

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### Umsetzung von Lithiiertem 2-Hydroxybiphenyl Bzw. 2'-Hydroxy-Mterphenyl Mit Halogenverbindungen von Silicium und Germanium, Phosphor und Arsen

Walter Maringgele<sup>a</sup>; Anton Meller<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Göttingen, Germany

**To cite this Article** Maringgele, Walter and Meller, Anton(1994) 'Umsetzung von Lithiiertem 2-Hydroxybiphenyl Bzw. 2'-Hydroxy-Mterphenyl Mit Halogenverbindungen von Silicium und Germanium, Phosphor und Arsen', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 90: 1, 235 – 241

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509408016407

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408016407>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# UMSETZUNG VON LITHIIERTEM 2-HYDROXYBIPHENYL BZW. 2'-HYDROXY-M- TERPHENYL MIT HALOGENVERBINDUNGEN VON SILICIUM UND GERMANIUM, PHOSPHOR UND ARSEN

WALTER MARINGGELE und ANTON MELLER\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4,  
D-37077 Göttingen, Germany*

*(Received April 22, 1994)*

The reaction of lithiated 2-hydroxybiphenyl and 2'-hydroxy-m-terphenyl resp. with  $\text{SiCl}_4$  and  $\text{SiBr}_4$  resp. yields the aryloxyhalogenosilanes **1–6** and the 1-oxa-10-silaphenanthrenederivative **7**.  $\text{PCl}_3$  and  $\text{POCl}_3$  resp. react to yield the phosphanes **8–11** and the P(V)-derivative **12**. With  $\text{AsCl}_3$  the 1-oxa-10-arsaphenanthrene **13** was obtained. With the germaniumdichloride-dioxane complex and  $\text{GeCl}_4$  resp. the spirocyclic germabiphenanthrene compounds **14** and **15** and the 1-oxa-10-germaphenanthrene **16** were formed. The compounds were characterized analytically and spectroscopically (n.m.r.:  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , and by mass spectroscopy).

**Key words:** 2-Hydroxybiphenyl; 2'-hydroxy-m-terphenyl; aryloxyelement halides; 1-oxa-10-element-phenanthrenederivatives of Si, Ge, As.

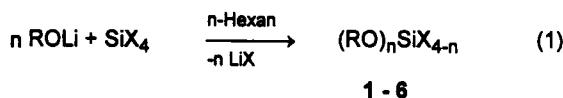
## EINLEITUNG

Lithium bzw. Natriumsalze von 2'-Hydroxy-m-terphenyl bzw. 2-Hydroxybiphenyl ergeben bei der Umsetzung mit Trihalogenboranen unter Abspaltung von  $\text{LiCl}$  bzw.  $\text{NaCl}$  und  $\text{HCl}$  1-Oxa-10-boraphenanthrenderivate.<sup>1</sup> In der vorliegenden Arbeit werden Reaktionen von lithiiertem 2-Hydroxybiphenyl bzw. 2'-Hydroxy-m-terphenyl mit Elementhalogeniden der 4. und 5. Hauptgruppe untersucht.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

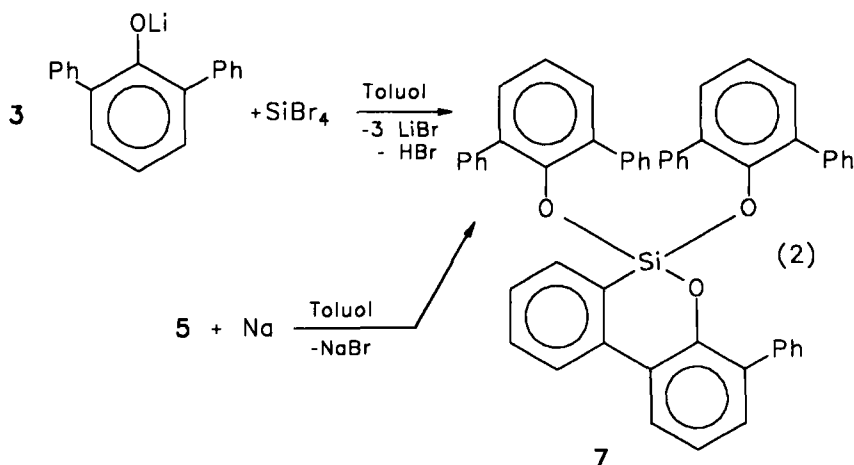
Bei der Reaktion von Tetrachlorsilan bzw. Tetrabromsilan mit den lithiierten Phenolderivaten erhält man je nach Molverhältnis der eingesetzten Edukte bevorzugt mono-, di- oder triaryloxysubstituierte Silane **1–6** (Gleichung 1).

\*Author to whom correspondence should be addressed.

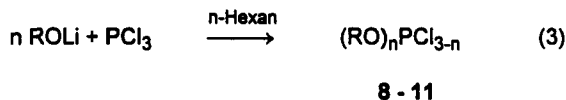


| Verb. | R                                                                               | n | X  |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------|---|----|
| 1     | 2-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                   | 3 | Cl |
| 2     | 2,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 3 | Cl |
| 3     | 2,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 2 | Cl |
| 4     | 2-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                   | 2 | Br |
| 5     | 2,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 2 | Br |
| 6     | 2,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 1 | Br |

Dagegen führt die Umsetzung von 2,6-Diphenyl-lithiumphenolat mit SiBr<sub>4</sub> in Toluol ebenso wie die Umsetzung von 5 in Toluol mit Natrium zum 1-Oxa-10-silaphenanthrenderivat 7 (Gleichung 2).

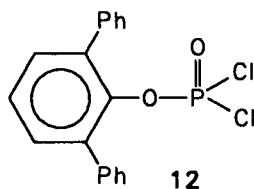


Trichlorphosphan reagiert in n-Hexan mit den Lithiumphenolaten je nach Molverhältnis zu entsprechend substituierten Phosphanderivaten (Gleichung 3). 9 wurde in unreiner Form bei der Darstellung von 8 erhalten.

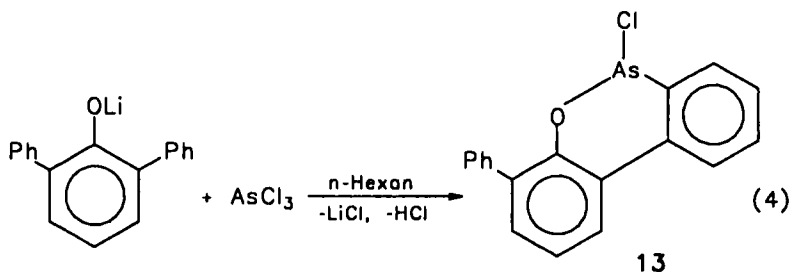


| Verb. | R                                                                               | n |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------|---|
| 8     | 2-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                   | 1 |
| 9     | 2-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                   | 2 |
| 10    | 2,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 3 |
| 11    | 2,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | 1 |

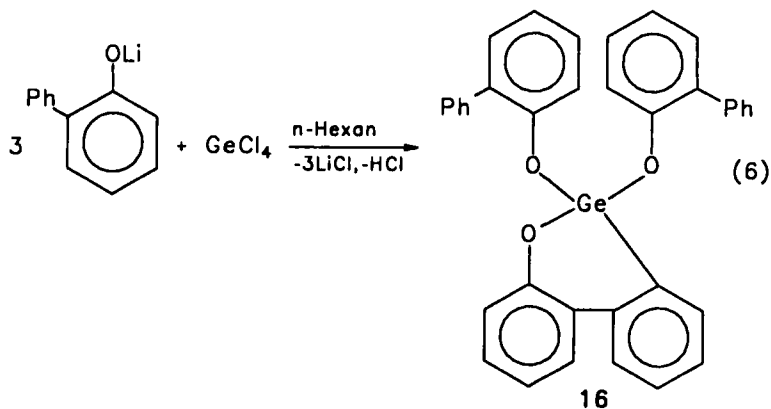
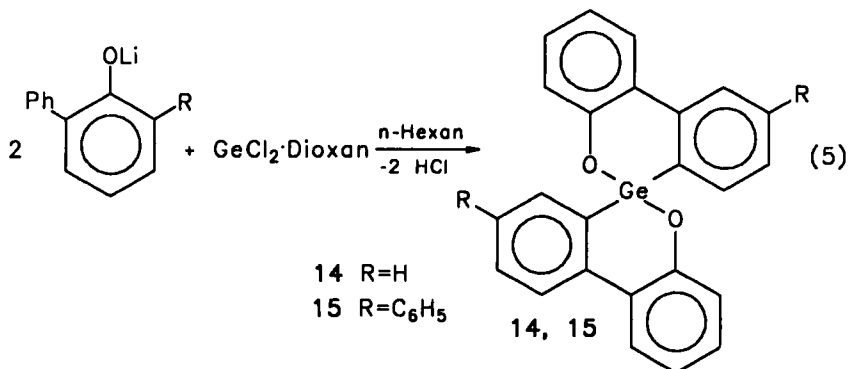
Bei der Umsetzung von Lithium-2,6-diphenylphenolat mit POCl<sub>3</sub> im Molverhältnis 1:1 entstand das 2,6-Diphenyl-1-oxyphenylphosphoroxidichlorid 12.



Im Gegensatz dazu wurde aus Arsentrichlorid und Lithium-2,6-diphenylphenolat das 1-Oxa-10-arsaphenanthren **13** gebildet (Gleichung 4).



Der Germaniumdichlorid-Dioxan-Komplex ergibt bei der Umsetzung mit Lithium-2-phenyl- bzw. Lithium-2,6-diphenylphenolat die spirocyclischen Germa-bi-phenanthrenderivate **14**, **15** (Gleichung 5), Germaniumtetrachlorid das 1-Oxa-10-germaphenanthren **16** (Gleichung 6).



Die NMR-( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) Daten der dargestellten Verbindungen liegen durchwegs bei den Erwartungswerten. Bei allen Reaktionen muß aus dem Rohprodukt zunächst eine geringe Menge 2-Hydroxybiphenyl bzw. 2'-Hydroxy-m-terphenyl durch Sublimation bei tiefer Temperatur (60–80°C) bei  $2.10^{-3}$  mbar abgetrennt werden; die Reingewinnung der Produkte erfolgt dann durch Sublimation bei höherer Temperatur. — Bemerkenswert ist für **7**, **12–14**, daß in den E.I.-Massenspektren der Molekularpeak gleichzeitig den Basispeak darstellt. Der Grund dafür liegt in der Bildung des Phenanthren-Gerüsts. Dies bedingt, wie die hohen Sublimationstemperaturen zeigen, auch eine hohe thermische Stabilität von **7**, **14** und **15**.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*C, H und Halogenbestimmungen:* Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen und Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — NMR (Standards):  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  (TMS int.),  $^{31}\text{P}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext), Lösungen in  $\text{CDCl}_3$ ; Bruker AM 250. — MS: (EI) (70 eV) (FI); Varian MAT CH5; die m/z-Werte geben die höchsten Spitzen der Isotopenmuster an. —

*Ausgangsverbindungen:*  $\text{SiBr}_4$ ,<sup>2</sup>  $\text{Cl}_2\text{Ge} \cdot \text{Dioxan}$ ,<sup>3</sup>  $\text{GeCl}_4$ .<sup>4</sup>

### Darstellung von 1–6:

*Tris(2-phenylphen-1-oxy)chlorsilan (1), Tris(2,6-diphenylphen-1-oxy)chlorsilan (2), Bis-(2,6-diphenylphen-1-oxy)dichlorsilan (3), Bis(2-phenylphen-1-oxy)-dibromsilan (4), Bis-(2,6-diphenylphen-1-oxy)dibromsilan (5), 2,6-Diphenylphen-1-oxytribromsilan (6).*

17 g (0.1 mol) 2-Hydroxybiphenyl bzw. 24.6 g (0.1 mol) 2'-Hydroxy-m-terphenyl wurden in 300 ml n-Hexan gelöst und mit n-Butyllithium (0.1 mol in 70 ml n-Hexan) lithiiert. Nach fünfstündigem Kochen unter Rückfluß wurden Lösungen in 50 ml n-Hexan für **1** und **2** von 4.25 g (0.025 mol), für **3** 8.50 g (0.05 mol)  $\text{SiCl}_4$ , für **4** und **5** 17.4 g (0.05 mol) und für **6** 34.8 g (0.1 mol)  $\text{SiBr}_4$  zugetropft und noch 8 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde n-Hexan bei 15 mbar am Rotationsverdampfer abgezogen und die im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile des Rückstandes in einer durch flüssige Luft gekühlten Kühlfalle gesammelt. Die weitere Reinigung erfolgte durch Destillation bzw. Sublimation im Dreikugellohr im Ölpumpenvakuum.

**1:**  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 6.65–6.85 (m), 6.95–7.05 (m), 7.10–7.15 (m). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 119.63, 123.42, 126.93, 127.92, 128.44, 129.30, 130.88, 132.77 (Cq), 137.71 (Cq), 148.60 (Cq). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  = –84.79. — EI-MS: m/z (%) = 570 (100); FI: 570 (100).

**2:**  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 6.90–7.60 (m). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 123.83, 126.36, 127.96, 129.40, 130.40, 134.59 (Cq), 139.02 (Cq), 145.26 (Cq). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  = –87.41. — EI-MS: m/z (%) = 798 (40), 517 (100).

**3:**  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 7.15–7.35 (br). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 124.16, 127.21, 128.04, 129.92, 130.18, 134.50 (Cq), 138.00 (Cq), 145.85 (Cq). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  = –68.54. — EI-MS: m/z (%) = 588 (70) [307]; FI: 588 (100).

**4:**  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 6.94–7.42 (m). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 120.08, 124.23, 127.21, 127.91, 128.48, 129.50, 131.19, 133.20 (Cq), 137.51 (Cq), 148.49 (Cq). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  = –79.41. — EI-MS: m/z (%) = 626 (100).

**5:**  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 7.12–7.38 (m). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 124.20, 127.21, 128.04, 130.13, 130.14, 134.67 (Cq), 138.07 (Cq), 145.98 (Cq). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  = –83.50. — EI-MS: m/z (%) = 678 (100); FI: 678 (100).

**6:**  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 7.08–7.65 (m). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 124.77, 127.55, 128.35, 130.09, 130.29, 134.81 (Cq), 138.01 (Cq), 146.78 (Cq). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  = –81.02. — EI-MS: m/z (%) = 512 (100); FI: 512 (100).

*Bis(2,6-diphenylphen-1-oxy)-2-phenyl-1,10-dihydro-1-oxa-10-silaphenanthren (7).* 24.6 g (0.1 mol) 2'-Hydroxy-m-terphenyl wurden in 300 ml Toluol gelöst und mit n-Butyllithium (0.1 mol in 70 ml n-Hexan) lithiiert. Nach beendetem Zutropfen der Lösung von n-Butyllithium wurde das Hexan abdestilliert, 3 h unter Rückfluß gekocht und dann 8.7 g (0.025 mol)  $\text{SiBr}_4$  gelöst in 50 ml n-Hexan, zugetropft und nochmals 6 h gekocht. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie für **1–6** beschrieben. Auch durch Behandlung von 6.8 g (0.01 mol) **5** mit 2.3 g (0.1 mol) Natrium in siedendem Toluol (Kochzeit

6h) konnte **7** in einer Ausbeute von 3.5 g (70%) erhalten werden. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 6.85–7.45 (m). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 120.85, 122.65, 122.94, 123.57, 124.31, 125.30, 126.34, 126.81, 127.50, 127.66, 129.45, 129.70, 130.07, 130.34, 130.44, 133.23 (Cq), 132.70 (Cq), 137.98 (Cq), 138.54 (Cq), 141.20 (Cq), 147.40 (Cq), 148.95 (Cq). —  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta$  = -72.46. —  $\text{EI-MS}$ :  $m/z$  (%) = 762 (100);  $\text{FD}$ : 762 (100).

#### Darstellung von **8–12**

*2-Phenylphen-1-oxydichlorphosphan (8), Bis(2-phenylphen-1-oxy)chlorphosphan (9), Tris(2,6-diphenylphen-1-oxy)phosphan (10), 2,6-Diphenylphen-1-oxydichlorphosphan (11), 2,6-Diphenylphen-1-oxyphosphoroxydichlorid (12).*

17.0 g (0.1 mol) 2-Hydroxybiphenyl bzw. 24.6 g (0.1 mol) 2'-Hydroxy-m-terphenyl wurde (wie in **1–6**) mit n-Butyllithium in n-Hexan lithiiert und dann für **8** und **11** mit 13.75 g (0.1 mol) für **10** mit 4.12 g (0.03 mol)  $\text{PCl}_3$  und für **12** mit 15.3 g (0.1 mol)  $\text{POCl}_3$  umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie für **1–6**. **9** fiel in unreiner Form bei der Darstellung von **8** an, eine Zuordnung der NMR-Daten war möglich.

**8**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.11–7.15 (m), 7.18–7.22 (m), 7.27–7.46 (m). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 121.75 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 9.8 Hz), 126.26 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 1.6 Hz), 127.58, 128.32, 128.38, 129.38, 131.30, 134.58 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.3 Hz, Cq), 137.11 (Cq), 148.28 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 9.4 Hz, Cq). —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$  = 183.62. —  $\text{EI-MS}$ :  $m/z$  (%) = 270 (60), 169 (100);  $\text{FI}$ : 270 (100).

**9**:  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 120.76 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 11.3 Hz), 123.99 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 0.9 Hz), 126.92, 127.90, 128.25, 128.39, 130.86, 134.10 (Cq), 137.72 (Cq), 158.51 (Cq). —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$  = 161.65. —  $\text{EI-MS}$ :  $m/z$  (%) = 404 (40), daneben 270 (40) (**8**), 199 (100).

**10**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.10–7.60 (m). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 125.19, 127.12, 127.94, 129.84, 130.08, 135.41 (Cq), 137.74 (Cq), 145.17 (Cq). —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$  = 174.48. —  $\text{EI-MS}$ :  $m/z$  (%) = 766 (25), 275 (100).

**11**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.24–7.55 (m). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 146.45 (Cq, d,  $J_{\text{PC}}$  = 2.9 Hz), 137.57 (Cq, d,  $J_{\text{PC}}$  = 0.9 Hz), 135.79 (Cq, d,  $J_{\text{PC}}$  = 4.1 Hz), 130.48 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 1.9 Hz), 129.95 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 1.9 Hz), 128.43, 127.91, 126.27 (d,  $J_{\text{PC}}$  = 2.2 Hz). —  $\text{EI-MS}$ :  $m/z$  (%) = 346 (45), 235 (100),  $\text{FI}$ : 346 (100).

**12**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.03–7.07 (m), 7.20–7.21 (m), 7.25–7.28 (m), 7.35–7.39 (m), 7.43–7.49 (m), 7.52–7.56 (m). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 120.68, 127.58, 128.78, 128.79, 129.33, 129.94 (Cq), 137.60 (Cq), 149.33 (Cq). —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$  = 4.24. —  $\text{EI-MS}$ :  $m/z$  (%) = 362 (20), 246 (100).

*10-Chloro-2-phenyl-1,10-dihydro-1-oxa-10-arsaphenanthren (13).* **13** entstand bei der Umsetzung von 0.1 mol Lithio-2,6-diphenylphenolat in 250 ml n-Hexan mit 18.1 g (0.1 mol) Arsenichlorid in 100 ml n-Hexan. Kochzeit 8 h, Aufarbeitung wie für **1–6**. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.22–7.28 (m), 7.38–7.40 (m), 7.42–7.47 (m), 7.55–7.58 (m), 7.62–7.67 (m), 7.88–7.92 (m), 8.08–8.10 (m). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 123.07, 123.55, 125.57, 127.16, 127.48, 128.04, 129.15, 129.68, 131.47, 132.86, 133.44 (Cq), 134.65 (Cq), 138.20 (Cq), 138.22 (Cq), 147.70 (Cq). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 123.24, 124.05, 125.65, 125.93, 127.36, 127.46, 128.40, 129.26, 130.15, 131.83, 132.65 (Cq), 133.82 (Cq), 135.38 (Cq), 138.80 (Cq), 139.00 (Cq), 148.41 (Cq). —  $\text{EI-MS}$ :  $m/z$  (%) = 354 (100);  $\text{FI}$ : 354 (100).

#### Darstellung von **14–16**

*1,1'-Dioxa-1,1',10,10'-tetrahydrospiro-10,10'-germa-biphenanthren (14), 7,7'-Diphenyl-1,1'-dioxa-1,1'-10,10'-tetrahydrospiro-10,10'-biphenanthren (15), Bis(2-phenylphen-1-oxy)-1,10-dihydro-1-oxa-10-germa-phenanthren (16).*

Zu 0.1 mol Lithio-2-phenyl- bzw. Lithio-2,6-diphenylphenolat in n-Hexan wurden 11.5 g (0.05 mol)  $\text{Cl}_2\text{Ge}$  Dioxan-Komplex über einen Umgießwinkel zugesetzt bzw. für **16** 8.45 g (0.03 mol)  $\text{GeCl}_4$  in 50 ml n-Hexan zugetröpft und 8 h unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie für **1–6** beschrieben.

**14**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 6.92–6.98 (m), 7.02–7.06 (m), 7.19–7.25 (m), 7.31–7.36 (m), 7.43–7.45 (m), 7.50–7.52 (m), 7.61–7.66 (m), 7.91–7.93 (m), 8.08–8.10 (m). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 121.22, 121.96, 125.35, 126.79, 127.21, 129.99, 132.83, 133.77, 122.66 (Cq), 123.83 (Cq), 142.39 (Cq), 155.87 (Cq). —  $\text{EI-MS}$ :  $m/z$  (%) = 410 (100);  $\text{FI}$ : 410 (100).

**15**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 6.98–7.09 (m), 7.15–7.22 (m), 7.32–7.36 (m), 7.58–7.66 (m), 7.84–7.87 (m), 7.99–8.03 (m). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 121.35, 126.47, 126.78, 127.00, 127.22, 127.71, 129.48, 131.74, 132.86, 133.18, 123.60 (Cq), 124.67 (Cq), 134.05 (Cq), 138.61 (Cq), 142.95 (Cq), 152.31 (Cq). —  $\text{EI-MS}$ :  $m/z$  (%) = 562 (100);  $\text{FI}$ : 562 (100).

**16**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 6.49–6.51 (m), 6.79–6.81 (m), 6.90–7.70 (m). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 119.70, 121.14, 122.81, 122.91, 126.90, 127.77, 127.80, 128.37, 128.41, 129.37, 129.48, 130.61, 130.82, 132.59, 132.80,

133.24 (Cq), 137.80 (Cq), 138.03 (Cq), 142.14 (Cq), 151.37 (Cq), 152.26 (Cq), 155.68 (Cq).—EI-MS:  $m/z$  (%) = 580 (10), 411 (100).

Die physikalischen und microanalytischen Daten der hergestellten Verbindungen sind in Tabelle I zusammengefasst.

TABELLE I  
Siede- und Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

| Verbin-<br>dung | Sdp.(°C)(a),<br>Subl.-temp.(b),<br>(Luftbadtemp.)<br>bei $2 \cdot 10^{-3}$ mbar | Schmp. (°C) | Ausbeute g (%) | Summenformel<br>(Molmasse)          | Analyse: gef. (ber.) |                |                  |                  |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------|----------------|-------------------------------------|----------------------|----------------|------------------|------------------|
|                 |                                                                                 |             |                |                                     | C                    | H              | Cl               | Br               |
| 1               | 140 (a)                                                                         | 85-8        | 6.8 (47)       | $C_{36}H_{27}ClO_3Si$<br>(571.15)   | 75.42<br>(75.41)     | 4.86<br>(4.76) | 6.09<br>(6.21)   |                  |
| 2               | 255 (b)                                                                         | 308-327     | 12.6 (63)      | $C_{54}H_{39}ClO_3Si$<br>(799.44)   | 81.02<br>(81.13)     | 5.01<br>(4.92) |                  |                  |
| 3               | 240 (b)                                                                         | 125         | 19.5 (66)      | $C_{36}H_{26}Cl_2O_2Si$<br>(589.60) | 72.89<br>(73.34)     | 4.49<br>(4.44) | 11.78<br>(12.03) |                  |
| 4               | 180                                                                             | 88-93       | 11.6 (44)      | $C_{24}H_{18}Br_2O_2Si$<br>(526.30) | 54.17<br>(54.77)     | 3.58<br>(3.45) |                  | 29.78<br>(30.36) |
| 5               | 260 (b)                                                                         | 158         | 21.5 (63)      | $C_{36}H_{26}Br_2O_2Si$<br>(678.49) | 62.98<br>(63.73)     | 4.06<br>(3.86) |                  | 23.12<br>(23.53) |
| 6               | 200 (a)                                                                         | 94          | 39.0 (76)      | $C_{18}H_{13}Br_3OSi$<br>(513.09)   | 42.78<br>(42.13)     | 2.65<br>(2.55) |                  | 45.30<br>(46.72) |
| 7               | 250 (b)                                                                         | 170         | 8.1 (43)       | $C_{54}H_{38}O_3Si$<br>(762.98)     | 84.76<br>(85.01)     | 5.07<br>(5.02) |                  |                  |
| 8               | 100 (a)                                                                         |             | 16.5 (61)      | $C_{12}H_9Cl_2OP$<br>(271.08)       | 52.87<br>(53.17)     | 3.32<br>(3.35) | 25.87<br>(26.18) |                  |
| 9               | 145 (a)                                                                         |             |                | $C_{24}H_{18}ClO_2P$<br>(404.83)    |                      |                |                  |                  |
| 10              | 300 (b)                                                                         | 66          | 18.6 (81)      | $C_{54}H_{39}O_3P$<br>(766.88)      | 84.01<br>(84.58)     | 5.14<br>(5.12) |                  |                  |
| 11              | 160 (a)                                                                         | 51          | 26.0 (74.9)    | $C_{18}H_{13}Cl_2OP$<br>(347.18)    | 61.89<br>(62.27)     | 3.84<br>(3.77) | 20.10<br>(20.42) |                  |
| 12              | 140 (a)                                                                         |             | 14.5 (40)      | $C_{18}H_{13}Cl_2O_2P$<br>(363.18)  | 59.97<br>(59.52)     | 3.71<br>(3.61) | 19.14<br>(19.52) |                  |
| 13              | 150 (b)                                                                         | 137-141     | 21.8 (61.6)    | $C_{18}H_{12}AsClO$<br>(354.67)     | 60.89<br>(60.96)     | 3.47<br>(3.41) | 9.78<br>(10.00)  |                  |
| 14              | 220 (b)                                                                         | 224         | 9.8 (48.1)     | $C_{24}H_{16}GeO_2$<br>(408.98)     | 70.01<br>(70.48)     | 3.97<br>(3.94) |                  |                  |
| 15              | 250 (b)                                                                         | 163         | 17.5 (62.1)    | $C_{36}H_{24}GeO_2$<br>(561.18)     | 76.63<br>(77.05)     | 4.63<br>(4.31) |                  |                  |
| 16              | 260 (b)                                                                         |             | 8.1 (46.55)    | $C_{36}H_{26}GeO_3$<br>(579.18)     | 73.92<br>(74.65)     | 4.56<br>(4.52) |                  |                  |

## DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## LITERATUR

1. W. Maringgele, A. Meller, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Z. anorg. allg. Chem.*, **536**, 24 (1986).
2. H. Brauer, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie," Bd. II, 671, 3. Auflage, Stuttgart 1978.
3. S. P. Kolesnikov, I. S. Rogozhin und O. M. Nefedov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **23**, 2297 (1974).
4. H. Brauer, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie," Bd. II, 721, 3. Auflage, Stuttgart 1978.