

Notiz über die Darstellung von carbenanalogen Germylenen mit Arylthio- und Alkylthioliganden

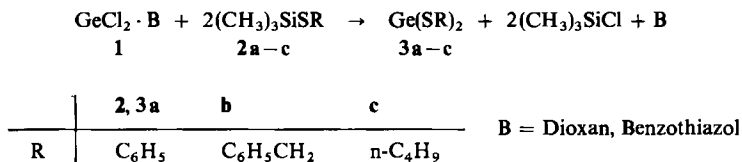
Peter Jutzi* und Wolfgang Steiner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 11. August 1975

Germanium(II)-Verbindungen (Germylene) sind mit Ausnahme der zweifach aryl- und alkyl-substituierten Vertreter unter Normalbedingungen bereits stabil, waren aber bis vor kurzem nur in Form von Koordinationspolymeren bekannt¹⁾. Niedermolekulare Germylene konnten in letzter Zeit auf zwei verschiedene Arten stabilisiert werden: So bilden Germanium(II)-halogenide mit verschiedenen Lewis-Basen Additionsverbindungen^{2–7)}, die im Falle der Addukte aus Germanium(II)-chlorid mit aromatischen Stickstoffbasen streng monomer sind⁶⁾. Zum anderen gelang es kürzlich, auch basenfreie niedermolekulare Germylene darzustellen^{8,9)}. Wir berichten hier über ein weiteres, sehr einfaches Verfahren zur Synthese von niedermolekularen Germylenen.

Bei der Umsetzung der Addukte 1 aus Dichlorgermylen und den Basen Dioxan bzw. Benzothiazol mit den Trimethylsilylthioäthern 2a–c entstehen unter sehr schonenden Bedingungen neben Trimethylchlorosilan und den freien Basen die arylthio- und alkylthiosubstituierten Germylene 3a–c:



Alle diese Germylene sind luftstabil, allerdings etwas hydrolyseanfällig. Sie können durch Vakuumdestillation nicht gereinigt werden, da sie sich hierbei zersetzen (siehe DTA).

Die wenigen bisher bekannten, niedermolekularen Germylene liegen in Lösung nicht eindeutig als Monomere vor¹⁰⁾. Zur Klärung des Assoziationsverhaltens der Germylene 3a–c haben wir kryoskopische Molekülmasse-Bestimmungen in benzolischer Lösung durchgeführt. Danach liegen in Abhängigkeit von der Konzentration monomere neben dimeren Species vor. In $\approx 0.02 \text{ M}$

¹⁾ Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2, S. 13, Pergamon Press, Oxford 1973.

²⁾ E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 1, 342 (1962).

³⁾ O. M. Nefedov und S. P. Kolesnikov, Angew. Chem. 76, 498 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 508 (1964).

⁴⁾ R. B. King, Inorg. Chem. 2, 199 (1963).

⁵⁾ W. W. du Mont und H. Schumann, J. Organomet. Chem. 85, C 45 (1975).

⁶⁾ P. Jutzi, H. J. Hoffmann und K. H. Wyes, J. Organomet. Chem. 81, 341 (1974).

⁷⁾ J. Satgé, M. Massol und P. Rivière, J. Organomet. Chem. 56, 1 (1973).

⁸⁾ D. H. Harris und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 895.

⁹⁾ W. W. du Mont und H. Schumann, Angew. Chem. 87, 354 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 368 (1975).

¹⁰⁾ Dies geht aus von uns durchgeführten Mol.-Masse-Bestimmungen am Bis[bis(trimethylsilyl)-amino]germylen⁸⁾ und aus Löslichkeitsangaben⁹⁾ hervor.

Lösungen wird ein Assoziationsgrad von ≈ 1.5 gefunden, der sich mit zunehmender Verdünnung dem Wert für das Monomere nähert.

Der Versuch, im Dichlorgermylen nur einen Chlorliganden gegen eine SR-Gruppierung auszutauschen, ist mißlungen. Es entstehen jeweils die zweifach substituierten Verbindungen **3a**–**c**.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung, Fräulein *R. Schedl* danken wir für die Durchführung der DT-Analysen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60, δ -Werte von i-TMS zu niedrigeren Feldstärken, Intensitäten in eckigen Klammern. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – DT-Analysen: Modell Du Pont. – C,H-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts, S-Analysen nach *Schöninger*.

Bis(phenylthio)germylen (3a), *Bis(benzylthio)germylen (3b)* und *Bis(butylthio)germylen (3c)* (siehe Tabelle): In 30 ml Hexan werden äquivalente Mengen **1** und **2**¹¹⁾ bei $\approx -30^\circ\text{C}$ unter Rühren zusammengegeben. Man läßt langsam erwärmen, wobei sich das Reaktionsgemisch zunächst gelb, dann orangerot färbt. Die Trimethylchlorsilan-Abspaltung wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß werden das Lösungsmittel, Trimethylchlorsilan und die jeweilige freigesetzte Base bei $\approx 40^\circ\text{C}$ i. Vak. abgezogen. **3a** wird in 50 ml Benzol und 20 ml Hexan gelöst, die Lösung auf etwa 0°C abgekühlt und unter Rühren mit weiteren 50 ml Hexan versetzt. Das hierbei ausfallende, kristalline **3a** wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. **3b** wird in 50 ml Benzol gelöst und unter Rühren mit Hexan ausgefällt. Das resultierende Öl wird i. Vak. bei 40°C getrocknet. **3c** wird in 50 ml Hexan gelöst, mit 50 ml Acetonitril ausgefällt und bei 40°C i. Vak. getrocknet.

Tab. Ansätze, Ausbeuten, Zers.-P. und Analysen von **3a**–**c**

	GeCl ₂ · Benzothiazol GeCl ₂ · Dioxan g (mmol)	Silylthio- äther 2 g (mmol)	Ausb. g (%)	Zers.-P. °C (DTA)	Analyse		
					C	H	S
3a	1.39 (5.0)	1.82 (10.0)	1.05 (72)	110	Ber. 49.54	3.46	22.04
	1.16 (5.0)		1.10 (76)		Gef. 48.90	3.39	21.8
3b	1.39 (5.0)	1.96 (10.0)	1.01 (63)	99	Ber. 52.72	4.42	20.10
	1.16 (5.0)		1.15 (72)		Gef. 52.09	4.31	19.7
3c	1.39 (5.0)	1.62 (10.0)	1.10 (88)	120	Ber. 38.29	7.23	25.55
	1.16 (5.0)		1.15 (92)		Gef. 38.64	7.33	26.0

3a: C₁₂H₁₀GeS₂ (290.9): Kristallines, gelb- bis orangerotes Produkt, Schmp. 65°C . – $^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = 7.25$ – 7.75 ppm m. – IR (in Substanz): C–H 3050 m, 1580 s, 1480 s, 1440 s; S–C 695 s, 685 s, 480 s; Ge–S 430 m, 380 cm⁻¹ m.

3b: C₁₄H₁₄GeS₂ (319.0): Orangerotes viskoses Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = 7.5$ s [5], 4.55 ppm s [2]. – IR (in Substanz): C–H 3085 m, 3060 m, 3025 s, 2920 w, 1600 w, 1495 s, 1455 s, 1240 w; S–C 695 s, 470 m; Ge–S 405 m, 380 cm⁻¹ m.

3c: C₈H₁₈GeS₂ (250.9): Orangerote, weniger viskose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = 2.85$ – 4.0 m [2], 0.75– 2.4 ppm m [7]. – IR (in Substanz): C–H 2960 s, 2930 s, 2870 s, 2860 sh, 1470 s, 1435 m; S–C 720 s, 645 m; Ge–S 410 m, 380 cm⁻¹ sh.

¹¹⁾ M. E. Peach und H. G. Spinney, Can. J. Chem. **49**, 644 (1971).