

gangs-bromid zu 30 : 70 im Reduktionsprodukt. Das ist verständlich, wenn — wie für solche Reduktionen angenommen wird^[26] — die Reaktion über radikalische Zwischenstufen verläuft.

Wird das Dibromid bei Raumtemperatur mit einer Suspension von 2% Lithiumamalgam in Dioxan gerührt, so entsteht in > 85-proz. Selektivität das bicyclische Enthalo-genierungsprodukt 1,3-Dimethyl-bicyclo[1.1.0]butan(21)^[27,28].

Durch Dehydrobromierung des Dibromids mit Chinolin^[29] bei etwa 200 °C wurde in ca. 50-proz. Ausbeute ein Gemisch

[26] H. G. Kuivila, L. W. Menapace u. C. R. Warner, J. Amer. chem. Soc. 84, 3584 (1962).

[27] K. Griesbaum u. P. E. Butler, Angew. Chem. 79, 467 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 444 (1967).

[28] Erstmals dargestellt von W. von E. Doering u. J. F. Coburn jr., Tetrahedron Letters 1965, 991.

[29] K. Griesbaum, unveröffentlichte Versuche.

der beiden Diene 1-Methyl-3-methylencyclobuten(22)^[25,30] und 1,3-Dimethylencyclobutan(23)^[25] im Verhältnis 80 : 20 erhalten.

Diese vorläufigen Ergebnisse zeigen, daß Cyclodimerisierungen zu reaktiven Cyclobutanderivaten nicht nur mechanistisches Interesse haben werden, sondern daß sie auch neue Wege für die Synthese von Verbindungen eröffnen können, die man bisher nur auf langen Umwegen^[25] oder mit wesentlich geringeren Ausbeuten^[28] und größerem Aufwand herstellen konnte.

Eingegangen am 23. Januar 1969 [A 726]

[30] Das NMR-Spektrum dieses konjugierten Diens ist ein interessantes Beispiel für ein Acht-Spin-System, in dem fünf nicht-äquivalente Protonen miteinander gekoppelt sind. Die Signale dieser Protonen konnten durch Spin-Entkopplungsversuche zugeordnet werden: P. E. Butler u. K. Griesbaum, J. org. Chemistry 33, 1956 (1968).

Organogermyl-, Organostannyl- und Organoplumbyl-phosphine, -arsine, -stibine und -bismutine

Von H. Schumann^[*]

Im folgenden werden Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen der in der Überschrift genannten Verbindungen beschrieben, besonders im Hinblick auf eine mögliche Beteiligung von (p→d)_π-Anteilen an der Bindung zwischen dem Element der IV. und dem der V. Hauptgruppe des Periodensystems.

1. Einleitung

Ein nach wie vor aktuelles Problem aus dem Bereich der kovalenten anorganischen Verbindungen ist die Art der Bindung zwischen den Elementen Silicium und Sauerstoff. Die Erklärung der besonderen Stabilität dieser Bindung durch entscheidende Mitwirkung von (p→d)_π-Doppelbindungsanteilen hat noch keine allgemeine Anerkennung gefunden. Ein tieferer Einblick in die Natur der Bindung sollte sich jedoch durch Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften derartiger kovalenter Silicium-Verbindungen mit den Eigenschaften analoger kovalenter Verbindungen der Siliciumhomologen Germanium, Zinn und Blei erhalten lassen. Dabei sollte der Schwerpunkt der Untersuchungen zum einen auf Zinn als Bindungspartner und zum anderen auf den homologen Elementen des Sauerstoffs und Stickstoffs liegen. Die wichtigsten Organometallverbindungen mit Germanium-, Zinn- und Blei-Schwefel-, -Selen- und -Tellur-Bindungen haben wir bereits früher zusammenfassend beschrieben^[1]. Im folgenden soll nun über kovalente Verbindungen der genannten Elemente der IV. Haupt-

gruppe mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut berichtet werden. Diese Verbindungen waren bis vor wenigen Jahren unbekannt.

2. Organogermyl-, -stannyl- und -plumbyl-phosphine

2.1. Synthese

1962 kannte man lediglich zwei organometallsubstituierte Phosphine, nämlich das 1959 von Kuchen und Buchwald^[2] dargestellte Triäthylstannyl-diphenylphosphin sowie das von Bruker et al.^[3] 1960 beschriebene Tris(trimethylstannyl)phosphin.

In Anlehnung an die Reaktionen von Schwefel, Selen und Tellur mit Tetraorganostannanen^[4-7] gelang es, aus Tetraphenylstannan und Phosphor im Einschlußrohr oberhalb 220 °C Organostannylphosphine unterschiedlichen Polymerisationsgrades zu synthetisieren.

[2] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 92, 227 (1959).

[3] A. B. Bruker, L. D. Balashova u. L. Z. Soborovskii, Doklady Akad. Nauk SSSR 135, 843 (1960).

[4] M. Schmidt, H. J. Dersin u. H. Schumann, Chem. Ber. 95, 1428 (1962).

[5] M. Schmidt u. H. Schumann, Chem. Ber. 96, 462 (1963).

[6] M. Schmidt u. H. Schumann, Chem. Ber. 96, 780 (1963).

[7] M. Schmidt u. H. Schumann, Z. Naturforsch. 19b, 74 (1964).

[*] Doz. Dr. H. Schumann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] H. Schumann u. M. Schmidt, Angew. Chem. 77, 1049 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1007 (1965).

ren [8–10]. Daneben entstanden Triphenylphosphin und legierungsartige Zinnphosphide.

Zwischen 220 und 230 °C bilden sich primär Diphenylzinn und Triphenylphosphin, die zum Anlagerungskomplex Diphenylzinn-Triphenylphosphin (1a) zusammentreten. Dieser Komplex kann zwar nicht gefaßt, seine Existenz jedoch durch die Bildung der stabilen Oxidationsprodukte Diphenylzinnoxid und Triphenylphosphinoxid bewiesen werden [11]. Bei Temperaturerhöhung lagert sich der Komplex (1a) in das stabile Isomere Triphenylstannyl-diphenylphosphin (2a) um, welches seinerseits von überschüssigem Phosphor entphenyliert wird. Bei 230–250 °C entsteht so beispielsweise cyclisches trimeres Diphenylstannyl-phenylphosphin. Zwischen 250 und 280 °C und bei Phosphorüberschuß werden solche niedermolekularen Verbindungen unter Spaltung weiterer P–C- und Sn–C-Bindungen in hochpolymere Organostannylphosphine übergeführt, die jedoch nur in Form ihrer Oxidationsprodukte (Tabelle 1) gefaßt werden

Tabelle 1. Als Folgeprodukte der Reaktion von $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ mit P_x (zwischen 250 und 280 °C) isolierte Oxidationsprodukte ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).

Struktureinheiten des		Spaltprodukte
Organostannylphosphine	Organozinnphosphonats oder -phosphats	
$\text{R}_2\text{Sn}-\text{PR}$	$\text{R}_2\text{Sn}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OR})_2$	R_2SnO $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$
$\text{R}_3\text{Sn}-\text{P}-$	$\text{R}_3\text{Sn}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OR})_2$	$\text{R}_3\text{Sn}(\text{O})\text{OH}$ H_3PO_4
$\text{R}_2\text{P}-\text{Sn}-\text{P}-$	$\text{R}_2\text{P}(=\text{O})-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OR})_2$	SnO_2 $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ H_3PO_4
$\text{R}_2\text{P}-\text{Sn}-\text{PR}$ R	$\text{R}_2\text{P}(=\text{O})-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OR})_2$ R	$\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$
$\left[\text{RP}-\text{Sn}-\text{PR} \right]_2$ R	$\left[\text{RP}(=\text{O})-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OR})_2 \right]_2$ R	$\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$
$\left[\text{RP}-\text{Sn}-\text{P} \right]_3$	$\left[\text{RP}(=\text{O})-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OR})_2 \right]_3$	$\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$ H_3PO_4

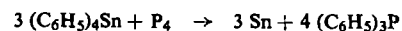
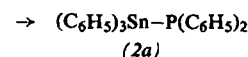
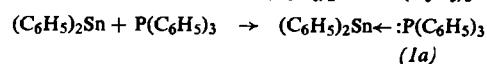
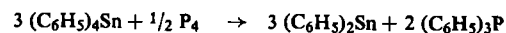
konnten. Oberhalb 280 °C werden alle Sn–C-Bindungen gespalten; die Endprodukte des Abbaus von Phosphor durch Tetraphenylstannan sind Triphenylphosphin und Zinn-Metall.

[8] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Angew. Chem. 75, 672 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 546 (1963).

[9] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Chem. Ber. 97, 1458 (1964).

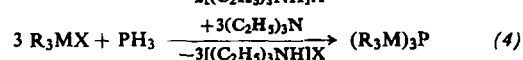
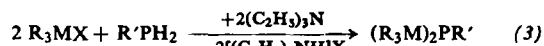
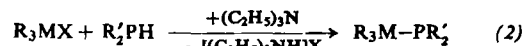
[10] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 331, 200 (1964).

[11] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 19b, 168 (1964).



Während diese Reaktion keineswegs zur gezielten Synthese definierter Organometallphosphine geeignet ist, erwiesen sich die Reaktionen von Organometallhalogeniden mit Phosphin oder Organophosphinen (in Gegenwart von Triäthylamin als Halogenwasserstoff-Acceptor) als sehr spezifisch. Dabei erfordert die Empfindlichkeit der Produkte strengsten Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff.

So setzen sich Triorganogermanium-, -zinn- oder -bleihalogenide mit Diorganophosphinen zu Produkten des Typs (2) um [12–16a], mit Monoorganophosphinen [12, 16–17a] und mit Phosphin [12, 16, 16a, 18, 19] bilden sie Verbindungen wie (3) bzw. (4).



Verwendet man Diorganometalldihalogenide, so erhält man bei der Reaktion mit Diorganophosphinen monomere Verbindungen des Typs (5) [12–14], bei der Umsetzung mit Monoorganophosphinen Oligomere des Typs $(\text{R}_2\text{M}-\text{PR}')_n$ [21]. Ringförmige Trimere dieser Art können bei geeigneten Versuchsbedingungen in Ausbeuten bis zu 85% isoliert werden [20]. Aus Diphenylgermaniumdichlorid mit Phenylphosphin entsteht hingegen nahezu quantitativ nur Bis(chlor-diphenylgermyl)phenylphosphin (3a). Mit Dikaliumphenylphosphid bilden sich in Monoglyme/Äther die beiden Ringsysteme (3b) und (3c) im Verhältnis 3 : 1; mit Monokaliumphenylphosphid erhält man fast ausschließlich (3b). Das gleiche Gemisch aus (3b) und (3c) entsteht auch bei der Umsetzung von (3a) mit $\text{K}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ oder KHPC_6H_5 [21].

[12] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, J. organometallic Chem. 2, 159 (1964).

[13] F. Glockling u. K. A. Hooton, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 146.

[14] E. H. Brooks, F. Glockling u. K. A. Hooton, J. chem. Soc. (London) 1965, 4283.

[15] H. Schumann, P. Schwabe u. M. Schmidt, J. organometallic Chem. 1, 366 (1963/64).

[16] H. Schumann, P. Schwabe u. M. Schmidt, Inorg. nuclear Chem. Letters 2, 309 (1966).

[16a] H. Schumann, P. Schwabe u. O. Stelzer, Chem. Ber. 102, 2900 (1969).

[17] H. Schumann u. A. Roth, J. organometallic Chem. 11, 125 (1968).

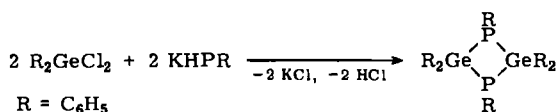
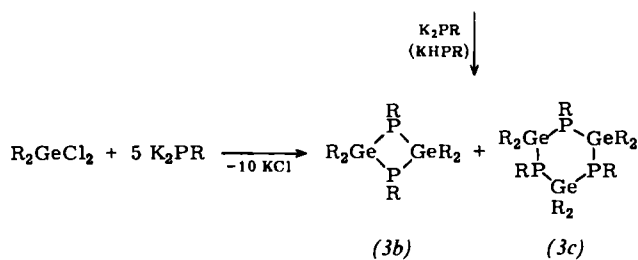
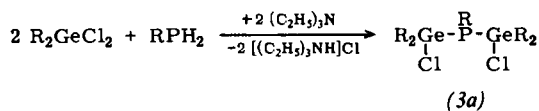
[17a] I. Schumann-Ruidisch u. J. Kuhlmeier, J. organometallic Chem. 16, P 26 (1969).

[18] H. Schumann, A. Roth, O. Stelzer u. M. Schmidt, Inorg. nuclear Chem. Letters 2, 311 (1968).

[19] I. Schumann u. H. Bläß, Z. Naturforsch. 21b, 1105 (1966).

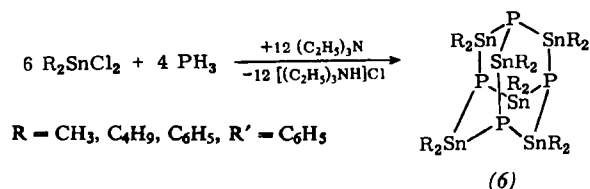
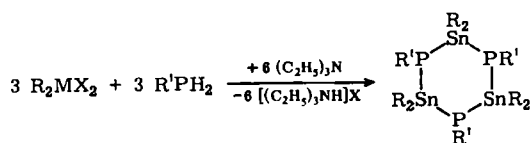
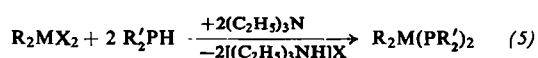
[20] H. Schumann u. H. Benda, Angew. Chem. 80, 845 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 812 (1968).

[21] H. Schumann u. H. Benda, unveröffentlicht.

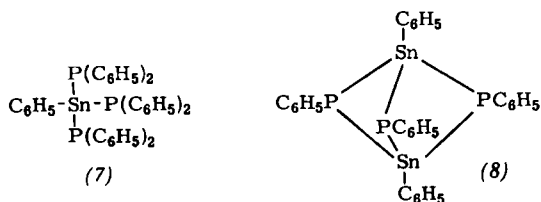


Polymere Organometallphosphine, in diesem Fall jedoch mit den Bausteinen $\text{R}_2\text{M}<$ und $>\text{P}$, ergeben auch die Reaktionen von Diorganometalldihalogeniden mit Phosphin selbst [21].

Im Spezialfall der Umsetzung von Diphenylzinntrichlorid mit Phosphin gelang es, neben Hochpolymeren geringe Mengen einer benzollöslichen Verbindung (6) zu isolieren, für die ein Adamantangerüst diskutiert werden muß [21].

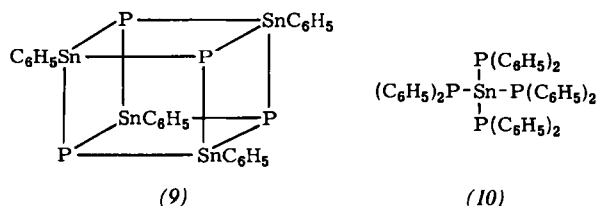


Phenylzinntrichlorid bildet mit Diphenylphosphin monomeres Tris(diphenylphosphino)phenylstannan (7) [12] und mit Phenylphosphin neben Hochpolymeren unbekannter Struktur in Ausbeuten von 5% ein Phenylstannyldiphosphin (8) der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn})_2(\text{PC}_6\text{H}_5)_3$. IR- und ^{31}P -NMR-Spektrum [21] beweisen, daß eine trigonal bipyramidale Struktur mit drei Phosphoratomen in äquatorialer und zwei Zinnatomen in axialer Stellung vorliegt.

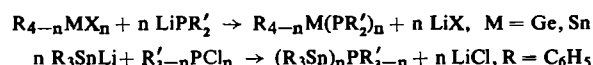


Methyl- und Butylzinntrichlorid ergeben mit Phosphin lediglich hochpolymere Reaktionsprodukte; dagegen lassen sich aus dem aus Phenylzinntrichlorid

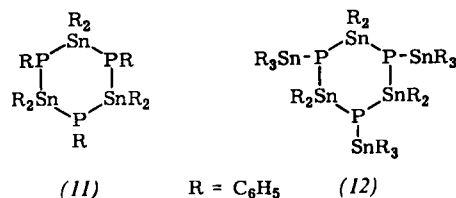
und Phosphin erhaltenen Polymerengemisch geringe Mengen eines tetrameren Phenylstannyldiphosphins (9) mit Cuban-Struktur isolieren [22]. Schließlich reagiert Zinntetrachlorid mit Diphenylphosphin zu Tetrakis(diphenylphosphino)stannan (10) [12].



Neben dieser vielfältig anwendbaren Darstellungsmethode wurden in den letzten Jahren noch andere Synthesen für organometallsubstituierte Phosphine entwickelt, beispielsweise die Reaktionen zwischen Organogermanium- oder -zinnhalogeniden und Alkalimetall-organophosphiden [2, 3, 8, 12–14, 17a, 19, 21, 23–25] sowie zwischen Triphenylstannyllithium und Phenylchlorophosphinen [8, 23, 26, 27]:



Bei der letzten Reaktion ist jedoch darauf zu achten, daß das jeweilige Phosphorchlorid bis zum Schluß der Umsetzung im Überschuß vorliegt. Andernfalls werden die primär gebildeten monomeren Reaktionsprodukte durch das stark nucleophile Triphenylstannanidion in noch nicht endgültig gekläarter Weise unter Bildung polymerer cyclischer Phenylstannyldiphosphine wie (11) und (12) angegriffen [23].



Auf solchen Reaktionswegen gelang es auch, ein trigonal bipyramidales Phenylgermylphosphin des Typs (8) sowie ein heptameres Phenylgermylphosphin $(\text{C}_6\text{H}_5\text{GeP})_7$ ausgehend von $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeBr}_3$ und $\text{K}_2\text{PC}_6\text{H}_5$ bzw. Na_3P zu synthetisieren.

Organophosphine reagieren auch mit Organozinnoxiden [28, 29] bzw. Organogermyn- [13, 14, 17a, 19, 30, 31, 34]

[22] H. Schumann u. H. Benda, Angew. Chem. 80, 846 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 813 (1968).

[23] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Chem. Ber. 97, 3295 (1964).

[24] J. G. M. Campell, G. W. A. Fowles u. L. A. Nixon, J. chem. Soc. (London) 1964, 1389.

[25] A. B. Bruker, L. D. Balashova u. L. Z. Soborovskii, Russ. Pat. 170976 (1965); Chem. Abstr. 63, 9985c (1965).

[26] L. D. Balashova, A. B. Bruker u. L. Z. Soborovskii, Ž. obšč. Chim. 35, 2207 (1965).

[27] A. B. Bruker, L. D. Balashova u. L. Z. Soborovskii, Russ. Pat. 170977 (1965); Chem. Abstr. 63, 9985d (1965).

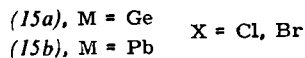
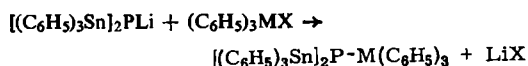
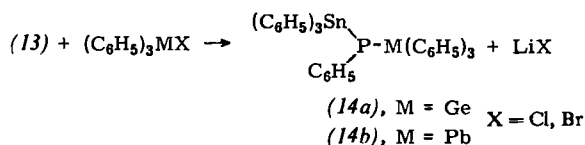
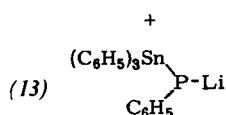
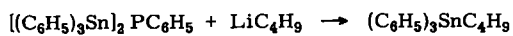
[28] K. Issleib u. B. Walther, J. organometallic Chem. 10, 177 (1967).

[29] W. P. Neumann, B. Schneider u. R. Sommer, Liebigs Ann. Chem. 692, 1 (1966).

[30] J. Saigé u. M. Baudet, C.R. hebd. Séances Acad. Sci., Sér. C 263, 435 (1966).

[31] J. Saigé u. C. Couret, C.R. hebd. Séances Acad. Sci., Sér. C 264, 2169 (1967).

Phosphine, in denen das Phosphoratom verschiedene Organometallreste trägt, sind ebenfalls zugänglich [16a, 35]. So wird Bis(triphenylstannyl)phenylphosphin von Butyllithium in benzolischer Lösung unter Bildung von Butyltriphenylstannan und Lithiumphenyl-triphenylstannylphosphid (13) gespalten. Dieses nicht isolierbare Produkt reagiert ebenso wie das analog aus Tris(triphenylstannyl)phosphin und Butyllithium zu erhaltende Lithium-bis(triphenylstannyl)-phosphid mit Triphenylgermaniumbromid sowie Triphenylbleichlorid unter Bildung der gemischt substituierten Verbindungen (14) oder (15).



2.2. Physikalische Eigenschaften

Mit Ausnahme der unter Normalbedingungen flüssigen Alkylgermyl- und Alkylstannylderivate sind alle bisher bekannten derartigen Phosphine farblose bis leicht gelbe kristalline Festkörper (Tabelle 2). Sie lösen sich gut und ohne Zersetzung in aromatischen Kohlenwasserstoffen und einigen Äthern, z.B. Tetrahydrofuran. Aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan oder Methylcyclohexan eignen sich vorzüglich zum Umkristallisieren.

Die thermische Beständigkeit dieser Verbindungen ist recht unterschiedlich. So zersetzen sich Organogermyl- und Organostannylphosphine im allgemeinen erst oberhalb 200 °C in unkontrollierbarer Weise, während Organoplumblylphosphine bereits bei recht niedrigen Temperaturen unter Abscheidung von Blei zerfallen. Thermisch empfindlich erweist sich auch trimeres Dimethylstannylphenylphosphin (16), welches sich oberhalb 130 °C zu Bis(trimethylstannyl)phenylphosphin

[32] K. Jones u. M. F. Lappert, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 22.

[33] K. Jones u. M. F. Lappert, J. organometallic Chem. 3, 295 (1965).

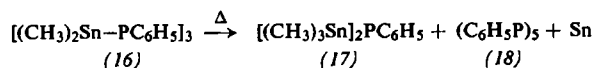
[34] *J. Schumann-Ruidisch* u. *J. Kuhlmei*, unveröffentlicht.

[35] H. Schumann, P. Schwabe u. M. Schmidt, Inorg. nuclear Chem. Letters 2, 313 (1966).

Tabelle 2. Organogermyl-, -stannyl- und -plumbyl-phosphine.

Verbindung	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	Lit.
(CH ₃) ₃ GeP(C ₆ H ₅) ₂		185—187/12	[30]
(C ₂ H ₅) ₃ GeP(C ₂ H ₅) ₂		120/15	[31]
(C ₂ H ₅) ₃ GeP(C ₆ H ₅) ₂		146/10 ⁻³	[13, 14]
(C ₆ H ₅) ₃ GeP(C ₆ H ₅) ₂	159—161		[1, 16a]
[(CH ₃) ₃ Ge] ₂ PCH ₃		53/1	[36]
[(CH ₃) ₃ Ge] ₂ PC ₆ H ₅		107/2	[17a]
(CH ₃) ₃ GePHC ₆ H ₅		60/2	[17a]
[(C ₆ H ₅) ₃ Ge] ₂ PC ₆ H ₅	110		[16, 16a]
[(CH ₃) ₃ Ge] ₂ P		62—63/0.1	[16a, 19]
[(C ₆ H ₅) ₃ Ge] ₂ P	128		[16, 16a]
[Cl(C ₆ H ₅) ₂ Ge] ₂ PC ₆ H ₅	118—120		[21]
[(C ₆ H ₅) ₂ GePC ₆ H ₅] ₃	112—114		[21]
[(C ₆ H ₅) ₂ GePC ₆ H ₅] ₂	40—42		[21]
(C ₆ H ₅ Ge) ₂ (PC ₆ H ₅) ₃	126 (Zers.)		[21]
(C ₆ H ₅ GeP) ₇	140—142		[21]
(CH ₃) ₃ SnP(CH ₃) ₂		10 (Zers.)	[37]
(CH ₃) ₃ SnP(tC ₄ H ₉) ₂		73/0.1	[102]
(C ₂ H ₅) ₃ SnP(C ₂ H ₅) ₂		70/0.3	[24]
(C ₂ H ₅) ₃ SnP(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅)		99—100/0.2	[24]
(CH ₃) ₃ SnP(C ₆ H ₅) ₂		141—142/0.7	[24, 32, 33]
(C ₃ H ₇) ₃ SnP(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅)		125—126/0.3	[24]
(C ₂ H ₅) ₃ SnP(C ₆ H ₅) ₂		170/0.7	[2, 24, 33]
(C ₄ H ₉) ₃ SnP(C ₄ H ₉) ₂		122—124/0.15	[29]
(C ₃ H ₇) ₃ SnP(C ₆ H ₅) ₂		176—177/0.6	[24]
(C ₄ H ₉) ₃ SnP(C ₆ H ₅) ₂	60	192/0.6	[8, 12, 24, 28]
(C ₆ H ₅) ₃ SnP(C ₆ H ₅) ₂ (2a)	127—130		[8, 12, 16a, 23, 24]
[(CH ₃) ₃ Sn] ₂ PCH ₃		89—90/3	[25—27]
[(CH ₃) ₃ Sn] ₂ PC ₆ H ₅ (17)	37—38	131—135/10 ⁻²	[17]
[(C ₂ H ₅) ₃ Sn] ₂ PCH ₃		143—145/3	[25, 26]
[(C ₂ H ₅) ₃ Sn] ₂ PC ₆ H ₅		150—151/0.3	[24]
[(C ₄ H ₉) ₃ Sn] ₂ PC ₆ H ₅		178—181/10 ⁻²	[28]
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn] ₂ PC ₆ H ₅	180		[16, 16a]
[(CH ₃) ₃ Sn] ₂ P		136—137/3	[3, 16a]
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn] ₂ P	201		[16, 16a, 23]
[(CH ₃) ₂ Sn[P(C ₆ H ₅) ₂] ₂	110—114		[12]
(C ₄ H ₉) ₂ Sn[P(C ₆ H ₅) ₂] ₂	98—102		[12]
(C ₆ H ₅) ₂ Sn[P(C ₆ H ₅) ₂] ₂	78—80		[12, 24]
(C ₂ H ₅) ₃ SnP(CH ₃)SC ₂ H ₅		86—88/2	[38]
C ₆ H ₅ Sn[P(C ₆ H ₅) ₂] ₃ (7)	115—117		[12]
Sn[P(C ₆ H ₅) ₂] ₄ (10)	106—107		[12]
[(CH ₃) ₂ SnPC ₆ H ₅] ₃ (16)	130		[20]
[(C ₄ H ₉) ₂ SnPC ₆ H ₅] ₃		Öl	[20]
[(C ₆ H ₅) ₂ SnPC ₆ H ₅] ₃ (11)	161—163		[20]
[(C ₆ H ₅) ₂ SnPSn(C ₆ H ₅) ₃] ₃ (12)	98—102		[23]
(C ₆ H ₅ Sn) ₄ P ₄ (9)	160		[22]
[(C ₆ H ₅) ₂ Sn] ₆ P ₄ (6)			[21]
(C ₆ H ₅ Sn) ₂ (PC ₆ H ₅) ₃ (8)	133—135		[21]
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn][(C ₆ H ₅) ₃ Ge]PC ₆ H ₅ (14a)	115—118		[16a, 35]
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn][(C ₆ H ₅) ₃ Pb]PC ₆ H ₅ (14b)	110 (Zers.)		[16a, 35]
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn] ₂ PGe(C ₆ H ₅) ₃ (15a)	160		[16a, 35]
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn] ₂ PPb(C ₆ H ₅) ₃ (15b)	171—172		[16a, 35]
	(Zers.)		
(C ₆ H ₅) ₃ PbP(C ₆ H ₅) ₂	100 (Zers.)		[15, 16a]
[(CH ₃) ₃ Pb] ₂ P	48—49		[16a, 18]
[(C ₆ H ₅) ₃ Pb] ₂ P	110 (Zers.)		[16a, 18]
(C ₆ H ₅) ₃ Pb[P(C ₆ H ₅) ₂] ₂	10 (Zers.)		[15]
[(C ₆ H ₅) ₃ Pb] ₂ PC ₆ H ₅	110 (Zers.)		[16a]

(17), Cyclopenta(phenylphosphan) (18) und Zinn zersetzt [20]:



Die Schwingungsspektren der genannten organometallsubstituierten Phosphine (Tabelle 3) lassen neben den Schwingungen der Methylgruppen sowie den substituentenabhängigen und -unabhängigen Schwingun-

[36] I. Schumann-Ruidisch, H. Bläß u. J. Kuhlmei, unveröffentlicht

[37] H. Schumann u. U. Arbenz, unveröffentlicht.

[38] A. B. Bruker, L. D. Balashova u. L. Z. Soborovskii, *Ž. obšč. Chim.* 36, 75 (1966).

Tabelle 3. IR- und Raman-Frequenzen von Organogermyl-, -stannyl- und -plumbyl-phosphinen.

Verbindung C _{3v}	$\nu_s M_3P$		$\nu_{as} M_3P$		$\delta_s M_3P$		$\delta_{as} M_3P$	
	IR	Raman (cm ⁻¹)	IR	Raman (cm ⁻¹)	IR	Raman (cm ⁻¹)	IR	Raman (cm ⁻¹)
[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ P	320 m	320 (3) p	397 st	399 (2)	88 m	84 (2)	153 m	156 (7)
[(C ₆ H ₅) ₃ Ge] ₃ P	308 st	311 (1)	375 st	366 (0)	88 m	85 (2)	168 m	171 (1)
[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P	284 st	284 (4) p	351 st	359 (2)	66 m	62 (1)	125 m	123 (3)
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn] ₃ P	296 st	294 (1) p	347 st	350 (3)	88 s	88 (2)	123 s	?
[(CH ₃) ₃ Pb] ₃ P	286 m		313 st		?		?	
[(C ₆ H ₅) ₃ Pb] ₃ P	283 st		307 st					
Verbindung C _{2v}	$\nu_s M_2P$		$\nu_{as} M_2P$		δM_2P			
	IR	Raman (cm ⁻¹)	IR	Raman (cm ⁻¹)	IR	Raman (cm ⁻¹)		
[(C ₆ H ₅) ₃ Ge] ₂ PC ₆ H ₅	368 st		392 st		170 m			
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn] ₂ PC ₆ H ₅	327 st	326 (3)	368 st	369 (2)	168 m	167 (3)		
[(C ₆ H ₅) ₃ Pb] ₂ PC ₆ H ₅	284 st		319 st		?			
Verbindung C _s	νMP							
	IR	Raman (cm ⁻¹)						
(C ₆ H ₅) ₃ GeP(C ₆ H ₅) ₂	378 m							
(C ₆ H ₅) ₃ SnP(C ₆ H ₅) ₂	351 m	356 (5)						
(C ₆ H ₅) ₃ PbP(C ₆ H ₅) ₂	305 m							

gen der Phenylringe für Verbindungen der Symmetrie C_s eine Gerüstschwingung $\nu M-P$ und für Verbindungen der Symmetrie C_{2v} drei Gerüstschwingungen $\nu_{as} M-P-M$, $\nu_s M-P-M$ und $\delta M-P-M$ als IR- und raman-aktive Schwingungen erwarten. Für Viermassenmoleküle des Typs M₃P müßten bei ebener Anordnung der Atome, entsprechend der Symmetrie D_{3h}, vier Gerüstschwingungen auftreten: je eine symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung sowie zwei vorwiegend Deformationscharakter tragende, im langwelligen Bereich liegende Banden. Die symmetrische Valenzschwingung ist IR-inaktiv. Bei trigonal pyramidalen Anordnung (Symmetrie C_{3v}) bleiben Art und Anzahl der Schwingungen gleich, nur ist auch die symmetrische Valenzschwingung IR-aktiv. Das tatsächliche Auftreten aller vier Gerüstschwingungen – sowohl in den IR- als auch in den Raman-Spektren der tris(triorganoelement)-substituierten Phosphine – beweist somit eindeutig die Pyramidenstruktur dieser Moleküle und spricht gegen starke (p→d)_π-Mehrfachbindungsanteile [16a, 39–41].

Die langwelligen Verschiebungen der Frequenzen $\nu M-P$, ν_{as} und $\nu_s M_2P$ bzw. M₃P und δM_2P bzw. δM_3P beim Ersatz von M = Ge durch Sn und Pb sind auf die Massenzunahme der Triorganoelementgruppen in der gleichen Reihenfolge zurückzuführen. Die Differenzen $\nu_{as}-\nu_s(M-P-M)$ wachsen von 24 cm⁻¹ bei

[(C₆H₅)₃Ge]₂PC₆H₅ auf 41 cm⁻¹ bei der analogen Zinnverbindung und auf 35 cm⁻¹ beim entsprechenden Bleiderivat. Dies läßt auf eine Winkelaufweitung am Phosphor, verursacht durch die räumliche Vergrößerung der Triphenylelement-Einheiten, schließen.

Die chemischen Verschiebungen des in den ³¹P-NMR-Spektren (Tabelle 4) [40, 41] in allen Fällen erwartungsgemäß auftretenden Singulets haben überraschend hohe positive Werte, welche lediglich vom Wert des weißen Phosphors ($\delta = 462 \pm 2$ ppm [40]) übertroffen werden. Weiterhin fällt auf, daß sich in der Reihe [(C₆H₅)₃Sn]₃P, [(C₆H₅)₃Sn]₂PC₆H₅, (C₆H₅)₃SnP(C₆H₅)₂, P(C₆H₅)₃ die δ -Werte in einer Weise ändern, die gegen mögliche (p→d)_π-Bindungsanteile zwischen Phosphor und Zinn spricht. Erfahrungsgemäß wird jedoch der Gang der δ -Werte in solchen Verbindungsreihen nicht nur durch eine Variable, sondern durch mehrere mit- oder gegeneinander wirkende Parameter bestimmt. Die für eine endgültige Diskussion des Erscheinungsbildes unbedingt notwendigen ³¹P-117, 119Sn-Kopplungskonstanten sind noch nicht bekannt. Für analoge Organosilylphosphine werden aufgrund detaillierter ³¹P-NMR-spektroskopischer Messungen reine p_o(P)-(sp³)_o(Si)-Bindungen angenommen [42].

2.3. Chemische Eigenschaften und Reaktionen

2.3.1. Oxidation

Das Ausmaß der Empfindlichkeit von Organogermyl-, -stannyl- und -plumbyl-phosphinen gegenüber Sauerstoff [43] wird im wesentlichen durch Zahl und Art der zur Blockierung unerwünschter Bindungsfunktionen des Metalls eingesetzten organischen Reste bestimmt. Alkylverbindungen sind prinzipiell sauerstoffempfindlicher als entsprechende Phenylderivate. Am langsamsten verläuft der Angriff von Sauerstoff an Tetrakis(diphenylphosphino)stannan (10) und Tris(triphenyl-

Tabelle 4. ³¹P-NMR-Spektren von Organogermyl- und Organostannyl-phosphinen (85-proz. H₃PO₄ als externer Standard).

Verbindung	δ (ppm)
[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ P	+228
[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P	+330
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn] ₃ P	+323
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn] ₂ PC ₆ H ₅	+163
(C ₆ H ₅) ₃ SnP(C ₆ H ₅) ₂	+ 56
P(C ₆ H ₅) ₃	+ 8

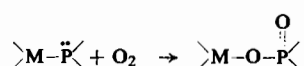
[39] R. E. Hester u. K. Jones, Chem. Commun. 1966, 317.

[40] G. Engelhardt, P. Reich u. H. Schumann, Z. Naturforsch. 22b, 352 (1967).

[41] H. Schumann, P. Schwabe, P. Reich u. G. Engelhardt, unveröffentlicht.

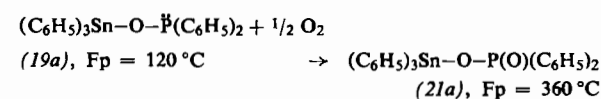
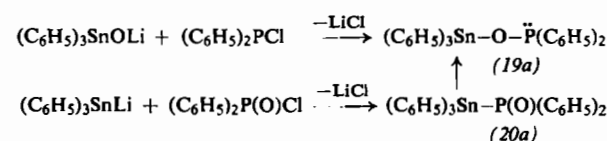
[42] E. Fluck, H. Bürger u. U. Goetze, Z. Naturforsch. 22b, 912 (1967).

stannyl)phosphin, während alle übrigen untersuchten Organometallphosphinderivate nur in sauerstofffreier Atmosphäre unverändert gehandhabt werden können. Nach der allgemeinen Gleichung



verläuft die Oxidation entweder schon bei bloßem Luftzutritt oder aber (immer quantitativ) mit Wasserstoffperoxid in Äthanol unter Bildung von Organometallphosphinaten. Dabei ist es bisher nie gelungen, die möglichen Zwischenstufen Phosphinoxid (20) oder Phosphinit (19) zu isolieren. Auch bei Verwendung von *C,N*-Diphenylnitron, 1,2-Dihydroisochinolin-*N*-oxid oder Benzonitriloxid als spezifischem Oxidationsmittel wird beispielsweise Triphenylstannyldiphenylphosphin ausschließlich zur Endstufe, zum Phosphinat, oxidiert.

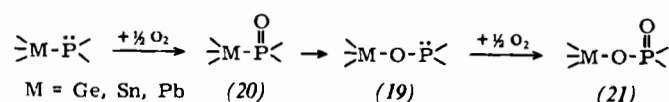
Die Versuche, eine der beiden Zwischenstufen speziell dieser Oxidation auf unabhängigem Weg zu synthetisieren, verliefen nur beim extrem sauerstoffempfindlichen Triphenylstannyldiphenylphosphinit (19a) erfolgreich, während sich Triphenylstannyldiphenylphosphinoxid (20a) durch sofortige Umlagerung in das isomere Phosphinit der Isolierung entzieht^[43].



Unter diesem Gesichtspunkt dürften alle in der Literatur als Organostannylphosphinoxide beschriebenen Verbindungen in Wirklichkeit die entsprechenden sauerstoffreicheren Phosphinate (21) sein, wie von einigen Autoren auch bereits richtiggestellt wurde^[44-49].

Diese Ergebnisse sowie die Tatsache, daß Organozinnphosphinite (19) selbst Organostannanolen unter Bildung von Organozinnphosphinaten Sauerstoff entreißen^[28], legen folgenden Oxidationsablauf nahe: Primär entstehen aus den organometallsubstituierten Phosphinen durch Addition eines Sauerstoffatoms die Phosphinoxide. Mit der Blockierung des ursprünglich freien Elektronenpaares am Phosphor entfällt die Verstärkung der Metall-Phosphor-Bindung. Diese Bindung wird demzufolge gelöst, und es entsteht aus dem Phosphinoxid in einer umgekehrten Arbusov-Umlagerung ein Phosphinit. Die anschließende Addition

eines zweiten Sauerstoffatoms an das nun wieder vorhandene freie Elektronenpaar am Phosphor führt zur Bildung von Phosphinaten:



Da das zweite Sauerstoffatom schneller als das erste addiert wird, erhält man immer nur die Phosphinate als stabile Endprodukte. Analog reagiert Triphenylstannyldiphenylphosphin mit elementarem Schwefel



zu (21b), während Bis(triphenylstannyl)phenylphosphin oder Tris(triphenylstannyl)phosphin anstelle der zu erwartenden Thiophosphorsäureester nur deren Zerfallsprodukte, nämlich Bis(triphenylstannyl)sulfid und polymere Phenylphosphorsulfide bzw. P_2S_5 , liefern^[43].

2.3.2. Hydrolyse

Perphenylierte Organogermyl-, -stannyl- und -plumbylphosphine werden unter Luftausschluß wohl wegen ihrer zu geringen Benetzung von Wasser nicht hydrolysiert^[1]. Bei alkylsubstituierten Verbindungen wird die Metall-Phosphor-Bindung unter Bildung von Phosphinen sowie Germoxanen, Stannanolen bzw. Plumbanolen gespalten^[1]. Alkoholische Natronlauge zerlegt alle bekannten organometallsubstituierten Phosphine in dieser Weise. Aus den Spaltprodukten kann leicht auf die Struktur des zugrundeliegenden Phosphins geschlossen werden (Tabelle 1).

2.3.3. Polare Einschiebungsreaktionen

Organogermyl- und -stannylphosphine sind an der Metall-Phosphor-Bindung durch 1,2-dipolare Reagentien spaltbar^[50, 51, 31]. So schiebt sich beispielsweise Schwefelkohlenstoff zwischen Germanium und Phosphor im Triäthylgermyl-diäthylphosphin bzw. zwischen Zinn und Phosphor im Triphenylstannyldiphenylphosphin unter Bildung von Triäthylgermyl-diäthylphosphinodithioformiat (22a) bzw. Triphenylstannyldiphenylphosphinodithioformiat (22b) ein:



Auch COS, Cl_2CS , $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$ reagieren als 1,2-Dipole gleichartig unter Bildung der in Tabelle 5 aufgeführten Verbindungen. Mit CO_2 war dagegen nur bei analogen Organosilylphosphinen

[43] H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe u. E. Schauer, J. organometallic Chem. 10, 71 (1967).

[44] B. A. Arbusov u. N. P. Grechkin, J. gen. Chem. (USSR) (engl. Übersetzung von Ž. obšč. Chim.) 17, 2166 (1947).

[45] B. A. Arbusov u. N. P. Grechkin, J. gen. Chem. (USSR) (engl. Übersetzung von Ž. obšč. Chim.) 20, 107 (1950).

[46] B. A. Arbusov u. A. N. Pudovik, J. gen. Chem. (USSR) (engl. Übersetzung von Ž. obšč. Chim.) 17, 2158 (1947).

[47] H. Schindelbauer u. D. Hammer, Mh. Chem. 94, 644 (1963).

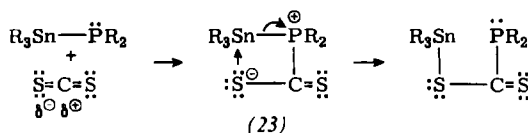
[48] Y. Nagae u. K. Wakamori, Jap. Pat. 4575 (66) (25. 3. 1963); Chem. Abstr. 65, 2298h (1966).

[49] B. A. Arbusov u. N. P. Grechkin, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1956, 440.

[50] H. Schumann, P. Jutzi u. M. Schmidt, Angew. Chem. 77, 812 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 787 (1965).

[51] H. Schumann u. P. Jutzi, Chem. Ber. 101, 24 (1968).

eine Spaltung zu beobachten [52]. In Analogie zu den Einschleibungsreaktionen bei Si-N- [53–56] und Sn-N-Verbindungen [57, 32] ist wohl auch hier ein polarer Vierzentrenmechanismus über (23) anzunehmen:



Auch $\text{Sn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ reagiert, wenngleich sehr langsam, mit CS_2 und Phenylisocyanat unter Öffnung aller vier Zinn-Phosphor-Bindungen. Diesen Spaltungen nicht zugänglich ist dagegen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_3\text{P}$. Das unterschiedliche Verhalten dieser beiden Stannylphosphine spricht wieder für eine gewisse Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Phosphor in die Zinn-Phosphor-Bindung.

Tabelle 5. Reaktionsprodukte aus Organogermyl- sowie -stannylphosphinen und 1,2-dipolaren Reagentien.

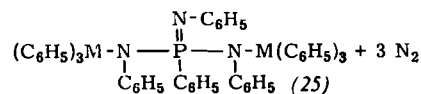
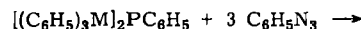
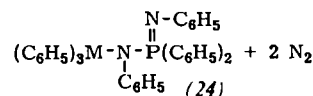
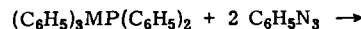
	Reaktionsprodukt	Fp (°C)	Lit.
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ + CS_2 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ + $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{SC}(\text{S})-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (22a) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{O})-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [b] $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{S})-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [c]	[a] [b] [c]	[31] [31] [31]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ + CS_2 + COS + CSCl_2 + $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ + $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ + $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{SC}(\text{S})-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (22b) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{OC}(\text{S})-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{SC}(\text{Cl}_2)-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{SC}[(\text{NH}_2)_2]-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{O})-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{S})-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	68 97 93 115 58 87 (Zers.-P.)	[50, 51] [50, 51] [50, 51] [50, 51] [50, 51] [50, 51]
$\text{Sn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ + CS_2 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$	$\text{Sn}[\text{SC}(\text{S})-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ $\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{O})-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$	55 50	[50] [50]

[a] $K_p = 98^\circ\text{C}/0.1$ Torr. [b] $K_p = 83^\circ\text{C}/0.1$ Torr.
[c] $K_p = 92^\circ\text{C}/0.2$ Torr.

Während nämlich im $\text{Sn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ vier freie Elektronenpaare an den Phosphoratomen zur Verstärkung der nur zu einem Zinnatom führenden Bindungen zur Verfügung stehen und somit keineswegs voll in Anspruch genommen werden, wird im $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_3\text{P}$ das freie Elektronenpaar von nur einem Phosphoratom durch Einbeziehung in drei Zinn-Phosphor-Bindungen völlig „aufgebraucht“. Im ersten Fall ist somit der elektrophile Angriff solcher 1,2-dipolarer Reagentien erfolgreich, nicht dagegen im zweiten Fall.

Nicht zu übertragen ist dieses Reaktionsprinzip auf 1,3-dipolare Reagentien. Während nämlich Nitrone und Nitriloxide nur unter Oxidation [43] und Nitrilimine und Diazomethan überhaupt nicht mit Organostannylphosphinen reagieren, spalten organische Azide wie Phenylazid die Bindungen zwischen Phosphor und den genannten Elementen der IV. Hauptgruppe unter Bildung neuartiger Iminophosphorane wie (24) und (25) [17].

[52] E. W. Abel u. I. H. Sabherwal, J. chem. Soc. (London) A 1968, 1105.
[53] H. Breederveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 1126 (1960); 81, 276 (1962).



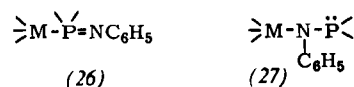
(24a), M = Sn, Zers.-P. = 170°C

(24b), M = Pb, Fp = $173\text{--}178^\circ\text{C}$

(25a), M = Sn, Fp = 160°C

(25b), M = Pb, Zers.-P. = 40°C

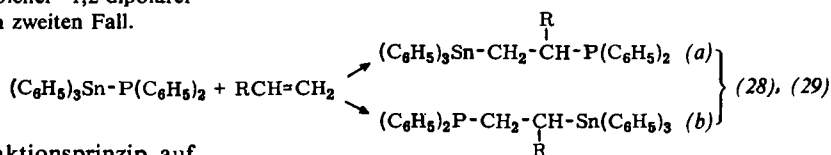
Für den Ablauf der Reaktionen kann primär die Bildung eines Iminophosphorans vom Typ (26) angenommen werden, welches sich als instabile Verbindung – mit tert.-Butylresten am Phosphor und einer Trimethylsilylgruppe am Stickstoff konnten derartige N,P-organometallsubstituierte Iminophosphorane inzwischen isoliert werden [58] – in ein Aminophosphin der Art (27) umlagert, das seinerseits mit einem weiteren Phenyliminrest das stabile Endprodukt bildet.



Die Tatsache, daß solche Reaktionen mit monoorganometallsubstituierten Phosphinen schnell, mit bissubstituierten langsam und mit trisorganometallsubstituierten Phosphinen unmeßbar langsam verlaufen, spricht wieder für eine Beteiligung des freien P-Elektronenpaares an der M–P-Bindung.

2.3.4. Addition an olefinische Doppelbindungen

Triphenylstannyl-diphenylphosphin reagiert mit Allylchlorid bzw. Styrol unter Bildung von Chlormethyltriphenylstannyläthyl-diphenylphosphin (28) bzw. Phenyl-triphenylstannyläthyl-diphenylphosphin (29) [59]



(28ab), R = ClCH_2 , Fp = 39°C ; (29ab), R = C_6H_5 , Fp = 59°C

[54] G. Oertel, H. Malz u. H. Holtschmidt, Chem. Ber. 97, 891 (1964).

[55] W. Fink, Chem. Ber. 97, 1424, 1433 (1964).

[56] W. W. Limburg u. H. W. Post, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 430 (1962).

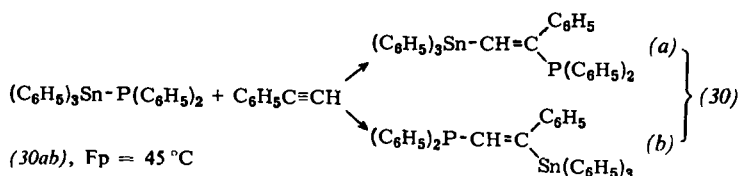
[57] T. A. George, K. Jones u. M. F. Lappert, J. chem. Soc. (London) 1965, 2157.

[58] O. J. Scherer u. G. Schieder, Angew. Chem. 80, 83 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 75 (1968).

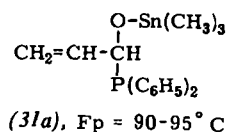
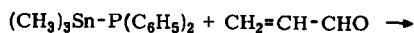
[59] H. Schumann, P. Jutzi u. M. Schmidt, Angew. Chem. 77, 912 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 869 (1965).

jeweils in zwei isomeren Formen, deren Trennung nicht gelang.

Mit Phenylacetylen bleibt die Reaktion auch bei großem Überschuß an Triphenylstannyl-diphenylphosphin auf der Stufe des Phenyl-triphenylstannylvinyl-diphenylphosphins (30) in den Formen (a) und (b) stehen [59].

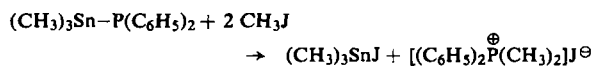


In Analogie zur Hydrostannierung [60] ist für den Ablauf dieser Reaktionen ein Radikalmechanismus anzunehmen. Dafür spricht sowohl die beachtliche Ausbeutesteigerung durch Zusatz katalytischer Mengen Azodiisobuttersäurenitril als auch das gleichzeitige Auftreten verschiedener Isomere. Bei der Umsetzung von Triäthylgermyl-diäthylphosphin mit Phenylacetylen konnten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sogar je zwei *cis*- und *trans*-Isomere nachgewiesen werden [31]. Acrylnitril addiert Triäthylgermyl-diäthylphosphin [31] sowie Trimethylstannyl-diphenylphosphin [61] ausschließlich an der olefinischen Doppelbindung, während sich vinyloge Carbonylverbindungen wie beispielsweise Mesityloxid, Acrolein oder Zimtaldehyd bei der Umsetzung mit Trimethylstannyl-diphenylphosphin über ihre Carbonylfunktion in polarer Reaktion zwischen Zinn und Phosphor zu Verbindungen des Typs (31) einschleichen, ohne daß die olefinische Doppelbindung angegriffen wird [61].



2.3.5. Phosphoniumsalzbildung

Zum Unterschied zu Organosilylphosphinen [62] bilden Organogermyl-, -stannyl- und -plumbyl-phosphine keine stabilen Phosphoniumsalze. Man erhält bei der Umsetzung von Organogermyl- [13, 14] und -stannylphosphinen [12] mit Lewis-Säuren lediglich bei sehr tiefer Temperatur Additionsprodukte, die beim Auftauen unter Spaltung der Ge-P- bzw. Sn-P-Bindung quantitativ zerfallen.



Auch Tris(trimethylstannyl)phosphin und Trimethylzinnchlorid ergeben kein stabiles Tetrakis(trimethylstannyl)phosphoniumchlorid [63].

[60] W. P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 659, 17 (1962).

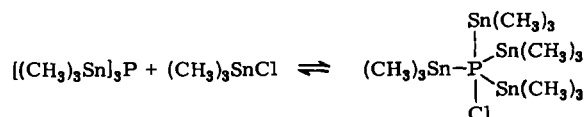
[61] H. Schumann u. A. Yaghai, unveröffentlicht.

[62] G. Fritz, Angew. Chem. 78, 80 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 53 (1966).

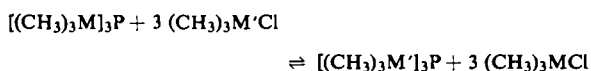
[63] H. Schumann u. O. Stelzer, unveröffentlicht.

Wie NMR-spektroskopisch festgestellt werden konnte, findet lediglich ein Austausch der Trimethylstannylgruppen am Phosphoratom statt. Ein 1 : 1-Gemisch von Tris(trimethylstannyl)phosphin und Trimethylzinnchlorid zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum selbst bei -60°C nur ein Singulettsignal für alle Trimethylstannyl-Protonen, während das ursprüngliche Dublettensignal des Stannylphosphins nicht mehr erscheint. Da aus kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen sowie den IR-Spektren deutlich hervorgeht, daß in solchen

Mischungen beide Komponenten nebeneinander vorliegen, ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Sinne eines sehr raschen Austausches der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppen über einen äußerst kurzlebigen pentakoordinierten Zustand am Phosphor zu deuten.



Ähnliche Austauschreaktionen, teilweise aber auch unter Bildung neuer Endprodukte, finden zwischen Tris(trimethylsilyl)-, Tris(trimethylgermyl)-, Tris(trimethylstannyl)- oder Tris(trimethylplumbyl)phosphin und Trimethylchlorsilan, Trimethylgermaniumchlorid, Trimethylzinnchlorid, Trimethylbleichlorid, Trimethylstannyl-dimethylamin sowie Bis(trimethylstannyl)sulfid statt.

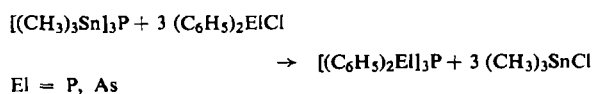


M und M' = Si, Ge, Sn, Pb

Dieser Austausch verläuft für M = Si und M' = Ge, Sn oder Pb aufgrund der hohen Bildungstendenz von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ sowie für den Fall M = Ge oder Sn und M' = Pb infolge des raschen thermischen Zerfalls des im Gleichgewicht befindlichen $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{P}$ quantitativ in Richtung des oberen Reaktionspfeiles, wogegen für M = Ge und M' = Sn sowie M = Sn und M' = Ge alle vier möglichen Reaktionsprodukte nebeneinander nachweisbar sind.

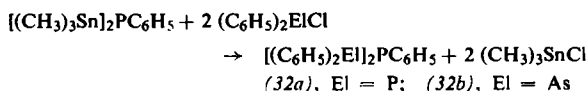
2.3.6. Synthese oligomerer Phenylphosphine

Die Umsetzung von Organostannylphosphinen mit Phenylphosphor- oder -arsen-chloriden führt zu stabilen Produkten mit zwei, drei oder vier direkt verbundenen Phosphoratomen und zu Verbindungen, in denen ein Phosphoratom mit einem, zwei oder drei Arsenatomen verknüpft ist [64]. So reagiert Tris(trimethylstannyl)phosphin mit Diphenylphosphor- oder -arsen-chlorid unter Eliminierung von Trimethylzinnchlorid und Bildung von Tris(diphenylphosphino)-phosphin bzw. Tris(diphenylarsino)phosphin:



[64] H. Schumann, A. Roth u. O. Stelzer, Angew. Chem. 80, 240 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 218 (1968).

Analog setzt sich Diphenylphosphor- oder -arsenchlorid mit Bis(trimethylstannyl)phenylphosphin zu den Verbindungen (32a) bzw. (32b) um.



Derartige Verbindungen, von denen Bis(diphenylphosphino)phenylphosphin^[65] und Tris(diphenylphosphino)arsin^[66] auch auf anderem Wege erhalten werden konnten, sind in reiner Form farblose, kristalline, in Äther, Cyclohexan und aromatischen Kohlenwasserstoffen lösliche Verbindungen, deren Struktur durch IR-, Raman- und ³¹P-NMR-Spektren gesichert

Tabelle 6. Oligomere Phenylphosphine und -arsine.

Verbindung	Fp (°C)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	δ (ppm)
[(C ₆ H ₅) ₂ P] ₃ P	118–120	ν _{as} PP ₃ 486, ν _s PP ₃ 472	ν _{as} PP ₃ 481, ν _s PP ₃ 426	+16.9; +27.0
[(C ₆ H ₅) ₂ P] ₃ As	120–123	ν _{as} AsP ₃ 357, ν _s AsP ₃ 280		+15.2
[(C ₆ H ₅) ₂ As] ₃ P	169–172	ν _{as} PAs ₃ 311, ν _s PAs ₃ 274	ν _s PAs ₃ 294	+59.1
[(C ₆ H ₅) ₂ As] ₃ As	143–147	ν _{as} AsAs ₃ 285, ν _s AsAs ₃ 262		
[(C ₆ H ₅) ₂ P] ₂ PC ₆ H ₅	70 (Zers.)			
[(C ₆ H ₅) ₂ P] ₂ AsC ₆ H ₅	125–129	ν _{as} AsP ₂ 311, ν _s AsP ₂ 293	ν _s AsP ₂ 297	+15.3
[(C ₆ H ₅) ₂ As] ₂ PC ₆ H ₅	155–158	ν _{as} PAs ₂ 354, ν _s PAs ₂ 282	ν _{as} PAs ₂ 320, ν _s PAs ₂ 275	–36.1
[(C ₆ H ₅) ₂ As] ₂ AsC ₆ H ₅	185–190	ν _{as} AsAs ₂ 293, ν _s AsAs ₂ 262		
(C ₆ H ₅) ₂ PAs(C ₆ H ₅) ₂	115–117	νPAs 353	νPAs 375	

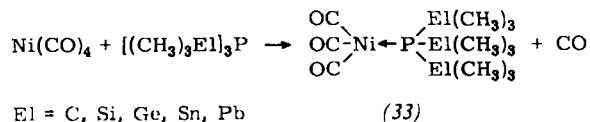
werden konnte (Tabelle 6). Ihre Sauerstoffempfindlichkeit nimmt mit steigender Zahl der am zentralen P-Atom gebundenen Phenylreste ab. [(C₆H₅)₂P]₃P zerfällt sehr schnell in Triphenylphosphin, Tetraphenyldiphosphan und (C₆H₅)_nP.

2.3.7. Übergangsmetallkomplexe

Aus den bisher aufgeführten chemischen und physikalischen Eigenschaften der organometallsubstituierten Phosphine kann auf eine gewisse Einbeziehung des „freien“ Elektronenpaars am Phosphor in die Phosphor-Metall-Bindung im Sinne einer (p→d)_π-Wechselwirkung geschlossen werden. Die besprochenen Phosphine sollten daher keine oder nur eine sehr geringe Tendenz zeigen, in Übergangsmetallkomplexen als σ-Donoren aufzutreten.

Durch Umsetzung von Tetracarbonylnickel mit Tris(trimethylsilyl)-, -germyl-, -stannyl- und -plumbyl)phosphin sowie mit Tris(tert.-butyl)phosphin in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gelingt es aber, Nickel(0)-Komplexe wie (33) zu synthetisieren, in denen erstmals neben Kohlenmonoxid tertiäre organometallsubstituierte Phosphine mit vierbindigem Phosphor als Liganden vorliegen^[67, 67a].

Die Komplexe entstehen quantitativ als farblose Kristalle, welche im Gegensatz zu den Ausgangsphos-

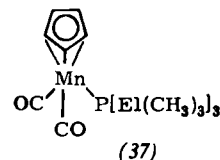
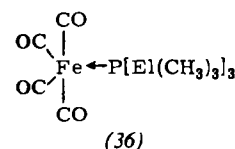
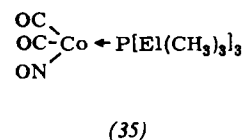
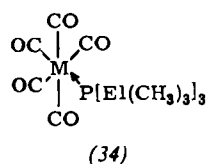


phinen erstaunlich beständig gegen Luftsauerstoff, thermisch dagegen oft recht labil sind.

Die durchweg beachtliche Vergrößerung der Kopplungskonstanten J_{1H-C-El31P} beim Übergang von den freien Phosphinen (C = 9.80 Hz, Si = 4.62 Hz, Ge = 4.00 Hz, Sn = 1.95 Hz, Pb = 0 Hz) zu den Komplexen (Tabelle 7) bestätigt die Zunahme des s-Charakters der P-El-Bindung beim Übergang vom im wesentlichen p³-hybridisierten P-Atom in den freien Phosphinen zum sp³-Zustand in den Komplexen. Die

beim Vergleich der IR-Spektren der freien Phosphine und der Komplexe sich zeigende geringfügige Verschiebung der ν_{as}PEl₃-Bande beweist, daß die Element-Phosphor-Bindungen durch die Komplexbildung nur wenig geschwächt werden. Die Sauerstoffbeständigkeit der Komplexe stützt die Hypothese, daß bei der Oxidation von organometallsubstituierten Phosphinen der Angriff des Sauerstoffs am „freien“ Elektronenpaar des Phosphors stattfindet, welches in den Komplexen durch die Koordination zum Nickel blockiert ist und nicht mehr für elektrophile Angriffe zur Verfügung steht.

Auch mit Hexacarbonylchrom^[67a, 68], -molybdän und -wolfram^[67a, 103], Tricarbonylnitrosylkobalt^[67a, 68], Pentacarbonyleisen oder Enneacarbonyldiisen^[67a, 69] oder Tricarbonylcyclopentadienylmangan^[67a, 103] reagieren die genannten Tris(trimethylelement)phos-



M = Cr, Mo, W; El = C, Si, Ge, Sn, Pb

[65] E. Wiberg, M. van Ghemen u. G. Müller-Schiedmayer, Angew. Chem. 75, 814 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 646 (1963).

[66] T. A. George u. M. F. Lappert, Chem. Commun. 1966, 463.

[67] H. Schumann u. O. Stelzer, Angew. Chem. 79, 692 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 701 (1967).

[67a] H. Schumann, O. Stelzer u. U. Niederreuther, J. organometallic Chem. 16, P 64 (1969).

[68] H. Schumann u. O. Stelzer, Angew. Chem. 80, 318 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 300 (1968).

[69] H. Schumann u. O. Stelzer, J. organometallic Chem. 13, P 25 (1968).

Tabelle 7. Übergangsmetallkomplexe mit organometallsubstituierten Phosphinliganden.

Verbindung	$J_1\text{HCM}^{31}\text{P}$ (Hz)	νCO (cm ⁻¹)	νPM_3 (cm ⁻¹)	Zers.-P. (°C)	Lit.
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{PNi}(\text{CO})_3$	5.2	2074, 1995	363	30	[67]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{PNi}(\text{CO})_3$	4.65	2070, 1996	362	100	[67]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{PNi}(\text{CO})_3$	3.35	2057, 1968	345	90	[67]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{PNi}(\text{CO})_3$	2.9	2049, 1960	321	85	[67]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{PC}_6\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})_3$	3.4	2037, 1965		50	[103]
$(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{CO})_3$	3.5	2049, 1976		60	[103]
$\text{Sn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4[\text{Ni}(\text{CO})_2]_2$		2062, 2000		160	[70]
$[(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$		1993, 1927			[71]
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$		2001, 1947			[71]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{PCo}(\text{CO})_2\text{NO}$ (35a)	5.5	2024, 1965, 1742 (νNO)	413, 389	100	[68]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{PCo}(\text{CO})_2\text{NO}$ (35b)	5.3	2016, 1960, 1739 (νNO)	392, 376	132	[68]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{PCo}(\text{CO})_2\text{NO}$ (35c)	3.6	2008, 1938, 1718 (νNO)	352, 345	190	[68]
$\text{Sn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4[\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}]_4$		2020, 1960, 1740 (νNO)			[70]
$\text{Sn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4[\text{Co}(\text{CO})(\text{NO})]_2$		1964, 1948, 1732 (νNO) 1717 (νNO)		305	[70]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ (36a)	5.25	2020, 1946, 1908, 1873	447	110	[69]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ (36b)	5.45	2024, 1946, 1908, 1880	402	120	[69]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ (36c)	3.6	2032, 1957, 1923, 1887	425	142	[69]
$\text{Sn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4[\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})]_4$		1990, 1710, (νNO) 1760 (νNO)			[70]
$\text{Sn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4[\text{Fe}(\text{NO})]_2$		1763 (νNO) 1740 (νNO)		312	[70]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{PCr}(\text{CO})_5$ (34a)	4.85	2058, 1934, 1901	424	100	[68]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{PCr}(\text{CO})_5$ (34b)	4.7	2057, 1934, 1904	389	150	[68]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{PCr}(\text{CO})_5$ (34c)	3.3	2053, 1927, 1898	347	190	[68]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_5$		2049, 2004, 1972, 1942, 1919, 1890		80	[103]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_5$	4.5	2049, 1996, 1972, 1965, 1927, 1887		70	[103]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{PC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_5$	3.3	2050, 1991, 1982, 1930, 1923, 1900		120	[103]
$\text{Sn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4[\text{Cr}(\text{CO})_4]_2$		2017, 1936, 1913, 1905		170	[70]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{PMo}(\text{CO})_5$ (34d)	3.2	2045, 1953, 1916, 1890	347	180	[103]
$(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_5$	13.8 [a], 2.0 [b]	2058, 2008, 1965, 1910, 1890		98	[103]
$\text{Sn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2$		2033, 1968, 1968, 1925		160	[70]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{PW}(\text{CO})_5$ (34e)	3.3	2045, 1905, 1880	350	180	[103]
$\text{Sn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4[\text{W}(\text{CO})_4]_2$		2032, 2001, 1954, 1890		220	[70]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{PMn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ (37a)	4.6	1923, 1848	444	120	[103]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{PMn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ (37b)	4.2	1923, 1852	401	100	[103]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{PMn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ (37c)	2.8	1919, 1852	355	140	[103]

[a] $J_1\text{HCC}^{31}\text{P}$; [b] $J_1\text{HCSn}^{31}\text{P}$.

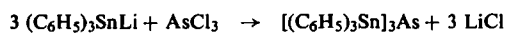
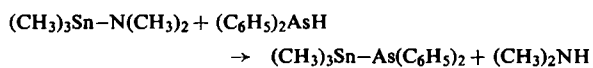
phine bei UV-Bestrahlung unter Verdrängung von Kohlenmonoxid zu Übergangsmetallkomplexen des Typs (34)–(37).

Inzwischen sind auch Komplexe bekannt geworden, in welchen Phosphine mit Organometallgruppen als mehrzählige Liganden auftreten [70, 71].

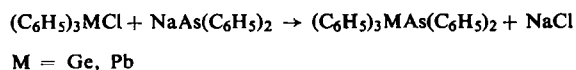
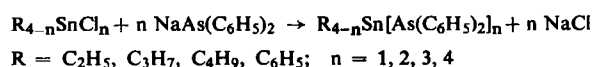
3. Organogermyl-, -stannyl- und -plumbyl-arsine

3.1. Synthese

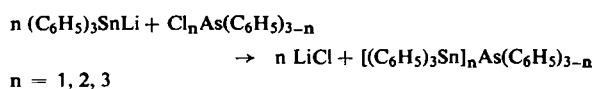
Die ersten metallorganischen Verbindungen mit kovalenten Bindungen zwischen Arsen und einem der betrachteten Elemente der IV. Hauptgruppe wurden, abgesehen von einer Erwähnung in einer Patentschrift [72], 1964 von Jones und Lappert [32, 33] sowie Schumann und Schmidt [73] erhalten.



Eine größere Zahl derartiger Organostannylarsine sowie einige Organogermyl- und -plumbyl-arsine wurden wenig später von Campell, Fowles und Nixon [74] sowie von Schumann et al. [75–77] dargestellt. So reagieren Organogermanium-, -zinn- und -blei-halogenide sowie Zinntetrachlorid mit Natrium-diphenylarsenid in flüssigem Ammoniak unter Bildung organometallsubstituierter Diphenylarsine, in denen ein, zwei, drei oder vier Diphenylarsinreste an das betreffende Element gebunden sind.



Zur Darstellung einer weiteren Verbindungsreihe, in welcher ein, zwei oder drei Triphenylstannylreste am Arsen gebunden sind, eignet sich die Umsetzung von Triphenylstannyllithium mit Phenylarsenchloriden oder Arsentrichlorid in Tetrahydrofuran [75].



[70] J. Ellermann u. K. H. Dorn, Z. Naturforsch. 23b, 420 (1968).

[71] E. W. Abel, J. P. Crow u. S. M. Illingworth, Chem. Commun. 1968, 817.

[72] Standard Oil Development Co., Brit. Pat. 445 813 (1936).

[73] H. Schumann u. M. Schmidt, Angew. Chem. 76, 344 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 316 (1964).

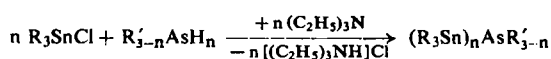
[74] J. G. M. Campell, G. W. A. Fowles u. L. A. Nixon, J. chem. Soc. (London) 1964, 3026.

[75] H. Schumann, Th. Östermann u. M. Schmidt, Chem. Ber. 99, 2057 (1966).

[76] H. Schumann u. A. Roth, Chem. Ber. 102, 3713 (1969).

[77] H. Schumann u. M. Schmidt, Inorg. nuclear Chem. Letters 1, 1 (1965).

Die Ausbeuten an Organostannylarsin sind meistens niedrig, da trotz Einhaltung spezieller Versuchsbedingungen störende Nebenreaktionen wie Kondensationen und Ummetallierungen nicht auszuschalten sind. Ohne Nebenprodukte sind dagegen Organostannylarsine durch Umsetzung von Organozinnhalogeniden mit Organoarsinen oder AsH_3 in benzolischer Lösung in Gegenwart von Triäthylamin als Chlorwasserstoff-Acceptor zu erhalten [76].



R, R' = CH_3 , C_6H_5 ; n = 1, 2, 3

Auf gleichem Wege [18] oder auch durch Umsetzung von Trimethylgermyl-dimethylamin mit AsH_3 [19] gelingt die Synthese der analogen Tris(triorganogermyl)- und Tris(triorganoplumbyl)arsine.

Zur Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ und $\text{Sn}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ eignet sich auch die Umsetzung der entsprechenden Zinnhalogenide mit $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in flüssigem Ammoniak [76]. Methylstannyl- oder Methylarsin-Derivate dieser Art lassen sich nicht nach dieser Methode synthetisieren; sie dismutieren unter Methylgruppenwanderung zu $\text{Sn}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ oder $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$

Tabelle 8. Organogermyl-, -stannyl- und -plumbylarsine.

Verbindung	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	Lit.
$(\text{CH}_3)_3\text{GeAs}(\text{CH}_3)_2$	114	85–87/99–101	[104]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$			[77]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{As}$		67–68/0.1	[19]
$(\text{CH}_3)_3\text{SnAs}(\text{CH}_3)_2$		170–172/760	[76, 78, 104]
$(\text{CH}_3)_3\text{SnAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		150–152/1	[32, 33, 76]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	90 (Zers.)	140–143/0.15	[74]
$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SnAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		159–161/0.2	[74]
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		163–164/0.09	[74]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnAs}(\text{CH}_3)_2$			[76]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		132–135	[75, 76]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{AsCH}_3$	133–135	105–108/1	[76]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{AsC}_6\text{H}_5$		145–148/10 ⁻³	[76]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{AsC}_6\text{H}_5$			[75, 76]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{As}$		99–100/1	[76]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_3\text{As}$		205–208	[73, 75, 76]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	130–133 (Zers.)	130–133	[75, 76]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$		84–86	[75, 76]
$\text{Sn}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$		130–133	[75, 76]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		115 (Zers.)	[77]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{As}$		43–45	[18]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}]_3\text{As}$	158		[18]

und $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$. Eine Übersicht über die bisher bekannten Organogermyl-, -stannyl- und -plumbylarsine zeigt Tabelle 8.

3.2. Physikalische Eigenschaften

In ihren physikalischen Eigenschaften entsprechen die Organogermyl-, -stannyl- und -plumbylarsine weitgehend den homologen Phosphorverbindungen. So sind Alkylgermyl- und -stannylarsine farblose, bei vermindertem Druck unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, die entsprechenden Phenylverbindungen sowie die Organoplumbylarsine farblose bis leicht gelbe Festkörper. Sie lösen sich in organischen Lösungs-

mitteln wie Tetrahydrofuran, Diäthyläther oder aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht und ohne Zersetzung. Thermisch sind sie in der Regel etwas stabiler als ihre Phosphoranaloge. Die IR- (Tabelle 9) sowie

Tabelle 9. IR- und Raman-Frequenzen von Organometallarsinen.

Verbindung		IR (cm ⁻¹)	Lit.
$(\text{CH}_3)_3\text{GeAs}(\text{CH}_3)_2$	C_s	$\nu \text{ GeAs } 267$	[104]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{As}$	C_{3v}	$\nu_{\text{AsAs}} \text{ Ge}_3 275, \nu_{\text{AsGe}_3} 256$	[19]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{As}$	C_{3v}	$\nu_{\text{AsAs}} \text{ Sn}_3 233, \nu_{\text{AsSn}_3} 211$ [a]	[76]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_3\text{As}$	C_{3v}	$\nu_{\text{AsAs}} \text{ Sn}_3 244, \nu_{\text{AsSn}_3} 211$	[76]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{AsCH}_3$	C_{2v}	$\nu_{\text{AsAs}} \text{ Sn}_2 234, \nu_{\text{AsSn}_2} 217$	[76]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{AsC}_6\text{H}_5$	C_{2v}	$\nu_{\text{AsAs}} \text{ Sn}_2 237, \nu_{\text{AsSn}_2} 190$	[76]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{AsC}_6\text{H}_5$	C_{2v}	$\nu_{\text{AsAs}} \text{ Sn}_2 236, \nu_{\text{AsSn}_2} 213$	[76]
$(\text{CH}_3)_3\text{SnAs}(\text{CH}_3)_2$	C_s	$\nu \text{ AsSn } 203$ [76], 226 [104]	[76, 104]
$(\text{CH}_3)_3\text{SnAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	C_s	$\nu \text{ AsSn } 188$	[76]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnAs}(\text{CH}_3)_2$	C_s	$\nu \text{ AsSn } 180$	[76]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	C_s	$\nu \text{ AsSn } 199$	[76]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	C_{2v}	$\nu_{\text{AsSn}} \text{ As}_2 261, \nu_{\text{SnAs}_2} 228$	[76]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	C_{3v}	$\nu_{\text{AsSn}} \text{ As}_3 262, \nu_{\text{SnAs}_3} 228$	[76]
$\text{Sn}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$	T_d	$\nu_{\text{d}} \text{ SnAs}_4 260, 228$	[76]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{As}$	C_{3v}	$\nu_{\text{AsAs}} \text{ Pb}_3 208, \nu_{\text{AsPb}_3} 182$	[18]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}]_3\text{As}$	C_{3v}	$\nu_{\text{AsAs}} \text{ Pb}_3 207, \nu_{\text{AsPb}_3} 175$	[18]

[a] Raman-Frequenzen: $\nu_{\text{AsAs}} \text{ Sn}_3 223, \nu_{\text{AsSn}_3} 209 \text{ cm}^{-1}$ [39].

die bis jetzt nur unvollständig vermessenen Raman-Spektren beweisen auch hier den pyramidalen Bau der Verbindungen. Einige organometallsubstituierte Arsine wurden ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen [19, 76, 78, 104], ohne daß jedoch aus Ergebnissen theoretische Aussagen abgeleitet worden wären.

3.3. Chemische Eigenschaften und Reaktionen

Arsine mit Organometallgruppen sind empfindlich gegenüber Sauerstoff. An Luft werden sie unterschiedlich rasch zu isolierbaren Organometallarsinaten des Typs (38) oxidiert [78a] (Tabelle 10).

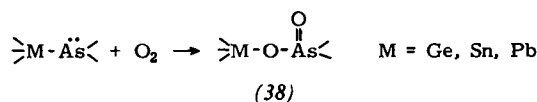


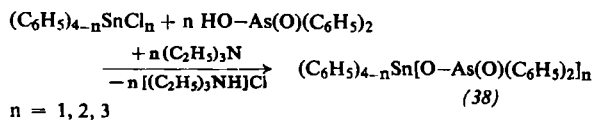
Tabelle 10. Organometallarsinate.

Verbindung	Fp (°C)	Lit.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{O}-\text{As}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	178	[77]
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{O}-\text{As}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$	157–158 (Zers.)	[78a]
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{O}-\text{As}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	192–195	[78a]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{O}-\text{As}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	166–167	[74]
$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Sn}-\text{O}-\text{As}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	204–205	[74]
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}-\text{O}-\text{As}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	196–198	[74]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{O}-\text{As}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$	181–183 (Zers.)	[78a]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{O}-\text{As}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (38a)	323–324	[74, 75, 78a]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{OAs}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (38b)	330	[75]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}[\text{OAs}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (38c)	180 (Zers.)	[75]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}-\text{O}-\text{As}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	280 (Zers.)	[77]

Zum Strukturbeweis wurden derartige Verbindungen unabhängig aus Organozinnhalogeniden und Diäthylarsinsäure in Gegenwart von Triäthylamin [74, 75] dargestellt.

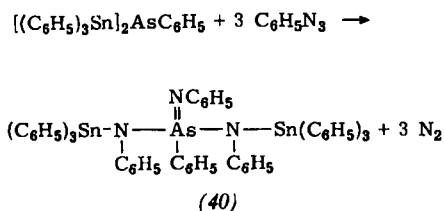
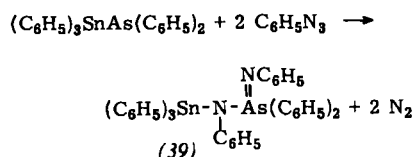
[78] E. W. Abel u. D. B. Brady, J. organometallic Chem. 11, 145 (1968).

[78a] H. Schumann u. A. Roth, Chem. Ber. 102, 3725 (1969).



Die sich als identisch erweisenden Produkte vom Typ (38) sind farblose Kristalle, von denen sich nur die dimeren^[74] Alkylstannylderivate in organischen Lösungsmitteln lösen. Sauerstofffreies Wasser greift Organostannylarsine nicht an, wie die Synthese einer solchen Verbindung in Wasser zeigt^[104]. Wasserstoffperoxid spaltet die Sn-As-Bindung von Methylstannylarsinderivaten^[78a], wobei die Art der Spaltprodukte die Konstitution des Ausgangsarsins beweist. Polare Reagentien wie Methyljodid spalten die Sn-As-Bindung langsamer als die Sn-P-Bindung unter Bildung von Organozinnjodiden und Tetraorganoarsoniumjodiden^[74, 78a].

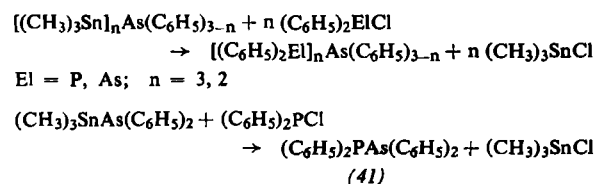
Triphenylstannyl-diphenylarsin bzw. Bis(triphenylstannyl)phenylarsin bilden mit Phenylazid die neuen organozinnsubstituierten Amino-imino-arsine (39) bzw. (40)^[78b].



(39), Fp = 160–162 °C; (40), Fp = 152–155 °C (Zers.)

Tris(triphenylstannyl)arsin wird dagegen von Phenylazid auch in siedendem Benzol nicht angegriffen.

Die hohe Bildungstendenz von Trimethylzinnchlorid ermöglicht die Verwendung von Organostannylarsinen zur Synthese interessanter oligomerer Phenylarsine, in denen bis zu vier Arsenatome miteinander verknüpft sind^[64] (Tabelle 6). Tris(trimethylstannyl)arsin reagiert so mit Diphenylphosphor- oder -arsen-chlorid unter Bildung von Tris(diphenylphosphino)arsin bzw. Tris(diphenylarsino)arsin. Analog gelingt es, Bis(diphenylphosphino)phenylarsin bzw. Bis(diphenylarsino)phenylarsin aus Diphenylphosphor- bzw. -arsen-chlorid und Bis(trimethylstannyl)phenylarsin herzustellen. Aus Trimethylstannyl-diphenylarsin und Diphenylphosphorchlorid kann Diphenylphosphino-diphenylarsin (41) synthetisiert werden.



[78b] H. Schumann u. A. Roth, Chem. Ber. 102, 3731 (1969).

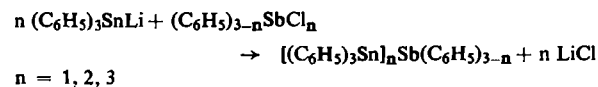
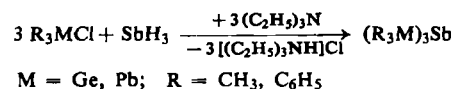
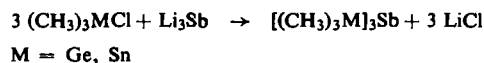
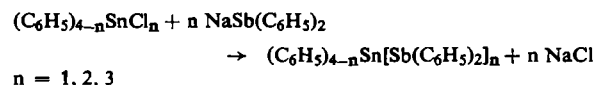
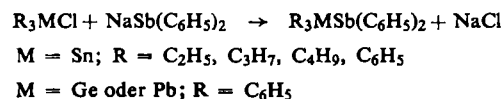
Bei Verwendung von Diphenylantimon- oder -wismut-chlorid sowie Methylphosphor- oder -arsen-chloriden konnte wohl die Abspaltung von Trimethylzinnchlorid beobachtet werden, eine Isolierung der zu erwartenden oligomeren Phenylarsino-stibine oder -bismutine sowie oligomeren Methylphosphino- oder -arsino-arsine war jedoch vermutlich wegen zu geringer Stabilität dieser Verbindungen nicht möglich.

Einige neuere Arbeiten^[71, 79] zeigen, daß sich organometallsubstituierte Arsine als Komplexliganden an Übergangsmetalle binden lassen.

4. Organogermyl-, -stannyl- und -plumbyl-stibine

4.1. Synthese

Organogermyl-, -stannyl- und plumbyl-stibine sind erwartungsgemäß den analogen Arsenverbindungen sehr ähnlich. Günstige Synthesemöglichkeiten boten auch hier die Umsetzungen von Organometallhalogeniden mit NaSb(C₆H₅)₂^[74, 77, 80], Li₃Sb^[81, 82] oder SbH₃^[18] in flüssigem Ammoniak oder Benzol, oder die Reaktion von Triphenylstannyl-lithium mit (C₆H₅)₂SbCl, C₆H₅SbCl₂ oder SbCl₃ in Tetrahydrofuran^[73, 80].



Die zuletzt genannte Umsetzung liefert die gewünschten Verbindungen nur in unbefriedigenden Ausbeuten, da gleichzeitig Ummetallierungen und Kondensationen ablaufen.

In sehr eleganter Weise erhält man Stibine vom Typ (R₃M)₃Sb (M = Si, Ge, Sn) aus Triäthylstibin und Triäthyl- oder Triphenyl-silan, -german-, -stannan unter Abspaltung von Äthan. Auch durch Verdrän-

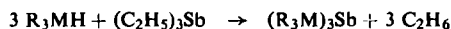
[79] H. Schumann u. O. Stelzer, unveröffentlicht.

[80] H. Schumann, Th. Östermann u. M. Schmidt, J. organometallic Chem. 8, 105 (1967).

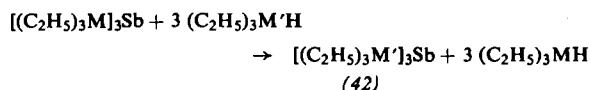
[81] E. Amberger u. R. W. Salazar, Sci. Commun., II. Int. Sympos. on Organosilicon Chem., Prag, Erg. 31, (1965).

[82] E. Amberger u. R. W. Salazar, J. organometallic Chem. 8, 111 (1967).

gungsreaktionen lassen sich Stibine vom Typ (42) gewinnen [83–85].

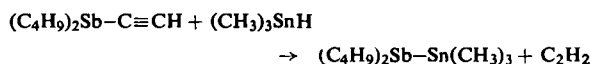


M = Si, Ge, Sn; R = C₂H₅, C₆H₅



M = Si, M' = Ge, Sn; M = Ge, M' = Sn

Schließlich entsteht Trimethylstannyl-dibutylstibin als Nebenprodukt bei der vermutlich radikalischen Hydrostannierung von Äthynyl-dibutylstibin mit Trimethylstannan [86].



4.2. Physikalische und chemische Eigenschaften

Organometallsubstituierte Stibine (Tabelle 11) sind farblose Flüssigkeiten oder Kristalle, die sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Tetrahydro-

Tabelle 11. Organogermyl-, stannyl- und -plumbyl-stibine.

Verbindung	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	Lit.
(C ₆ H ₅) ₃ GeSb(C ₆ H ₅) ₂	120		[77]
[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ Sb	11–13		[19, 81, 82]
[(C ₂ H ₅) ₃ Ge] ₃ Sb		157–161/1	[84, 85]
(CH ₃) ₃ SnSb(C ₄ H ₉) ₂		126/0.5	[86]
(C ₂ H ₅) ₃ SnSb(C ₆ H ₅) ₂		144–146/0.18	[74]
(C ₃ H ₇) ₃ SnSb(C ₆ H ₅) ₂		168–170/0.13	[74]
(C ₄ H ₉) ₃ SnSb(C ₆ H ₅) ₂		179–180/0.15	[74]
(C ₆ H ₅) ₃ SnSb(C ₆ H ₅) ₂	116		[80]
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn] ₂ SbC ₆ H ₅	120 (Zers.)		[80]
[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ Sb	39		[81, 82]
[(C ₂ H ₅) ₃ Sn] ₃ Sb		174–177/1.5	[84, 85]
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn] ₃ Sb	214–215		[73, 80]
(C ₆ H ₅) ₂ Sn[Sb(C ₆ H ₅) ₂] ₂	150		[80]
C ₆ H ₅ Sn[Sb(C ₆ H ₅) ₂] ₃	90		[80]
Sn[Sb(C ₆ H ₅) ₂] ₄	75		[80]
(C ₆ H ₅) ₃ PbSb(C ₆ H ₅) ₂	115 (Zers.)		[77]
[(C ₆ H ₅) ₃ Pb] ₃ Sb	150 (Zers.)		[18]

furan gut und monomer lösen. Aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen können sie unter Sauerstoffausschluß umkristallisiert werden. Sauerstoffreies Wasser vermag Phenylstannylstibine – vermutlich wegen ihrer Unbenetzbarkeit – nicht anzugreifen. Dagegen sind alle diese Verbindungen sauerstoffempfindlich. Die Oxidation, die wie bei den analogen Phosphor- und Arsen-Verbindungen primär unter Aufnahme zweier Sauerstoffatome pro Metall-Antimon-Bindung ablaufen wird, führt allerdings nicht zu definierten Produkten [74, 80], da hierbei offenbar auch Antimon-Kohlenstoff-Bindungen oxidativ gespalten werden.

[83] H. M. J. C. Creemers, Dissertation, Universität Utrecht 1967.

[84] N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya u. G. S. Semchikova, J. organometallic Chem. 6, 474 (1966).

[85] N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya u. G. S. Semchikova, Doklady Akad. Nauk SSSR 166, 99 (1966).

[86] A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov u. N. N. Novikova, Doklady Akad. Nauk SSSR 172, 1329 (1967).

Geringe Mengen an AlBr₃ katalysieren die thermische Zersetzung von [(C₂H₅)₃Sn]₃Sb zu Sn(C₂H₅)₄, Sn und Sb. Daneben wurden noch Spaltungen von Organostannylstibinen mit Methyljodid [74], Benzoylperoxid [84] und Organohalogeniden [84] untersucht.

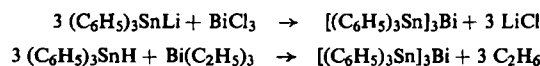
5. Organogermyl-, -stannyl- und -plumbyl-bismutine

Im Gegensatz zu den inzwischen auf eine beachtliche Zahl angewachsenen Organometallverbindungen von Phosphor, Arsen und Antimon nimmt sich die Zahl der in Tabelle 12 aufgeführten Organogermanium- und -zinn-wismutverbindungen sehr dürftig aus. Eine

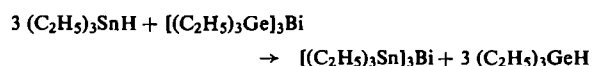
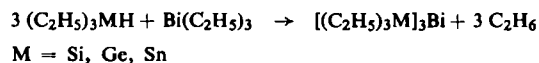
Tabelle 12. Organogermyl- und -stannyl-bismutine.

Verbindung	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	Lit.
[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ Bi		114–116/0.1	[88]
[(C ₂ H ₅) ₃ Ge] ₃ Bi		167–168/2.5	[84, 85, 87]
[(C ₂ H ₅) ₃ Sn] ₃ Bi	160–170 (Zers.)		[84, 85, 87]
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn] ₃ Bi	138–142 (Zers.)		[73, 83]

Verbindung mit kovalenter Blei-Wismut-Bindung ist bisher unbekannt. Abgesehen von einer nur andeutungsweisen Erwähnung der Verwendbarkeit von Triäthylstannyl-diphenylbismutin als Antioxidans in Schmiermitteln [72] berichteten erstmals Schumann und Schmidt [73] über die erfolgreiche Synthese geringer Mengen Tris(triphenylstannyl)bismutin aus Triphenylstannyllithium und Wismuttrichlorid in Tetrahydrofuran. Durch Reaktion von Triäthylbismutin mit Triphenylstannan konnte Creemers [83] die Ausbeute auf über 75 % steigern.



Außerdem gelang die Synthese des Tris(triäthylgermyl)- und Tris(triäthylstannyl)bismutins [84, 85, 87] sowie des extrem empfindlichen Tris(trimethylgermyl)-bismutins [88].



Die Verbindungen mit M = Ge oder Sn, deren chemische Eigenschaften noch sehr wenig untersucht sind, zersetzen sich bereits um 100 °C in Hexaorganodigermane oder -stannane und Wismut. In Gegenwart katalytischer Mengen AlCl₃ zerfallen sie bei noch niedrigerer Temperatur in Tetraäthylgerman oder -stannan, Germanium oder Zinn und Wismut. Alle Substanzen sind sauerstoffempfindlich.

[87] O. A. Kruglaya, N. S. Vyazankin u. G. A. Razuvaev, Ž. obšč. Chim. 35, 394 (1965).

[88] J. Schumann-Ruidisch u. H. Bläß, Z. Naturforsch. 22b, 1081 (1967).

6. Vergleichende Betrachtungen

Der Ausgangspunkt für die Betrachtung der Bindungsverhältnisse in kovalenten Verbindungen zwischen Elementen der IV. und V. Hauptgruppe war der Vergleich von Silicium-Stickstoff-^[89] mit analogen Silicium-Sauerstoff-Verbindungen. Bei derartigen Untersuchungen wurden sowohl für die Si-O- als auch für die Si-N-Bindung starke $(p \rightarrow d)_\pi$ -Doppelbindungsanteile diskutiert. Als Beweis für die Hypothese einer solchen Verstärkung der Si-N-Bindung wurde vor allem die planare Struktur des Trisilylamins angeführt^[90], ein Tatbestand, dessen Richtigkeit inzwischen stark angezweifelt wird^[91].

Unter dem Aspekt einer derartigen $(p \rightarrow d)_\pi$ -Bindungsverstärkung wurden auch die Homologen der Silicium-Stickstoff-Verbindungen untersucht. So wurden nicht nur für Organostannylamine^[92-94] $(p \rightarrow d)_\pi$ -Doppelbindungsanteile postuliert, sondern auch für Trisilylphosphin, für welches man eine planare Struktur nachgewiesen zu haben glaubte^[95]. Seither ist man auch hier gegenteiliger Meinung^[96]. Andere Untersuchungen^[42,62] widersprechen allerdings einer solchen Hypothese. So vermag Trimethylsilyl-diäthylphosphin mit Äthyljodid ein stabiles Phosphoniumsalz zu bilden, welches bei 122 °C unzersetzt schmilzt^[97]. Auch HJ^[97], $(\text{BH}_3)_2$, BF_3 , BCl_3 und BBR_3 ^[98] addieren sich als Lewis-Säuren an das freie Elektronenpaar des Phosphors in Silylphosphinen oder Monogermylphosphin^[105].

Ähnliche Widersprüche kann man auch an Organogermyl-, -stannyl- und -plumbyl-phosphinen feststellen. Der Ablauf der Oxidation und die vergeblichen Versuche zur gezielten Synthese von Organostannylphosphinoxiden oder Organostannylphosphoniumsalzen verleiten dazu, die Stabilität der Zinn-Phosphor-Bindung tatsächlich auf eine notwendige $(p \rightarrow d)_\pi$ -Beteiligung zurückzuführen, denn sobald das freie Elektronenpaar am Phosphor beansprucht wird, bricht die Sn-P-Bindung auf. Auch die 1,2-dipolaren Additionen von Schwefelkohlenstoff und Phenylisocyanat

sprechen für diese Hypothese, da $\text{Sn}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ diesen Reaktionen zugänglich ist, während kein elektrophiler Angriff dieser 1,2-Dipole an $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_3\text{P}$ beobachtet wird.

Gegen diese Deutung der kovalenten Bindung scheinen die Schwingungsspektren zu sprechen, die nur im Sinne einer pyramidalen Struktur derartigen Verbindungen zu interpretieren sind, wobei jedoch in Betracht zu ziehen ist, daß noch keineswegs feststeht, ob $(p \rightarrow d)_\pi$ -Doppelbindungsanteile mit einer Einebnung der Moleküle verbunden sein müssen^[99,100]. Auch zeigen die Reaktionen der tris(trimethylmetall)substituierten Phosphine mit Carbonylverbindungen der Übergangsmetalle sehr deutlich, daß es möglich ist, das freie Elektronenpaar des Phosphors zu einer koordinativen Bindung heranzuziehen, ohne daß die ursprünglichen P-M^{IV}-Bindungen gelöst werden.

Bezüglich der Stabilität von Verbindungen zwischen Elementen der IV. und V. Hauptgruppe beweisen die bisherigen Untersuchungen eindeutig, daß bei annähernd gleichen kovalenten Radien der Bindungspartner die stabilsten Moleküle erhalten werden^[84,85,87,101].

Nach dem derzeitigen Stand der Erkenntnisse erscheint die Hypothese der Einbeziehung des freien Elektronenpaares von Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut in die Bindung zu Silicium, Germanium, Zinn oder Blei durchaus diskussionswürdig. Exakte physikalisch-chemische Untersuchungen sowie Strukturanalysen sollten das letzte Wort haben.

An den in diesem Aufsatz erwähnten eigenen Untersuchungen waren Dipl.-Chem. Ulrike Arbenz, Dr. H. Benda, Dr. P. Jutzi, Dr. H. Köpf, cand. phil. U. Niederreuther, Fräulein Thea Östermann, Dr. A. Roth, cand. phil. L. Rösch, Fräulein Elke Schauer, Dr. P. Schwabe, Dr. O. Stelzer und Dipl.-Chem. A. Yaghmai beteiligt, denen ich für ihre fleißige Mitarbeit sehr herzlich danke. Herrn Prof. Dr. M. Schmidt danke ich für hilfreiche Diskussionen, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, den Farbenfabriken Bayer, den Farbwerken Hoechst, Werk Gendorf, sowie der Union Minière du Haut Katanga für die kostenlose Überlassung wertvoller Ausgangsmaterialien und dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 18. Dezember 1968 [A 732]

[89] Vgl. hierzu U. Wannagat in H. J. Emeléus u. A. G. Sharp: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Academic Press, New York 1964; E. A. V. Ebsworth: *Volatile Silicon Compounds*. Pergamon Press, Oxford 1963.

[90] J. Goubeau u. J. Jimenez-Barbera, *Z. anorg. allg. Chem.* 303, 217 (1960).

[91] Th. D. Goldfarb u. B. N. Khare, *J. chem. Physics* 46, 3379 (1967).

[92] M. R. Kula, J. Lorberth u. E. Amberger, *Chem. Ber.* 97, 2087 (1964).

[93] J. Lorberth u. M. R. Kula, *Chem. Ber.* 98, 520 (1965).

[94] E. W. Randall u. J. J. Zuckerman, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3167 (1968).

[95] G. Davidson, E. A. V. Ebsworth, G. M. Sheldrick u. L. A. Woodward, *Spectrochim. Acta* 22, 67 (1966).

[96] B. Beagley, A. G. Robiette u. G. M. Sheldrick, *Chem. Commun.* 1967, 601.

[97] G. Fritz u. G. Poppenburg, *Naturwissenschaften* 49, 449 (1962).

[98] H. Nöth u. W. Schrägle, *Chem. Ber.* 98, 352 (1965).

[99] E. A. V. Ebsworth, *Chem. Commun.* 1966, 530.

[100] E. W. Randall u. J. J. Zuckerman, *Chem. Commun.* 1966, 732.

[101] H. Schumann, I. Schumann-Ruidisch u. M. Schmidt in A. Sawyer: *Organotin Chemistry*. M. Dekker, New York, im Druck.

[102] H. Schumann, O. Stelzer u. H. Rösch, *J. organometallic Chem.*, im Druck.

[103] H. Schumann u. O. Stelzer, unveröffentlicht.

[104] E. W. Abel, R. Hönigsmidt-Grosich u. S. M. Illingworth, *J. chem. Soc. (London)*, A 1968, 2623.

[105] J. E. Drake u. C. Riddle, *J. chem. Soc. (London)* A 1968, 1675.