

SYNTHESE UND REAKTIONEN VON DI(BENZTHIAZOL-2-YL)- UND DI(BENZOXAZOL-2-YL)METHYLGERMAN

PETER JUTZI* und ULLRICH GILGE

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld, (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. November 1982)

Summary

Reaction of benzthiazol-2-yl- and benzoxazol-2-yl-trimethylstannane with methyltrichlorogermane leads to the mono-, bis- and tris-heterocyclic substituted germanes $RGe(Me)Cl_2$, $R_2Ge(Me)Cl$, R_3GeMe (**2**, **3**, **4**: $R = \text{benzthiazol-2-yl}$; **6**, **7**, **8**: $R = \text{benzoxazol-2-yl}$), which exist in a mobile equilibrium. From the chlorogermanes **2**, **3** and **6**, **7** the corresponding germanes **9**, **10** and **11**, **12** can be obtained by reaction with trimethylstannane. From the germane **10** the mono- and bis-*N*-methylated salts **15** and **17** can be synthesized. The compounds **10**, **12** and **15** easily decompose by α -elimination reactions. The salt **17** can be regarded as a suitable model substance for the synthesis of a germacyanine dye.

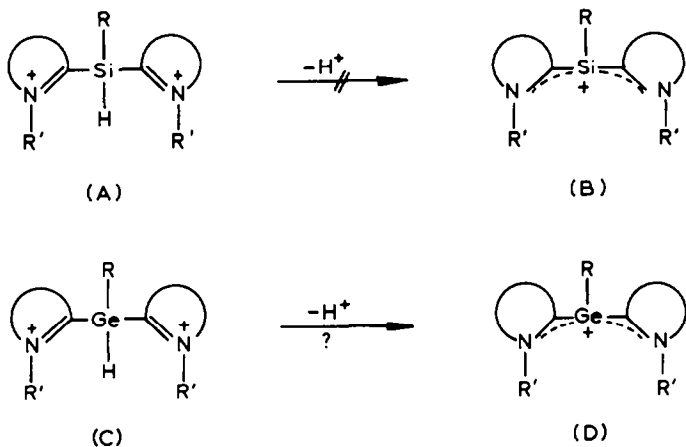
Zusammenfassung

Reaktion von Benzthiazol-2-yl- und Benzoxazol-2-yl-trimethylstannan mit Methyltrichlorogerman führt zu den ein-, zwei- und dreifach heterocyclisch substituierten Germanen $RGe(Me)Cl_2$, $R_2Ge(Me)Cl$, R_3GeMe (**2**, **3**, **4**: $R = \text{benzthiazol-2-yl}$; **6**, **7**, **8**: $R = \text{benzoxazol-2-yl}$), die in einem mobilen Gleichgewicht vorliegen. Aus den Chlorgermanen **2**, **3** und **6**, **7** können durch Umsetzung mit Trimethylstannan die entsprechenden Germane **9**, **10** und **11**, **12** erhalten werden. Aus dem German **10** können die ein- und zweifach *N*-methylierten Salze **15** und **17** dargestellt werden. Die Verbindungen **10**, **12** und **15** zersetzen sich leicht durch α -Eliminierungsreaktionen. Das Salz **17** kann als geeignete Modells substanz für die Synthese eines Germacyanin-Farbstoffs angesehen werden.

Einleitung

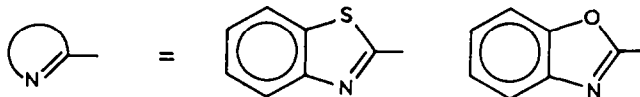
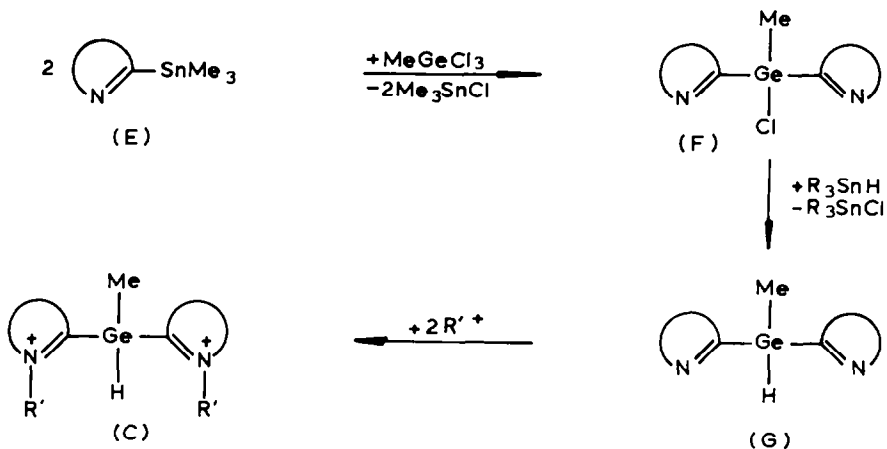
Zweifach heterocyclisch substituierte Silane des Typs A erschienen uns als geeignete Vorstufen zur Synthese von Silacyanin-Systemen [1]. Mittlerweile konnten wir jedoch zeigen, dass in derartigen Verbindungen trotz des starken Elektronenzugs der quarternierten heterocyclischen Liganden der Wasserstoff der Si-H-Bindung immer noch hydridischen Charakter hat. Die Abspaltung eines Protons zum Silacyanin-System B ist somit nicht möglich [2].

Günstigere Voraussetzungen sollten bei den analogen Verbindungen des Germaniums gegeben sein, da aufgrund der vergleichsweise höheren Elektronegativität des Germaniums in Ge-H-Bindungen ein positiv polarisierter Wasserstoff vorliegt; ein Übergang von C zum Germacyanin-System D sollte unter diesem Aspekt leichter zu verifizieren sein. Wir beschreiben in dieser Arbeit die erstmalige Synthese einer Verbindung des Typs C.



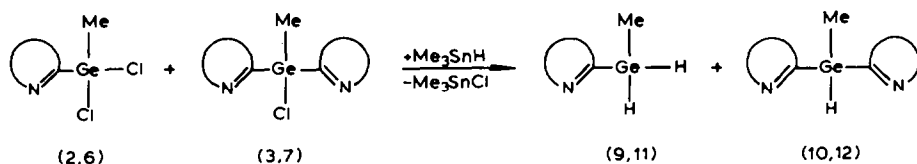
Syntheseplanung


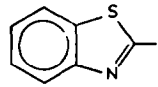
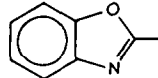
Der Syntheseweg, der zu Verbindungen des Typs C führen soll, ist in Schema 1 wiedergegeben. Als heterocyclische Liganden fungieren der Benzthiazol-2-yl- und



SCHEMA 1. Zur Synthese von Verbindungen des Typs C.

Bei Umsetzung der Produktgemische **2**, **3**, **4** bzw. **6**, **7**, **8** mit Trimethylstannan in Benzol erhält man neben den nicht reagierenden dreifach heterocyclisch substituierten Alkylgermanen **4** und **8** die Germaniumhydride **9** und **10** bzw. **11** und **12**:



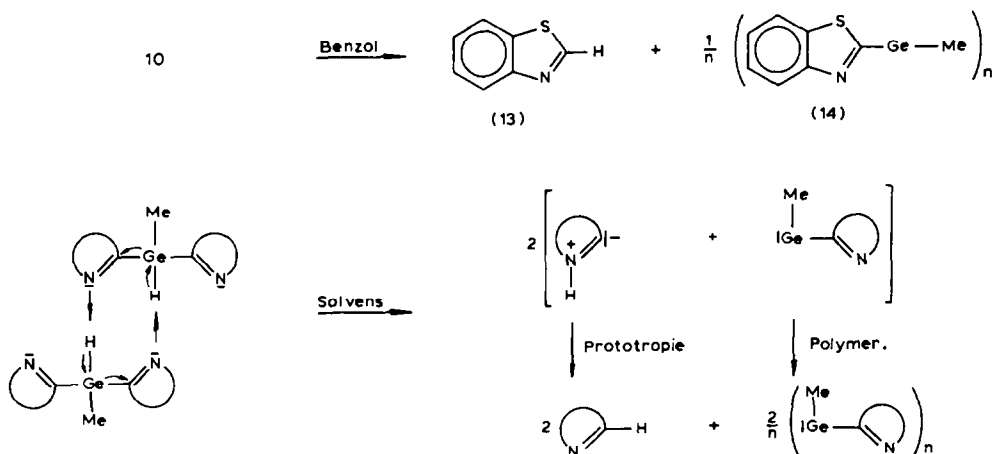
	Verbindung
	2, 3, 9, 10
	6, 7, 11, 12

Durch fraktionierte Kristallisation gelingt die Isolierung und Reindarstellung der Germane **10** und **12**, durch Destillation werden die Germane **9** und **11** in Reinsubstanz erhalten. Die Löslichkeiten der benzoxazol-2-ylsubstituierten Verbindungen **8**, **11** und **12** unterscheiden sich genügend gut für eine relativ einfache fraktionierte Kristallisation. Komplizierter gestaltet sich die Reindarstellung der benzthiazol-2-ylsubstituierten Spezies. Die Gesamtausbeute an den gewünschten analysereinen zweifach heterocyclisch substituierten Germanen **10** und **12** liegt unter 10% der Theorie, bezogen auf die Trimethylzinnverbindungen **1** und **5**.

Die elektronenziehende Wirkung der heterocyclischen Liganden zeigt sich deutlich beim Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten für das Ge-H-Gerüst in den Verbindungen **9** und **10** bzw. **11** und **12**; die Tieffeldverschiebung des Ge-ständigen Wasserstoffs in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von etwa 1 ppm sowie die höheren Wellenzahlen für die Ge-H-Valenzschwingungen sprechen für den zunehmend protischen Charakter des Wasserstoffs in den Verbindungen **10** und **12**.

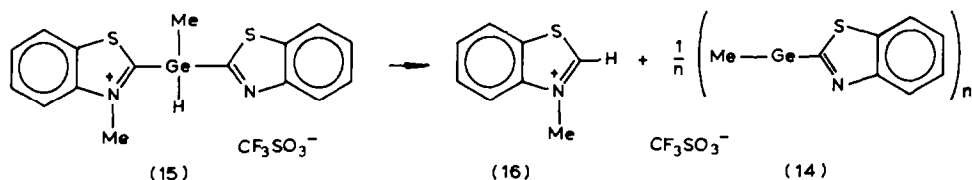
Zweifach heterocyclisch substituierte Germane des Typs G unterliegen in Lösung langsam einer α -Eliminierung, als deren Ergebnis die jeweiligen Heterocyclen sowie polymere heterocyclisch substituierte Methylgermylene entstehen. So konnten wir durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung einer Lösung von **10** in Benzol bzw. Nitromethan die Entstehung von Benzthiazol **13** und polymerem Germylen **14** nachweisen (s. Schema 2).

Bei Germanium (IV)-Verbindungen werden α -Eliminierungen dann beobachtet, wenn neben einem Wasserstoffatom eine nukleofuge Abgangsgruppe mit freiem Elektronenpaar an das Germaniumatom gebunden ist [6]. Diese Voraussetzungen sind bei den Germanen des Typs G gegeben, so dass sie sich nach Schema 2 zersetzen. Das Auftreten der Heterocyclen Benzthiazol und Benzoxazol sowie der polymeren Germylene bei der destillativen Aufarbeitung der Reduktionsansätze sowie die geringen Ausbeuten an **10** und **12** können durch α -Eliminierungsreaktionen erklärt werden.

SCHEMA 2. α -Eliminierung von Germanen des Typs G.

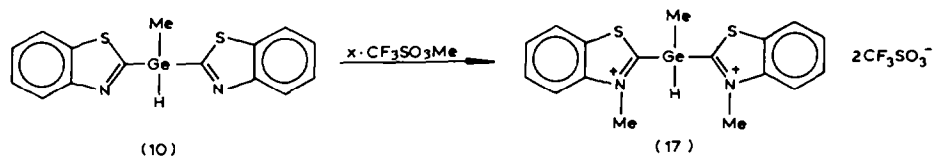
Darstellung des zweifach *N*-methylierten Di(benzthiazol-2-yl)methylgermans

Behandelt man das Di(benzthiazol-2-yl)methylgerman (10) mit Trifluormethansulfonsäuremethylester in Methylcyclohexan, erhält man einen Feststoff, bei dem es sich vermutlich um das monoquarternierte Produkt 15 handelt. Bei Lösungsversuchen zersetzt sich 15 augenblicklich, wobei als Zersetzungsprodukte *N*-Methylbenzthiazolium-trifluormethansulfonat (16) und polymeres Benzthiazol-2-ylmethylgermylen (14) identifiziert werden konnten. Auch diese Reaktion ist als eine α -Eliminierung aufzufassen:



Eine zweifache Alkylierung von 10 konnte demnach nur dann erfolgreich sein, wenn man eine Zersetzung der monoalkylierten Species 15 durch eine heterogene Reaktionsführung verhindert.

Durch Umsetzung des Germanes 10 mit einem zwanzigfachen Überschuss an Trifluormethansulfonsäuremethylester in Methylcyclohexan bei einer Reaktionszeit von mehreren Tagen gelingt es, in guten Ausbeuten das zweifach *N*-methylierte Di(benzthiazol-2-yl)methylgerman 17 in Form farbloser Kristalle darzustellen:



Das Salz 17 ist bei Raumtemperatur über Monate haltbar und zersetzt sich an der

TABELLE 1

¹H-NMR- UND IR-ABSORPTIONEN DER Ge-H-FUNKTIONEN IN 10 UND 17

Verbindung	$\delta(\text{Ge-H})$ (ppm)	$\nu(\text{Ge-H})$ (cm^{-1})
10	5.80	2090
17	7.02	2183

Luft nur langsam. Auch in Lösung ist 17 über längere Zeit stabil.

Der durch die Alkylierung der beiden heterocyclischen Liganden ausgelöste verstärkte Elektronenzug im Kation von Verbindung 17 steigert die Polarisierung in der Ge-H-Bindung und führt zu einer weiteren Positivierung des Wasserstoffs. Dies kommt deutlich beim Vergleich der ¹H-NMR- und IR-Daten für die Ge-H-Einheit in den Verbindungen 10 und 17 zum Ausdruck (siehe Tab. 1), wo man eine deutliche Tieffeldverschiebung für den germaniumständigen Wasserstoff in der ¹H-Kernresonanz und eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen für die Ge-H-Valenzschwingung im IR-Spektrum für die Verbindung 17 beobachtet. Versuche zur Quarterisierung des Di(benzthiazol-2-yl)methylgermans (12) waren bisher nicht erfolgreich. Über Experimente, das Dikation vom Typ C in Verbindung 17 zum Germacyanin-System D zu deprotonieren, wird an anderer Stelle berichtet.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre durchgeführt. ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz), Werte in ppm; IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; Massenspektren: Varian MAT-CH 7; C,H,N-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts.

Benzthiazol-2-yl-methyldichlorgerman (2), Di(benzthiazol-2-yl)methylchlorgerman (3), Tri(benzthiazol-2-yl)methylgerman (4), Benzthiazol-2-yl-methylgerman (9) und Di(benzthiazol-2-yl)methylgerman (10)

10.34 g (34.7 mmol) 1 und 3.70 g (19.5 mmol) Methyltrichlorgerman werden in 60 ml Benzol zusammengegeben und 3 h gerührt. Es entsteht quantitativ ein nicht auftrennbares Gemisch aus den Verbindungen 2, 3 und 4 im Verhältnis 18/66/16 (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt). Man entfernt das Lösungsmittel und das entstandene Trimethylchlorstannan im Vakuum, nimmt den Rückstand in 25 ml Benzol auf und gibt unter Rühren 5.00 g (30.5 mmol) Trimethylstannan zu. Nach dreistündigem Rühren wird das Lösungsmittel und entstandenes Trimethylchlorstannan im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in Methylcyclohexan/Benzol (2/1) aufgenommen. Beim Abkühlen fällt Verbindung 4 – geringfügig verunreinigt mit Verbindung 10 – aus. Das German 4 wird aus Nitromethan umkristallisiert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt und mit Methylcyclohexan/Benzol (1/1) aufgenommen. Beim Abkühlen fällt das German 10 – geringfügig verunreinigt mit 4 – aus und wird aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Das Filtrat wird eingeeengt und fraktioniert destilliert, wobei Verbindung 9 und Benzthiazol (13) isoliert werden.

Verb. 4: Schmp. 245°C (Zers.), Ausb. 672 mg (12%). Gef.: C, 53.68; H, 3.15, N, 8.36. C₂₂H₁₅N₃S₃Ge (490.17) ber.: C, 53.91; H, 3.08; N, 8.57%. Molmasse 491

(massenspekt.), $^1\text{H-NMR}$ (in Benzol): $\delta(\text{GeCH}_3)$ 1.48 (s, 3H), δ -Aromat. H (in CCl_4) 7.4–8.4 (m, 12H).

Verb. 9: Sdp. $81^\circ\text{C}/0.05$ Torr, Ausb. 857 mg (11%). Gef.: C, 43.27; H, 4.31; N, 6.48. $\text{C}_8\text{H}_9\text{NSGe}$ (223.82) ber.: C, 42.93; H, 4.05; N, 6.26%. Molmasse 224 (massenspekt.). $^1\text{H-NMR}$ (in Benzol), $\delta(\text{GeCH}_3)$ 0.45 (t, 3H, J 3.73 Hz), $\delta(\text{GeH})$ 4.60 (q, 2H), δ -Aromat. H (in CCl_4) 7.5–8.4 (m, 4H). IR: $\nu(\text{GeH})$ 2070 cm^{-1} .

Verb. 10: Schmp. 115°C , Ausb. 385 mg (6%). Gef.: C, 50.80; H, 3.21; N, 8.12. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{Ge}$ (356.99) ber.: C, 50.47; H, 3.39; N, 7.85%. Molmasse 358 (massenspekt.). $^1\text{H-NMR}$ (in Benzol): $\delta(\text{GeCH}_3)$ 0.93 (d, 3H, J 3.27 Hz), $\delta(\text{GeH})$ 5.72 (q, 1H) δ -Aromat. H (in CCl_4) 7.3–8.3 (m, 8H). IR: $\nu(\text{GeH})$ 2090 cm^{-1} .

Benzoxazol-2-yl-methyldichlorgerman (6), Di(benzoxazol-2-yl)methylchlorgerman (7), Tri(benzoxazol-2-yl)methylgerman (8), Benzoxazol-2-yl-methylgerman (11), und Di(benzoxazol-2-yl)methylgerman (12)

8.29 g (29.4 mmol) **5** und 3.12 g (16.1 mmol) Methyltrichlorgerman werden in 50 ml Benzol bei 0°C zusammengegeben und 5 h gerührt. Es entsteht quantitativ ein nicht auftrennbares Gemisch aus den Verbindungen **6**, **7** und **8** im Verhältnis 31/40/29 ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt). Man entfernt das Lösungsmittel und das entstandene Trimethylchlorstannan im Vakuum, nimmt den Rückstand in 25 ml Benzol auf und gibt bei Raumtemperatur unter Rühren 5.00 g (30.5 mmol) Trimethylstannan zu. Nach dreistg. Rühren wird das Lösungsmittel und entstandenes Trimethylchlorstannan im Vakuum abgezogen. Umkristallisation des Rückstandes aus Benzol/Methylcyclohexan (4/1) liefert das reine German **8**, das aus Nitromethan umkristallisiert wird. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingeeengt, der Rückstand wird mit Methylcyclohexan bei 0°C zwei Stunden gerührt. Nach Filtration der erhaltenen Suspension bleiben weiteres German **8** und polymere Produkte zurück. Aus dem Filtrat erhält man beim Abkühlen Verbindung **12**, die aus Nitromethan umkristallisiert wird. Nach Einengen des Filtrates erhält man das German **11** sowie Benzoxazol durch Vakuumdestillation.

Verb. 8: Schmp. 228°C (Zers.), Ausb. 628 mg (16%). Gef.: C, 60.03; H, 3.50; N, 9.43. $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{Ge}$ (441.97) ber.: C, 59.79; H, 3.42; N, 9.51%. Molmasse 443 (massenspekt.). $^1\text{H-NMR}$ (in Benzol): $\delta(\text{GeCH}_3)$ 1.45 (s, 3H), δ -Aromat. H (in CCl_4) 7.1–7.9 (m, 12H).

Verb. 11: Sdp. $78^\circ\text{C}/0.15$ Torr, Ausb. 745 mg (12%). Gef.: C, 46.49; H, 4.15; N, 6.98. $\text{C}_8\text{H}_9\text{NOGe}$ (207.76) ber.: C, 46.25; H, 4.37; N, 6.74%. Molmasse 208 (massenspekt.). $^1\text{H-NMR}$ (in Benzol): $\delta(\text{GeCH}_3)$ 0.42 (t, 3H, J 3.67 Hz), $\delta(\text{GeH})$ 4.48 (q, 2H), δ -Aromat. H (in CCl_4) 7.2–8.0 (m, 4H). IR: $\nu(\text{GeH})$ 2095 cm^{-1} .

Verb. 12: Schmp. 105°C , Ausb. 361 mg (8%). Gef.: C, 55.43; H, 3.73; N, 9.73. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ge}$ (324.86) ber.: C, 55.46; H, 3.72; N, 9.85%. Molmasse 326 (massenspekt.). $^1\text{H-NMR}$ (in Benzol): $\delta(\text{GeCH}_3)$ 0.85 (d, 3H, J 3.27 Hz), $\delta(\text{GeH})$ 5.48 (q, 1H), δ -Aromat. H (in CCl_4) 7.1–7.9 (m, 8H). IR: $\nu(\text{GeH})$ 2120 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Nachweis der α -Eliminierung am Di(benzthiazol-2-yl)-methylgerman (10)

Eine Lösung von **10** in Benzol bzw. Nitromethan wird in regelmässigen Abständen (ca. 30 min) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Nach kurzer Zeit tritt das NMR-Signal des C(2)-Protons von Benzthiazol bei δ 9.07 ppm auf. Gleichzeitig verringert sich die Intensität des Dubletts für die GeCH_3 -Protonen bei δ 0.93 ppm, statt dessen

erscheinen mehrere Signale im GeCH_3 -Bereich (0.7–1.9 ppm), die für polymeres 2-Benzthiazol-2-yl-methylgermylen typisch sind.

Methylierung von 10

Zu einer Suspension von 317 mg (0.88 mmol) **10** in 25 ml Methylcyclohexan gibt man bei 0°C 140 mg (0.85 mol) Trifluormethansulfonsäuremethylester und rührt drei Tage bei dieser Temperatur und noch vier Tage bei Raumtemperatur. Der verbleibende farblose Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Aufgrund der grossen Empfindlichkeit gelingt keine einwandfreie Analytik. Beim Lösen in Nitromethan- d_3 tritt augenblicklich Zersetzung ein. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Lösung zeigt nur die Signale der Zersetzungsprodukte **14** und **16**. $^1\text{H-NMR}$ (in CD_3NO_2 , TMS): $\delta(\text{GeCH}_3)$ 0.7–1.9 (m, 3H), $\delta(\text{NCH}_3)$ 4.52 (s, 3H), δ -Aromat. H 7.2–8.6 (m, 8H), $\delta(\text{C}(2)\text{H})$ 10.1 (s, 1H). $^1\text{H-NMR}$ (in CD_3NO_2 , TMS) von **16** zu Vergleichszwecken [3]: $\delta(\text{NCH}_3)$ 4.52 (s, 3H), δ -Aromat. H. 7.2–8.6 (m, 4H), $\delta(\text{C}(2)\text{H})$ 10.1 (s, 1H).

Zweifache Methylierung von 10 zu 17

Zu einer Suspension von 383 mg (1.08 mmol) **10** in 35 ml Methylcyclohexan gibt man bei 0°C 3.74 g (22.8 mmol) Trifluormethansulfonsäuremethylester und rührt drei Tage bei dieser Temperatur sowie noch vier Tage bei Raumtemperatur. Der verbleibende Niederschlag wird abfiltriert, mit Methylcyclohexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man nimmt mit 3.0 ml Nitromethan auf, erwärmt auf ca. 30–35°C, filtriert ungelöste Bestandteile ab und wäscht mit zweimal 1.0 ml Nitromethan nach. Die farblose, klare Lösung wird auf 0°C gekühlt, mit 5.0 ml Benzol versetzt und kurz gerührt. Beim Stehenlassen scheiden sich farblose Kristalle von Verbindung **17** ab, die abfiltriert, mit 5 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Verb. **17**: Schmp. 155–158°C (Zers.), Ausb. 526 mg (71%). Gef.: C, 33.31; H, 2.57; N, 4.25. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4\text{Ge}$ (685.20) ber.: C, 33.31; H, 2.65; N, 4.09%. $^1\text{H-NMR}$ (in CD_3NO_2 , TMS): $\delta(\text{GeCH}_3)$ 1.89 (d, 3H, J 3.00 Hz), $\delta(\text{NCH}_3)$ 4.70 (s, 6H), $\delta(\text{GeH})$ 7.02 (q, 1), δ -Aromat. H 7.9–8.6 (m, 8H). IR (in CH_3NO_2): $\nu(\text{GeH})$ 2183 cm^{-1} .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 P. Jutzi und H.J. Hoffmann, Chem. Ber., 106 (1973) 594.
- 2 H. Heusler, Dissertation Universität Würzburg, 1978.
- 3 U. Gilge, Dissertation Universität Würzburg, 1980.
- 4 P. Jutzi, H.J. Hoffmann, K. Beier und K.H. Wyes, J. Organometal. Chem., 82 (1974) 209.
- 5 P. Jutzi und U. Gilge, J. Organometal. Chem., im Druck.
- 6 M. Lesbre, P. Mazerolles und J. Satgé, The Organic Compounds of Germanium, S. 223. J. Wiley, New York, 1971.