

ALTERNATIV-LIGANDEN

V *. DARSTELLUNG VON CHELATLIGANDEN DES TYPUS $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2$ (X, X' = N, P und/oder As)

J. GROBE * und J. HENDRIOCK

*Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt Hochschulstr. 4,
 61 Darmstadt (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. Oktober 1976)

Summary

Chelating ligands of the general type $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2$ (X, X' = N, P, As) have been prepared by several routes. The new compounds were identified by analytical and spectroscopic (IR, NMR, MS) methods.

Zusammenfassung

Chelatliganden des allgemeinen Typus $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2$ (X, X' = N, P, As) wurden auf verschiedenen Wegen synthetisiert. Die neuen Verbindungen wurden durch analytische und spektroskopische (IR, NMR, MS) Methoden identifiziert.

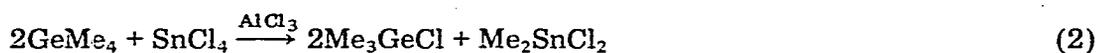
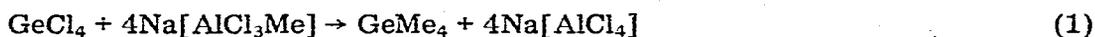
Einleitung

In früheren Arbeiten [1,2] wurde über die Synthese von "Alternativ-Liganden" des Typus $\text{Me}_2\text{XSiMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2$ (X, X' = N, P, As) berichtet. Die Ableitung von Informationen über die Ligandeneigenschaften von X und X' an einer Auswahl von Chrom- und Molybdänkomplexen $\text{M}(\text{CO})_4\text{XSiCX}'$ ergibt zwar gewisse Gesetzmässigkeiten in den spektroskopischen Daten [3], lässt aber den Anteil der verschiedenen Parameter (d_π - d_π -Rückbindung, p_π - d_π -Wechselwirkung, Bindungspartner von X bzw. X') an den beobachteten Effekten bisher nicht erkennen. Um die Zuverlässigkeit der Aussagen zu erhöhen, ist eine Erweiterung der experimentellen Basis vorgesehen. Wir haben daher die Reihe der Liganden XSiCX' durch die entsprechenden Verbindungen des Germaniums $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2$ (X, X' = N, P, As) zu ergänzen versucht. Über die Synthese dieser "Alternativ-Liganden" wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Darstellung der Liganden

Zur Darstellung der Liganden bietet sich als Ausgangsverbindung das Dimethylchloromethyl-chlorgerman, $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$, an, das in einer dreistufigen Synthese aus GeCl_4 zugänglich ist (Gl. 1–3). GeCl_4 wird in der ersten Stufe durch Methylierung in einer Salzschnmelze [4] zu GeMe_4 umgesetzt, das im zweiten Schritt durch Substituentenaustausch mit SnCl_4 [5] in Me_3GeCl überführt wird. Die Gasphasen-Photochlorierung von Me_3GeCl [6] liefert schliesslich die bifunktionelle Ausgangsverbindung $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ in guter Ausbeute.



Die unterschiedliche Reaktivität der beiden funktionellen Gruppen ($\text{Ge}-\text{Cl}$ und $\text{C}-\text{Cl}$) ist Voraussetzung für die Synthese der gemischt substituierten Derivate XGeCX' . Verglichen mit der Darstellung der analogen Siliciumverbindungen, waren vor allem zwei Probleme zu erwarten:

- Die geringere Flüchtigkeit der Ge-Verbindungen erschwert die Isolierung und führt zu höherer thermischer Belastung bei der Rektifikation.
- Die geringere Stabilität der $\text{Ge}-\text{X}$ -Bindungen führt generell zu geringerer thermischer Belastbarkeit.

Aus diesen Gründen waren für die Darstellung möglichst solche Methoden auszuwählen oder zu erarbeiten, die zu hohen Ausbeuten führen und schonende Trennverfahren zulassen. Die eingeschlagenen Synthesewege basieren auf vier Grundreaktionen, die in vielen Fällen kombiniert wurden:

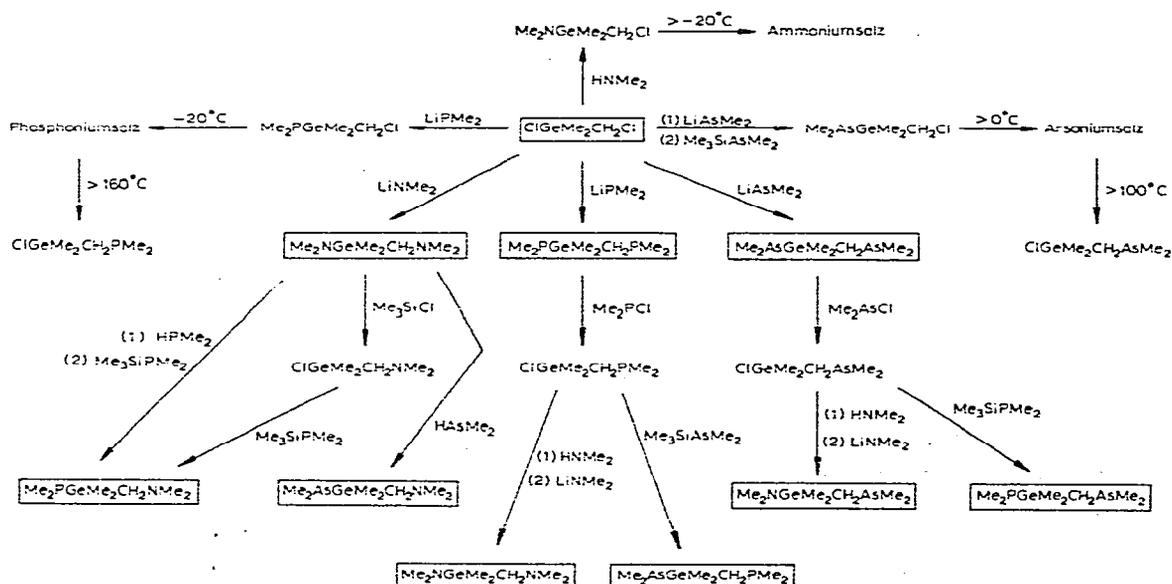


Fig. 1. Reaktionsschema zur Synthese der Chelatliganden $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{X}, \text{X}' = \text{N}, \text{P}, \text{As}$).

1. Alkalisalz-Eliminierung
2. Substituentenaustauschprozesse
3. Aminolyse
4. Säure-Base-Reaktionen

Fig. 1 gibt die Reaktionswege schematisch wieder.

1. Liganden des Typs $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{XMe}_2$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$)

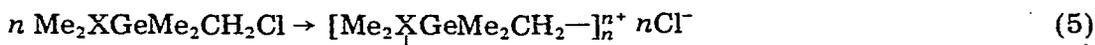
Diese Liganden sind in guten Ausbeuten nach dem durch Gl. 4 wiedergegebenen Alkalisalz-Verfahren zugänglich.



Die unterschiedliche Reaktivität der beiden funktionellen Gruppen erlaubt bei tiefen Temperaturen und entsprechender Stöchiometrie eine stufenweise Substitution. Dabei wird zunächst das reaktivere, an Ge gebundene Chlor ersetzt. Bei höheren Temperaturen und Verwendung von überschüssigem LiXMe_2 entsteht das Disubstitutionsprodukt.

Darstellung von $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$)

Die $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ -Verbindungen werden in Anlehnung an eine Methode von Abel [7] und Anderson [8] zur Darstellung von $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_3$ durch Umsetzung von $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ mit äquimolaren Mengen von "in situ" präpariertem LiXMe_2 in Benzol, Pentan oder Äther bei -40 bis -50°C gewonnen (Gl. 4a). Die gewünschten Verbindungen bilden sich in praktisch quantitativer Ausbeute, erweisen sich jedoch beim Übergang vom Arsino- zum Aminoderivat als zunehmend instabil. Grund für diese Instabilität ist wie bei den Si-analogen Verbindungen [2] die Bildung von Oniumsalzen nach Gl. 5.



Die Oniumsalzbildung nimmt mit abnehmender Basizität von X deutlich ab; während $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ bereits in Lösung unterhalb 0°C und $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ bei -20°C in reiner Form unter Salzbildung reagieren, lässt sich $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ unter vermindertem Druck bei 32°C destillieren und bei -10°C über längere Zeit unverändert aufbewahren. Die Unbeständigkeit erschwert die Handhabung dieser Verbindungen erheblich. Sie sind deshalb für die Synthese der gemischt substituierten Liganden XGeCX' nur bedingt geeignet.

Die thermische Behandlung der Halbliganden $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) führt über das Oniumsalz (G. 5) unter Ge-X-Spaltung nach Gl. 6 zu den isomeren Produkten $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{XMe}_2$.



Dabei bildet sich die Arsenverbindung bei ca. 100°C innerhalb von 24 Stunden, bei 20°C innerhalb eines halben Jahres quantitativ, während sich das Phosphoniumsalz selbst bei 160°C nur in geringem Umfang umlagert. Die rasche Salzbildung und im Fall der Phosphorverbindung die unvollständig verlaufende thermische Ge-P-Spaltung stehen im Widerspruch zu der von Brooks et al. [9] be-

schriebenen Umsetzung von $(C_2H_5)_3GeP(C_6H_5)_2$ mit CH_3J , bei der die Phosphoni-umsalzzstufe nicht beobachtet, sondern eine glatte Ge—P-Bindungsspaltung nach Gl. 7 gefunden wurde.



Die hohe Umwandlungsgeschwindigkeit der Verbindungen $Me_2XGeMe_2CH_2Cl$ ($X = N, P$) liess lediglich eine NMR-spectroskopische Charakterisierung im Gemisch mit der Ausgangsverbindung $ClGeMe_2CH_2Cl$ zu. Das bei Normalbedingungen noch gut handhabbare Arsinderivat konnte als Reinsubstanz spektrometrisch (NMR, MS, IR) identifiziert werden.

Darstellung von $Me_2XGeMe_2CH_2XMe_2$ ($X = N, P, As$)

Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt durch Umsetzung von $ClGeMe_2CH_2Cl$ mit einem 50–80%igen Überschuss von $LiXMe_2$ in Benzol oder Hexan bei 60–80°C. Die Liganden werden nach Abtrennung des festen $LiCl$ durch fraktionierte Destillation in reiner Form erhalten.

2. Liganden des Typs $Me_2XGeMe_2CH_2X'Me_2$ ($X \neq X'$; $X, X' = N, P, As$)

Die Darstellung der gemischt substituierten Liganden $XGeCX'$ kann prinzipiell über die Halbliganden $XGeCCl$ oder $ClGeCX'$ erfolgen. Wie weiter oben berichtet, sind die Verbindungen $XGeCCl$ so instabil, dass eine Substitution des C-gebundenen Chloratoms durch $X'Me_2$ -Gruppen stets von der Bildung erheblicher Mengen an Nebenprodukten begleitet ist.

Die isomeren Halbliganden $ClGeMe_2CH_2X'Me_2$ sind mit Ausnahme der Arsenverbindung nicht in reiner Form zugänglich. Die verhältnismässig einfache Darstellung der symmetrischen Disubstitutionprodukte $Me_2X'GeMe_2CH_2X'Me_2$ und die bekannte unterschiedliche Reaktivität von Ge— X' - bzw. C— X' -Bindungen lassen jedoch die Synthese der Zwischenstufen $ClGeMe_2CH_2X'Me_2$ durch gezielte Spaltung der Ge— X' -Bindung zu. Die Stabilität dieser Derivate und die Reaktivität der Ge—Cl-Bindung ermöglichen glatte Umsetzungen mit $LiXMe_2$.

Darstellung von $ClGeMe_2CH_2X'Me_2$ ($X' = N, P, As$)

Die Darstellung des Halbliganden $ClGeMe_2CH_2NMe_2$ gelingt durch Umsetzung von $Me_2NGeMe_2CH_2NMe_2$ mit PCl_3 nach Gl. 8:



Die Trennung der Reaktionsprodukte durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck gelingt jedoch nicht; die gaschromatographische Trennung liefert das gewünschte Produkt nur in geringer Ausbeute.

Wesentlich erfolgreicher verläuft die Spaltung der Ge—N-Bindung mit einem Überschuss von Me_3SiCl . Nach Gl. 9 entsteht der Halbligand $ClGeMe_2CH_2NMe_2$ quantitativ und lässt sich leicht von überschüssigem Me_3SiCl und Me_3SiNMe_2 abtrennen.



Für die Synthese der Zwischenstufen $ClGeMe_2CH_2PMe_2$ bzw. $ClGeMe_2CH_2AsMe_2$ wurden die von Schumann [10] bzw. Abel [11] beschriebenen Spaltungsreak-

tionen von Sn—As- bzw. Si—As-Bindungen mit Ph_2PCl bzw. Me_2AsCl entsprechend den speziellen Zielen modifiziert. Der Austausch der an Germanium gebundenen Me_2P - bzw. Me_2As -Gruppe gegen ein Chloratom gelingt mit Me_2XCl ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) nach Gl. 10 bereits bei Raumtemperatur quantitativ.



Die Halbliganden lassen sich durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen isolieren.

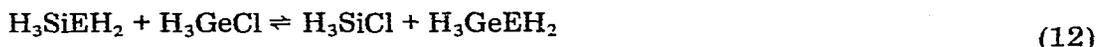
Darstellung von $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{X} \neq \text{X}'$)

Die Synthese der gemischt substituierten Liganden XGeCX' ist, ausgehend von den Halbliganden ClGeCX' , im Prinzip durch Umsetzung mit den Lithiumsalzen LiXMe_2 nach Gl. 11 möglich:



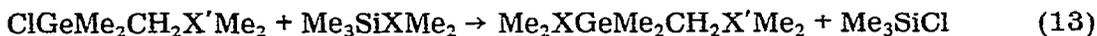
Allerdings rechtfertigt die aufwendige und in der Regel verlustreiche Aufarbeitung der Reaktionsgemische die Suche nach einem einfacheren Darstellungsverfahren.

In der Literatur sind von verschiedenen Arbeitsgruppen [8,11–14] Austauschreaktionen zwischen Silylphosphinen bzw. -arsinen und Chlorgermanen beschrieben (Gl. 12). Die Übertragung dieses Reaktionsprinzips erwies sich für die Dar-



($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) [12]

stellung der Liganden XGeCX' als sehr erfolgreich. Um eine vollständige Umsetzung der Halbliganden zu erreichen, ist ein Überschuss der Reaktionspartner $\text{Me}_3\text{SiXMe}_2$ empfehlenswert. Der Überschuss der Si—X-Verbindung und das nach Gl. 13 gebildete Me_3SiCl lassen sich von dem gewünschten Produkt im Vakuum leicht trennen.



Dieses Austauschprinzip lässt sich auch für die Synthese der Halbliganden $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ausnutzen. Da bei erhöhten Temperaturen Oniumsalzbildung eintritt, ist die Umsetzung bei möglichst tiefer Temperatur durchzuführen. Die Überprüfung des Verfahrens für den Fall $\text{X} = \text{As}$ ergab, dass zwischen -60 und -40°C trotz eines hohen Überschusses an $\text{Me}_3\text{SiAsMe}_2$ die Ausgangsverbindung $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ nicht vollständig zu $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ umgesetzt wird.

Darstellung von $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{X}' = \text{P}, \text{As}$)

Für die Knüpfung von Ge—N-Bindungen kommt neben der Reaktion von Ge—Cl-Gruppen mit LiNMe_2 auch die Aminolyse mit Dimethylamin in Frage. Bei der Umsetzung von $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ bzw. $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2$ mit HNMe_2 entstehen nach Gl. 14 die Aminoderivate in mässigen Ausbeuten.



Die exotherm verlaufende Reaktion erfolgt in Pentan oder Hexan schon bei

Temperaturen unter 0°C . Allerdings entstehen ausser den gewünschten Verbindungen Nebenprodukte, die sich destillativ nicht vollständig abtrennen lassen.

Darstellung von $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ($X = \text{P}, \text{As}$)

Für die Synthese der Liganden XGeCN lässt sich die Zunahme der Acidität in der Reihe $\text{HNMe}_2 < \text{HPMe}_2 < \text{HAsMe}_2$ ausnutzen. Ausgehend von der Verbindung $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ werden mit HXMe_2 ($X = \text{P}, \text{As}$) in Benzol oder Hexan bei 0°C die Liganden $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ zugänglich (Gl. 15).

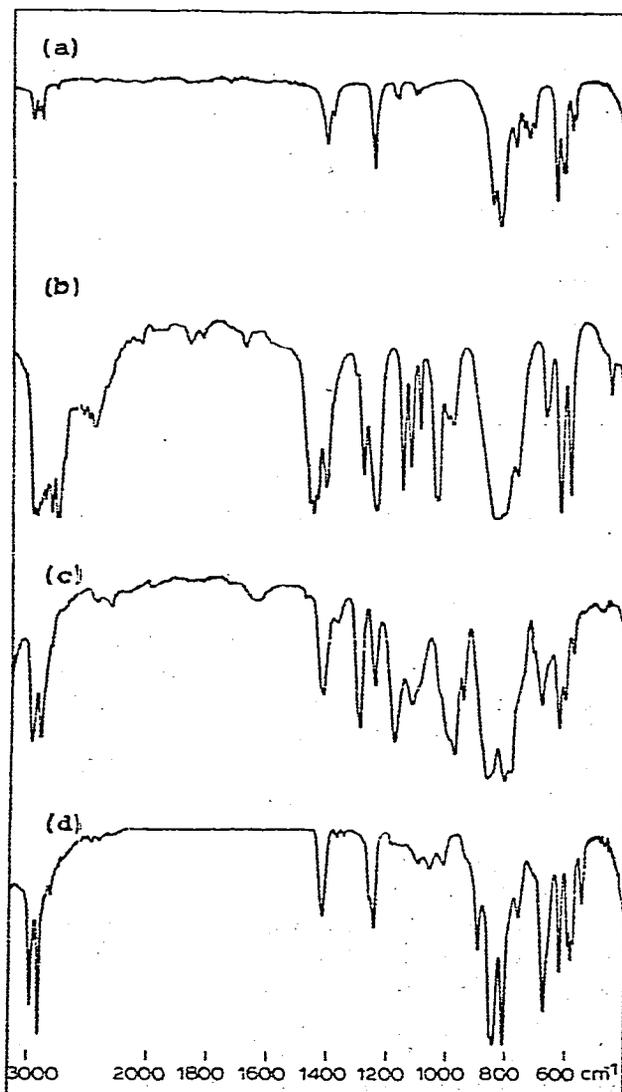


Fig. 2. IR-Spektren der Verbindungen; (a) $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, (b) $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, (c) $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, (d) $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$.

Dieses Verfahren wurde bei einfachen Germylaminen schon von Anderson [8] und Schumann [15] verwendet. Est ist der Austauschreaktion nach Gl. 16 zwischen $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ und $\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$ schon deshalb überlegen, weil diese

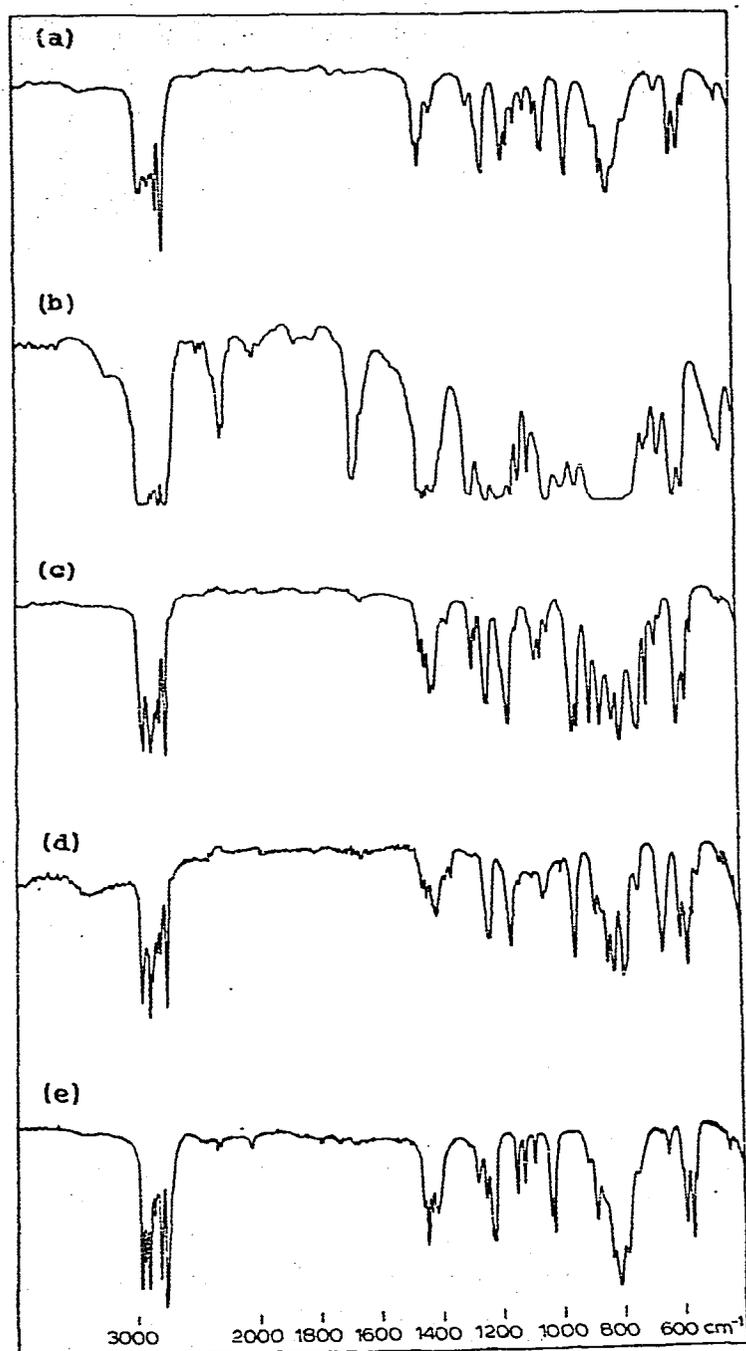


Fig. 3. IR-Spektren der Liganden; (a) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, (b) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, (c) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, (d) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$, (e) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$

Temperaturen von etwa 100°C erfordert. Allerdings läuft auch diese Umsetzung bei Verwendung eines 50%igen Überschusses $\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$ quantitativ ab. Treibende Kraft dieser Reaktion dürfte die bessere $d_\pi-p_\pi$ -Überlappung im Si-N-, verglichen mit dem Ge-N-System, sein.



Spektroskopische Untersuchungen

(1) Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der neuen Verbindungen wurden im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} registriert. Die Fig. 2 bis 4 geben die Spektren wieder.

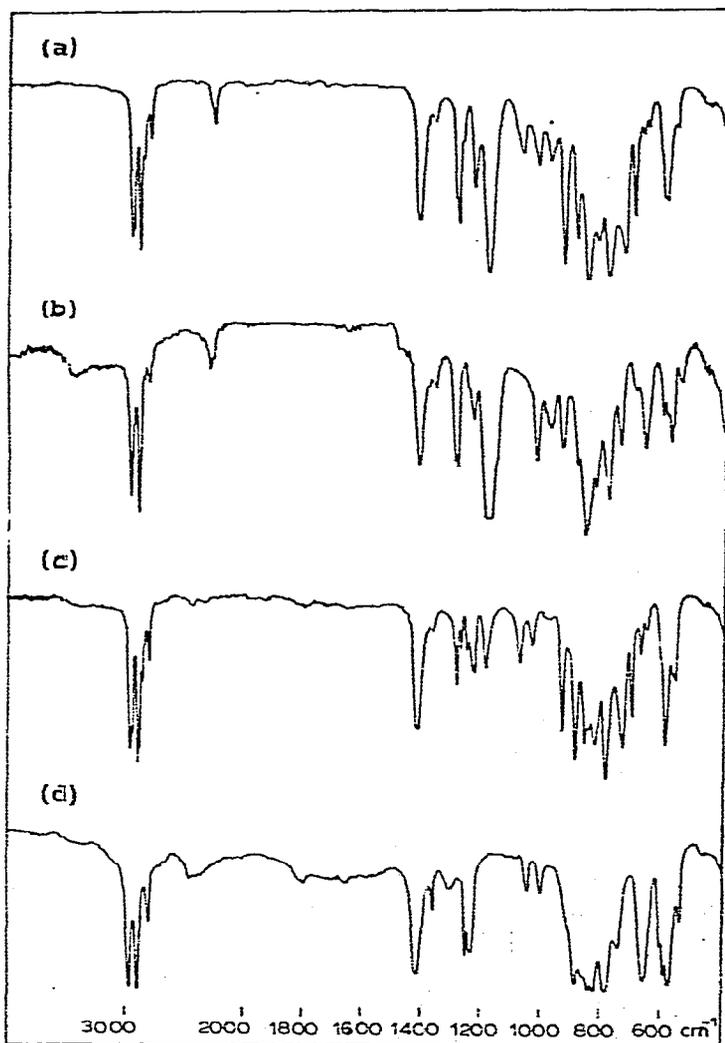


Fig. 4. IR-Spektren der Liganden; (a) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, (b) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ (c) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ (d) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (τ, δ) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN [$J(\text{PH})$] DER CHELAT-LIGANDEN UND IHRER VORSTUFEN IM $^1\text{H}^a$ UND $^{31}\text{P}^b$ NMR-SPEKTRUM

| X | X' | $\tau(\text{H})$ (ppm) | | $J(\text{PH})$ (Hz) | | | | | | $\delta(\text{P})$ (ppm) | | |
|--------------------|-------------------|------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|-------|
| | | GeMe ₂ | GeXMe ₂ | GeXMe ₂ | CX'Me ₂ | GeCH ₂ X' | GeMe ₂ | GeXMe ₂ | CX'Me ₂ | GeCH ₂ X' | GeXMe ₂ | CX'Me |
| Cl | Cl | 0.18 | — | — | — | 6.67 | — | — | — | — | — | — |
| Me ₂ N | Cl | 0.76 | 7.68 | — | — | 7.23 | — | — | — | — | — | — |
| Cl | Me ₂ N | 0.48 | — | 7.98 | — | 7.73 | — | — | — | — | — | — |
| Me ₂ N | NMe ₂ | 0.75 | 7.48 | 7.86 | — | 7.91 | — | — | — | — | — | — |
| Me ₂ P | NMe ₂ | 0.73 d | 8.97 d | 7.85 | — | 7.83 d | — | — | — | — | — | — |
| Me ₂ As | NMe ₂ | 0.70 | 9.01 | 7.86 | — | 7.81 | — | — | — | — | — | — |
| Me ₂ P | Cl | 0.67 d | 8.93 d | — | — | 7.05 d | — | — | — | — | — | — |
| Cl | PMe ₂ | 0.45 d | — | 9.12 d | — | 9.06 | — | — | — | — | — | 56.0 |
| Me ₂ P | PMe ₂ | 0.72 dd | 8.98 d | 9.07 d | — | 9.28 dd | — | — | — | — | — | 54.0 |
| Me ₂ N | PMe ₂ | 0.74 d | 7.50 | 9.08 d | — | 9.31 d | — | — | — | — | — | 55.7 |
| Me ₂ As | PMe ₂ | 0.67 | 9.04 | 9.08 d | — | 9.24 d | — | — | — | — | — | 54.4 |
| Me ₂ As | Cl | 0.76 | 9.14 | — | — | 7.18 | — | — | — | — | — | — |
| Cl | AsMe ₂ | 0.50 | — | 9.19 | — | 9.14 | — | — | — | — | — | — |
| Me ₂ As | AsMe ₂ | 0.68 | 9.04 | 9.12 | — | 9.23 | — | — | — | — | — | — |
| Me ₂ N | AsMe ₂ | 0.76 | 7.49 | 9.12 | — | 9.30 | — | — | — | — | — | — |
| Me ₂ P | AsMe ₂ | 0.73 d | 8.98 d | 9.11 | — | 9.27 d | — | — | — | — | — | — |

^a Lösungsmittel: C₆D₆ ca. 10%; Innerer Standard: TMS $\tau = 10.00$ ppm, ^b Lösungsmittel: C₆D₆ ca. 20% Innerer Standard: P(OMe)₃ ($\delta = -140$ ppm, rel. zu H₃PO₄ (85%)).

(2) ^1H - und ^{31}P -Kernresonanzspektren

Die Daten der Kernresonanzuntersuchung sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie bestätigen in allen Einzelheiten die in den Verbindungen enthaltenen Gruppen und ihre Verknüpfung. Typische Spektren sind in Fig. 5 dargestellt.

(3) Massenspektren

Die Massenspektren wurden vornehmlich zur Charakterisierung der neuen Verbindungen aufgenommen. In den meisten Fällen ist den Spektren die Molmasse zu entnehmen. Analoge Verbindungen zeigen ähnliche Fragmentierungsmuster, während sich die Isomerenpaare XGeCX' und $\text{X}'\text{GeCX}$ charakteristisch unterscheiden. Tab. 2 enthält die wichtigsten Bruchstückionen, ihre relative Häufigkeit und eine versuchsweise Zuordnung.

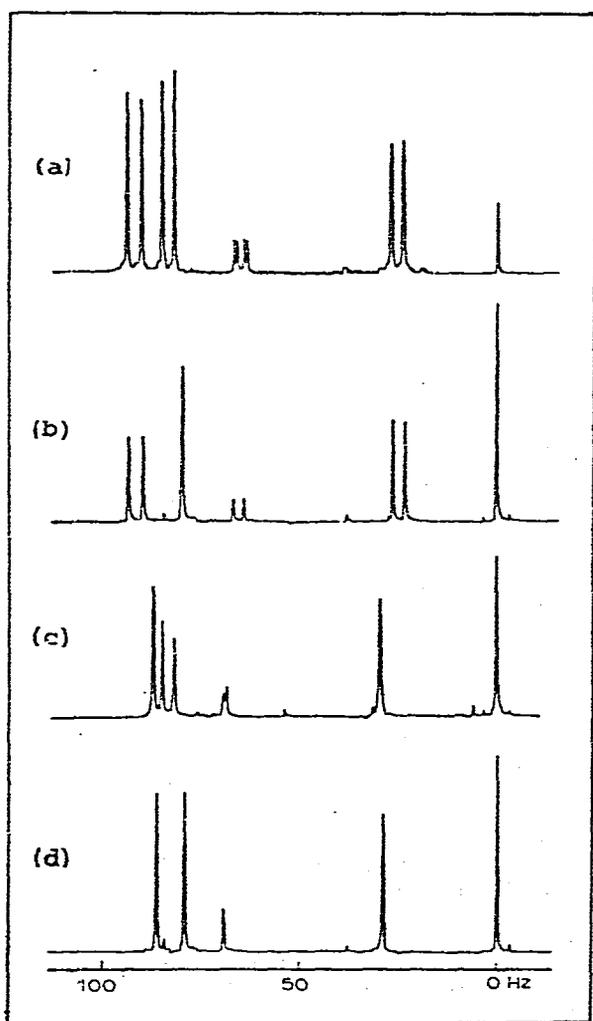


Fig. 5. Protonenresonanz-Spektren der Chelatliganden; (a) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, (b) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$, (c) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, (d) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$.

TABELLE 2

RELATIVE HÄUFIGKEIT^a EINIGER IONEN IN DEN MASSENSPEKTREN DER LIGANDEN

| XGeMe ₂ CH ₂ X' | | Massenpeak (M) M - CH ₃ | | | | GeMe ₂ CH ₂ X'+ | | XGeMe ₂ ⁺ | | Me ₃ Ge ⁺ | |
|---------------------------------------|-------------------|------------------------------------|----|-----|----|---------------------------------------|----|---------------------------------|-----|---------------------------------|-----|
| X | X' | m/e | % | m/e | % | m/e | % | m/e | % | m/e | % |
| Cl | NMe ₂ | 197 | 6 | — | — | 162 | 15 | 139 | 28 | 119 | 18 |
| Me ₂ N | NMe ₂ | 206 | 1 | — | — | — | — | 148 | 2 | 119 | 1 |
| Me ₂ P | NMe ₂ | 223 | 13 | 208 | 2 | 162 | 19 | 165 | 4 | 119 | 17 |
| Me ₂ As | NMe ₂ | 267 | 3 | 252 | 1 | 162 | 64 | 209 | 3 | 119 | 47 |
| Cl | PMe ₂ | 214 | 5 | 199 | 2 | 179 | 2 | 139 | 6 | 119 | 5 |
| Me ₂ P | PMe ₂ | 240 | 2 | 225 | 13 | 179 | 19 | 165 | 11 | 119 | 52 |
| Me ₂ N | PMe ₂ | 223 | 4 | 208 | 3 | 179 | 33 | 148 | 11 | 119 | 67 |
| Me ₂ As | PMe ₂ | — | — | 269 | 34 | 179 | 20 | 209 | 4 | 119 | 67 |
| Cl | AsMe ₂ | 258 | 29 | 243 | 83 | 223 | 7 | 139 | 100 | 119 | 77 |
| Me ₂ As | AsMe ₂ | 328 | 1 | 313 | 13 | 223 | 18 | 209 | 6 | 119 | 100 |
| Me ₂ N | AsMe ₂ | — | — | 252 | 2 | 223 | 1 | — | — | 119 | 8 |
| Me ₂ P | AsMe ₂ | — | — | 269 | 54 | 223 | 6 | 165 | 18 | 119 | 106 |

^a Die Prozentangaben beziehen sich auf den stärksten Massenpeak mit 100% und gelten für das Isotop ⁷⁴Ge.

Beschreibung der Versuche

(1) Allgemeine Untersuchungsmethoden

Wegen der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit praktisch aller in dieser Arbeit verwendeten Substanzen und der Flüchtigkeit der HXMe₂-Verbindungen (X = N, P, As) wurden sämtliche Umsetzungen in trockenen und entgasten Lösungsmitteln unter Vakuum oder trockenem Stickstoff durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden vor jeder Operation unter Vakuum ausgeheizt. Alle Reinigungs-, Dosier- und Umfüllvorgänge erfolgten mit Hilfe einer Stock'schen Vakuumapparatur. Quantitative Einzelheiten über die Umsetzungen und einige Eigenschaften der neuen Verbindungen sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Die IR-Spektren wurden an den reinen Verbindungen bei kapillarer Schichtdicke mit dem Modell 325 der Fa. Perkin-Elmer, die NMR-Spektren mit einem Bruker-Modell WH 90, die Massenspektren mit dem Modell CH 4 B der Fa. Varian MAT Bremen, gekoppelt mit dem Spektrosystem SS 100, registriert. Analysendaten und Molekulargewichte sind in Tab. 4 zusammengestellt.

(2) Ausgangsverbindungen

Dimethylamin, Trimethylchlorsilan, n-Butyllithium, Natriumcacodylat und Germanium sind im Handel erhältlich.

Dimethylphosphin wurde durch Reduktion von Me₂P(S)-P(S)Me₂ mit LiAlH₄ in Dibutyläther [16-18], Dimethylarsin durch Reduktion von Natriumcacodylat mit Zink/Salzsäure [19], LiXMe₂ (X = P, As) durch Umsetzung von HXMe₂ mit Butyllithium [20], Me₃SiXMe₂ durch Substitution des Chloratoms im Me₃SiCl durch Reaktion mit LiXMe₂ und ClGeMe₂CH₂Cl durch Photochlorierung [6] von Me₃GeCl erhalten.

(3) Arbeitsvorschriften

Dimethyl-chlormethyl-dimethylaminogerman, Me₂NGeMe₂CH₂Cl; Aminolyse von ClGeMe₂CH₂Cl mit HNMe₂. In eine speziell für diese Umsetzung angefertigte

TABELLE 2

RELATIVE HÄUFIGKEIT^a EINIGER IONEN IN DEN MASSENSPEKTREN DER LIGANDEN

| XGeMe ₂ CH ₂ X' | | Massenpeak (M) M - CH ₃ | | | | GeMe ₂ CH ₂ X' ⁺ | | XGeMe ₂ ⁺ | | Me ₃ Ge ⁺ | |
|---------------------------------------|-------------------|------------------------------------|----|-----|----|---|----|---------------------------------|-----|---------------------------------|-----|
| X | X' | m/e | % | m/e | % | m/e | % | m/e | % | m/e | % |
| Cl | NMe ₂ | 197 | 6 | — | — | 162 | 15 | 139 | 28 | 119 | 18 |
| Me ₂ N | NMe ₂ | 206 | 1 | — | — | — | — | 148 | 2 | 119 | 1 |
| Me ₂ P | NMe ₂ | 223 | 13 | 208 | 2 | 162 | 19 | 165 | 4 | 119 | 17 |
| Me ₂ As | NMe ₂ | 267 | 3 | 252 | 1 | 162 | 64 | 209 | 3 | 119 | 47 |
| Cl | PMe ₂ | 214 | 5 | 199 | 2 | 179 | 2 | 139 | 6 | 119 | 5 |
| Me ₂ P | PM ₂ | 240 | 2 | 225 | 13 | 179 | 19 | 165 | 11 | 119 | 52 |
| Me ₂ N | PMe ₂ | 223 | 4 | 208 | 3 | 179 | 33 | 148 | 11 | 119 | 67 |
| Me ₂ As | PMe ₂ | — | — | 269 | 34 | 179 | 20 | 209 | 4 | 119 | 67 |
| Cl | AsMe ₂ | 258 | 29 | 243 | 83 | 223 | 7 | 139 | 100 | 119 | 77 |
| Me ₂ As | AsMe ₂ | 328 | 1 | 313 | 13 | 223 | 18 | 209 | 6 | 119 | 100 |
| Me ₂ N | AsMe ₂ | — | — | 252 | 2 | 223 | 1 | — | — | 119 | 8 |
| Me ₂ P | AsMe ₂ | — | — | 269 | 54 | 223 | 6 | 165 | 18 | 119 | 100 |

^a Die Prozentangaben beziehen sich auf den stärksten Massenpeak mit 100% und gelten für das Isotop ⁷⁴Ge.

Beschreibung der Versuche

(1) Allgemeine Untersuchungsmethoden

Wegen der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit praktisch aller in dieser Arbeit verwendeten Substanzen und der Flüchtigkeit der HXMe₂-Verbindungen (X = N, P, As) wurden sämtliche Umsetzungen in trockenen und entgasten Lösungsmitteln unter Vakuum oder trockenem Stickstoff durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden vor jeder Operation unter Vakuum ausgeheizt. Alle Reinigungs-, Dosier- und Umfüllvorgänge erfolgten mit Hilfe einer Stock'schen Vakuumapparatur. Quantitative Einzelheiten über die Umsetzungen und einige Eigenschaften der neuen Verbindungen sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Die IR-Spektren wurden an den reinen Verbindungen bei kapillarer Schichtdicke mit dem Modell 325 der Fa. Perkin—Elmer, die NMR-Spektren mit einem Bruker-Modell WH 90, die Massenspektren mit dem Modell CH 4 B der Fa. Varian MAT Bremen, gekoppelt mit dem Spektrosystem SS 100, registriert. Analysendaten und Molekulargewichte sind in Tab. 4 zusammengestellt.

(2) Ausgangsverbindungen

Dimethylamin, Trimethylchlorsilan, n-Butyllithium, Natriumcacodylat und Germanium sind im Handel erhältlich.

Dimethylphosphin wurde durch Reduktion von Me₂P(S)—P(S)Me₂ mit LiAlH₄ in Dibutyläther [16—18], Dimethylarsin durch Reduktion von Natriumcacodylat mit Zink/Salzsäure [19], LiXMe₂ (X = P, As) durch Umsetzung von HXMe₂ mit Butyllithium [20], Me₃SiXMe₂ durch Substitution des Chloratoms im Me₃SiCl durch Reaktion mit LiXMe₂ und ClGeMe₂CH₂Cl durch Photochlorierung [6] von Me₃GeCl erhalten.

(3) Arbeitsvorschriften

Dimethyl-chlormethyl-dimethylaminogerman, Me₂NGeMe₂CH₂Cl; Aminolyse von ClGeMe₂CH₂Cl mit HNMe₂. In eine speziell für diese Umsetzung angefertigte

TABELLE 4

ANALYSEN DATEN DER NEUEN VERBINDUNGEN

| XGeMe ₂ CH ₂ X' | | Analysen gef. (ber. (%)) | | |
|---------------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------|---------------|
| X | X' | C | H | N |
| Me ₂ N | Cl | — (30.60) | — (7.10) | — (7.10) |
| Cl | NMe ₂ | 31.00 (30.60) | 7.47 (7.10) | 7.15 (7.10) |
| Me ₂ N | NMe ₂ | 41.13 (41.05) | 9.75 (9.77) | 13.47 (13.68) |
| Me ₂ P | NMe ₂ | 37.85 (37.90) | 9.17 (9.02) | 6.21 (6.31) |
| Me ₂ As | NMe ₂ | 31.90 (31.63) | 7.45 (7.53) | 5.36 (5.27) |
| Me ₂ P | Cl | — (28.17) | — (6.57) | — |
| Cl | PMe ₂ | 30.23 (28.17) | 7.16 (6.57) | — |
| Me ₂ P | PMe ₂ | 35.35 (35.20) | 8.56 (8.38) | — |
| Me ₂ N | PMe ₂ | 38.10 (37.90) | 9.26 (9.02) | 6.02 (6.32) |
| Me ₂ As | PMe ₂ | 30.02 (29.73) | 7.49 (7.08) | — |
| Me ₂ As | Cl | 23.56 (23.35) | 5.57 (5.45) | — |
| Cl | AsMe ₂ | 23.63 (23.35) | 5.44 (5.45) | — |
| Me ₂ As | AsMe ₂ | 25.66 (25.73) | 6.20 (6.12) | — |
| Me ₂ N | AsMe ₂ | 32.16 (31.64) | 7.62 (7.53) | 5.20 (5.27) |
| Me ₂ P | AsMe ₂ | 29.91 (29.73) | 7.06 (7.08) | — |

Glasapparatur, bestehend aus einem Reaktionsgefäß mit seitlich angesetzter Fritte und damit verschmolzener Ampulle, werden nacheinander 10 g (53.3 mmol) ClGeMe₂CH₂Cl, 50 ml Pentan und 7.4 g (164 mmol) HNMe₂ einkondensiert. Das Gefäß wird unter Vakuum abgeschmolzen und langsam von -196°C (fl. N₂) auf 0°C gebracht. Dabei läuft die Aminolyse der Ge—Cl-Bindung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ab. Die Trennung von Ammoniumsalz und Lösung erfolgt durch Filtration über die seitlich angesetzte Fritte. Der Niederschlag wird mehrfach mit zurückkondensiertem Pentan gewaschen. Das Filtrat wird eingefroren und durch Abschmelzen vom Reaktionsgefäß getrennt. Eine Reinigung der Flüssigkeit ist nicht möglich, da das Dimethyl-chlormethyl-dimethylaminogerman bereits in Lösung ein Ammoniumsalz bildet. Die Bildung des Me₂NGeMe₂CH₂Cl lässt sich PMR-spektrometrisch nachweisen.

Dimethyl-chlormethyl-dimethylphosphinogerman, Me₂PGeMe₂CH₂Cl. 5.6 g (30 mmol) ClGeMe₂CH₂Cl werden in 50 ml Pentan in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler bei einer Reaktionstemperatur von -30 bis -50°C mit 2.0 g (30 mmol) LiPMe₂, das aus einem speziellen Dosiergefäß portionsweise als Feststoff zugegeben wird, umgesetzt. Die dabei erhaltene Suspension wird bei Raumtemperatur einige Stunden gerührt. Der LiCl-Niederschlag wird in einer Schutzgasfritte gesammelt und aus dem Filtrat das Pentan aus einem Eisbad abkondensiert. Den Rückstand bildet das reine Me₂PGeMe₂CH₂Cl und eine geringe Menge an Ausgangsverbindung. Bei -20°C setzt sich das Reaktionsprodukt innerhalb weniger Stunden zu einem Phosphoniumsalz um.

Dimethyl-chlormethyl-dimethylarsinogerman, Me₂AsGeMe₂CH₂Cl. (a) In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler werden in 100 ml Äther 6.2 g (33 mmol) ClGeMe₂CH₂Cl bei -40 bis -50°C mit 3.7 g (33 mmol) frisch vorbereitetem LiAsMe₂ in Äther, das portionsweise als Suspension zugegeben wird, umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird anschliessend einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das LiCl wird über eine Schutzgasfritte von der Lösung getrennt und das Filtrat einer fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 32°C

im Ölpumpenvakuum werden 3.0 g (35.4% d. Th.) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ erhalten.

(b) 1.4 g (7.45 mmol) $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 1.6 g (9.0 mmol) $\text{Me}_3\text{SiAsMe}_2$ und 10 ml Pentan werden nacheinander in eine Glasampulle einkondensiert und unter Vakuum abgeschmolzen. Bei -78°C (Methanol/Trockeneis) erfolgt unter Wärmeentwicklung eine Substituenten-Austausch-Reaktion. Das Lösungsmittel, das überschüssige $\text{Me}_3\text{SiAsMe}_2$ und das gebildete Me_3SiCl werden aus einem Eisbad abkondensiert. Zurück bleiben neben einer geringen Menge an unumgesetztem $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 1.8 g (94% d. Th.) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

Dimethyl-dimethylaminomethyl-dimethylaminogerman, $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$.

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter werden zu 103 ml einer 1.65 molaren Lithiumbutyllösung in n-Hexan unter Eiskühlung 11.05 g (245 mmol) HNMe_2 zugetropft. Es bildet sich sofort das LiNMe_2 als farbloser Niederschlag. Diese Suspension wird tropfenweise mit 11.5 g (61.3 mmol) $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ versetzt und 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das LiCl wird in einer Schutzgasfritte gesammelt und mehrmals mit zurückkondensiertem Lösungsmittel gewaschen. Das Filtrat wird einer fraktionierten Destillation unterworfen. Bei $94.5^\circ\text{C}/72$ Torr werden 10.3 g (82.1% d. Th.) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ erhalten.

Dimethyl-dimethylphosphinomethyl-dimethylphosphinogerman,

$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$. 15 g (80 mmol) $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ werden in 150 ml Hexan in einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler bei Temperaturen von -40 bis -50°C mit 20 g (226 mmol) LiPMe_2 , das portionsweise zugegeben wird, umgesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Suspension anschliessend 12 Stunden auf $60-65^\circ\text{C}$ erhitzt. Der Feststoff wird über eine Schutzgasfritte von der Lösung getrennt und mehrfach mit zurückkondensiertem Hexan gewaschen. Zur Reinigung wird das Filtrat fraktioniert destilliert. Bei $25-28^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr werden 11 g (57.6% d. Th.) reines $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ erhalten.

Dimethyl-dimethylarsinomethyl-dimethylarsinogerman,

$\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$. 8.4 g (44.8 mmol) $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ und 12.4 g (111 mmol) frisch bereitetes LiAsMe_2 in Benzol ergeben nach vorstehender Vorschrift 10.5 g (71.5% d. Th.) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$.

Dimethyl-dimethylaminomethyl-chlorgerman, $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$.

5.45 g (50 mmol) Me_3SiCl werden in 50 ml Benzol in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler tropfenweise mit 8.5 g (41.6 mmol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Lösung wird anschliessend einige Stunden gerührt. Die kondensierbaren Bestandteile werden aus einem Eisbad abkondensiert. Zurück bleiben 7.7 g (94% d. Th.) des reinen $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$.

Dimethyl-dimethylphosphinomethyl-chlorgerman, $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$.

9.0 g (37.7 mmol) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ werden in 50 ml Benzol in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler tropfenweise mit der genau äquimolaren Menge (3.6 g; 37.7 mmol) Me_2PCl bei Raumtemperatur umgesetzt. (Ein Überschuss an Me_2PCl führt zur Phosphoniumsalzbildung.) Das Benzol und das gebildete $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2$ werden abkondensiert. Zurück bleiben 8.0 g (99.6% d. Th.) des reinen $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$.

Dimethyl-dimethylarsinomethyl-chlorgerman, $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$. In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden

unter Eiskühlung zu 21 g (64.3 mmol) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ 11.0 g (78.3 mmol) Me_2AsCl zugetropft. Es bildet sich dabei unter starker Wärmeentwicklung das $\text{Me}_2\text{AsAsMe}_2$ und $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$. Durch fraktionierte Destillation über eine Drehbandkolonne werden bei $85^\circ\text{C}/10$ Torr 15 g (91% d. Th.) $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$ erhalten.

Dimethyl-dimethylaminomethyl-dimethylphosphinogerman,
 $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$. (a) 2.1 g (10.3 mmol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$, 3.6 g (26.8 mmol) $\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$ und 10 ml Benzol werden nacheinander in eine Glasampulle einkondensiert. Die Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und 40 Stunden auf 100°C gehalten. Die kondensierbaren Anteile werden anschliessend abkondensiert. Zurück bleibt 1.0 g (43.8% d. Th.) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$.

(b) 7.7 g (39.1 mmol) $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ und 6.1 g (45.0 mmol) $\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$ werden in eine Glasampulle einkondensiert, die Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen, vorsichtig aufgetaut und 2 Stunden auf 100°C gehalten. Das überschüssige, leicht flüchtige $\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$ und das gebildete Me_3SiCl werden abkondensiert. Zurück bleiben 7.4 g (85.4% d. Th.) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$.

(c) 3.5 g (17.1 mmol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ werden in 50 ml Benzol in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler unter Eiskühlung tropfenweise mit 1.8 g (29 mmol) HPMe_2 umgesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Lösung 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Anteile werden anschliessend abkondensiert. Zurück bleiben 3.6 g (95% d. Th.) reines $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$.

Dimethyl-dimethylaminomethyl-dimethylarsinogerman, $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$
 Geht man bei der vorstehend beschriebenen Umsetzung von 7.5 g (36.6 mmol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ und 4.8 g (45.3 mmol) HASMe_2 aus, so erhält man 8.5 g (87.5% d. Th.) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$.

Dimethyl-dimethylphosphinomethyl-dimethylaminogerman,
 $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$. (a) Aminolyse von $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ mit HNMe_2 . Die Aminolyse von 4 g (18.8 mmol) $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ mit 1.8 g (40 mmol) HNMe_2 in Pentan erfolgt in einer speziellen Glasapparatur, bestehend aus einem Reaktionsgefäss mit seitlich angesetzter Fritte und damit verschmolzener Ampulle, bereits bei Temperaturen unter 0°C . Das Ammoniumsalz wird von der Lösung durch Filtration über die seitlich angesetzte Fritte getrennt und mehrfach mit zurückkondensiertem Pentan gewaschen. Schliesslich wird das in der Ampulle gesammelte Filtrat eingefroren und durch Abschmelzen vom Reaktionsgefäss getrennt. Die flüchtigen Anteile werden abkondensiert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Bei $71^\circ\text{C}/10$ Torr werden 2 g (48% d. Th.) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ erhalten.

(b) Umsetzung des $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ mit LiNMe_2 . In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 6.0 g (25.1 mmol) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ in ca. 20 ml n-Hexan mit der äquimolaren Menge Me_2PCl tropfenweise bei 0°C zum $\text{ClGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ umgesetzt. Um die Phosphoniumsalzbildung zu vermeiden, wird ohne vorherige Aufarbeitung der Reaktionslösung unter Eiskühlung portionsweise eine Suspension aus 2.1 g (40 mmol) LiNMe_2 in Hexan zugegeben. Die Mischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der LiCl -Niederschlag wird in einer Schutzgasfritte gesammelt und die Lösung über eine Drehbandkolonne unter vermindertem Druck destilliert. Dabei werden bei $71^\circ\text{C}/10$ Torr 4.0 g (72% d. Th.) reines $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ gewonnen.

Dimethyl-dimethylarsinomethyl-dimethylaminogerman, Me₂NGeMe₂CH₂AsMe₂.

(a) Aminolyse von ClGeMe₂CH₂AsMe₂ mit HNMe₂. Die Aminolyse von ClGeMe₂CH₂AsMe₂ erfolgt in der gleichen Weise wie die bereits besprochene Aminolyse des ClGeMe₂CH₂PMe₂. Bei der Umsetzung von 0.85 g (3.3 mmol) ClGeMe₂CH₂AsMe₂ mit 0.5 g (11 mmol) HNMe₂ erhält man das Me₂NGeMe₂CH₂AsMe₂ in geringer Ausbeute verunreinigt mit einer nicht identifizierten Verbindung.

(b) 2.1 g (40 mmol) LiNMe₂ werden in 25 ml Äther in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler unter Eiskühlung tropfenweise mit einer ätherischen Lösung von 7 g (27.2 mmol) ClGeMe₂CH₂AsMe₂ umgesetzt. Die Suspension wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man sammelt den LiCl-Niederschlag in einer Schutzgasfritte und kondensiert die flüchtigeren Anteile des Filtrats aus einem Chlorbenzolbad (-45°C) ab. Zurück bleiben 6.5 g (90% d. Th.) reines Me₂NGeMe₂CH₂AsMe₂.

Dimethyl-dimethylarsinomethyl-dimethylphosphinogerman, Me₂PGeMe₂CH₂AsMe₂. In eine Glasampulle mit 6 g (23.3 mmol) ClGeMe₂CH₂AsMe₂ werden 3.4 g (25 mmol) Me₃SiPMe₂ einkondensiert; die Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und 2 Stunden auf 70°C gehalten. Die kondensierbaren Anteile werden aus einem Eisbad abkondensiert. Zurück bleiben 6 g (91% d. Th.) Me₂PGeMe₂CH₂AsMe₂.

Dimethyl-dimethylphosphinomethyl-dimethylarsinogerman, Me₂AsGeMe₂CH₂PMe₂. In eine Glasampulle mit 2.6 g (12.2 mmol) ClGeMe₂CH₂PMe₂ werden 3.4 g (19.1 mmol) Me₃SiAsMe₂ einkondensiert; die Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und 60 Stunden auf 100°C gehalten. Die kondensierbaren Anteile werden aus einem Eisbad abkondensiert. Zurück bleiben 2.5 g (72.5% d. Th.) Me₂AsGeMe₂CH₂PMe₂.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen; Herrn Dr. H. Harnisch, Firma Hoechst AG (Werk Knapsack) und Herrn Dr. D. Habel, Metallgesellschaft AG (Hans Heinrich-Hütte) danken wir für die kostenlose Überlassung von Chemikalien.

Literatur

- 1 J. Grobe und G.F. Scheuer, im Druck
- 2 J. Grobe und G. Heyer, J. Organometal. Chem., 61 (1973) 133.
- 3 J. Grobe und G. Heyer, Z. Anorg. Allg. Chem., 414 (1975) 247.
- 4 W. Sundermeyer und W. Verbeek, Angew. Chem., 78 (1966) 107.
- 5 J. Grobe und J. Hendrick, Syn. React. Inorg. Met. Org. Chem., 5 (1975) 393.
- 6 M. Wieber, C.-D. Frohning und G. Schwarzmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 355 (1967) 79.
- 7 E.W. Abel, R. Honigschmidt-Grossich und S.M. Illingworth, J. Chem. Soc. A, (1968) 2623.
- 8 J.W. Anderson und J.E. Drake, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 951.
- 9 H. Brooks, F. Glocking und K.A. Hooton, J. Chem. Soc., (1965) 4283.
- 10 H. Schumann, A. Roth und O. Stelzer, Angew. Chem., 80 (1968) 240.
- 11 E.W. Abel und S.M. Illingworth, J. Chem. Soc. A (1969) 1094.
- 12 J.E. Drake, N. Goddard und J. Simpson, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 4 (1968) 361.
- 13 S. Cradock, E.A.V. Ebsworth, G. Davidson und L.A. Woodward, J. Chem. Soc. A, (1967) 1229.
- 14 E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin und G.M. Sheldrick, J. Chem. Soc. A, (1968) 2828.

- 15 I. Schumann und H. Blass, Z. Naturforsch. B., 21 (1966) 1105.
- 16 K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber., 92 (1959) 704.
- 17 H. Niebergall und B. Langenfeld, Chem. Ber., 95 (1962) 75.
- 18 G.W. Parshall, Inorg. Syn., 11 (1968) 157.
- 19 R.D. Feltham und W. Silverthorn, Inorg. Syn., 10 (1967) 159.
- 20 J. Grobe, J.E. Helgerund und H. Stierand, Z. Anorg. Allg. Chem., 371 (1969) 123.