

INGEBORG RUIDISCH und MAX SCHMIDT

Darstellung und Reaktionen von Lithium-trimethylgermaniumsulfid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

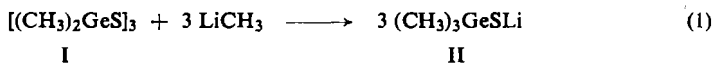
(Eingegangen am 19. Dezember 1962)

Durch Spaltung von trimerem Dimethylgermaniumsulfid mit Methyllithium entsteht quantitativ Lithium-trimethylgermaniumsulfid. Es liefert bei der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan Hexamethylgermanosiliciumsulfid, mit Trimethylchlorgerman Hexamethyldigermaniumsulfid und mit Trimethylchlorstannan Hexamethylgermano-zinnsulfid, jeweils in sehr guten Ausbeuten.

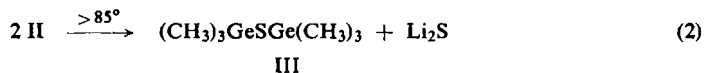
Kürzlich haben wir über Darstellung und Eigenschaften von Lithium-trimethylgermanolat berichtet¹⁾, ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Synthese von Germanylestern und anderen neuartigen germanium-organischen Verbindungen. Im folgenden beschreiben wir Darstellung und einige Reaktionen des homologen Lithium-trimethylgermaniumsulfids.

SPALTUNG VON DIMETHYLGERMANIUMSULFID MIT METHYLLITHIUM

Methyllithium reagiert mit wasserfreiem, trimerem Dimethylgermaniumsulfid (I) in absolutem Diäthyläther nach:



unter Bildung von Lithium-trimethylgermaniumsulfid (II). Die stöchiometrische Umsetzung, wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des Reaktionsproduktes und der Feuchtigkeits- und Sauerstoffempfindlichkeit von Methyllithium unter Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre ausgeführt, liefert exotherm und ohne Nebenreaktionen, nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum, analysenreines, schwach gelbstichiges, kristallines II. Während die entsprechende Sauerstoffverbindung im Vakuum bei 235° noch teilweise sublimierbar ist¹⁾, zersetzt sich das unangenehm riechende II bereits oberhalb von 85° zu Lithiumsulfid und Hexamethyldigermaniumsulfid (III) nach:



II, in protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan und Äther sehr gut löslich, zeigt im Infrarotspektrum folgende charakteristische Banden²⁾: 1231 (st) [δ_{as} CH₃(Ge)], 943 (schw), 823 (sst) [ρ CH₃(Ge)] und 749/cm (schw) [ρ CH₃(Ge)].

¹⁾ I. RUIDISCH und M. SCHMIDT, Chem. Ber., im Druck.

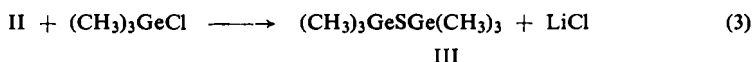
²⁾ Perkin-Elmer „infra-cord“ Spektrophotometer, Modell 137, in Nujol mit einer Schichtdicke von 0.1 mm zwischen NaCl-Fenstern im Bereich von 1300 bis 670/cm gemessen.

Das NMR-Spektrum³⁾ zeigt erwartungsgemäß nur ein scharfes Resonanzsingulett bei $\delta = -0.52$ [ppm], begleitet von dem durch ^1H - ^{13}C -Kopplung verursachten Satellitendoublett mit $J(^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}) = 127.0$ [Hz].

Das bereits von E. G. ROCHOW⁴⁾ beschriebene I konnten wir bequem in hohen Ausbeuten aus Dimethyldichlorgerman und Schwefelwasserstoff in Benzol unter Zusatz von Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor gewinnen (s. Versuchsteil).

UMSETZUNGEN MIT LITHIUM-TRIMETHYLGERMANIUMSULFID

II reagiert in Ätherlösung bereits bei Raumtemperatur mit Trimethylchlorgerman⁵⁾ in guter Ausbeute nach

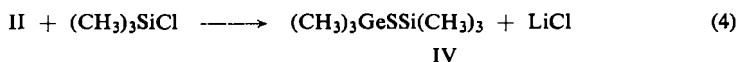


unter Bildung von Hexamethyldigermaniumsulfid (III) und Abscheidung von Lithiumchlorid. III läßt sich nach Abfiltrieren vom Lithiumchloridniederschlag und Abdestillieren des Lösungsmittels als blaßgelbe, ekelerregend riechende Flüssigkeit isolieren.

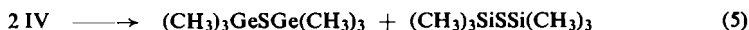
Das im Bereich von 4000–666/cm vermessene Infrarotspektrum zeigt folgende Banden: 2941 (st) [$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$], 2857 (m) [$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$], 1409 (m) [$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(\text{Ge})$], 1235 (st) [$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(\text{Ge})$], 821 (sst) [$\rho\text{CH}_3(\text{Ge})$] und 755/cm (schw) [$\rho\text{CH}_3(\text{Ge})$].

Das NMR-Spektrum³⁾ zeigt nur ein von ^{13}C -Satelliten flankiertes Singulett bei $\delta = -0.533$ [ppm], wodurch die strukturelle Identität aller sechs Methylgruppen bewiesen ist ($J(^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}) = 127.4$ [Hz]).

Mit Trimethylchlorasilan reagiert II in Äther ebenfalls quantitativ nach



unter Bildung von Hexamethylgermanosiliciumsulfid (IV)^{6,7)}. IV wird durch Destillation als widerlich riechende, hellgelbe Flüssigkeit erhalten. Es disproportioniert leicht unter Bildung von *symmetrischem* Hexamethyldigermaniumsulfid und Hexamethyldisiliciumsulfid:



Das Infrarotspektrum von IV zeigt im NaCl-Bereich folgende Banden: 2924 (m), 2857 (schw), 1399 (schw), 1242 (st), 1232 (Schulter), 840 und 821 (sst Doppelbande), 755 (m) und 691/cm (schw).

Im NMR-Spektrum³⁾ von IV findet man zwei scharfe Signale (Integralverhältnis 1 : 1) bei $\delta = -0.558$ [ppm] (CH_3 -Gruppen am Germanium) und bei $\delta = -0.348$ [ppm] (CH_3 -Gruppen am Silicium) mit einer ^1H - ^{13}C -Kopplung von $J(^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}) = 127.6$ [Hz] (Ge) und $J(^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}) = 120.1$ [Hz] (Si).

³⁾ 5-proz. Lösung in CCl_4 , Varian A 60 (60 Mc), innerer Standard TMS in vergleichbaren Konzentrationen. Alle Werte für δ in ppm und für J in Hz mit Fehlern von ± 0.01 ppm und ± 0.5 Hz.

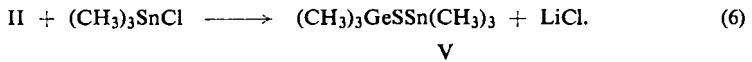
⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **70**, 1801 [1948].

⁵⁾ M. SCHMIDT und I. RUIDISCH, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 331 [1961].

⁶⁾ IV ist auch aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiLi}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ darstellbar, H. SCHMIDBAUR, unveröffentlicht.

⁷⁾ Bez. der homologen Sauerstoff-Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiOGe}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSn}(\text{CH}_3)_3$ s. H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, Chem. Ber. **94**, 1138 [1961]; H. SCHMIDBAUR und M. SCHMIDT, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2963 [1961].

Hexamethylgermano- und -zinn-sulfid (V) ist in Analogie zur Synthese von III und IV durch Umsetzung von II mit Trimethylchlorstannan in Äther in schwach exothermer Reaktion als gelbe Flüssigkeit von unausstehlich penetrantem Geruch erhältlich.



Bis zu einer Temperatur von 140° ist keine Disproportionierung von V zu *symmetrischem* Sulfid III und Hexamethyl-dizinn-sulfid zu beobachten. Dies deutet auf eine weit größere thermische Stabilität der Ge-S-Sn-Gruppierung hin, als dies bei der Ge-S-Si-Gruppierung der Fall ist.

Das Infrarotspektrum von V weist im NaCl-Bereich folgende Banden auf: 2924 (st), 2857 (st), 1399 (m), 1232 (st), 1185 (m), 830 (sst), 772 (sst) und 714/cm (schw).

Im NMR-Spektrum³⁾ von V verursachen die zwei verschiedenen Protonensorten der Methylgruppen am Germanium bzw. am Zinn das Auftreten von zwei scharf getrennten Signalen bei $\delta = -0.533$ [ppm] für CH₃-(Ge) und $\delta = -0.45$ [ppm] für CH₃-(Sn). Zusätzlich zu den beiden ¹H-¹³C-Satellitenpaaren erscheinen in diesem Spektrum Satellitendoublets, die durch Kopplung der Zinnisotope ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn mit ¹H entstehen. Ihre Kopplungskonstanten $J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 53.3$ [Hz] und $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 56.0$ [Hz] erscheinen entsprechend der natürlichen Häufigkeit dieser Zinnisotope als ausgeprägte *symmetrische* Seitensignale der ursprünglichen CH₃(Sn)-Bande.

Ansätze zur Darstellung von Hexamethyl-digermaniumsulfid, -germaniumsulfid und -germano- und -zinn-sulfid

| Verbindung | (CH ₃) ₃ GeSnLi | | Lösungsmittel (Äther) | (CH ₃) ₃ MeCl | | Sdp./Schmp. | Ausbeuten | | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analysen | |
|------------|--|------|-----------------------|--------------------------------------|------|------------------|-----------|------|---|------------------------------|---------------------------------|
| | g | mMol | | g | mMol | | Torr (°C) | g | | % d.Th. | Ber. |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| III | 2.28 | 14.5 | 20 | 2.22 | 14.5 | 68/12 (-22) | 2.76 | 71.3 | C ₆ H ₁₈ Ge ₂ S (267.5) | C 26.94 H 6.78 S 11.99 | 27.36 6.51 12.1 11.78 |
| | 0.76 | 4.8 | 5 | 0.73 | 4.8 | | 0.81 | 63.2 | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| IV | 4.70 | 30 | 20 | 3.26 | 30 | 63/10 (-27) | 3.81 | 57 | C ₆ H ₁₈ GeSSi (222.9) | C 32.32 H 8.14 S 14.38 | 31.97 8.29 13.78 13.92 |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| V | 3.9 | 25 | 15 | 4.98 | 15 | 89-90/12 (-8) | 6.1 | 78 | C ₆ H ₁₈ GeSSn (313.5) | C 22.98 H 5.79 S 10.23 | 23.10 5.30 10.10 10.31 |
| | | | | gelöst in | | 51-52/1 | | | | | |
| | | | | 15 ml Äther | | | | | | | |

Herrn Dr. H. SCHMIDBAUR sind wir für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren ebenso zu Dank verpflichtet wie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für finanzielle Unterstützung und der UNION MINERE DU HAUT-KATANGA, Brüssel, für die kostenlose Überlassung von Germaniummetall.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Darstellung von Methylolithium vgl. I. c.¹⁾.

Trimeres Dimethylgermaniumsulfid (I): In die Lösung von 17.36 g (0.1 Mol) *Dimethyldichlorgerman* und 20.24 g (0.2 Mol) *Triäthylamin* in 400 ccm Benzol oder Cyclohexan leitet man einen lebhaften Schwefelwasserstoffstrom ein, wobei unter starker Wärmeentwicklung und kontinuierlicher Abscheidung von Triäthylammoniumchlorid rasch Thiolyse des Chlorgermans stattfindet. Nach dem Abklingen der Reaktion wird noch weitere 2 Stdn. H₂S eingeleitet und anschließend der Ammoniumchloridniederschlag mit siedendem Benzol extrahiert. Von der nach eintägiger Extraktion erhaltenen Lösung destilliert man das Benzol bei Normaldruck über eine Kolonne ab und fraktioniert das in Form eines milchigen Kristallbreis zurückbleibende rohe I i. Vak. Analysenreines I siedet bei 110°/1 Torr, Schmp. 54—55°.

Lithium-trimethylgermaniumsulfid (II): Die Apparatur, bestehend aus einem 100-ccm-Zweihalskolben, Magnetrührer, Stickstoffzuführung, Rückflußkühler und graduiertem Tropftrichter, letztere mit einem CaCl₂-Trockenrohr versehen, wird vor der Umsetzung ausgeflammt, um die an den Gefäßwänden haftende Wasserhaut zu entfernen und somit Hydrolysereaktionen auszuschalten. Zu einer Lösung von 4.45 g (11 mMol) wasserfreiem, trimeren *Dimethylgermaniumsulfid* in 20 ccm absol., stickstoffgesätt. Äther läßt man unter N₂-Atmosphäre langsam unter Rühren 44 ccm einer 0.75 *m* LiCH₃-Lösung (33 mMol) zutropfen. Nach Abklingen der exothermen Reaktion kocht man die klare Lösung 1—2 Stdn. unter Rückfluß, entfernt anschließend das Lösungsmittel i. Vak. und trocknet das zurückbleibende *Lithium-trimethylgermaniumsulfid* bei 50°/1 Torr. Ausb. 4.96 g (96% d. Th.).

(CH₃)₃GeSLi (156.7) Ber. C 22.99 H 5.79 S 20.46 Gef. C 21.24 H 5.60 S 19.55, 20.23

Hexamethyl-digermaniumsulfid (III), -germanosiliciumsulfid (IV) und -germaniumzinn-sulfid (V)
Allgemeine Vorschrift: Die Umsetzungen werden in der analogen Apparatur (s. oben) vorgenommen: Die für die Reaktion bestimmte, genau gewogene Menge an *Lithium-trimethylgermaniumsulfid* löst man in Diäthyläther und tropft sie zu der aus der Tab. zu entnehmenden Menge an *Trimethylchlorgerman* bzw. *Trimethylchlor-silan*. *Trimethylchlorstannan* wird als Ätherlösung eingesetzt. Zur Vervollständigung der Umsetzung, an der stetigen Zunahme des Lithiumchloridniederschlages gut kenntlich, kocht man noch 1—2 Stdn. unter Rückfluß, ersetzt dann den Kühler durch eine G 3-Umkehrfritte und verbindet nach Entfernung des Tropftrichters den zweiten Schliff mit der Stickstoffapparatur. Diese Handgriffe müssen schnell und sorgfältig ausgeführt werden, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu vermeiden. Unter N₂-Überdruck wird vom LiCl-Niederschlag abfiltriert, der Salzurückstand zweimal mit kleinen Äthermengen ausgewaschen, das klare Filtrat anschließend bei Normaldruck vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende Sulfid ein oder mehrmals i. Vak. destilliert.