

Neuartige Redox-Reaktionen von Tri-*tert*-butylphosphoran mit Germanium- und Zinntetrahalogeniden

Von Wolf-Walther du Mont, Brigitte Neudert und Herbert Schumann^[1]

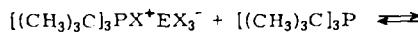
Tertiäre Phosphane sind in Kombination mit einem Tetrahalogenmethan vielseitige Reagenzien in der präparativen Chemie. In Abwesenheit von Substraten setzt sich z. B. Triphenylphosphoran mit CCl_4 in einer komplizierten Redoxreaktion zu Dichlortriphenylphosphoran und Triphenylphosphoranylchloromethyl-triphenylphosphoniumchlorid um^[1]. Bei Reaktionen von tertiären Phosphanen mit Silicium-, Germanium-, Zinn- oder auch Titan-tetrachlorid wurde hingegen bisher stets nur die Bildung von 1:1- oder 2:1-Addukten beobachtet.

Wir fanden, daß Tri-*tert*-butylphosphoran (1), von dem Komplexen mit Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen bekannt sind, mit Element(iv)tetrahalogeniden keine stabilen Additionsverbindungen bildet. Stattdessen wird (1) von Germanium- und Zinntetrahalogeniden in benzolischer Lösung glatt zu Tri-*tert*-butylhalogenphosphoniumsalzen (2) oxidiert^[2].

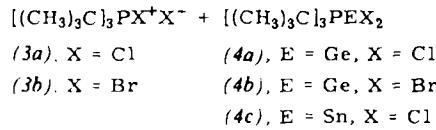


- (1)
- (2a), E = Ge, X = Cl
 - (2b), E = Ge, X = Br
 - (2c), E = Sn, X = Cl
 - (2d), E = Sn, X = Br

Verbindungen des Typs (2) wurden auch für die Reaktion von Phosphanen mit Tetrahalogenmethanen (E=C) als Ionenpaar-Zwischenstufe formuliert, konnten jedoch bisher nicht nachgewiesen werden. Bei den Halogenphosphoniumsalzen (2a)–(2d) handelt es sich dagegen um stabile Verbindungen, die sich analytisch und spektroskopisch identifizieren lassen. Allerdings können sich bei Variation der Stöchiometrie an die Bildung von (2) noch Folgereaktionen anschließen. So werden mit SnCl_4 aus (2c) auch die Anionen SnCl_5^- und SnCl_6^{2-} gebildet. Verwendet man einen Überschuß an (1), so entstehen neben den Halogenphosphoniumsalzen auch die in Benzol mäßig löslichen Tri-*tert*-butylphosphoran-dichlor- und -dibromgermandiyle und -stannandiyle^[3]:



- (2) (1)



Der ionische Charakter der Verbindungen (2a)–(2d) und (3) wurde durch Vergleich von Schwingungs- und NMR-Spektren sowie der Leitfähigkeit in Dichlormethan mit den Daten der ebenfalls ionisch vorliegenden Tri-*tert*-butyldihalogenphosphorane sowie durch unabhängige Darstellung der Chlorphosphoniumsalze (z. B. (2c) aus (3a) mit SnCl_2) bewiesen^[4]. Die IR-Spektren der Tri-*tert*-butylhalogenphosphonium-Ionen zeigen bemerkenswerte Analogien zu den isoelektronischen Tri-*tert*-butylhalogenosilanen^[5]. Dem gekoppelt schwingenden inneren Molekülgerüst C_3PX (C_{3v}) sind zwei

bis drei Valenzschwingungsbanden zwischen 500 und 620 cm^{-1} zuzuordnen. Entsprechend der positiven Ladung und der elektronegativen Substituenten am Phosphor erscheinen die ^{31}P -NMR-Signale der Kationen bei sehr niedrigem Feld, Variation der Anionen bewirkt erwartungsgemäß geringe Veränderungen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Eigenschaften von Tri-*tert*-butylhalogenphosphoniumsalzen (2) und (3).

Verbindung	$\text{Fp} [\text{°C}]$ [b]	$\nu(\text{C}_3\text{PX})$ [cm^{-1}]	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] [c]	$J(^1\text{H}-^{31}\text{P})$ [Hz]
(2a)	111–116 (Zers.)	612, 548	121.9	17.45
(2b)	106–109 (Zers.)	605, 571, 520	123.7	17.3
(2c)	149–153 (Zers.)	618, 545	122.0	17.4
(2d)	134–138 (Zers.)	610, 578, 525	124.8	17.8
(3a)	76–77 (Zers.)	618, 548	122.7	17.3
(3b)	86–88 (Zers.)	610, 575, 522	121.2	17.25
$t\text{Bu}_3\text{PI}_2$ [2]	145–150 (Zers.)	600, 562, 508	82.5	16.3

[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. H_3PO_4 ; Lösungen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$.

Die wenig ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit der Kationen in (2) und (3) kann mit sterischen Argumenten erklärt werden. Die Tatsache, daß Germanium- und Zinntetrahalogenide sich gegenüber Basen wie R_3P nicht nur als Lewis-Säuren, sondern auch als Oxidationsmittel verhalten können, verdient Beachtung.

Tri-*tert*-butylchlorophosphonium-trichlorgermanat (2a):

Zu 2.14 g (10 mmol) GeCl_4 in 20 ml Benzol werden unter Röhren 2.0 g (10 mmol) (1) getropft. Unter Bildung von zwei flüssigen Phasen erwärmt sich die Lösung schwach. Die untere Phase wird abgetrennt und bei 0.1 Torr/50°C von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält 4 g (95%) (2a) als farblose Kristalle. Die Leitfähigkeit einer 0.01 M Lösung von (2a) in CH_2Cl_2 beträgt $0.41 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 13. Januar 1976 [Z 414b]

[1] R. Appel, Angew. Chem. 87, 863 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 801 (1975).

[2] (1) wird auch von TiCl_4 zu (3), von SnI_4 zu $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{PI}^+$ oxidiert.

[3] W.-W. du Mont, B. Neudert, G. Rudolph u. H. Schumann, Angew. Chem. 88, 303 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 5 (1976).

[4] W.-W. du Mont, H.-J. Kroth u. H. Schumann, Chem. Ber., im Druck.

[5] M. Weidenbruch u. W. Peter, Angew. Chem. 87, 670 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 642 (1975); M. Weidenbruch, persönliche Mitteilung.

Synthese eines *N*-Lithio-aminofluorsilans^[**]

Von Uwe Klingebiel und Anton Meller^[1]

Fluorsilane unterscheiden sich zwar im Reaktionsverhalten gegenüber Aminen von anderen Halogensilanen, gehen jedoch analoge Substitutionsreaktionen mit den Lithiumsalzen der Amine ein^[1]. Die Einwirkung von n-Butyllithium auf Monoalkylaminofluorsilane führt unter Abspaltung von Lithiumfluorid und Butan zu Ringbildung unterschiedlicher Art^[2]. Zur Verhinderung solcher Cyclisierungsreaktionen und zur Stabilisierung eines intermedial auftretenden Silicium-Ylids^[2] ha-

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.