

MAX SCHMIDT und INGEBORG RUIDISCH

Über Silanol- und Germanolester anorganischer Sauerstoffverbindungen, X¹⁾
Salpetersäure- und Phosphorsäureester des Trimethylgermanols

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. Dezember 1961)

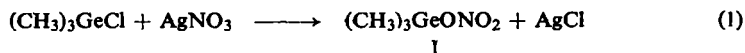
Trimethylchlorgerman reagiert in inerten organischen Lösungsmitteln mit Silbernitrat bzw. Silberorthophosphat unter Bildung von Silberchlorid und Trimethylgermanylnitrat bzw. Tris-trimethylgermanylnitrat. Letzteres läßt sich auch durch Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Phosphorpentoxid, nicht jedoch durch Umesterung von Trimethylchlorgerman mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten. Die neuen Ester des Trimethylgermanols sind unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Normalbedingungen beständig.

Wir haben die sich von der höchsten Oxydationsstufe der Elemente der fünften Haupt- und Nebengruppe des Periodensystems ableitenden Sauerstoffsäuren hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Bildung stabiler Trimethylgermanylester untersucht. Über die Synthese von Tris-trimethylgermanylnitrat²⁾ und Tris-trimethylgermanylnitrat³⁾ wurde bereits berichtet. Im folgenden werden Möglichkeiten zur Darstellung der bisher unbekanntesten Ester Trimethylgermanylnitrat und Tris-trimethylgermanylnitrat beschrieben. Voraussetzung für diese Versuche war die Ausarbeitung eines präparativ günstigen Darstellungsverfahrens für das als Ausgangssubstanz benötigte Trimethylchlorgerman, über das vor kurzem ausführlich berichtet wurde⁴⁾.

TRIMETHYLGERMANYLNITRAT (I)

Darstellung: Von den zur Darstellung von Trimethylgermanylestern anorganischer Sauerstoffsäuren von uns bisher angewandten Methoden, der Umesterung von Trimethylchlorgerman mit wasserfreien Säuren, der Spaltung von Hexamethyldigermoxan⁴⁾ mit Säureanhydriden sowie der Reaktion von Trimethylchlorgerman mit Silbersalzen, eignet sich für die Synthese von Trimethylgermanylnitrat nur die Reaktion von Trimethylchlorgerman mit Silbernitrat.

Trimethylchlorgerman reagiert bei Raumtemperatur mit einer Suspension von sorgfältig getrocknetem Silbernitrat in reinem wasserfreiem Tetrahydrofuran nach folgender Gleichung:



Im Verlaufe einiger Stunden wandelt sich das Silbernitrat teilweise in flockiges Silberchlorid um. Eindampfen des Filtrats vom Silberchlorid im Wasserstrahlvakuum

¹⁾ IX. Mitteil.: M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 95, 47 [1962].

²⁾ M. SCHMIDT, I. RUIDISCH und H. SCHMIDBAUR, Chem. Ber. 94, 245 [1961].

³⁾ M. SCHMIDT und I. RUIDISCH, Angew. Chem. 73, 408 [1961].

⁴⁾ M. SCHMIDT und I. RUIDISCH, Z. anorg. allg. Chem. 311, 331 [1961].

bei 20° führt zur Isolierung von rohem Trimethylgermanyl-nitrat, das im Vakuum destillierbar ist. Die Ausbeuten liegen zwischen 35 und 40% d. Th.

Eigenschaften: Trimethylgermanyl-nitrat (I), eine bei Normaldruck und Raumtemperatur farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, ist im Gegensatz zum analogen Trimethylsilyl-nitrat⁵⁾, das unter diesen Bedingungen langsam in Stickoxyde und Hexamethyldisiloxan zerfällt, bemerkenswert stabil. Es kann unter Feuchtigkeitsausschluß lange Zeit unverändert aufbewahrt werden; selbst intensive Lichteinstrahlung bewirkt keine Zersetzung. In oxydationsunempfindlichen, protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln ist I sehr gut löslich. Von protonenaktiven Substanzen wird die Verbindung jedoch augenblicklich zersetzt. So findet bei Zugabe des Esters zu einem Überschuß an Wasser schnelle und quantitative Hydrolyse statt, wobei es nach Gl. (2):



zur Bildung von Trimethylgermanol⁴⁾ und Salpetersäure kommt. Die acidimetrische Titration der bei der formulierten Solvolysereaktion entstehenden freien Säure bietet einen einfachen Weg zur quantitativen Analyse des Esters. Der Schmelzpunkt liegt bei 5°, der Siedepunkt bei 62°/11 Torr. Der Brechungsindex wurde mit n_D^{20} 1.4436 bestimmt.

TRIS-TRIMETHYLGERMANYL-PHOSPHAT (II)

Die *Darstellung* von II gelang sowohl durch Umsetzung von Trimethylchlorgerman mit Silberorthophosphat als auch durch Aufspaltung des P_4O_{10} -Gerüsts mit Hexamethyldigermoxan. Versuche zur Synthese der Verbindung durch Umesterung von Trimethylchlorgerman mit freier 100-proz. Phosphorsäure verliefen dagegen erfolglos*).

Absolut trockenes Silberorthophosphat reagiert bei Verwendung inerte organischer Lösungsmittel wie Benzol oder Cyclohexan mit stöchiometrischen Mengen an Trimethylchlorgerman nach:



Mit fortschreitender Umsetzungsdauer ist eine zunehmende Aufhellung des Bodenkörpers, verursacht durch die Abscheidung von Silberchlorid, festzustellen. Nach dem Abfiltrieren des Silbersalzniederschlags und Abziehen des Lösungsmittels sowie der Reste nicht umgesetzten Trimethylchlorgermans im Vakuum bei Raumtemperatur bleibt rohes II zurück. Durch anschließende Vakuumdestillation kann reinster Ester in Ausbeuten von 80% d. Th. erhalten werden. Als Destillationsrückstand verbleiben geringe Mengen einer viskosen, polymeren Substanz, deren Phosphor-

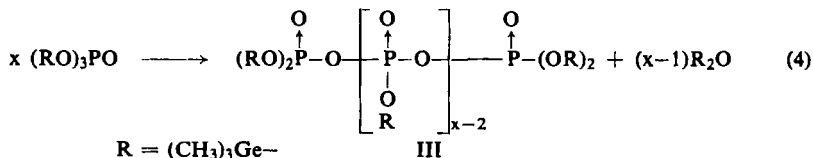
*¹⁾ Das analoge Tris-trimethylsilyl-phosphat ist dagegen nach allen drei genannten Methoden in guten Ausbeuten darstellbar^{6,7)}.

⁵⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* 71, 220 [1959]. Dieses Darstellungsverfahren wurde neuerdings in Frage gestellt (J. R. BEATTIE und G. J. LEIGH, *J. chem. Soc. [London]* 1961, 4249), wobei offensichtlich nicht berücksichtigt wurde, daß, wie ausdrücklich beschrieben, die Synthese sehr rasches Arbeiten erfordert, um dem Zerfall der Substanz zuvorzukommen. Der Ester wurde inzwischen von M. SCHMEISSER und K. BRÄNDLE auch aus Hexamethyldisiloxan und N_2O_5 dargestellt und dabei unsere Angaben voll bestätigt (Privatmitteil. von K. BRÄNDLE).

⁶⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* 71, 553 [1959].

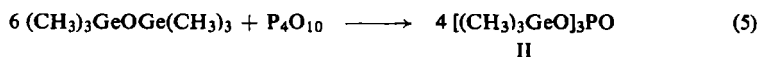
⁷⁾ M. SCHMIDT, H. SCHMIDBAUR und A. BINGER, *Chem. Ber.* 93, 872 [1960].

gehalt zwischen den für II und Trimethylgermanyl-metaphosphat $[(\text{CH}_3)_3\text{GeOPO}_2]_x$ berechneten theoretischen Werten liegt. Diese Analysenwerte, sowie die Tatsache, daß während der Destillation geringe Mengen an Hexamethyldigermoxan in der Kühlfalle kondensieren, deuten darauf hin, daß der nicht mehr destillierbare Rückstand nach Gl. (4) entstandenes Trimethylgermanyl-polyphosphat (III) darstellt:



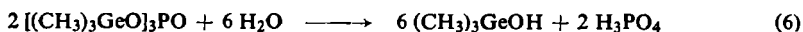
Es gelang jedoch nicht, aus den geringen Mengen an Polymerisat Produkte bestimmter Kettenlänge zu isolieren.

Die Umsetzung von Hexamethyldigermoxan mit Phosphorpentoxid führt in 62% Ausbeute zu reinem II:



Als Nebenprodukt entsteht wieder polymeres Germanylphosphat, dessen Phosphorgehalt selbst über dem des reinen Trimethylgermanyl-metaphosphats liegt. Seine Bildung ist darauf zurückzuführen, daß ein gewisser Prozentsatz der P_4O_{10} -Käfigmoleküle unter dem Einfluß von Hexamethyldigermoxan nur an ein oder zwei $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ -Bindungen aufgebrochen wird und daß sich die so gebildeten Ester weiter unter Hexamethyldigermoxan-Abspaltung zu einem Raumnetz kondensieren.

Eigenschaften: II bildet unter Normalbedingungen farblose Nadeln vom Schmp. 37° , die sich in allen protoneninaktiven Lösungsmitteln leicht und ohne Zersetzung lösen. Bei der Destillation ($102-103^\circ/1$ Torr) zersetzen sich höchstens 10% der Gesamtmenge, wobei unter intermolekularer Hexamethyldigermoxan-Abspaltung polymere Germanyl-polyphosphate entstehen. Von Wasser wird II augenblicklich verseift:



Die potentiometrische Titration der freigesetzten Phosphorsäure oder deren gravimetrische Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat ergeben einen einfachen Weg zur Analyse des Esters.

Dem Institutsvorstand Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die finanzielle Unterstützung ebenso herzlich wie der UNION MINIÈRE DU HAUT-KATANGA, Brüssel, für die Überlassung von Germaniummetall.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Reaktionen von Trimethylchlorgerman mit Silbernitrat und Silberorthophosphat:

Die folgende allgemeine Vorschrift ermöglicht zusammen mit Tab. 1 die Darstellung des Salpetersäure- und Phosphorsäureesters des Trimethylgermanols.

Die Apparatur besteht aus einem Zweihalskolben, dessen NS-Schliffe mit einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter versehen sind. Das Eindringen von Feuchtigkeit wird durch ein auf den Kühler aufgesetztes CaCl_2 -Rohr verhindert. Ein heizbarer Magnetrührer sorgt sowohl für die innige Durchmischung des Reaktionsgutes als auch für die Aufrecht-

erhaltung der aus Tab. 1 zu entnehmenden Umsetzungstemperatur. Die Reaktionen selbst werden wie folgt durchgeführt: Die genau gewogene Menge des trockenen, fein pulverisierten Silbersalzes wird im gewählten, absolut wasserfreien Lösungsmittel suspendiert und etwa 20 Min. gerührt. Hat sich in der Suspension das Verteilungsgleichgewicht eingestellt, so läßt man die stöchiometrisch berechnete Menge an Trimethylchlorgerman langsam und unter fortgesetztem Rühren zutropfen. Nach Ablauf der ebenfalls aus Tab. 1 zu entnehmenden Reaktionsdauer wird der Tropftrichter durch eine mit einem Kolben versehene Umkehrfritte (G 3) ersetzt und nach Entfernung des Kühlers der zweite Schliff verschlossen. Diese Operationen müssen schnell und sorgfältig ausgeführt werden, um das Eindringen von Feuchtigkeit und eine dadurch bedingte Hydrolyse des Reaktionsproduktes zu vermeiden. Durch Drehen der Apparatur und Anlegen von Vakuum wird vom Silbersalz abfiltriert und der Salzrückstand noch zweimal mit kleinen Lösungsmittelmengen nachgewaschen. Das klare Filtrat wird anschließend i. Vak. vom Lösungsmittel und nicht umgesetzten Trimethylchlorgerman befreit und der zurückbleibende Trimethylgermanylester ein- oder mehrmals i. Vak. destilliert.

2. *Reaktion von Hexamethyldigermoxan mit Phosphorpentoxid*: Die aus Tab. 2 zu entnehmenden Mengen an Phosphorpentoxid werden in einem geringen Überschuß an Hexamethyldigermoxan suspendiert und für die in Tab. 2 ebenfalls angegebene Zeitdauer auf die erforderliche Temperatur erhitzt. Der verwendete Einhalskolben trägt einen mit einem CaCl_2 -Rohr versehenen Rückflußkühler. Die Durchmischung des Kolbeninhaltes erfolgt mit einem heizbaren Magnetrührer. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die entstandene homogene Flüssigkeit bei 50°/1 Torr vom überschüssigen Germoxan befreit und aus dem verbleibenden, höher siedenden Rückstand das Tris-trimethylgermanyl-phosphat durch Vakuumdestillation rein isoliert.



Tab. 1. Ansätze zur Darstellung von Trimethylgermanyl-nitrat und Tris-trimethylgermanyl-phosphat aus Trimethylchlorgerman und Silbernitrat bzw. Silberorthophosphat

Vers.	Silbersalz (g) (mMol)		$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ (g) (mMol)		Lösg.-Mittel (ccm)	Reakt.-Zeit Std.	Reakt.-Temp. °C	Reakt.-Produkt (g) (% d. Th.)	
	AgNO_3				THF			$(\text{CH}_3)_3\text{GeONO}_2$	
1.	2.49	14.7	2.25	14.7	20	3	20	0.97	36.7
2.	3.4	20	3.22	20	20	5	20	1.37	38.0
	Ag_3PO_4				C_6H_6			$[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_3\text{PO}$	
3.	3.63	8.7	4.00	26	35	5	50	3.16	81.3
4.	4.18	10	4.60	30	35	8	50	3.56	79.4

Tab. 2. Ansätze zur Darstellung von Tris-trimethylgermanyl-phosphat aus Hexamethyldigermoxan und Phosphorpentoxid

Vers.	$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ (g) (mMol)		P_2O_5 (g) (mMol)		Reakt.-Zeit Std.	Reakt.-Temp. °C	$[(\text{CH}_3)_3\text{GeO}]_3\text{PO}$ (g) (% d. Th.)	
1.	1.5	6	0.28	2	6	25–100	1.11	62
2.	2.0	8	0.28	2	24	100	1.05	58.7