt eine intensiv gelbe Farbe an und besteht - nach ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren zu schließen - aus einer ganzen Anzahl von Verbindungen. ^{31}P -Resonanzen bei 144 ppm und 68.7 ppm können den Verbindungen Di-tert-butylchlorphosphin und Bis(di-tert-butylphosphino)dichlorgerman (IV) zugeordnet werden. Aus der Lösung scheidet sich ein pulveriger gelber Niederschlag der ungefähren Zusammensetzung $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PGeCl}$ (V) ab. Diese Verbindung konnte inzwischen auf anderem Wege rein dargestellt werden [9]. Offensichtlich sind auch hier (Gl.6) Substitutions- und Redoxreaktionen nebeneinander abgelaufen.

Für die Bildung von Di-tert-butylchlorphosphin und das Ge(II)-Phosphin V kann nicht allein die Redox-Nebenreaktion nach Gl 5 verantwortlich sein, denn auch bei der Verwendung von reinem Di-tert-butyltrichlorgermylphosphin (IIa) als Reaktionspartner für das Silylphosphin I erhält man Gemische von Ge(IV)- und Ge(II)-Organophosphorverbindungen. (Gl. 6):



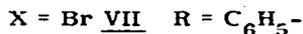
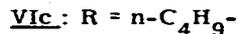
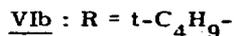
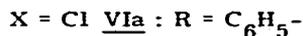
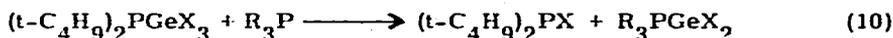
Versetzt man die nach Gl 6 erhaltenen Reaktionsgemische mit einem Überschuß an Germaniumtetrachlorid, so löst sich der Niederschlag von V auf, die Reaktionslösung erwärmt sich und wird rasch farblos. IIa und IIIa sind nunmehr wieder die einzigen Reaktionsprodukte: IV komproportioniert mit GeCl_4 zu IIa, von V [Ge(II)] wird die $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}$ -Gruppe auf Ge(IV) übertragen und das entstehende Dichlorgermylen koordiniert mit Di-tert-butylchlorphosphin zu IIIa (Gl. 7 - 9).



Da sich als Folgereaktion noch die Germyleneinschiebung $\underline{IIIa} \longrightarrow \underline{IIa}$ anschließt, entsteht letztlich nur \underline{IIa} als stabiles Reaktionsprodukt.

Um den Verlauf der Redoxreaktionen nach Gl. 5 u. 6 unter Ausschluß von Substitutionsreaktionen aufzuklären, untersuchten wir die Reaktionen in den Systemen Trihalogengermylphosphin/Trialkyl- und -arylphosphin sowie Germaniumtetrahalogenid/Tri-tert-butylphosphin.

Die Trichlor- und Tribromgermylphosphine \underline{IIa} und \underline{IIb} geben mit tertiären Phosphinen α -Eliminierungsreaktionen, bei denen neben Di-tert-butylhalogenphosphinen Triorganophosphindihalogengermylene gebildet werden (Gl. 10).



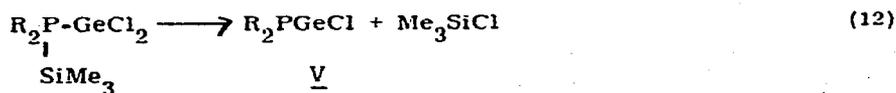
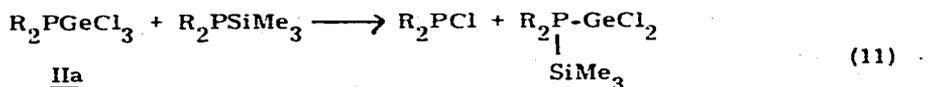
Die Reaktionen laufen bereits bei Raumtemperatur in Toluol ab, die Vollständigkeit der Umsetzungen kann ^{31}P -NMR- und 1H -NMR-spektroskopisch kontrolliert werden.

Die Triorganophosphingermylene \underline{VIa} , \underline{VIb} und \underline{VII} können mit Pentan aus der Reaktionslösung gefällt werden und fallen in 70 - 90 Prozent

Ausbeute an. Bei Vic erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels ein flüssiges Produkt, von dem Di-tert-butylchlorphosphin auch durch Kristallisation bei tieferer Temperatur nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Auch Versuche zur Darstellung von Vic aus dem GeCl_2 -Dioxankomplex führten nur zu Gleichgewichtsreaktionen, aus denen reines Vic nicht erhalten wurde [13]. Zur Synthese von VII setzten wir das nach Gl. 5 gebildete Gemisch IIb / IIIb ein: An IIb tritt die α -Eliminierungsreaktion ein, von IIIb verdrängt Triphenylphosphin den schwächeren Liganden Di-tert-butylbromphosphin.

Triphenylphosphin-dibromgermylen (VII) ist eine farblose kristalline Verbindung. Wie die Phosphin-dichlorgermylene ist VII empfindlich gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff, kann aus Benzol oder Toluol umkristallisiert werden und ist in Lösung kinetisch labil. Chemische Reaktionen an VII werden von uns gegenwärtig untersucht.

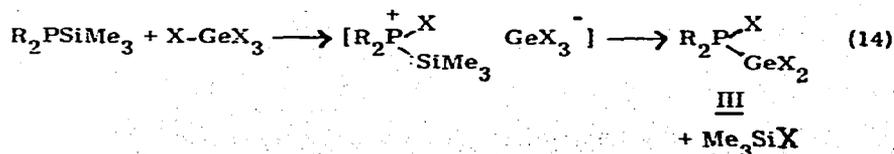
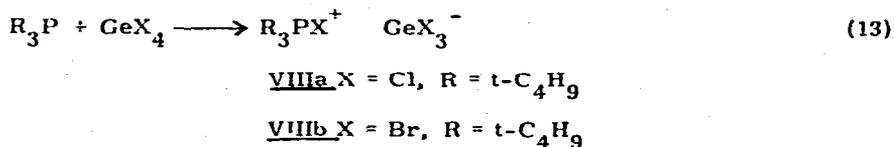
Die Bildung von phosphinstabilisierten Germylenen nach Gl. 10 macht nun eine vernünftige Interpretation der Redoxreaktion an Di-tert-butyltrichlorgermylphosphin (IIa) mit dem Silylphosphin I möglich:



Zunächst bewirkt das Silylphosphin die α -Eliminierung (Gl. 11), wobei ein Silylphosphin-Germylenaddukt gebildet werden sollte. Diese Zwischenstufe stabilisiert sich unter Abgabe von Chlortrimethylsilan zum phosphinsubstituierten Germylen V. Daneben kann auch eine α -Eliminierung von Bisphosphin IV zu V und Di-tert-butylchlorphosphin nicht ausgeschlossen werden. Eine Erklärung für das Auftreten von Halogenphosphindihalogen-

germylen neben Trihalogengermylphosphinen bei der Synthese nach Gl. 5 böten somit α -Eliminierungsreaktionen durch lokalen Überschuß an Di-tert-butyl-trimethylsilylphosphin. Allerdings erhält man auch bei Zugabe von nur wenigen Tropfen einer Lösung des Silylphosphins zu einem großen Überschuß an Germaniumtetrahalogenid das Gemisch von II und I.I in kaum verändertem Verhältnis.

Einen Hinweis auf den möglichen Ablauf der Reaktion lieferte das Studium der Umsetzung von GeCl_4 und GeBr_4 mit Tri-tert-butylphosphin. Hier sind wiederum Substitutionsreaktionen ausgeschlossen, und die Ähnlichkeit von Tri-tert-butylphosphin mit Di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphin (I), was Donoreigenschaften, Ionisierungspotential [$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$: 7.68 eV und I: 7.63 eV] und räumlichen Anspruch angeht [15, 16], läßt den Vergleich nicht unvernünftig erscheinen. Tri-tert-butylphosphin bildet mit GeCl_4 und GeBr_4 nicht - wie andere Phosphine - 1 : 1 oder 2 : 1 Komplexaddukte, sondern Tri-tert-butylhalogenphosphonium-trihalogengermanat(II)-salze [17]. Formuliert man die Reaktion von I mit GeCl_4 und GeBr_4 auf entsprechende Weise, so erhält man eine Halogen(trimethylsilyl)phosphonium-Zwischenstufe, die nicht stabil ist, so daß bei der Bildung von Halogen-trimethylsilan Di-tert-butylhalogenphosphin und Dihalogengermylen entstehen, die zu III assoziieren.



Einen eindeutigen Beweis für die Existenzfähigkeit der postulierten Zwischenstufe konnten wir bis jetzt nicht erbringen. Die "normale" Substitutionsreaktion von I mit Germaniumtetrahalogeniden sollte im Gegensatz zu Gl. 14 über eine Zwischenstufe mit erhöhter Koordinationszahl am Germanium verlaufen. Die Existenzfähigkeit von Organoelement(IVb)phosphin-Element(IVb)halogenidaddukten wurde vor kurzem von uns bewiesen [18].

SnCl_4 (als Überschußkomponente) spaltet die Si-P-Bindung in I glatt oxidativ, SiCl_4 gibt nur die Umsilylierungsreaktion [9]. Der Verlauf der Reaktionen von I mit Germaniumtetrahalogeniden zeigt, daß Zwischenstufen und Endprodukte von Substitutions- und Redoxreaktion hier energetisch vergleichbar sind, so daß nach Gl. 5 in einer kinetisch kontrollierten Reaktion das Gemisch IIa/IIIa entsteht, wonach sich IIIa in das thermodynamisch stabilere IIa umlagert.

Spektroskopische Untersuchungen

Die ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren der Halogengermylphosphine, Phosphinhalogengermylene und Halogenphosphoniumgermanate wurden in Toluol/ C_6D_6 bzw. in Dichlormethan/ C_6H_6 gemessen. In den ^1H -NMR-Spektren der tert-Butylphosphine erscheinen stets Dublettsignale aufgrund der Kopplung $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$. Diese Kopplungskonstante nimmt bei Germylphosphinen zu mit Einführung von Chloratomen am Germanium [4]. Für ein gegebenes Phosphin steigt $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ zudem bei Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphor, so auch bei Adduktbildung mit GeCl_2 oder GeBr_2 : Bei Anwesenheit von überschüssigem Phosphin erhält man in den NMR-Spektren gemittelte Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten, d. h., die Phosphingermylene sind kinetisch labil. Die Änderung der ^{31}P -Chemischen Verschiebungen bei Koordination mit GeCl_2 oder GeBr_2 zeigt keinen einheitlichen Trend. Die ^{31}P -NMR-Signale von Tri-n-alkylphosphinen

TABELLE 1

NMR-DATEN VON TRIHALOGERMYLPHOSPHINEN, PHOSPHINDIHALOGERMYLENYLENEN UND

HALOGENPHOSPHONIUM-TRIHALOGERMYLENANEN.

[^1H -NMR-Chemische Verschiebungen in ppm gegen TMS, ^{31}P -NMR-Chemische Verschiebungen in ppm gegen 85%ige H_3PO_4 als Standard, positives Vorzeichen entspricht jeweils Verschiebung zu niedrigerem Feld, Kopplungskonstanten in Hz. (Varian XL 100, 40,5 MHz für ^{31}P)

Verbindung ($R = t\text{-C}_4\text{H}_9$)	$d(^1\text{H})$	$^3\text{J}(\text{HP})$	$d(^{31}\text{P})$
$\text{R}_2\text{PGe}(\text{CH}_3)_3$	[19]	11.0	14.3
$(\text{R}_2\text{P})_2\text{GeCl}_2$	IV [9]	12.8	68.7
R_2PGeCl_3	IIa [4]	12.8	94.8
$\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})\text{GeCl}_2$	IIIa [4]	14.5	119.0
$\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})\text{GeCl}_2$	IIIa [b] [11]	13.6	127.1
R_2PCI		12.1	144
R_2PBr		12.0	152
R_2PGeBr_3	IIb [c]	12.6	115.1
$\text{R}_2\text{P}(\text{Br})\text{GeBr}_2$	IIIb [c]	13.7	118.1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PGeCl}_2$	VIa [13]	7.27 (m)	- 3.9
R_3PGeCl_2	VIb [13]	1.35 (d)	35.6
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PGeCl}_2$	VIIc [d]		14.0
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PGeCl}_2$	VIIc [b] [13]		10.6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PGeBr}_2$	VII		- 8.2
$\text{R}_3\text{PCl}^+\text{GeCl}_3^-$	VIIIa [17]	17.45	121.9
$\text{R}_3\text{PBr}^+\text{GeBr}_3^-$	VIIIb [17]	17.3	123.7

[a] neben R_2PGeCl_3 ; [b] neben Dioxan; [c] im Gemisch IIb/IIIb; [d] neben R_2PCI

werden zu niederen Feldern verschoben, Tri-tert-butylphosphin und Di-tert-butylhalogenphosphine erleiden Hochfeldverschiebungen um 20 - 30 ppm und bei Triphenylphosphindihalogengermylenen ist der Effekt überhaupt gering [13].

Die Schwingungsspektren der Phosphindichlorgermylene wurden bereits diskutiert [13], die Daten von VII lassen sich vernünftig in die bekannte Systematik einordnen (geringe Verschiebung der X-sensitiven Aromatenschwingungen, niedrige Wellenzahlen für die Valenzschwingungsbanden der PGeBr_2 -Einheit: 205 cm^{-1} , 227 cm^{-1} u. 242 cm^{-1} im Ramanspektrum). Im IR-Spektrum von VIIIb findet man zwischen 4000 cm^{-1} und 250 cm^{-1} nur Banden des Kations $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PBr}^+$. Eine Diskussion hierüber erfolgt demnächst im Zusammenhang mit anderen Tri-tert-butylhalogenphosphoniumionen.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Luftausschluß in Argon-Atmosphäre durchgeführt.

Reaktionen von Germaniumtetrachlorid mit Di-tert-butyl-(trimethylsilyl)phosphin (I): a) Überschuß an GeCl_4 [4]: Zu einer Lösung von 2.14 g (10 mMol) Germaniumtetrachlorid werden tropfenweise 1.52 g (7 mMol) I gegeben. Die Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt: I reagiert mit GeCl_4 sofort unter Bildung von Chlortrimethylsilan. Bereits nach den ersten Tropfen I liegen in Lösung zwei die $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}$ -Gruppe enthaltende Verbindung vor: Etwa 65 % IIa [$^3\text{J}(\text{HP}) = 12.7 \text{ Hz}$] und 35 % IIIa [$^3\text{J}(\text{HP}) = 13.3 \text{ Hz}$]. Dieses Mengenverhältnis ändert sich während der weiteren Reaktion kaum noch. NMR-Daten der Lösung nach Zugabe von 7 mMol I: IIa $\delta(^1\text{H}) = 1.36 \text{ ppm}$, $^3\text{J}(\text{HP}) = 12.9 \text{ Hz}$ und IIIa $\delta(^1\text{H}) = 1.22 \text{ ppm}$, $^3\text{J}(\text{HP}) = 14.5 \text{ Hz}$.

Dieses Reaktionsgemisch kann wie beschrieben aufgearbeitet werden [4]. Nach Abziehen von Lösungsmittel (Toluol oder Benzol) und Chlortrimethylsilan unter vermindertem Druck bleibt ein öliges farbloses Produkt zurück, aus dem nach mehreren Tagen reines IIa auskristallisiert. Auch das über den Kristallen verbleibende Öl besteht aus IIa mit nur noch etwa 15 % IIIa als "Verunreinigung". Zu α -Eliminierungsreaktionen mit tertiären Phosphinen können Rohprodukt oder reines IIa gleichwertig eingesetzt werden.

b) Überschuß an I: Zu 2.2 g (10 mMol) I in Benzol oder Toluol werden unter Rühren 1.07 g (5 mMol) GeCl_4 gegeben. Die Lösung erwärmt sich und nimmt eine gelbe Farbe an; nach wenigen Minuten scheidet sich aus der Lösung ein gelber pulveriger Niederschlag ab. Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigt, daß mehrere die $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}$ -Gruppe enthaltende Verbindungen nebeneinander vorliegen. Hauptprodukt ist Bis(di-tert-butylphosphino)dichlorgerman (IV) [$\delta(^1\text{H}) = 1.5 \text{ ppm(d)}$, $^3\text{J(HP)} = 12.8 \text{ Hz}$, $\delta(^{31}\text{P}) = 68.7 \text{ ppm}$]. Daneben konnte noch Di-tert-butylchlorphosphin ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [$\delta(^{31}\text{P}) = 145.6 \text{ ppm}$]. Eine Trennung dieses Gemischs gelang nicht. Über die gezielte Darstellung von V, das anscheinend im gelben Niederschlag enthalten ist [Cl-Gehalt 15.3 %, ber. für IV: 16.34 %, für V: 14.00 %, $\nu(\text{GeCl}): 311 \text{ cm}^{-1}$ (IR, CsJ/Nujol)], wird berichtet [9]. Bei Zugabe von 1,5 g GeCl_4 zum Reaktionsgemisch bildet sich in exothermer Reaktion wieder eine klare farblose Lösung, die IIa und IIIa enthält und entsprechend aufgearbeitet werden kann [4].

α -Eliminierungsreaktionen an Di-tert-butyltrichlorgermylphosphin (IIa):

a) Reaktion von IIa mit Di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphin (I): Man erhält dieselben Reaktionsgemische (gelbe Lösung, gelber Niederschlag usw.) wie bei der Umsetzung von I mit 1/2 Äquivalent GeCl_4 .

b) Tri-tert-butylphosphin-dichlorgermylen (VIb): Zu 1.0 g (3 mMol) IIa in 10 ml Benzol wurden 0,6 g (3 mMol) Tri-tert-butylphosphin gegeben. Die Lösung erwärmt sich ein wenig, beim Abkühlen entsteht ein farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Fällung werden etwa 15 ml Pentan zugesetzt, dann wird der Niederschlag abgetrennt, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0.8 g (77 %) VIb vom Schmp. 175-180°C (Zers.). Kryoskopische Molmassenbestimmungen in Benzol lieferten Werte zwischen 300 und 400. Andere Lösungsmittel wie Äther oder Halogenkohlenwasserstoffe können nicht als völlig inert gegenüber Germylenen angesehen werden [13]. Gef.: C, 39.69; H, 7.90. $C_{12}H_{27}Cl_2GeP$. Ber.: C, 41.68; H, 7.87 %; Molmasse, 345.84.

c) Triphenylphosphin-dichlorgermylen (VIa): 2.3 g (7.1 mMol) IIa wurden mit 1.88 g (7.2 mMol) Triphenylphosphin 3 Tage bei Raumtemperatur in Benzol/Pental gerührt. Der Niederschlag wurde wie unter b) isoliert. Ausbeute: 2.4 g (83 %) VIa, farbl. Kristalle vom Schmelzpunkt 175°C (sintert bereits oberhalb 120°C) [13, 14]. Gef.: C, 53.63; H, 4.00. $C_{18}H_{15}Cl_2GeP$. Ber.: C, 53.28; H, 3.73 %; Molmasse, 405.81.

d) Reaktion von IIa mit Tri-n-butylphosphin 1.6 g (5 mMol) IIa wurden in 10 ml Pentan mit 1.0 g (5 mMol) Tri-n-butylphosphin zur Reaktion gebracht. Auch nach längerer Reaktionszeit bildete sich kein Niederschlag. Der Ablauf der Reaktion nach Gl. 10 konnte aber ^{31}P -NMR-spektroskopisch bewiesen werden [$\delta(^{31}P)$]=146.5 ppm: $(t-C_4H_9)_2PCl$, $\delta(^{31}P)$ =14.0 ppm: $(n-C_4H_9)_3PGeCl_2$]. Aus dem bei Raumtemperatur flüssigen Gemisch konnte VIc durch Kristallisation bei -78°C angereichert, aber nicht rein erhalten werden.

Reaktion von Germaniumtetrabromid mit Di-tert-butyl(trimethyl-

silyl)phosphin (I): Zu einer Lösung von 3.4 g (8.7 mMol) Germanium-tetrabromid in 20 ml Toluol werden tropfenweise 2 g (9.2 mMol) I gegeben. Die Lösung nimmt eine gelbliche Farbe an, zugleich bilden sich Bromtrimethylsilan und zwei, die $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}$ -Gruppe enthaltende Verbindungen [IIb: $\delta(^1\text{H}) = 1.11 \text{ ppm(d)}$, $^3\text{J(HP)} = 12.6 \pm 0.2 \text{ Hz}$, $\delta(^{31}\text{P}) = 115.7 \text{ ppm}$ und IIIb: $\delta(^1\text{H}) = 0.87 \text{ ppm(d)}$, $^3\text{J(HP)} = 13.7 \pm 0.2 \text{ Hz}$, $\delta(^{31}\text{P}) = 118.1$] Verhältnismäßig starke Schwankungen bei den ^{31}P -Verschiebungen bei Veränderung des Mengenverhältnisses IIb : IIIb, z. B. durch Zusatz von Triphenylarsin als schwachem GeBr_2 -Liganden deuten darauf, daß IIb in gewissem Maße mit Di-tert-butylbromphosphin um die Koordination an GeBr_2 konkurriert [20]. Nach Abziehen von Toluol und Bromtrimethylsilan erhält man 4 g (97 %) des Gemisches IIb/IIIb in Form schmieriger gelber Kristalle, die ohne weitere Reinigung zur Reaktion mit Triphenylphosphin eingesetzt werden können.

Darstellung von Triphenylphosphin-dibromgermylen (VII): 4.5 g (8.5 mMol) vom Gemisch IIb/IIIb wurden in 20 ml Toluol gelöst und mit 2.6 g (9.9 mMol) Triphenylphosphin versetzt. Nach 20 Min. wurde die Reaktionslösung zur Fällung des Germylens mit 20 ml Pentan versetzt. Der farblose Niederschlag wird abgetrennt, mit Pentan gewaschen und bei 0.1 Torr getrocknet. Wir erhielten 3.3 g (79 %) VII vom Schmp. $175\text{--}178^\circ\text{C}$ (Zers.) IR (CsJ, Nujol): 420 ss, 431 ss, 446 ss, 491 m, 503 m, 521 m, 681 st, 710 m, 744 st, 915 s, 998 m, 1025 m, 1098 m, 1160 ss, 1185 ss/cm. Raman: 166(3), 205 Sch(3), 227 Sch(5), 242 (9), 273 (o), 418 (o), 442 (o), 518 (1), 612 (1), 686 (o), 710 (o), 996 (10), 1044 (4), 1096 (4), 1158 (1), 1184 (1), 1584 (6), 3054 (2)/cm. Gef.: C, 43.60; H, 3.60. Molmasse (kryosk. in Benzol), 500 ± 25 . $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{GeP}$. Ber.: C, 43.70; H, 3.06 %; Molmasse, 494.73.

VII zerfällt unter MS-Bedingungen (70 eV, 40°C) zu $(C_6H_5)_3P^+$ ($m/e = 262$), $GeBr_2^+$ ($m/e = 232$) und deren Folgefragmenten. Bei Erhöhung der Temperatur auf 128°C traten auch das Molekülion $(C_6H_5)_3PGeBr_2^+$ ($m/e = 494$) sowie in geringer Menge $(C_6H_5)_3POGeBr_2^+$ ($m/e = 510$) auf [20].

Isotopenverteilungsmuster für den Molekülpeak von VII:

Massen	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501
Häufigkeit(%)	4.3	0.8	14.2	4.4	23.5	7.8	23.3	6.0	11.4	2.1	1.8	0.3

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, sowie Herrn Prof. Dr. J. Müller für die Aufnahme des Massenspektrums.

Literatur

- 1 Vorbericht: W.-W. du Mont und H. Schumann, J. Organomet. Chem. 85 (1975) C45.
- 2 E. W. Abel und S. M. Illingworth, Organomet. Chem. Rev. (1970) 143.
- 3 E. H. Brooks, F. Glockling und K. A. Hooton, J. Chem. Soc. (1965) 4283.
- 4 H. Schumann und W.-W. du Mont, Chem. Ber. 108 (1975) 2261.
- 5 H. Schumann, H.-J. Kroth und W.-W. du Mont, Chem. Ber. 109 (1976) 237.
- 6 P. Riviere, M. Baudet-Riviere, C. Couret und J. Satge, Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem. 4 (1974) 295.
- 7 P. Riviere, J. Satge und D. Soula, J. Organomet. Chem. 72 (1974) 329.
- 8 C. Couret, J. Escudie, P. Riviere, J. Satge und G. Redoules, J. Organomet. Chem. 84 (1975) 191.
- 9 W.-W. du Mont und H. Schumann, Angew. Chem. 87 (1975) 354;

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14 (1975) 368; W.-W. du Mont und B. Neudert, in Vorbereitung.
- 10 S. P. Kolesnikov, V. I. Shiryaev und O. M. Nefedov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim. (1966) 584.
- 11 W.-W. du Mont, B. Neudert, G. Rudolph und H. Schumann, Angew. Chem. 88 (1976) 303; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15 (1976) 308.
- 12 G. Rudolph, Diplomarbeit Techn. Univ. Berlin 1975.
- 13 W.-W. du Mont und G. Rudolph, Chem. Ber. 109 (1976) 3419.
- 14 O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov und I. S. Rogozhin, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim. (1973) 2824.
- 15 W.-W. du Mont, H.-J. Breunig, H. Schumann, H. Goetz, H. Juds und F. Marschner, J. Organomet. Chem. 96 (1975) 49; W.-W. du Mont, Dissertation Techn. Univ. Berlin 1974.
- 16 H. Schumann, M. Heisler und J. Opitz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17 W.-W. du Mont, B. Neudert und H. Schumann, Angew. Chem. 88 (1976) 304; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15 (1976) 308.
- 18 H. Schumann, W.-W. du Mont, B. Wöbke, P. J. Corvan und J. J. Zuckerman, J. Organomet. Chem. im Druck.
- 19 H. Schumann, L. Rösch, H. Neumann und H.-J. Kroth, Chem. Ber. 108 (1975) 1630.
- 20 W.-W. du Mont und G. Rudolph, unveröffentlichte Ergebnisse.