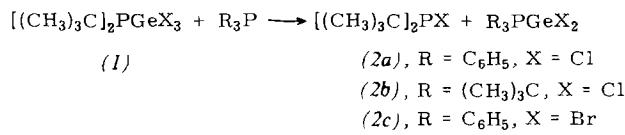


- [3] a) A. Zwierzak u. S. Zawadzki, *Synthesis* 1971, 323; b) S. Zawadzki u. A. Zwierzak, *Tetrahedron* 29, 315 (1973).
 [4] Das andere Regioisomer ist ein Öl, dessen spektrale Daten beträchtlich von denen von (2) abweichen [3a].
 [5] O. E. Paris u. P. E. Fanta, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3007 (1952).
 [6] A. Hassner u. J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3733 (1970).

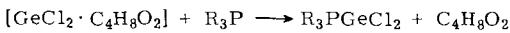
Triorganophosphan-dichlor- und -dibromgermandiyl und -stannandiyl: phosphan-stabilisierte Ge^{II}- und Sn^{II}-Halogenide

Von *Wolf-Walther du Mont, Brigitte Neudert, Gero Rudolph und Herbert Schumann*^[*]

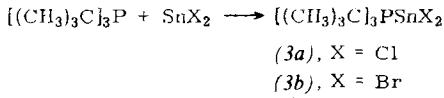
Den Methylenphosphoranen entsprechende Silylen-, Germylen- und Stannylenphosphorane sind bisher unbekannt. Lediglich einige den Methylenphosphoranen formal analoge Phosphan-germandiyle und -stannandiyle wurden beschrieben^[1, 2]. Wir haben gefunden, daß Triorganophosphan-dichlor- und -dibromgermandiyle (2) durch α -Eliminierungsreaktionen aus Trihalogengermylphosphanen (1) erhältlich sind^[3]:



Die Tatsache, daß diese Umsetzungen bereits unter sehr milden Bedingungen – bei 20°C in Benzol – ablaufen, sowie die beachtliche thermische Stabilität der Phosphan-dihalogen-germandiyle deuten auf eine überraschend große Bildungstendenz der P—Ge-Bindung in (2). So verdrängen Organophosphane glatt Dioxan aus GeCl₂-Dioxan, wobei sich die Verbindungen (2) in hohen Ausbeuten [(2a): 87%; (2b): 95%] isolieren lassen:



Entsprechend reagiert Tri-*tert*-butylphosphan sogar mit Zinndichlorid und -bromid:



Die Addukte (2) und (3) werden als farblose Kristalle erhalten, die in Benzol mäßig, in Pentan nur sehr wenig löslich sind. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren beweisen die Koordination am Phosphor (Tabelle 1).

Für die Formulierung der Phosphan-dihalogengermandiyle und -stannandiyle als basen-stabilisierte „Germylene“ bzw. „Stannylene“ (A) und nicht als Germylen- bzw. Stannylenphosphorane (B) sprechen folgende Eigenschaften der Verbindungen (2) und (3): Chlorwasserstoff spaltet sofort die P—Ge- bzw. P—Sn-Bindungen in (2b) und (3a), wobei Phosphoniumsalze des Typs R₃PH⁺ECI₃ entstehen. Mit Überschuß an Phosphan finden schon bei Raumtemperatur in Lösung rasche Austauschreaktionen statt. So beobachtet man an Gemischen von Tri-*tert*-butylphosphan mit (2b), (3a) oder (3b) in den ³¹P-NMR-Spektren stets nur ein Signal bei mittleren Verschiebungswerten zwischen dem für das Phosphan

Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen (2) und (3).

Verbin- dung [a]	Fp [°C] [b]	$\nu(PEx_2)$ [cm ⁻¹]	$\delta^{31}P$ [ppm] [c]	$J(^1HCC^{31}P)$ [Hz]
(2a) [2]	145–175	328, 313, 300	– 3.9	—
(2b)	175–176 (Zers.)	322, 298	+ 35.6	12.2
(2c)	175–178 (Zers.)	242, 227, 205	– 8.2	—
(3a) [d]	98–100	290, 250	+ 49.3	12.35
(3b)	112–114	204, 192	+ 46.8	12.4

[a] Zusammensetzung durch Elementaranalyse gesichert.

[b] In geschlossener Kapillare (Cu-Block).

[c] Varian XL 100 (40.5 MHz); positive Werte entsprechen Verschiebungen zu niedrigerem Feld gegenüber 85proz. H₃PO₄.

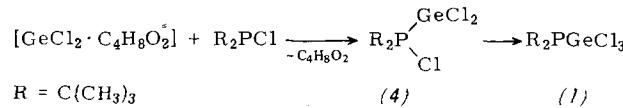
[d] ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Daten: I.S. = 3.20 ± 0.06, Q.S. = 1.43 ± 0.12 mm/s (Standard Ba¹¹⁹SnO₃).

[$\delta^{31}P = 62.5$ ppm] und dem für dessen Addukte mit EX₂. In den ¹H-NMR-Spektren tritt nur ein Dublettsignal auf mit „Kopplungskonstanten“ ³J(¹H³¹P) zwischen 9.8 Hz [Tri-*tert*-



butylphosphan] und den Werten von (2b), (3a) oder (3b) (vgl. Tabelle 1).

Besitzt der Phosphor in (2a) oder (2b) noch eine reaktive Funktion, so kann sich Dichlorgermandiyl in einem weiteren Reaktionsschritt in diese Bindung einschieben, z. B.



Die Umwandlung (4) → (1) ist das erste Beispiel für eine Germylen-Einschiebung in eine Phosphor-Halogen-Bindung. Sie zeigt, daß α -Eliminierungen bei Trichlorgermylphosphanen reversibel sein können. Da die Einschiebungsreaktion (4) → (1) wesentlich langsamer abläuft als die Bildung von (4), konnten wir Di-*tert*-butylchlorphosphan-dichlorgermandiyl (4) spektroskopisch identifizieren [¹H = 1.29 ppm, ³J(HP) = 13.6 Hz; ³¹P = 127.1 ppm; $\nu(PGeCl_2)$ = 330 und 275 cm⁻¹] und somit den elektrophilen Angriff des Germylens auf die Phosphor-Chlor-Bindung belegen.

Tri-*tert*-butylphosphan-dichlorstannandiyl (3a):

Zur Suspension von 2.1 g (11 mmol) SnCl₂ in 50 ml Benzol gibt man 2.0 g (10 mmol) [(CH₃)₃C]₃P. Nach 2 h wird unverbrauchtes SnCl₂ abgetrennt und die Lösung bei verminderter Druck bis zur Trockne eingeengt. Der farblose Rückstand wird bei 1 Torr getrocknet; Ausbeute 3.5 g (90%) (3a).

Eingegangen am 13. Januar,
 in veränderter Form am 20. Februar 1976 [Z 414a]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 51812-24-9 / (2b): 58802-38-3 / (2c): 58802-39-4 /
 (3a): 58802-40-7 / (3b): 58802-41-8 / (4): 58802-42-9 /
 [(CH₃)₃C]₂PGeCl₃: 55748-12-4 / [(CH₃)₃C]₂PGeBr₃: 58802-29-2 /
 Ph₃P: 603-35-0 / [GeCl₂·C₄H₈O₂]: 15656-63-0 / SnCl₂: 7772-99-8 /
 SnBr₂: 10031-24-0 / [(CH₃)₃C]₂PCl: 13716-10-4 / ³¹P: 7723-14-0 /
¹¹⁹Sn: 14314-35-3.

[1] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, *Z. Naturforsch.* 19b, 168 (1964); R. B. King, *Inorg. Chem.* 2, 199 (1963).

[2] O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov u. I. S. Rogozhin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1973, 2824.

[3] W.-W. du Mont u. H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* 85, C 45 (1975).

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. W.-W. du Mont, B. Neudert und Dipl.-Chem. G. Rudolph
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, 1000 Berlin 12