

ALTERNATIV-LIGANDEN

XI *. NEUE CHELATLIGANDEN DES TYPES $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ (X, X' = N, P und/oder As)

K. BETKA und J. GROBE *

*Eduard Zintl-Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
 Hochschulstrasse 4, D-6100 Darmstadt (West-Germany)*

(Eingegangen den 13. Oktober 1980)

Summary

Starting from germanium metal, chelating ligands of the type $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ (Me = CH₃; X, X' = N, P, As) have been prepared via the intermediates Me_2GeCl_2 , $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$, ClGeMe_2Vi , and $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$, using a combination of different synthetic routes. The new compounds have been characterized by analytical and spectroscopic (IR, NMR, mass spectral) methods.

Zusammenfassung

Chelatliganden des Typs $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ (Me = CH₃; X, X' = N, P, As) werden, ausgehend von metallischem Germanium, über die Zwischenverbindungen Me_2GeCl_2 , $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$, ClGeMe_2Vi und $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ durch eine Kombination verschiedener Syntheseschritte dargestellt. Die neuen Verbindungen werden durch analytische und spektroskopische (IR, NMR, MS) Methoden charakterisiert.

Einleitung

In früheren Arbeiten wurde über die Synthese von Alternativ-Liganden des Typs $\text{Me}_2\text{XMMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2$ (Me = CH₃; M = Si, Ge; X, X' = N, P, As) [2,3,4] und ihre Koordinationseigenschaften [1] bei der Darstellung der Komplexe $\text{M}'(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{XMMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2)$ (M' = Cr, Mo, W) berichtet. Die Ergebnisse bestätigen eine starke (*p-d*) π -Wechselwirkung im Fall der SiNMe_2 -Gruppierungen sowie

* Mitteilung X s. Lit. 1.

geringe oder gar fehlende ($p-d$) π -Anteile in Si-P-, Si-As- und Ge-X-Bindungen. Um den Einfluss der Chelatringgrösse auf die Koordinationseigenschaften und die spektroskopischen Daten zu überprüfen, haben wir uns der Synthese von Alternativ-Liganden des Typs $\text{Me}_2\text{XMMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{M} = \text{Si, Fe; X, X}' = \text{N, P, As}$) zugewandt. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Liganden mit $\text{M} = \text{Ge}$.

Darstellung der Liganden

Als Ausgangsverbindung zur Darstellung der Liganden bietet sich das Dimethyldichlorgerman Me_2GeCl_2 an, das in einer zweistufigen Synthese aus GeCl_4 zugänglich ist (Gl. 1 und 2):



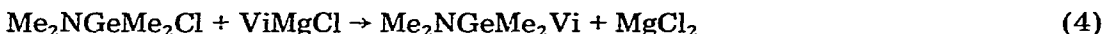
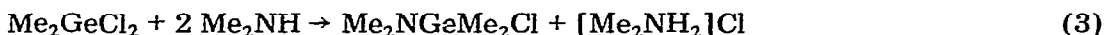
GeCl_4 wird in der ersten Stufe durch Methylierung in einer Salzschmelze [5] in GeMe_4 überführt, das im zweiten Schritt durch Reaktion mit Acetylchlorid und AlCl_3 [6] in guter Ausbeute die Ausgangsverbindung Me_2GeCl_2 liefert.

Als Schlüsselverbindung für die Synthese der gemischt substituierten Chelatliganden $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ kommt dem bifunktionellen Derivat $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ besondere Bedeutung zu. Die von uns verwendeten Synthesewege basieren auf einer sachgerechten Kombination folgender Grundreaktionen: (a) Radikalische Addition von $\text{HX}'\text{Me}_2$ an $\text{R}_3\text{GeCH}=\text{CH}_2$; (b) Ionische Addition von $\text{HX}'\text{Me}_2$ an $\text{R}_3\text{GeCH}=\text{CH}_2$; (c) Alkalisalz-Eliminierung; (d) Substituentenaustauschprozesse; (e) Aminolyse von Ge-Cl-Bindungen; und (f) Säure-Base-Reaktionen.

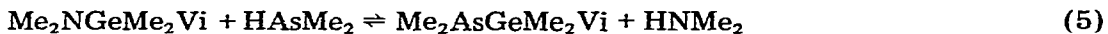
Die einzelnen Reaktionsschritte zur Ligandenherstellung sind im Reaktionsschema der Fig. 1 dargestellt.

1. Die Halbliganden $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{Vi}$ ($\text{X} = \text{N, P, As; Vi} = \text{vinyl}$)

Die Verbindungen $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{Vi}$ sind aus Me_2GeCl_2 in mehrstufigen Verfahren zugänglich. Im ersten Schritt wird durch Aminolyse mit Dimethylamin die GeNMe_2 -Gruppierung realisiert (Gl. 3); durch Umsetzung mit ViMgCl gelingt anschliessend die Einführung der Vinylgruppe gemäss Gl. 4. Zur Dar-



stellung von $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$ lässt sich die Zunahme der Acidität in der Reihe $\text{NHMe}_2 < \text{HPMe}_2 < \text{HAsMe}_2$ ausnutzen. Das in Gl. 5 angegebene Gleichgewicht ermöglicht die Synthese der Arsenverbindung in etwa 60%iger Ausbeute.



Überraschend sind die für diese Reaktion erforderlichen Bedingungen (60°C, 168 Stunden), da man in der Literatur [4,7,8] für ähnliche Austauschreaktionen bei Raumtemperatur in kurzen Reaktionszeiten sehr gute, z. Teil quantitative Ausbeuten verzeichnet findet. Als Erklärung bietet sich die mesomere Stabili-

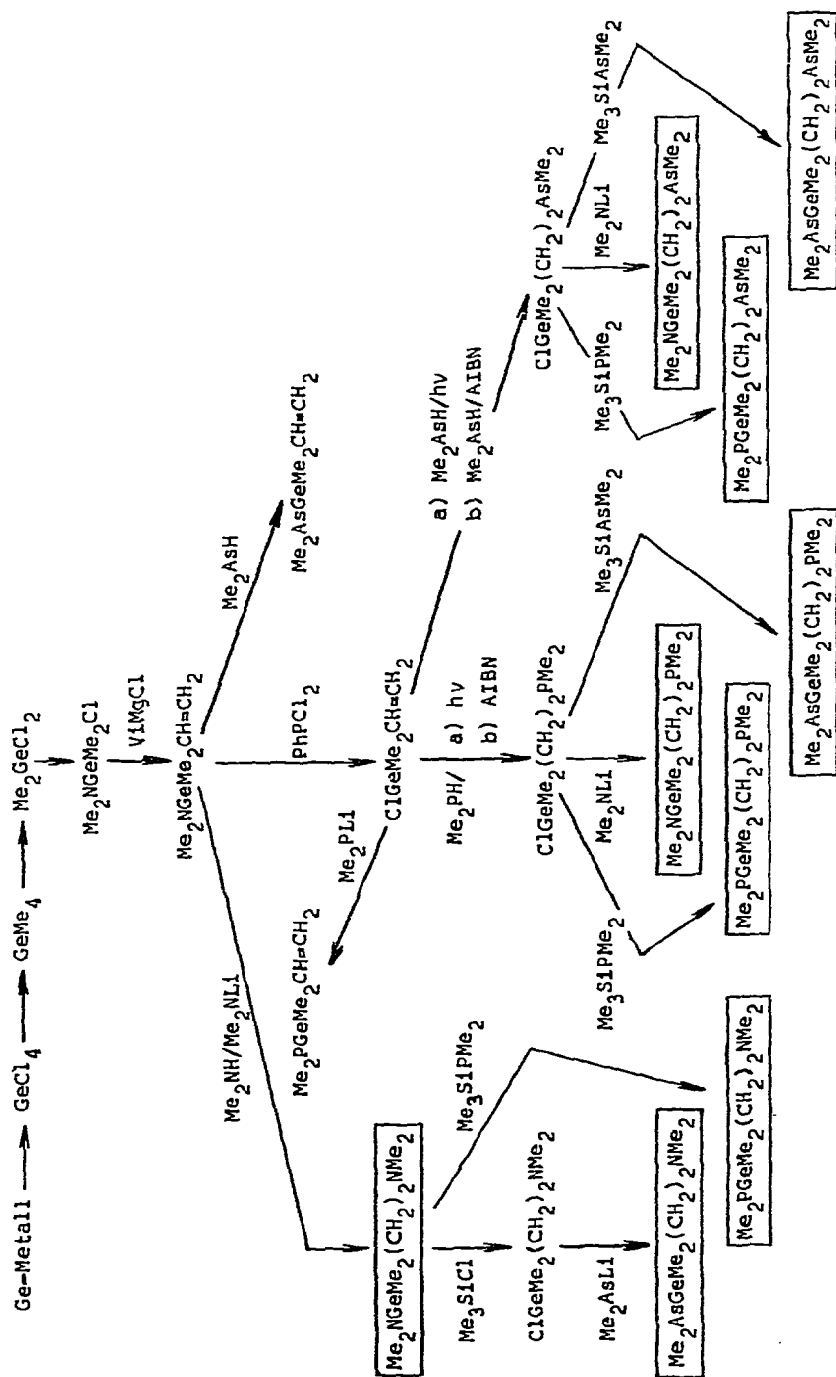
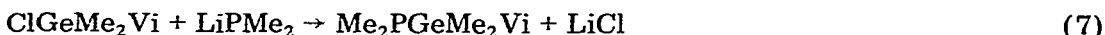
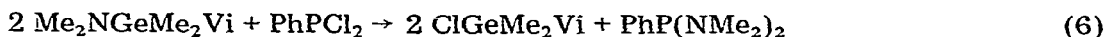


Fig. 1. Reaktionsschema zur Synthese der Chelatliganden und ihrer Vorstufen.

sierung der GeN-Bindung durch die Vinylgruppe an.

$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{Vi}$ kann auf diesem Weg nicht dargestellt werden. Es wird daher ein Umweg beschritten, auf dem zunächst durch Umsetzung mit Phenyldichlorphosphan nach Gl. 6 die Zwischenstufe ClGeMe_2Vi erreicht wird, die sich bei -30°C mit LiPMe_2 in das Produkt umwandeln lässt (Gl. 7).



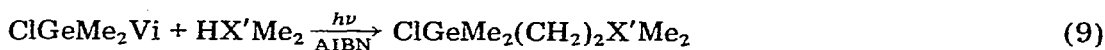
Die Phosphorverbindung bildet bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage Polymere, muss also entweder bei tiefer Temperatur aufbewahrt oder unmittelbar vor der Verwendung für weitere Synthesen dargestellt werden.

2. Die Halbliganden $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{X}' = \text{N}, \text{P}, \text{As}$)

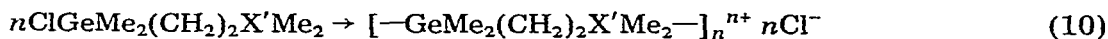
Die Darstellung der N-Verbindung $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ gelingt durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ mit Trimethylchlorsilan nach Gl. 8 auf Grund der grossen Stabilität der Si-N-Bindung. Die Halbliganden $\text{ClGeMe}_2\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2 + \text{Me}_3\text{SiCl} \rightarrow \text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2 + \text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ (8)



$(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{X}' = \text{P}, \text{As}$) werden am günstigsten durch radikalische Addition der Wasserstoffverbindungen $\text{HX}'\text{Me}_2$ an die Vinylgruppe des ClGeMe_2Vi gewonnen. Die Radikalbildung kann mit vergleichbarem Erfolg photochemisch oder durch Azoisobutyronitril (AIBN) bei 70°C initiiert werden (Gl. 9).

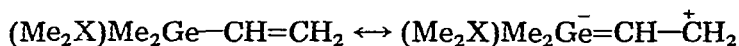


Die Verbindungen $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{X}' = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) lassen sich durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten isolieren. Sie erweisen sich als Funktion von X' in der Reihe $\text{As} < \text{P} < \text{N}$ als zunehmend instabil, da mit steigender Basizität von X' die Tendenz zur Bildung von Oniumsalzen gemäss Gl. 10 ansteigt.



3. Liganden des Typs $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{X}' = \text{N}, \text{P}, \text{As}$)

Der elektronische Einfluss der Me_2XGe -Gruppe in den Verbindungen $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{Vi}$ auf den Vinylsubstituenten setzt sich aus zwei einander entgegengerichteten Effekten zusammen, einem $+I$ -Effekt und einem $-M$ -Effekt unter Beteiligung der unbesetzten $4d$ -Orbitale des Ge. Zur Beschreibung lassen sich folgende Grenzformeln heranziehen:



(I)

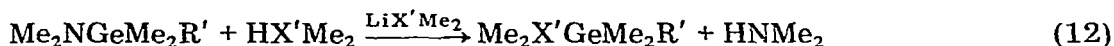
(II)

Die Grenzformel II erklärt nicht nur die Möglichkeit der basisch katalysierten Addition von $\text{HX}'\text{Me}_2$ an die Vinylgruppe, sondern auch den beobachteten Anti-Markownikoff-Verlauf. Die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$ mit HNMe_2 in Gegenwart von in situ erzeugtem LiNMe_2 führt in glatter Reaktion zu $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2$.

$(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ (Gl. 11):



Bei den analog durchgeführten Additionen von $\text{HX}'\text{Me}_2$ ($\text{X}' = \text{P}, \text{As}$) mit $\text{LiX}'\text{Me}_2$ als Katalysator fallen nicht trennbare Gemische von Chelatliganden an, da in Konkurrenz zur Addition Ge—N-Bindungsspaltung nach Gl. 12 beobachtet wird:



($\text{R}' = \text{Vi}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$; $\text{X}' = \text{P}, \text{As}$)

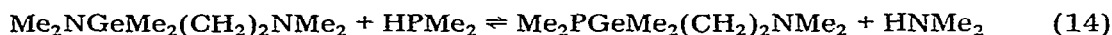
Die Verbindungen $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{X}' = \text{P}, \text{As}$) sind jedoch in sehr guten Ausbeuten nach dem Alkalisalz-Verfahren zugänglich (Gl. 13).



Der Ligand $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ lässt sich ausserdem durch radikalische Addition von HPMe_2 an $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$ gewinnen; allerdings werden dabei in beträchtlichem Umfang polymere Nebenprodukte gebildet.

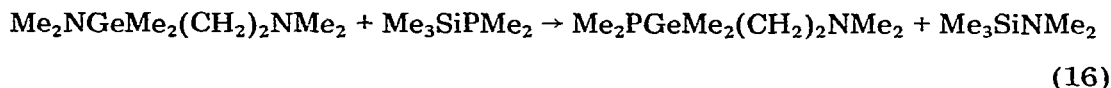
4. Liganden des Typs $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{X}' = \text{N}, \text{P}, \text{As}$)

Für die Synthese des Liganden $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ wurde sowohl die Austauschreaktion nach Gl. 14 als auch das Verfahren der Alkalisalz-Eliminierung gemäss Gl. 15 untersucht:



Beide Reaktionen liefern die gewünschte Verbindung nur in sehr schlechten Ausbeuten in Form schwer trennbarer Produktgemische. Dieses überraschende Ergebnis lässt sich deuten, wenn man in den Liganden eine schwache intramolekulare $\text{X}' \rightarrow \text{Ge}$ -Wechselwirkung zwischen der $\text{CX}'\text{Me}_2$ -Donorgruppe und dem Ge-Atom als Lewis-Säurezentrum annimmt. Diese Deutung findet eine Stütze in den NMR-Daten der freien und koordinierten Halbliganden $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{X}' = \text{P}, \text{As}$) (s. Mitteilung XII) sowie in Untersuchungen einer französischen Arbeitsgruppe an ähnlichen Systemen [9].

Als geeignetes Verfahren für die Darstellung des Liganden $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ erweist sich die in Gl. 16 formulierte Austauschreaktion:



Dieses Reaktionsprinzip hat in der Literatur schon mehrfach Anwendung gefunden [4,7,10–12] und lässt sich mit gutem Erfolg zur Darstellung der Liganden $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{X}' = \text{P}, \text{As}$) aus $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ und $\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$ nutzen (Gl. 17).



TABELLE 1
CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ) DER ZWISCHENVERBINDUNGEN IM $^1\text{H-NMR-SPEKTRUM}^a$

Verbindung	δ (ppm) (X = N, P, As)				
	Me_2XGe	GeMe_2	$\text{GeCH}=\text{CH}_2$	$\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{X}'$	$\text{CX}'\text{Me}_2$
$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Cl}$	2,42	0,43	—	—	—
$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	2,50	0,21	5,98(m)	—	—
$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1,00(d)	0,27(d)	5,98(m)	—	—
$\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0,93	0,30	5,98(m)	—	—
$\text{ClGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	—	0,48	5,98(m)	—	—
$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	—	0,59	—	1,33(m) ^b	2,20(m) ^c
$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	—	0,45	—	1,20(m)	1,89
$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	—	0,42	—	1,20(m)	0,78(d)
					0,75

^a Lösungsmittel: Deuterobenzol ca. 10% innerer Standard: TMS (δ 0,00 ppm). ^b GeCH_2C . ^c NCH_2C .

5. Liganden des Typs $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{X}' = \text{N}, \text{P}, \text{As}$)

Zur Darstellung des Liganden $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$ wurde zunächst die LiAsMe_2 -katalysierte nucleophile Addition von HAsMe_2 an $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$ untersucht. Überraschenderweise findet keine Reaktion statt; $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$ wird unverändert zurückgewonnen. Auch die Umsetzung von ClGeMe_2Vi mit LiAsMe_2 und HAsMe_2 im Molverhältnis 1/1,1/1, bei der Addition und Substitution in einem Eintopf-Verfahren erreicht werden sollten, führt nicht zu der gewünschten Verbindung. Als Reaktionsprodukte werden $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$ und sehr wenig $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$ neben unumgesetztem Dimethylarsan isoliert. Die im Vergleich zu $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$ geringere Reaktivität der Arsenverbindung $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$ gegenüber nucleophilen Reagenzien ist wahrscheinlich dem kleineren $-I$ -Effekt der Me_2As -Gruppe und der dadurch bedingten geringeren Polarität der Vinylgruppe zuzuschreiben.

Da die basenkatalysierte Addition von $\text{HX}'\text{Me}_2$ an $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$ als Syntheseweg ausscheidet, werden die unter 4. beschriebenen Verfahren zur Darstellung der Liganden genutzt. Der Ligand $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ist nach dem Alkalisalz-Verfahren (analog zu Gl. 15) aus $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ und LiAsMe_2 zugänglich, die Verbindungen $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ ($\text{X}' = \text{P}, \text{As}$) werden durch Substituentenaustausch zwischen $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ und $\text{Me}_3\text{SiAsMe}_2$ entsprechend Gl. 17 gewonnen.

Spektroskopische Untersuchungen

1. Infrarotspektren

Die IR-Spektren werden an den reinen Verbindungen bei kapillarer Schichtdicke mit dem Modell 397 der Firma Perkin—Elmer im Bereich von 4000—400 cm^{-1} registriert. Fig. 2 gibt die Spektren wieder.

2. ^1H - und ^{31}P -Kernresonanzspektren

Die Ergebnisse der Kernresonanzmessungen sind in Tab. 1—4 zusammengestellt. Sie bestätigen die in den Verbindungen vorliegenden Gruppierungen und ihre Verknüpfung. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem FT-Kernresonanzgerät des Typs WH 90 der Firma Bruker. Typische Spektren sind in Fig. 3 dargestellt.

3. Massenspektren

Zur massenspektrometrischen Untersuchung diente ein Gerät 311 A der Firma Varian-MAT, gekoppelt mit dem Datensystem SS 100. Die Spektren sichern Molekülgrösse und Zusammensetzung der Verbindungen. Tab. 5 enthält die wichtigsten Bruchstückionen, ihre relative Häufigkeit und eine versuchsweise Zuordnung. Aufnahmebedingungen: Elektronenstrom 1—3 mA, Ionenbeschleunigungsspannung 3 kV, Elektronenbeschleunigungsspannung 70 V. Direkteinlass bei Temperaturen der Ionenquelle zwischen 150 und 200°C.

Experimentelles

1. Allgemeine Untersuchungsmethoden

Wegen der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit fast aller in dieser

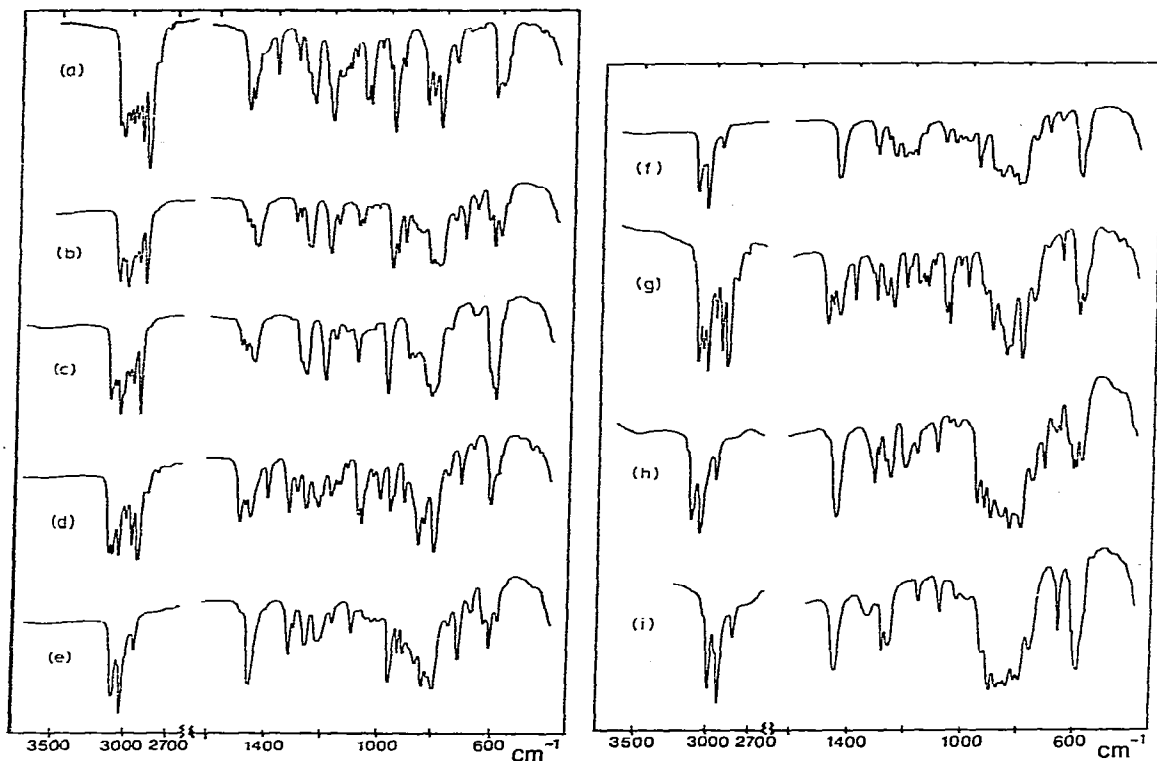


Fig. 2. Infrarot-Spektren der Chelatliganden: (a) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$, (b) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$, (c) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$, (d) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$, (e) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$, (f) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$, (g) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$, (h) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$, (i) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ) DER CHELATLIGANDEN $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$ IM ^1H -NMR-SPEKTRUM^a

Liganden		δ (ppm) (X = N, P, As)				
XMe ₂	X'Me ₂	Me ₂ XGe	GeMe ₂	GeCH ₂ CH ₂ X'		CX'Me ₂
Me ₂ N	NMe ₂	2.55	0.21	0.99(m) ^b	2.32(m) ^c	2.07
Me ₂ N	PMe ₂	2.49	0.16	1.11(m)		0.85(d)
Me ₂ N	AsMe ₂	2.49	0.16	1.16(m)		0.81
Me ₂ P	NMe ₂	1.03(d)	0.23(d)	1.04(m) ^b	2.35(m) ^c	2.08
Me ₂ P	PMe ₂	1.01(d)	0.19(d)	1.20(m)		0.84(d)
Me ₂ P	AsMe ₂	1.01(d)	0.19(d)	1.21(m)		0.80
Me ₂ As	NMe ₂	0.97	0.27	1.16(m) ^b	2.34(m) ^c	2.07
Me ₂ As	PMe ₂	0.95	0.23	1.19(m)		0.84(d)
Me ₂ As	AsMe ₂	0.95	0.23	1.21(m)		0.80

^a Lösungsmittel: Deuterobenzol ca. 10%, innerer Standard: TMS ($\delta = 0.00$ ppm). ^b GeCH₂C. ^c NCH₂C.

TABELLE 3

KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(\text{PH})$ (Hz) DER ZWISCHENVERBINDUNGEN UND DER CHELATLIGANDEN

Verbindung	$^2J(\text{Me}_2\text{PGe})$	$^3J(\text{GeMe}_2)$	$^5J(\text{GeMe}_2)$	$^2J(\text{CPMe}_2)$
$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	4.2	3.8	—	—
$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	—	—	0.3	2.6
$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	—	—	—	2.6
$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	3.7	3.1	—	2.6
$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	3.7	3.1	—	—
$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	3.5	3.1	—	—
$\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	—	—	—	2.6

Arbeit verwendeten Substanzen und der Flüchtigkeit der HXMe_2 -Verbindungen ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) werden sämtliche Umsetzungen in trockenen und entgasten Lösungsmitteln, unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff oder unter Vakuum durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden vor jeder Operation unter Vakuum ausgeheizt. Alle Reinigungs-, Dosier- und Umfüllvorgänge erfolgten mit Hilfe einer Standard-Vakuumapparatur.

Quantitative Einzelheiten über die Umsetzungen und einige Eigenschaften der neuen Verbindungen sind in Tab. 6 wiedergegeben; die Analysendaten sind in Tab. 7 zusammengefasst.

2. Ausgangsverbindungen

n-Butyllithium, Dimethylamin, Trimethylchlorsilan, Phosphorthiochlorid und Natriumkakodylat sind im Handel erhältlich. Dimethylphosphan [13–15], Dimethylarsan [16], die Lithiumverbindungen LiXMe_2 ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) [17], Germaniumtetrachlorid [18], Trimethyl-dimethylphosphanosilan [19] und Trimethyl-dimethylarsanosilan [20] werden nach Literaturvorschriften dargestellt.

3. Arbeitsvorschriften

3.1. *Dimethyl-dimethylamino-chlorgerman* $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Cl}$. 211.7 g (1.22 mol) Me_2GeCl_2 werden mit 1040 ml absolutem n-Pentan in einem mit Stick-

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ) DER ZWISCHENVERBINDUNGEN UND DER CHELATLIGANDEN IM ^{31}P -NMR-SPEKTRUM ^a

Verbindung	δ (P) (ppm)	
	Me_2PGe	CPMe_2
$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	—	−48.08
$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	—	−48.08
$\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	—	−48.18
$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	−118.01	—
$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	−118.61	−48.08
$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	−118.41	—

^a Lösungsmittel: Deuterobenzol ca. 20%, innerer Standard: $\text{P}(\text{OMe})_3$ ($\delta = +140$ ppm rel. zu H_3PO_4 (85%)).

TABELLE 5
RELATIVE HÄUFIGKEIT^a EINIGER IONEN IN DEN MASSENSPEKTREN DER LIGANDEN

R	R'	M ⁺		M-CH ₃ ⁺		Me ₂ GeR ⁺		RGeMe ₂ (CH ₂) ₂ ⁺		RGeMe ₂ ⁺		Me ₃ Ge ⁺	
		m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%
Cl	CH=CH ₂	166	1	151	100	131	20	—	—	139	22	119	—
Cl	(CH ₂) ₂ NNMe ₂	211	5	196	1	176	9	—	167	139	15	119	1
Cl	(CH ₂) ₂ PMe ₂	228	10	213	5	193	3	1	167	139	100	119	8
Cl	(CH ₂) ₂ AsMe ₂	272	7	257	3	237	2	6	167	139	100	119	12
Me ₂ N	(CH ₂) ₂ NNMe ₂	220	—	215	—	176	23	23	176	148	9	119	17
Me ₂ N	(CH ₂) ₂ PMe ₂	237	3	222	1	193	40	2	176	148	8	119	31
Me ₂ N	(CH ₂) ₂ AsMe ₂	281	—	266	13	237	10	3	176	148	19	119	23
Me ₂ P	(CH ₂) ₂ NNMe ₂	237	—	222	1	176	9	3	193	165	—	119	6
Me ₂ P	(CH ₂) ₂ PMe ₂	254	—	239	—	193	6	6	193	165	3	119	3
Me ₂ P	(CH ₂) ₂ AsMe ₂	298	—	283	12	237	25	35	193	165	3	119	94
Me ₂ As	(CH ₂) ₂ NNMe ₂	281	—	266	1	176	21	—	237	209	1	119	9
Me ₂ As	(CH ₂) ₂ PMe ₂	298	—	283	33	193	43	—	237	209	6	119	100
Me ₂ As	(CH ₂) ₂ AsMe ₂	342	16	327	10	237	15	15	237	209	37	119	79

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

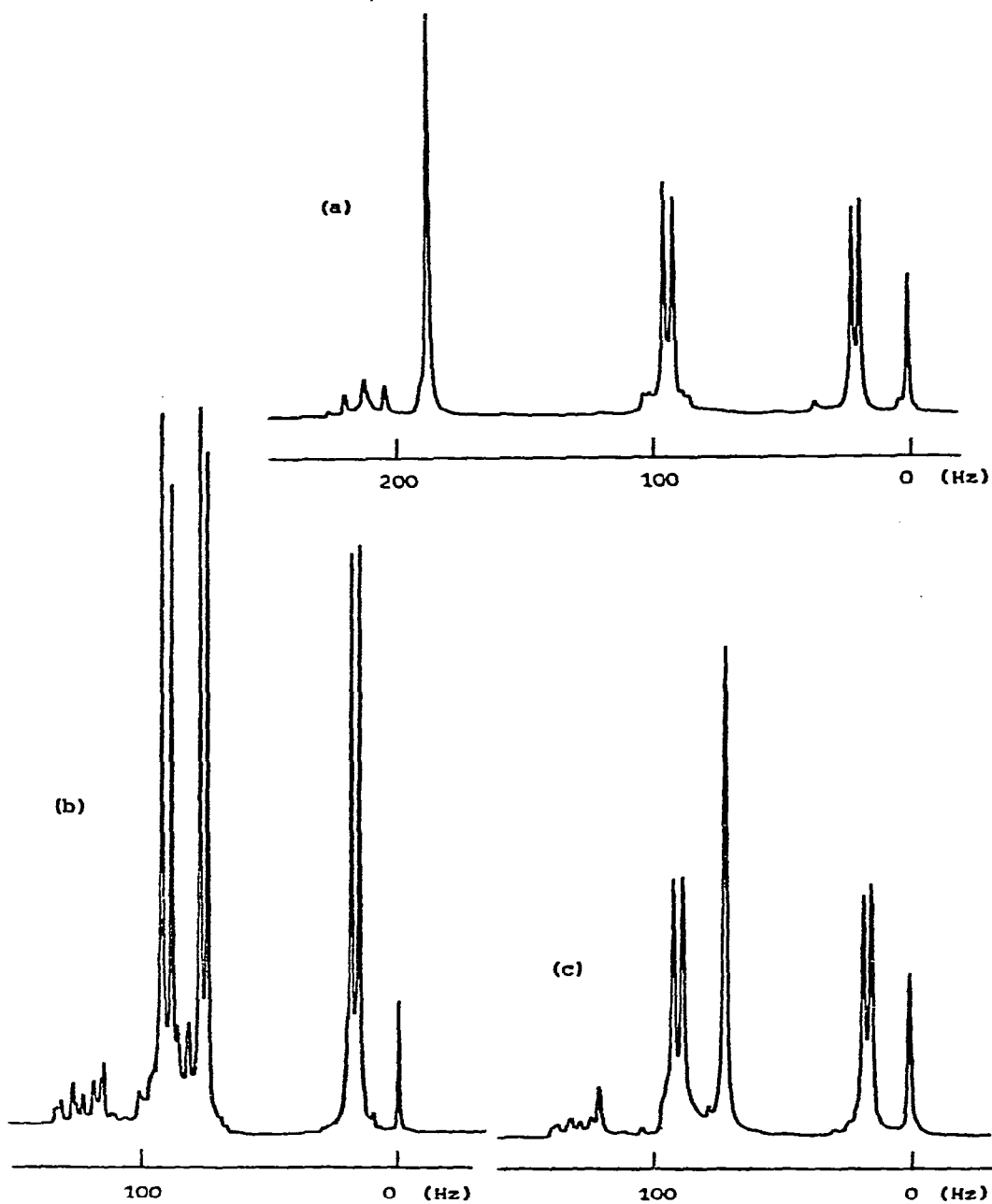


Fig. 3. Einige typische Protonenresonanzspektren der Chelatliganden: (a) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$, (b) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$, (c) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$.

stoff gespült und ausgeheizten 2-l-Dreihalskolben mit Rührer und Trockeneiskühler vorgelegt und mit einem Eis/Kochsalz-Kältebad auf -20°C abgekühlt. Anschliessend werden 110.0 g (2.44 mol) Me_2NH mit Hilfe eines mit Trockeneis/Methanol gekühlten Kühlers so zugetropft, dass die Temperatur des Reak-

TABELLE 6
 EINGESATZTE MENGEN UND AUSBEUTEN DER BESCHRIEBENEN UMSETZUNGEN; SIEDEPUNKTE DER VERBINDUNGEN

Reaktionsprodukt	Ausgangsverbindung	g/mmol	Reaktionspartner	g/mmol	Ausbeute		Siedepunkt nach Stwolobow (°C/1013 mbar)
					g	%	
$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Cl}$	Me_2GeCl_2	211.7 / 1.22 X 10 ³	Me_2NH	110 / 2.44 X 10 ³	189.8	85.3	142
$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Cl}$	49.2 / 270	$\text{CH}_2=\text{CHMeCl/THF}$	26.5 / 300	33.8	71.8	126
$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{ClGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	5.2 / 31.5	Me_2PLi	2.2 / 33.0	5.8	96.6	
$\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	6.78 / 39	Me_2AsH	4.96 / 46.8	5.49	60	156-157
$\text{ClGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	26.3 / 151.3	PhPCl_2	16.25 / 90.8	24.0	96	117
$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	22.3 / 101.9	Me_3SiCl	13.28 / 122.3	18.2	85	188-189
$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	5.3 / 22.2	Me_3SiCl	2.9 / 26.6	4.2	83	197-198
	$\text{ClGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	5.0 / 30.3	$\text{Me}_2\text{PH/UV}$	2.07 / 33.3	6.5	94.5	
	$\text{ClGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	5.0 / 30.3	$\text{Me}_2\text{PH/AIBN}$	2.07 / 33.3	6.0	87.1	
$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	$\text{ClGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	4.9 / 29.7	$\text{Me}_2\text{AsH/UV}$	3.46 / 32.6	7.2	89.5	216
	$\text{ClGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	4.5 / 27.5	$\text{Me}_2\text{AsH/AIBN}$	3.0 / 28.3	6.3	85	
$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	10.0 / 57.5	$\text{Me}_2\text{NH/Kat. LiC}_4\text{H}_9$	2.85 / 63.3	9.6	76	186-187
$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	5.0 / 28.8	$\text{Me}_2\text{PH/UV}$	1.96 / 31.6	4.3	63.3	199-200
	$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	6.2 / 27.1	Me_2NLI	2.08 / 40.7	5.3	83	
$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	7.89 / 28.0	Me_2NLI	2.19 / 43.0	6.66	85	217-218
$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	$\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	7.0 / 32.0	$\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$	4.7 / 35.2	6.1	80.8	204-205
$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	6.5 / 28.7	$\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$	5.2 / 39	6.5	89.5	222-223
$\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	8.83 / 32.6	$\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$	6.0 / 44.6	8.2	84.6	235-236
$\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$	8.33 / 39.6	Me_2AsLi	4.87 / 43.5	7.8	70.4	224-225
$\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$	7.8 / 34.3	$\text{Me}_3\text{SiAsMe}_2$	7.3 / 41.2	8.8	86.4	236-237
$\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	$\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$	8.8 / 32.5	$\text{Me}_3\text{SiAsMe}_2$	6.9 / 38.9	9.3	83.9	252-253

TABELLE 7

ANALYSEDATEN DER NEUEN VERBINDUNGEN; WERTE IN () BERECHNET

XGeMe ₂ X'		C (%)	H (%)	N (%)
X	X'			
Me ₂ N	Cl	28.16 (26.37)	6.86 (6.64)	6.60 (7.69)
Me ₂ N	CH=CH ₂	41.83 (41.47)	8.64 (8.70)	7.57 (8.06)
Me ₂ As	CH=CH ₂	30.87 (30.71)	6.50 (6.44)	
Cl	CH=CH ₂ '	31.12 (29.08)	5.96 (5.49)	
Cl	(CH ₂) ₂ NMe ₂	34.64 (34.27)	7.72 (7.67)	6.82 (6.66)
Cl	(CH ₂) ₂ PMe ₂	29.29 (31.72)	7.11 (7.09)	
Cl	(CH ₂) ₂ AsMe ₂	26.32 (26.58)	6.10 (5.95)	
Me ₂ N	(CH ₂) ₂ NMe ₂	44.52 (43.89)	10.43 (10.13)	12.49 (12.79)
Me ₂ N	(CH ₂) ₂ PMe ₂	40.55 (40.74)	9.36 (9.40)	4.99 (5.94)
Me ₂ N	(CH ₂) ₂ AsMe ₂	34.06 (34.34)	7.89 (7.93)	4.97 (5.01)
Me ₂ P	(CH ₂) ₂ NMe ₂	40.64 (40.74)	9.59 (9.40)	5.73 (5.94)
Me ₂ P	(CH ₂) ₂ PMe ₂	37.66 (38.01)	8.74 (8.77)	
Me ₂ P	(CH ₂) ₂ AsMe ₂	32.58 (32.38)	7.79 (7.47)	
Me ₂ As	(CH ₂) ₂ NMe ₂	33.63 (34.34)	7.89 (7.93)	4.58 (5.01)
Me ₂ As	(CH ₂) ₂ PMe ₂	32.42 (32.38)	7.66 (7.47)	
Me ₂ As	(CH ₂) ₂ AsMe ₂	28.16 (28.21)	6.59 (6.51)	

tionsgemisches -15°C nicht übersteigt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 90 Minuten nachgerührt. Über eine Schutzgasfritte trennt man das gebildete $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ ab und wäscht dreimal mit je 100 ml absolutem n-Pentan nach. Nach Abdestillieren des Pentans und Fraktionieren des Rückstandes im Vakuum erhält man reines $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Cl}$. Ausbeute: 189.8 g (1.04 mol, 85.3% d. Th.).

3.2. *Dimethyl-dimethylamino-vinylgerman* $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter werden 7.3 g (0.3 mol) Magnesium in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Nachdem bis zur Sättigung des Tetrahydrofurans über Calciumchlorid getrocknetes Vinylchlorid eingeleitet worden ist, wird die Grignard-Reaktion mit Methyljodid gestartet und weitere 6 Stunden bis zum Abklingen der exothermen Reaktion Vinylchlorid eingeleitet. Anschliessend tropft man 49.2 g (0.27 mol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Cl}$ in 150 ml absolutem Tetrahydrofuran bei -30°C zu und lässt 2 Stunden bei Raumtemperatur nachreagieren.

Über eine Schutzgasfritte wird das gebildete MgCl_2 abgetrennt; aus dem Filtrat wird zunächst das Lösungsmittel THF über eine 30 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert und der verbleibende Rückstand dann im Vakuum fraktioniert. Ausbeute an reinem $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$: 33.8 g (0.19 mol); 71.8% d. Th.

3.3. *Dimethyl-dimethylphosphano-vinylgerman* $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Stickstoffzuleitung werden 5.2 g ClGeMe_2Vi (31.48 mmol) in 50 ml absolutem n-Hexan vorgelegt und auf -30°C abgekühlt. Unter Stickstoff werden portionsweise 2.24 g Me_2PLi (33.06 mmol) zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend trennt man das ausgefallene Lithiumchlorid über eine Schutzgasfritte ab. Die fraktionierte Kondensation des Filtrats liefert das reine Produkt, das bereits bei Raumtemperatur polymerisiert. Ausbeute: 5.8 g (30.41 mmol); 96.6% d. Th.

3.4. *Dimethyl-dimethylarsano-vinylgerman* $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. In eine Pyrexampulle werden unter Stickstoff 6.78 g (39 mmol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$ einpipetiert. 4.96 g (46.8 mmol) Me_2AsH werden hinzukondensiert, dann wird die Ampulle unter Vakuum zugeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wird 168 Stunden bei 60°C gehalten und dann aufgearbeitet. Dazu wird das Reaktionsgefäss über ein Zerschlagventil geöffnet, die leicht flüchtigen Komponenten (Me_2NH und Me_2AsH) werden abkondensiert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Hierbei erhält man 1.4 g (19.1 mmol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ umumgesetzt zurück; als Hauptprodukt wird reines $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ isoliert. Ausbeute: 5.49 g (23.34 mmol); 60% d. Th.

3.5. *Dimethyl-vinyl-chlorgerman* $\text{ClGeMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Stickstoffüberleitung werden 26.3 g (151.3 mmol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$ in 10 ml absolutem n-Pentan vorgelegt. Unter Eiskühlung tropft man 16.25 g (90.8 mmol) PhPCl_2 langsam zu. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach fraktionierter Destillation erhält man das reine Produkt. Ausbeute: 24.0 g (145.31 mmol, 96% d. Th.).

3.6. *Dimethyl-dimethylaminoethyl-chlorgerman* $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$. In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Stickstoffüberleitung werden 22.3 g (101.9 mmol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ in 25 ml absolutem n-Pentan vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 13.28 g (122.3 mmol) Me_3SiCl in 25 ml absolutem n-Pentan langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die fraktionierte Destillation im Vakuum ergibt das reine Produkt. Ausbeute: 18.2 g (86.6 mmol, 85% d. Th.).

3.7. *Dimethyl-dimethylphosphanoethyl-chlorgerman* $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$. (a) 5.3 g (22.2 mmol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ werden in Analogie zur Synthese des $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ (3.6) mit 2.9 g (26.6 mmol) Me_3SiCl zur Reaktion gebracht. Man erhält 4.2 g (83% d. Th.) reines $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$.

(b) In eine Pyrexampulle werden unter Stickstoff 5.0 g (30.3 mmol) ClGeMe_2Vi eingebracht. Anschliessend werden 2.07 g (33.3 mmol) Me_2PH einkondensiert, die Ampulle wird unter Vakuum abgeschmolzen und 14 Stunden mit UV-Licht belichtet. Hierbei bildet sich in geringer Menge ein farbloser Feststoff, der durch Filtration über eine Schutzgasfritte von dem flüssigen Reaktionsgemisch abgetrennt wird. Die leichtflüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches

werden abkondensiert und der verbleibende flüssige Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Man erhält 6.5 g (94.5% d. Th.) des reinen $\text{ClGeMe}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{PMe}_2$.

(c) Unter Stickstoff werden in einer Pyrexampulle 5.0 g (30.3 mmol) ClGeMe_2Vi und 0.5 g AIBN vorgelegt. Mit Hilfe der HV-Apparatur werden 2.07 g (33.3 mmol) Me_2PH einkondensiert. Anschliessend wird die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden auf 70°C erhitzt. Nach Öffnen der Ampulle werden die leichtflüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches abkondensiert und der Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen. Die Ausbeute an $\text{ClGeMe}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{PMe}_2$ ergibt sich zu 6.0 g (87.1% d. Th.):

3.8. Dimethyl-dimethylarsanoethyl-chlorgerman $\text{ClGeMe}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{AsMe}_2$. (a) Verfährt man wie unter 3.7.b beschrieben, so erhält man durch Reaktion von 4.9 g (29.7 mmol) ClGeMe_2Vi mit 3.46 g (32.6 mmol) Me_2AsH 7.2 g (89.5% d. Th.) $\text{ClGeMe}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{AsMe}_2$.

(b) Zur Synthese des $\text{ClGeMe}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{AsMe}_2$ werden 4.5 g (27.5 mmol) ClGeMe_2Vi mit 3.0 g (28.3 mmol) Me_2AsH und 0.45 g AIBN nach Vorschrift 3.7.c umgesetzt. Die Ausbeute beträgt 6.3 g (85% d. Th.).

3.9. Dimethyl-dimethylaminoethyl-dimethylaminogerman $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{NMe}_2$. Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt in einem Zweiarm-Reaktionsgefäss mit seitlichem Ansatz (Fig. 4). In eine Ampulle mit Zerschlagventil werden unter Stickstoff 10 g (57.5 mmol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$ eingefüllt und die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Der durch das Zerschlagventil verschlossene Ansatz der Ampulle wird an den seitlichen Ansatz A des Reaktionsgefässes (Fig. 4) angeschmolzen. In das unter Vakuum ausgeheizte und anschliessend mit trockenem Stickstoff gefüllte Gefäss werden 3.48 ml einer 1.65 m Lithiumbutyllösung in n-Hexan (5.75 mmol LiBu) eingebracht und nach erneutem Evakuieren unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff 0.26 g (5.75 mmol) Me_2NH einkondensiert. Beim Aufschmelzen bildet sich aus LiBu und HNMe_2 der Katalysator LiNMe_2 als farbloser Niederschlag. Die flüchtigen Komponenten Butan

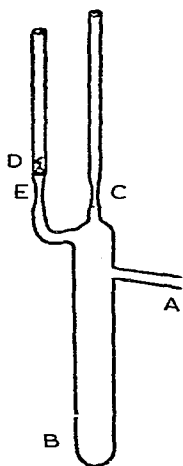


Fig. 4. Reaktionsgefäss zur Darstellung von $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{NMe}_2$.

und n-Hexan werden abgesaugt und unter erneuter Kühlung auf -196°C 2.59 g (57.5 mmol) Me_2NH einkondensiert. Das Reaktionsgefäß wird bei C abgeschmolzen, das Zerschlagventil zum seitlichen Ansatz A geöffnet und das $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$ vorsichtig zu dem Gemisch aus Me_2NLi und Me_2NH gegossen. Beim Aufschmelzen reagiert das Gemisch unter leichter Selbsterwärmung. Nach 1 Stunde wird das Gefäß bei E geöffnet und die leicht gelbe Lösung über eine Fritte in ein Kölbchen überführt. Durch Destillation im Vakuum erhält man 9.6 g (43.8 mmol, 76% d. Th.) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$.

3.10. Dimethyl-dimethylphosphanoethyl-dimethylaminogerman $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$. (a) In Analogie zur Umsetzung 3.7.b werden 5.0 g (28.8 mmol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$ mit 1.96 g (31.6 mmol) Me_2PH zur Reaktion gebracht. Man erhält 4.3 g (63.3% d. Th.) des reinen $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$.

(b) In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tieftemperaturkühler und Tropftrichter mit Stickstoffüberleitung werden 19.75 ml 2.06 m Lithiumbutyl-Lösung in n-Hexan (40.7 mmol LiC_4H_9) und 5 ml absolutem Ether vorgelegt. Mit Hilfe des Tieftemperaturkühlers (Kühlung mit Methanol/Trockeneis) werden 1.89 g (42 mmol) Me_2NH unter Eiskühlung zugetropft. Anschliessend tropft man 6.16 g (27.1 mmol) $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$, gelöst in 10 ml absolutem n-Pentan, unter Eiskühlung zu und rührt 14 Stunden bei Raumtemperatur. Über eine Schutzgasfritte wird das gebildete Lithiumchlorid abfiltriert; das Lösungsmittel wird aus dem Filtrat abdestilliert und das verbleibende Öl einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Man erhält das reine $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$. Ausbeute: 5.3 g (83% d. Th.).

3.11. Dimethyl-dimethylarsanoethyl-dimethylaminogerman $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$. Verfährt man wie unter Punkt 3.10.b beschrieben, so erhält man aus 20 ml 2.06 m LiC_4H_9 /n-Hexan (≈ 41.2 mmol), 1.94 g (43 mmol) Me_2NH und 7.59 g (28 mmol) $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$ 6.66 g $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$ (85% d. Th.).

3.12. Dimethyl-dimethylaminoethyl-dimethylphosphanogerman $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$. In eine Ampulle werden nacheinander 7.0 g (32 mmol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ und 4.7 g (35.2 mmol) $\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$ eingefüllt, unter Vakuum abgeschmolzen und 30 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach dem Öffnen der Ampulle werden die leichtflüchtigen Komponenten abkondensiert und das verbleibende Öl im Vakuum destilliert. Man erhält 6.1 (80.8% d. Th.) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$.

3.13. Dimethyl-dimethylphosphanoethyl-dimethylphosphanogerman $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$. In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter werden 6.5 g (28.7 mmol) $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ in 20 ml absolutem n-Pentan vorgelegt und bei Raumtemperatur 5.2 g (39 mmol) $\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$ in 20 ml absolutem n-Pentan langsam zugetropft. Hierbei kommt es zu einer leichten Erwärmung des Reaktionsgemisches. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend werden die leichtflüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches abkondensiert und das verbleibende Öl im Vakuum destilliert. Man erhält 6.5 g (89.5% d. Th.) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$.

3.14. Dimethyl-dimethylarsanoethyl-dimethylphosphanogerman $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$. Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt in Analogie zu 3.13. Setzt man hierbei 8.83 g (32.6 mmol) $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$ mit 6.0 g (44.6

mmol) $\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$ um, so erhält man nach Reinigung 8.2 g (84.7% d. Th.) $\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$.

3.15. *Dimethyl-dimethylaminoethyl-dimethylarsanogerman* $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$. In eine Ampulle mit Hahn werden 4.61 g (43.6 mmol) Me_2AsH über die HV-Apparatur eingewogen. Anschliessend wird die Ampulle mit einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Stickstoffüberleitung verbunden. In dem Reaktionskolben werden 26.3 ml einer 1.65 molaren Lösung von Lithiumbutyl in n-Hexan vorgelegt und durch Kühlen des Gefässes mit flüssigem Stickstoff das Me_2AsH aus der Hahnampulle einkondensiert. Nun bringt man das Reaktionsgemisch langsam auf 0°C , wobei das gebildete Butan mit dem übergeleiteten Stickstoff ausgetragen wird. Bei 0°C werden 8.3 g (39.5 mmol) $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ in 20 ml absolutem n-Hexan langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 12 Stunden bei 60°C gerührt. Durch Filtration über eine Schutzgasfritte wird das gebildete LiCl abgetrennt; das Filtrat wird einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Man erhält $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ in einer Ausbeute von 7.8 g (70.4% d. Th.).

3.16. *Dimethyl-dimethylphosphanoethyl-dimethylarsanogerman*, $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$. In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter werden 7.8 g (34.3 mmol) $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ in 25 ml absolutem n-Pentan vorgelegt und bei Raumtemperatur 7.3 g (41.2 mmol) $\text{Me}_3\text{SiAsMe}_2$ in 20 ml absolutem n-Pentan gelöst, zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die leichtflüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches abkondensiert sind, wird das verbleibende Öl im Vakuum destilliert. Man erhält 8.8 g (86.4% d. Th.) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$.

3.17. *Dimethyl-dimethylarsanoethyl-dimethylarsanogerman* $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$. In Analogie zur Umsetzung 3.16 erhält man aus 8.8 g (32.5 mmol) $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$ und 6.9 g (39.9 mmol) $\text{Me}_3\text{SiAsMe}_2$ 9.3 g (83.9% d. Th.) $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{AsMe}_2$.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten. Für die Durchführung der Elementaranalysen und die Aufnahme der Massenspektren danken wir den entsprechenden Abteilungen des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

Literatur

- 1 J. Grobe, J. Hendriock und G.F. Scheuer, Z. Anorg. Allg. Chem., 443 (1978) 97.
- 2 J. Grobe und G. Heyer, J. Organometal. Chem., 61 (1973) 133.
- 3 J. Grobe und G.F. Scheuer, Z. Anorg. Allg. Chem., 433 (1977) 157.
- 4 J. Grobe und J. Hendriock, J. Organometal. Chem., 132 (1977) 77.
- 5 W. Sundermeyer und W. Verbeek, Angew. Chem., 78 (1966) 107.
- 6 H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe und M. Kumada, Tetrahedron Lett., (1966) 5943.
- 7 J.W. Anderson und J.E. Drake, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 951.
- 8 H. Schumann, A. Roth und O. Stelzor, Angew. Chem., 80 (1968) 240;

- 9 M. Rivière-Baudet, P. Rivière, J. Satgé und G. Lacrampe, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 98 (1979) 42.
- 10 J.E. Drake, N. Goddard und J. Simpson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 361.
- 11 E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2828.
- 12 S. Cradock, E.A.V. Ebsworth, G. Davidson und L.A. Woodward, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1229.
- 13 H. Niedergall und B. Langenfeld, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 64.
- 14 G.W. Parshall, *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 157.
- 15 A. Trenkle und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 642.
- 16 R.D. Feltham und W. Silverthorn, *Inorg. Synth.*, 10 (1967) 159.
- 17 J. Grobe, J.E. Helgerud und H. Stierand, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 371 (1969) 123.
- 18 L.M. Dennis und F.E. Hanze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 122 (1922) 272.
- 19 R. Goldsberry und K. Cohn, *Inorg. Synth.*, 13 (1972) 26.
- 20 E.W. Abel, R. Honigschmidt-Grossich und S.M. Illingworth, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2623.