

Darstellung der cyclischen Reihe $(C_nH_{2n-1})GeX_3$ ($n = 3, 4, 5$ und $X = Cl, H$)

Marwan Dakkouri* und Hermann Kehler

Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm,
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

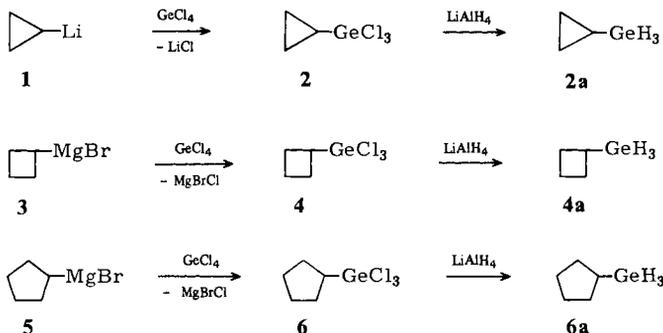
Eingegangen am 29. Oktober 1982

Preparation of the Cyclic Series $(C_nH_{2n-1})GeX_3$ ($n = 3, 4, 5$ and $X = Cl, H$)

The new cyclic series **2**, **2a**, **4**, **4a**, **6**, **6a** is obtained from the Li salt **1** or the Grignard reagents **3**, **5**, respectively. The properties of the germanium compounds described here are in general similar to those of the analogous silicon derivatives^{1,2}.

Nachdem es gelungen war, die Vertreter der cyclischen Reihe $(C_nH_{2n-1})SiH_3$ ($n = 3, 4, 5$) darzustellen^{1,2} und deren Elektronenbeugungsstruktur zu bestimmen³, lag es nahe, die analogen Germaniumderivate $(C_nH_{2n-1})GeX_3$ ($n = 3, 4, 5$ und $X = Cl, H$) zu synthetisieren. Unser Interesse für derartige cyclische Germaniumverbindungen rührt nicht zuletzt daher, einen Beitrag zur Klärung der in der Literatur entstandenen kontroversen Standpunkte über die Reihenfolge von Silicium und Germanium innerhalb der Elektronegativitätsskala⁴) zu liefern. Offenbar spricht eine ganze Reihe von sowohl chemischen als auch physikalischen Befunden dafür, daß die Elektronegativität von Ge größer als die von Si ist⁵. Ein weiterer Grund für die Synthese und Strukturklärung dieser Germaniumderivate ist die Fortsetzung unserer früheren Arbeiten⁶), um zusätzliche Bindungsinformationen zu gewinnen, welche gestatten, sichere Aussagen hinsichtlich der $(p \rightarrow d)_n$ -Bindung zu machen. Eine wesentliche Hilfe bei der Lösung solcher Fragen kann von der Analogiebetrachtung zwischen den gleichen cyclischen Derivaten des Siliciums und des Germaniums erwartet werden. In diesem Falle dienen durch das Substituent Si oder Ge herbeigeführte Veränderungen in der Ringgeometrie als "finger prints".

Obwohl die Darstellung der vorliegenden Germaniumreihe prinzipiell analog der der von uns früher beschriebenen Si-Reihe erfolgen kann, haben wir uns, da Iodgerman schwer erhältlich ist, für den im Formelschema skizzierten Weg entschieden.



Die Verwendung von Cyclobutylchlorid statt des Bromids wurde von uns in einem Ansatz getestet. Trichlorcyclobutylgerman (**4**) wurde zwar erhalten, jedoch war die erzielte Ausbeute sehr gering. Etwas bessere Ausbeuten lieferte die Verwendung des Chlorids bei der Herstellung von Cyclobutylsilan.

Herrn Dr. G. Schmidtberg danken wir herzlich für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Trotz mannigfaltiger Variation der Synthesebedingungen gelang es nicht, die Ausbeuten an den hier beschriebenen neun Verbindungen wesentlich zu steigern. Besonders gravierend waren die niedrigen Ausbeuten von 10–13% an Cyclopropanderivaten.

Alle Ausgangsprodukte wurden kurz vor ihrem Einsatz frisch destilliert. Die gesamten präparativen Operationen und Reaktionen wurden in trockener N_2 - und sauerstofffreier Atmosphäre durchgeführt. Cyclobutylchlorid wurde gemäß Lit.⁷⁾ hergestellt. – Massenspektren: Varian MAT 711, kombiniert mit einem Varian-1400-Gaschromatographen. – IR-Spektren: Perkin Elmer PE 580.

Cyclopropyllithium (**1**) wurde, wie bereits von uns beschrieben¹⁾, hergestellt.

Trichlorcyclopropylgerman (**2**): Zu einer stark verdünnten Lösung von 68.0 g (0.32 mol) $GeCl_4$ in 800 ml Diethylether wurden ≈ 0.28 mol **1** getropft. Unmittelbar nachdem etwa 2 ml zuge tropft waren, fiel ein weißer Niederschlag aus. Die Temperatur der Lösung stieg dabei an. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch bei 20°C gehalten. Nach etwa 3 h war die Zugabe der **1**-Lösung beendet. Die dicke weiße Suspension wurde unter schwachem N_2 -Strom bei Raumtemp. gerührt. Am nächsten Morgen wurde der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert und anschließend die flüssige Phase bei etwa 0.08 Torr und bis zu 90°C abgezogen und in einem auf –196°C gekühlten Zueihalskolben gesammelt. Die erhaltene farblose Flüssigkeit wurde unter vermindertem Druck über eine 40-cm-Drehbandkolonne rektifiziert. Ausb. 8.0 g (13%), Sdp. 80–83°C/50 Torr. – IR (flüssig): 3075–3000 (CH-Ring), 570 (GeC), 410 cm^{-1} (GeCl).

Cyclopropylgerman (**2a**): Zu 1.3 g (34 mmol) $LiAlH_4$ in 50 ml trockenem Dibutylether wurden bei Raumtemp. unter einem trockenen N_2 -Strom in 30 min 7.0 g **2** in 10 ml Dibutylether getropft. Die Temp. des Reaktionsgemisches stieg dabei auf 50°C. Um Verluste an dem relativ leichtflüchtigen **2a** zu vermeiden, wurden an den Rückflußkühler zwei auf –78°C gekühlte Kühlfallen angeschlossen. Nach beendetem Zutropfen wurde noch ca. 4 h bei 50°C nachgerührt. Anschließend wurden die zwei Kühlfallen auf –196°C gekühlt und unter schwach vermindertem Druck die letzten Reste an **2a** aus dem Reaktionskolben abgezogen. Die in den Kühlfallen angesammelten Fraktionen wurden vereinigt und über eine 20-cm-Drehbandkolonne fraktioniert. Ausb. 0.50 g (14%), Sdp. 42.3–42.5°C/710 Torr (korr. 44–44.3°C/760 Torr), $n_D^{20} = 1.4363$. – IR (Gas): 3080–3017 (CH-Ring), 2070 (GeH), 600 cm^{-1} (GeC). – MS (70 eV)⁸⁾: $m/e = 118$ (1%, M^+), 117 (3, $M^+ - H$), 116 (22, $M^+ - H_2$), 89 (55, CH_3Ge^+), 74 (100, Ge^+), 43 (14, $C_3H_5^+$).

C_3H_8Ge (117.0) Ber. C 30.88 H 6.91 Ge 62.21 Gef.⁹⁾ C 31.05 H 6.76 Ge 62.19

Cyclobutylmagnesiumbromid (**3**): Aus 5.1 g (0.21 mol) aktivierten Magnesiumspänen in 200 ml Diethylether und 25 g (0.185 mol) Cyclobutylbromid hergestellt nach allgemeinen Vorschriften.

Trichlorcyclobutylgerman (**4**): Zur Lösung aus 40 g (0.185 mol) $GeCl_4$ in 1.3 l Diethylether wurde die Grignard-Lösung **3** innerhalb von 4 h getropft, wobei leicht unter Rückfluß gekocht wurde. Gleich zu Beginn fiel ein weißer Niederschlag aus, der allmählich zur Bildung einer dicken Suspension führte. Diese wurde bei Raumtemp. im N_2 -Strom über Nacht weitergerührt, dann unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in eine Spezialnutsche gebracht. Die für das Filtrat vor-

gesehene Vorlage wurde auf -196°C gekühlt und gleichzeitig leicht evakuiert. Das Filtrat wurde wie üblich weiter aufgearbeitet. Nach Reinigung über eine 40-cm-Drehbandkolonne unter vermindertem Druck Ausb. 9.9 g (23%), Sdp. $92-94^{\circ}\text{C}/25$ Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.5098$. – IR (flüssig): 2985–2870 (CH-Ring), 500 (GeC), 410 cm^{-1} (GeCl).

Cyclobutylgerman (4a): Zu 1.4 g (36 mmol) LiAlH₄ in 50 ml Diethylether wurde eine etherische Lösung von 8.5 g (36 mmol) **4** getropft. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei der Darstellung von Cyclobutylsilan²⁾ beschrieben. Ausb. 2.1 g (45%), Sdp. $73-74^{\circ}\text{C}/715$ Torr (korr. $74.5-75.7^{\circ}\text{C}/760$ Torr), $n_{\text{D}}^{20} = 1.4673$. – IR (Gas): 2980–2880 (CH-Ring), 2065 (GeH), 565 cm^{-1} (GeC). – MS (70 eV)⁸⁾: $m/e = 132$ (8% M⁺), 131 (3, M⁺ – H), 130 (14, M⁺ – H₂), 103 (24, C₂H₅Ge⁺), 102 (25, C₂H₄Ge⁺), 74 (58, Ge⁺), 55 (100, C₄H₇⁺).

C₄H₁₀Ge (130.7) Ber. C 36.76 H 7.71 Ge 55.53 Gef.⁹⁾ C 36.73 H 7.58 Ge 52.40

Cyclopentylmagnesiumbromid (5): Wie bei **3** aus 35.9 g (0.24 mol) Cyclopentylbromid und 5.9 g (0.24 mol) Mg in 200 ml Diethylether.

Trichlorcyclopentylgerman (6): Die Grignard-Lösung **5** wurde bei Raumtemp. innerhalb von 4 h zu einer stark verdünnten Ether-Lösung von 51.6 g (0.24 mol) GeCl₄ getropft. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **4**. Ausb. 8.8 g (15%), Sdp. $102-103^{\circ}\text{C}/20$ Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.5069$. – IR (flüssig): 2960–2870 (CH-Ring), 510 (GeC), 400 cm^{-1} (GeCl). – MS (70 eV)¹⁰⁾: $m/e = 248$ (0.01%, M⁺), 220 (1.4, M⁺ – C₂H₄), 213 (0.7, M⁺ – Cl), 179 (3.5, GeCl₃⁺), 144 (1.3, GeCl₂⁺), 109 (8.9, GeCl⁺), 69 (100, C₅H₉⁺), 41 (42). – MS (FI)¹⁰⁾: $m/e = 248$ (60%, M⁺), 69 (100).

Cyclopentylgerman (6a): Zu 2.70 g (70 mmol) LiAlH₄ in 130 ml Diethylether wurden in 2 h 16.8 g (68 mmol) **6** in 25 ml Diethylether getropft. Anschließend wurde noch 4 h unter Rückfluß gekocht, dann 14 h bei Raumtemp. weitergerührt. Aufarbeitung in der üblichen Weise und darauffolgende Rektifikation lieferten **6a**. Zur vollständigen Trennung der Hauptfraktion von noch vorhandenen geringen Verunreinigungen wurde diese der GC-Reinigung unterworfen (4-m-Metallsäule mit 15% Silicon OV-101 auf Chromosorb P, AW, 60/80 mesh, Injektionstemp. 150°C , Säulentemp. 125°C , Trägergas N₂, 3 ml/s). Ausb. 5.1 g (51%), Sdp. $105-105.4^{\circ}\text{C}/706$ Torr (korr. $106.8-107.2^{\circ}\text{C}/760$ Torr), $n_{\text{D}}^{20} = 1.4666$. – IR (flüssig): 2950–2865 (CH-Ring), 2055 (GeH), 555 cm^{-1} (GeC). – MS (70 eV)⁸⁾: $m/e = 146$ (6%, M⁺), 145 (3, M⁺ – H), 144 (7, M⁺ – H₂), 118 (7, C₃H₈Ge⁺), 116 (4, C₃H₆Ge⁺), 89 (8, CH₃Ge⁺), 74 (21, Ge⁺), 69 (100, C₅H₉⁺), 68 (58), 41 (37).

C₅H₁₂Ge (144.7) Ber. C 41.49 H 8.36 Ge 50.15 Gef.⁹⁾ C 41.38 H 8.18 Ge 50.4

¹⁾ M. Dakkouri, H. Kehrer und P. Buhmann, Chem. Ber. **112**, 3523 (1979).

²⁾ M. Dakkouri und H. Kehrer, Chem. Ber. **114**, 3460 (1981).

³⁾ M. Dakkouri, V. Typke und R. Rup, 2nd Conference on Determination of Molecular Structure by Microwave Spectroscopy and Electron Diffraction, Tübingen 1980; M. Dakkouri und J. Jöchle, 9th Austin Symposium on Molecular Structure, the University of Texas, Austin 1982 (paper MA 8).

⁴⁾ A. L. Allred und E. G. Rochow, J. Inorg. Nuclear Chem. **5**, 269 (1958).

⁵⁾ A. L. Allred und E. G. Rochow, J. Inorg. Nuclear Chem. **20**, 167 (1961).

⁶⁾ W. Zeil, J. Haase und M. Dakkouri, Disc. Faraday Soc. **47**, 149 (1969); M. Dakkouri und H. Oberhammer, Z. Naturforsch., Teil A **29**, 513 (1974); H. Oberhammer und M. Dakkouri, J. Mol. Struct. **22**, 369 (1974).

⁷⁾ J. K. Kochi, J. Org. Chem. **30**, 3265 (1965).

⁸⁾ Die relativen Intensitäten sind isotopenkorrigiert für ⁷⁴Ge.

⁹⁾ Die Elementaranalyse wurde von den analytischen Laboratorien der Firma Malissa und Reuter, Gummersbach, vorgenommen.

¹⁰⁾ Die relativen Intensitäten sind isotopenkorrigiert für ³⁵Cl und ⁷⁴Ge.