

SYNTHESE UND DYNAMISCHES VERHALTEN VON EINIGEN PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYLSILANEN UND -GERMANEN

PETER JUTZI*, HARTMUT SALESKE, DITTMAR BÜHL und HILDEGARD GROHE

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

(Eingegangen den 1. Februar 1983)

Summary

By reaction of pentamethylcyclopentadienyllithium (pcpLi) with the corresponding chloro-silanes and -germanes, the h^1 -pcp-silanes and -germanes I–IX are synthesized. Nucleophilic substitution reactions at the pcp-chlorogermane VII lead to the h^1 -pcp-germanes X–XIII. The activation parameters for the sigmatropic rearrangements in these compounds have been evaluated from the ^1H DNMR data. They show little influence of the remaining ligands at silicon or germanium on the speed of these dynamic processes.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyllithium (PcpLi) mit den entsprechenden Chlorsilanen und -germanen werden die h^1 -Pcp-silane und -germane I–IX hergestellt. Nukleophile Substitutionsreaktionen am Pcp-chlorogerman VII führen zu den h^1 -Pcp-germanen X–XIII. Die Aktivierungsparameter für die sigmatropen Umlagerungen in diesen Verbindungen wurden aus ^1H -DNMR-Daten bestimmt. Sie zeigen einen geringen Einfluss der übrigen Liganden am Silicium oder Germanium auf die Geschwindigkeit dieser dynamischen Prozesse.

Cyclopentadienderivate mit allylständigen Hauptgruppenelementen sind neben ihrer Chemie auch aufgrund ihrer Moleküldynamik von Interesse. In der Literatur sind bereits mehrere Cyclopentadienylverbindungen von Elementen der 4. Hauptgruppe beschrieben und auch teilweise auf ihr dynamisches Verhalten hin untersucht worden [1–8]. Dabei konnte gezeigt werden, dass die IVB-Element-Fragmente sigmatrope Umlagerungen eingehen, deren Geschwindigkeit vom jeweiligen Element und dessen zusätzlichen Liganden abhängt. Systematische Untersuchungen über die Art des Ligandeneinflusses sind bisher noch nicht durchgeführt worden.

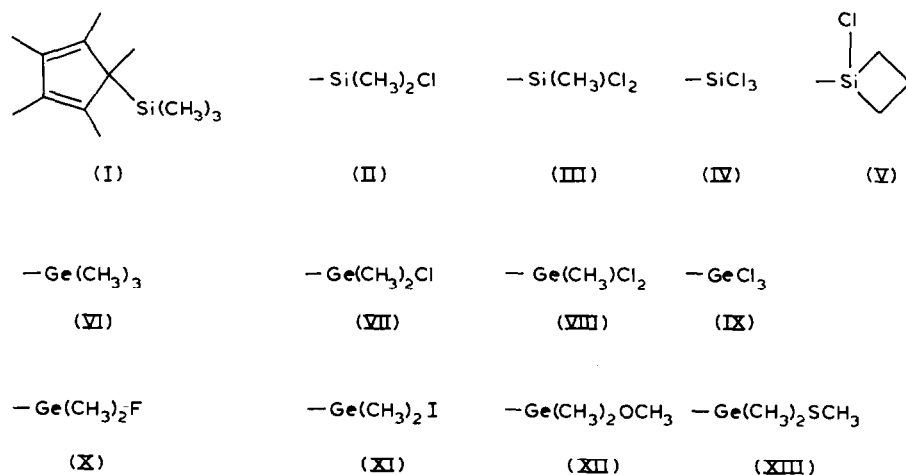
Für detaillierte Untersuchungen des dynamischen Verhaltens haben Pentamethylcyclopentadienyl- gegenüber Cyclopentadienyl-Element-Verbindungen den grossen

Vorteil, dass sie thermisch vergleichsweise wesentlich stabiler sind. Zum anderen wird die notwendige Interpretation der temperaturabhängigen Spektren dadurch vereinfacht, dass eine konkurrierende sigmatrope Wanderung einer Methylgruppe auch bei höhere Temperaturen nicht stattfindet. Dagegen führt bei Cyclopentadienyl-Element-Verbindungen die leicht ablaufende Prototropie dadurch zu Komplikationen, dass Isomerengemische mit vinylständigen IVB-Elementen entstehen, die ebenfalls temperaturabhängige Phänomene zeigen [1].

Im Rahmen unserer systematischen Studien über den Einfluss von Hauptgruppenelementen und deren Liganden auf die Geschwindigkeit der sigmatropen Umlagerungen berichten wir hier über die Synthese und das dynamische Verhalten einiger Pentamethylcyclopentadienylverbindungen der Elemente Silicium und Germanium.

Synthesen

Pentamethylcyclopentadienylsilane und -germane können problemlos durch Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyllithium mit entsprechenden Chlorsilanen und -germanen synthetisiert werden. Auf diese Weise haben wir die Verbindungen I–IX in guten Ausbeuten dargestellt.



Während das Pentamethylcyclopentadienyltrimethylgerman VI wie auch das entsprechende Stannan bereits von Rakita und Davison [9] dargestellt worden sind, war das Silan I überraschenderweise noch unbekannt. Durch Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyllithium mit Trimethylchlorsilan, das auch als Lösungsmittel fungiert, bei Temperaturen um 150–160°C im Bombenrohr konnten wir das Silan I in sehr guten Ausbeuten darstellen; die Verbindungen II, III und IV haben wir analog, die Verbindungen V–IX unter Normalbedingungen hergestellt. Das Silan IV ist mittlerweile auch von Cowley [10] beschrieben worden. Nukleophile Substitutionsreaktionen am Chlorgerman VII führen in guten Ausbeuten zu den Verbindungen X–XIII.

Bei den Pentamethylcyclopentadienyl-Element-Verbindungen I–XIII handelt es sich um thermostabile Flüssigkeiten oder Feststoffe, die sich bei Zutritt von Spuren an Luft sehr leicht gelb bis violett verfärben, ohne dass $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch

Verunreinigungen nachzuweisen sind. Die relative Unempfindlichkeit der halogensubstituierten Verbindungen gegen Hydrolyse lässt sich mit der guten Abschirmung des Zentralatoms durch den Pentamethylcyclopentadienylliganden erklären.

Aktivierungsparameter für sigmatrope Umlagerungen

Durch die Auswertung der Linienformen temperaturabhängiger Spektren sind Aussagen möglich über den Mechanismus dynamischer Prozesse sowie über kinetische und thermodynamische Daten [1,11,12].

Eine Klärung des Mechanismus der entarteten intramolekularen Umlagerungen in Cyclopentadienyl-Element-Verbindungen brachte die kernresonanzspektroskopische Analyse der unsymmetrischen Verbreiterungen im Cyclopentadien-Teil bei langsamer Umlagerung [1,12,13]. Durch theoretische Berechnungen der Resonanzfrequenzen unter Verwendung von Austauschmatrizen und Berücksichtigung von Übergangswahrscheinlichkeiten konnte aus den unsymmetrischen Verbreiterungen im AA'BB'-Teil der NMR-Spektren eine 1,5-sigmatrope Umlagerung – einem 1,2-Shift entsprechend – abgeleitet werden. Für einen derartigen Prozess spricht auch die Stereoselektivität der Umlagerung bei Verbindungen mit Silicium als Chiralitätszentrum: die beobachtete Retention der Konfiguration ist nach MO-Betrachtungen für 1,5-sigmatrope Umlagerungen zu erwarten [4,5]. Diels-Alder Reaktionen von Indenylsilanen, die aus der Iso-indenylform heraus ablaufen, sprechen ebenfalls für das Auftreten von 1,2-Shifts in diesen Systemen [14].

Von den Verbindungen I–IV, VII und X–XIII haben wir die temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. In Fig. 1 ist beispielhaft das ^1H -NMR-Spektrum (Cyclopentadien-Teil) des Silans II wiedergegeben. Zur Klärung des Umlagerungsmechanismus ist es notwendig, die chemischen Verschiebungen für die am Cyclopentadienring gebundenen Methylgruppen eindeutig zuzuordnen. Bei

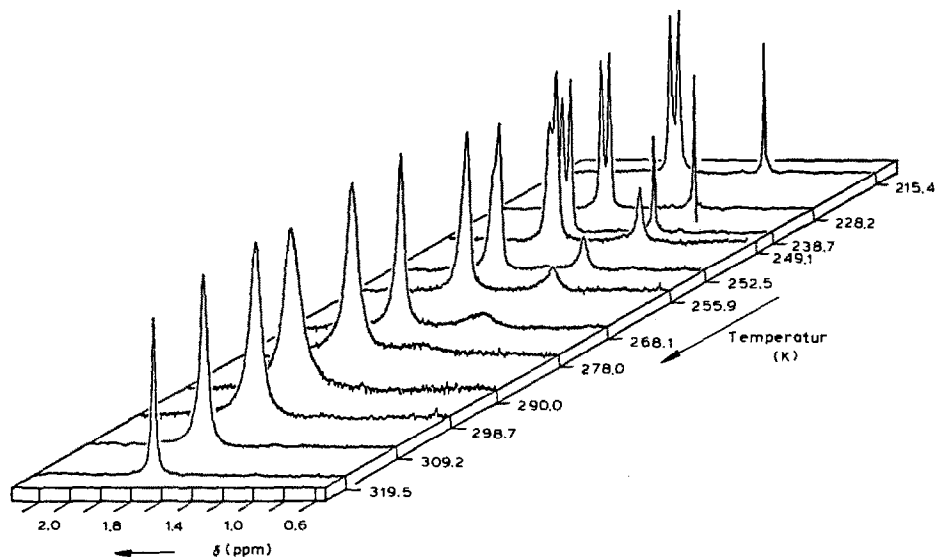


Fig. 1. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von $h^1\text{-Me}_5\text{C}_5\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (II) in Methylenechlorid (Cyclopentadien-Teil).

TABELLE 1

AKTIVIERUNGSPARAMETER NACH ARRHENIUS FÜR DEN 1,2-SHIFT IN $\text{Me}_2\text{C}_5\text{El}$ -VERBINDUNGEN AUS DEN TEMPERATURABHÄNGIGEN ^1H -NMR-SPEKTREN IN TOLUOL- d_8

Verbindung	E_A (Kcal Mol $^{-1}$)	ΔG^\ddagger (Kcal Mol $^{-1}$)	ΔH^\ddagger (Kcal Mol $^{-1}$)	ΔS^\ddagger (cal K $^{-1}$ Mol $^{-1}$)
I	15.3 ± 0.2	14.8	14.7	-0.3 ± 0.3
II	13.8 ± 1.2	13.6	13.2	-1.5 ± 4.4
III	13.5 ± 0.5	12.3	12.9	2.3 ± 1.6
IV	13.1 ± 1.1	13.5	12.5	-3.2 ± 4.1
VII	14.7 ± 1.0	12.3	14.1	6.1 ± 3.6
X	15.2 ± 1.2	12.2	14.6	8.1 ± 4.4
XI	13.8 ± 0.7	11.5	13.2	5.7 ± 2.6
XII	15.7 ± 1.5	12.0	15.1	10.4 ± 5.9
XIII	14.9 ± 1.4	12.3	14.3	6.8 ± 5.6

dem Silan I fallen die Signale für die vinylständigen Methylgruppen sowohl in Methylenechlorid als auch in Toluol- d_8 als Lösungsmittel zusammen, so dass in diesem Fall eine Entscheidung für einen bestimmten Mechanismus (1,2- 1,3- oder random-shift) nicht möglich ist. In den übrigen Silanen und Germanen können in Analogie zu den genauer untersuchten Pentamethylcyclopentadienylphosphanen [15] die Signale bei tiefstem Feld den 2,5-ständigen Methylgruppen zugeordnet werden. Die zu beobachtende unsymmetrische Verbreiterung der Signale für die vinyllischen Methylgruppen ist dann identisch mit einer 1,5-sigmatropen Umlagerung der IVB-Elemente.

In Tabelle 1 sind die Aktivierungsparameter für die sigmatropen Umlagerungen in den Verbindungen I-IV, VII und X-XIII zusammengestellt. Beim Vergleich der Aktivierungsenergien zeigt sich eine geringe Abhängigkeit von den übrigen IVB-Element-ständigen Liganden. Bei den Siliciumverbindungen fällt mit zunehmender Chlorsubstitution in der Reihe I-II-III-IV die Aktivierungsenergie für die sigmatropen Umlagerungen. Einen analogen Effekt haben wir auch bei Pentamethylcyclopentadienylphosphorverbindungen beobachtet [15]. Bei den untersuchten Germaniumverbindungen zeigt sich, dass bei vergleichbaren Substituenten aus derselben Hauptgruppe (O, S; F, Cl, I) die Aktivierungsenergie für die jeweiligen sigmatropen Umlagerungen mit zunehmender Ordnungszahl des Substituenten am Germaniumatom abnimmt. Um die Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeit der sigmatropen Umlagerungen zu überprüfen, haben wir einige Silane und Germane ausser in Toluol- d_8 auch in Dichlormethan (siehe Fig. 1), Benzol, Hexachlorbutadien oder Tetrachlorkohlenstoff vermessen. In unpolaren Lösungsmitteln sind die Aktivierungsenergien und -enthalpien etwas grösser als in polaren (z.B. E_A von II in CH_2Cl_2 13.4; ΔG^\ddagger 13.2 Kcal mol $^{-1}$). Es ist daher zu vermuten, dass ein gering polarer und entsprechend langlebiger Übergangszustand vorliegt, der in polaren Solventien etwas besser stabilisiert wird.

Die Werte für die Aktivierungsentropien der sigmatropen Umlagerungen liegen in einem Bereich, wie man es für intramolekulare Prozesse mit einem geordneten Übergangszustand erwartet (siehe Tab. 1).

Über die Synthese weiterer h^1 -Pentamethylcyclopentadienylsilane, -germane und

auch -stannane sowie über den Einfluss der elementständigen Liganden auf die Geschwindigkeit der sigmatropen Umlagerungen wird an anderer Stelle berichtet.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Inertgasatmosphäre (N_2 oder Ar) durchgeführt. C, H, N-Analysen: Mikrolaboratorien des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg und der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld. Schmelz- und Zersetzungspunkte: Thermal Analyser 990 Dupont und Schmelzpunktbestimmungsgerät Mettler FP 61. Halogenanalysen: Verbrennungsgerät Heraeus Mikro-K und Titrationsen nach Schöniger. Massenspektren: MAT-SM BH Varian und Finnegan MAT-311A. Infrarotspektren: IR-Spektrometer 283 Perkin-Elmer und 598 Perkin-Elmer. 1H -Kernresonanzspektren: Bruker WH 90 und Varian EM 360 L; chemische Verschiebungen in δ -Werten (ppm). Numerische Auswertung: Rechenprogramme SIMPEL (Aktivierungsparameter nach Arrhenius) EXCH 10 (Linienformanalyse) und ISODIA (Isotopenverteilung in den Massenspektren).

Bei den dargestellten Verbindungen wird die Isotopenverteilung des Molekülpeaks in den Massenspektren angegeben; IR- und vollständige Massenspektren können beim Autor angefordert werden.

Trimethyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-silan (I), Chlor-dimethyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-ylsilan (II), Dichlor-methyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl-silan (III) und Trichlor-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-ylsilan (IV) (siehe Tab. 2)

Allgemeine Vorschrift. In einem Bombenrohr (Länge = 90 cm, $\varnothing = 3$ cm, Rohrofen mit Schutzmantel und Temperaturregelung) wird Me_3C_5Li mit den jeweiligen Silanen auf 150–160°C erhitzt (Silane als Solvens, Füllung 1/3 des Rohrvolumens). Die Aufarbeitung erfolgt durch fraktionierte Destillation und Umkristallisation aus Hexan.

Verb. I. Sdp. 100–101°C (10.0 Torr), Ausbeute 5.49 g (89%). Gef.: C, 74.99; H, 11.81; Molmasse 208 (massenspekt. 208 (100.), 209 (20.0), 210 (5.1), 211 (0.6)). $C_{13}H_{24}Si$ (208.42), ber.: C, 74.92; H, 11.82%. 1H -NMR (Toluol- d_8 , TMS intern), 352.8 K: δ -0.11 (s, 9H, $SiMe_3$), δ 1.69 (s, 15H, $Me_1Me_2Me_3Me_4Me_5$), 242.2 K: δ -0.12 (s, 9H, $SiMe_3$), δ 1.14 (s, 3H, Me_1), δ 1.79 (s, 12H, $Me_2Me_3Me_4Me_5$); (CH_2Cl_2 , TMS intern): 349.8 K: δ 0.06 (s, 9H, $SiMe_3$), δ 1.82 (s, 15H,

TABELLE 2

DATEN ZUR SYNTHESE VON VERBINDUNG I-IV

Me_3C_5Li	Edukt	Produkt	Reaktionszeit
3.48 g (25.5 mmol)	$(CH_3)_3SiCl$	I	3–4 Tage
3.98 g (28.0 mmol)	$(CH_3)_2SiCl_2$	II	1 Tag
4.53 g (31.9 mmol)	CH_3SiCl_3	III	2 Stunden
4.21 g (29.6 mmol)	$SiCl_4$	IV	wenige Minuten

Me(1)Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)), 215.6 K: δ 0.07 (s, 9H, SiMe₃), δ 1.31 (s, 3H, Me(1)), δ 1.96 (s, 12H, Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)).

Verb. II. Sdp. 113–114°C (10.0 Torr), Schmp. 52°C, Ausbeute 6.64 g (91%).
Gef.: C, 62.94; H, 9.23; Cl, 15.4; Molmasse 228 (massenspektr. 228 (100.), 229 (18.8), 230 (37.3), 231 (6.6), 232 (1.6), 233 (0.2)). C₁₂H₂₁ClSi (228.84) ber.: C, 62.98; H, 9.25; Cl, 15.49%. ¹H-NMR [Toluol-*d*₈, TMS intern), 319.5 K: δ 0.08 (s, 6H, SiMe₂), δ 1.68 (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)), 249.1 K: δ 0.08 (s, 6H, SiMe₂), δ 1.35 (s, 3H, Me(1)), δ 1.80 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.91 (s, 6H, Me(2)Me(5)); (CH₂Cl₂, TMS intern), 319.5 K: δ 0.12 (s, 6H, SiMe₂), δ 1.73 (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)), 215.4 K: δ 0.12 (s, 6H, SiMe₂), δ 1.26 (s, 3H, Me(1)), δ 1.81 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.86 (s, 6H, Me(2)Me(5)).

Verb. III. Sdp. 110–111°C (5.00 Torr), Schmp. 64.0°C, Ausbeute 6.49 g (93%).
Gef.: C, 53.03; H, 7.21; Cl, 28.4; Molmasse 248 (massenspektr. 248 (100.), 249 (17.7), 250 (69.5), 251 (11.9), 252 (13.6), 253 (2.2), 254 (0.5), 255 (0.1)). C₁₁H₁₈Cl₂Si (249.26) ber.: C, 53.01; H, 7.28; Cl, 28.45%. ¹H-NMR (Toluol-*d*₈, TMS intern), 309.2 K: δ 0.11 (s, 3H, SiMe), δ 1.69 (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)), 230.5 K: δ 0.01 (s, 3H, SiMe), δ 1.28 (s, 3H, Me(1)), δ 1.60 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.85 (s, 6H, Me(2)Me(5)); (CH₂Cl₂, TMS intern), 309.2 K: δ 0.22 (s, 3H, SiMe), δ 1.77 (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)), 208.6 K: δ 0.22 (s, 3H, SiMe), δ 1.34 (s, 3H, Me(1)), δ 1.86 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.93 (s, 6H, Me(2)Me(5)).

Verb. IV. Sdp. 102–103°C (3.5 Torr), Schmp. 53.0°C, Ausbeute 6.67 g (97%).
Gef.: C, 44.51; H, 5.58; Cl, 39.2; Molmasse 270 (massenspektr. 268 (98.3), 269 (16.2), 270 (100.), 271 (16.2), 272 (35.3), 273 (5.5), 274 (4.8), 275 (0.7), 276 (0.2)). C₁₀H₁₅Cl₃Si (269.68) ber.: C, 44.54; H, 5.61; Cl, 39.44%. ¹H-NMR (Toluol-*d*₈, TMS intern), 309.2 K: δ 1.67 (s), 242.2 K: δ 1.08 (s, 3H, Me(1)), δ 1.55 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.74 (s, 6H, Me(2)Me(5)); (CH₂Cl₂, TMS intern): 319.5 K: δ 1.79 (s), 209 K: δ 1.37 (s, 3H, Me(1)), δ 1.85 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.94 (s, 6H, Me(2)Me(5)).

TABELLE 3

DATEN ZUR SYNTHESE DER VERBINDUNGEN V, VII, VIII–XIII

Einwaage Edukt	Edukt	Reagenz/Solvens	Produkt	Reaktionsführung
4.50 g (31.9 mmol)	1,1-Dichlor- 1-silethan	Me ₃ CpLi/Et ₂ O	V	Reagens unter Rühren bei 0°C zutropfen, dann 1 h am Rückfluss kochen
7.55 g (35.2 mmol)	GeCl ₄	Me ₃ CpLi/Et ₂ O	IX	
5.02 g (25.9 mmol)	CH ₃ GeCl ₃	Me ₃ CpLi/Et ₂ O	VIII	
27.2 g (157.0 mmol)	(CH ₃) ₂ GeCl ₂	Me ₃ CpLi/Et ₂ O	VII	
4.39 g (15.7 mmol)	VII	AgF/Benzol	X	48 h am Rückfluss kochen
4.43 g (16.2 mmol)	VII	NaI/Aceton	XI	36 h bei Raumtemp. rühren
5.06 g (18.5 mmol)	VII	NaOCH ₃ /CH ₃ OH	XII	8 h am Rückfluss kochen
5.96 g (21.8 mmol)	VII	NaSCH ₃ /Et ₂ O	XIII	24 h am Rückfluss kochen
Allgemeine Aufarbeitung: Ausgefällene Feststoffe abtrennen, Lösungsmittel unter vermindertem Druck abziehen; Reinigung durch fraktionierte Vakuumdestillation.				

1-Chlor-1-pentamethylcyclopentadienyl-silethan (V), Chlor-dimethyl-pentamethylcyclopentadienyl-german (VII), Dichlor-methyl-pentamethylcyclopentadienyl-german (VIII), Trichlor-pentamethylcyclopentadienyl-german (IX), Fluor-dimethyl-pentamethylcyclopentadienyl-german (X), Jod-dimethyl-pentamethylcyclopentadienyl-german (XI), Methoxy-dimethyl-pentamethylcyclopentadienyl-german (XII) und Methylthio-dimethyl--pentamethylcyclopentadienyl-german (XIII) (siehe Tab.3)

Verb. V. Sdp. 66°C (0.01 Torr), Ausbeute 7.68 g (86%). Gef.: C, 64.79; H, 4.07; Cl, 14.7; Molmasse 240 (massenspektr. 240 (100.), 241 (20.0), 242 (37.5), 243 (7.1), 245 (0.2)). $C_{13}H_{21}ClSi$ (240.85) ber.: C, 64.83; H, 4.19; Cl, 14.72%. 1H -NMR (Toluol- d_8 , TMS intern), 309.2 K: δ 1.17–1.36 (m, 6H, Silethan), δ 1.69 (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)), 202.9 K: δ 1.17–1.36 (m, 6H, Silethan), δ 1.22 (s, 3H, Me(1)), δ 1.72 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.80 (s, 6H, Me(2)Me(5)).

Verb. VII. Sdp. 80°C (0.01 Torr), Schmp. 49°C, Ausbeute 33.8 g (79%). Gef.: C, 52.69; H, 7.65; Cl, 12.8; Molmasse 274 (massenspektr. 270 (43.9), 271 (6.0), 272 (73.2), 273 (26.6), 274 (100.), 275 (18.9), 276 (43.5), 277 (5.8), 278 (5.7), 279 (0.8)). $C_{12}H_{21}GeCl$ (273.34) ber.: C, 52.73; H, 7.74; Cl, 12.97%. 1H -NMR (CH_2Cl_2 , TMS intern), 309.2 K: δ 0.46 (s, 6H, $Ge(CH_3)_2$), δ 1.83 (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)-Me(4)Me(5)), 208.2 K: δ 0.46 (s, 6H, $Ge(CH_3)_2$), δ 1.43 (s, 3H, Me(1)), δ 1.90 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.92 (s, 6H, Me(2)Me(5)); (C_6H_6 , TMS intern), 309.2 K: δ 0.44 (s, 6H, $Ge(CH_3)_2$), δ 1.81 (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)).

Verb. VIII. Sdp. 70°C (0.01 Torr), Schmp. 75°C, Ausbeute 6.77 g (89%). Gef.: C, 44.87; H, 6.09; Cl, 24.0; Molmasse 294 (massenspektr. 290 (35.5), 291 (4.5), 292 (70.8), 293 (22.3), 294 (100.), 295 (21.1), 296 (61.2), 297 (9.0), 298 (16.0), 299 (2.0), 300 (1.5), 301 (0.2)). $C_{11}H_{18}GeCl_2$ (293.76) ber.: C, 44.97; H, 6.13; Cl, 24.14%. 1H -NMR (CH_2Cl_2 , TMS intern), 309.2 K: δ 0.46 (s, 3H, $GeCH_3$), δ 1.83 (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)), 201.2 K: δ 0.46 (s, 3H, $GeCH_3$), δ 1.43 (s, 3H, Me(1)), δ 1.90 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.92 (s, 6H, Me(2)Me(5)); (C_6H_6 , TMS intern), 309.2 K: δ 0.44 (s, 3H, $GeCH_3$), δ 1.81 (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)).

Verb. IX. Sdp. 68°C (0.01 Torr), Schmp. 65°C, Ausbeute 8.63 g (78%). Gef.: C, 38.17; H, 4.76; Cl, 33.7; Molmasse 314 (massenspektr. 310 (29.0), 311 (3.3), 312 (67.1), 313 (18.6), 314 (100.), 315 (22.0), 316 (76.1), 317 (12.0), 318 (29.0), 319 (3.6), 320 (5.4), 321 (0.6), 322 (0.4)). $C_{10}H_{15}GeCl_3$ (311.18) ber.: C, 38.23; H, 4.81; Cl, 33.85%. 1H -NMR (CH_2Cl_2 , TMS intern), 309.2 K: δ 1.87 (Ringmethylgruppen), 208.2 K: δ 1.54 (s, 3H, Me(1)), δ 1.90 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.97 (s, 6H, Me(2)Me(5)).

Verb. X. Sdp. 58°C (0.7 Torr), Ausbeute 3.11 g (77%). Gef.: C, 55.89; H, 8.09; F, 7.4; Molmasse 258 (massenspektr. 254 (54.2), 255 (7.5), 256 (73.0), 257 (30.5), 258 (100.), 259 (13.5), 260 (21.4), 261 (2.9), 262 (0.2)). $C_{12}H_{21}FGe$ (256.89) ber.: C, 56.04; H, 8.17; F 7.40%. 1H -NMR (C_6H_6 , TMS intern), 309.2 K: δ 0.20 (d, 6H, $GeMe_2$, $J(FH)$ 7.5 Hz) δ 1.75 (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)), (Toluol- d_8 , TMS intern, ^{19}F entkoppelt, Ringmethylgruppen), 309.2 K: δ 1.71 (s), 206.3 K: δ 1.34 (s, 3H, Me(1)), δ 1.73 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.82 (s, 6H, Me(2)Me(5)), ^{19}F -NMR (C_6H_6 , $CFCl_3$ extern), 309.2 K: δ -191.29 (sept, $GeMe_2F$, $J(FH)$ 6.5 Hz).

Verb. XI. Sdp. 78°C (0.05 Torr), Ausbeute 4.69 g (79%). Gef.: C, 39.49; H, 5.72; I, 34.8; Molmasse 366 (massenspektr. 362 (54.2), 363 (7.5), 364 (73.0), 365 (30.5), 366 (100.), 367 (13.5), 368 (21.4), 369 (2.9), 370 (0.2)). $C_{12}H_{21}IGe$ (364.80) ber.: C, 39.54; H, 5.76; I 34.79%. 1H -NMR (C_6H_6 , TMS intern), 309.2 K: δ 0.63 (s, 6H, $GeMe_2$), δ 1.77 (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)), (Toluol- d_8 , TMS intern, Bereich der

Ringmethylgruppen), 309.2 K: δ 1.65 (s), 215.4 K: δ 1.25 (s, 3H, Me(1)), δ 1.63 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.71 (s, 6H, Me(2)Me(5)).

Verb. XII. Sdp. 67°C (1 Torr), Ausbeute 3.88 g (78%). Gef.: C, 57.96; H, 8.97; Molmasse 270 (massenspektr. 266 (53.9), 267 (8.1), 268 (72.8), 269 (31.2), 270 (100.), 271 (14.7), 272 (21.6), 273 (3.1), 274 (0.3)). C₁₃H₂₄GeO (268.93) ber.: C, 57.90; H, 8.89%. ¹H-NMR (C₆H₆, TMS intern), 309.2 K: δ 0.18 (s, 6H, GeMe₂OMe), δ 1.80 (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)), δ 3.50 (s, 3H, GeMe₂OMe), (Toluol-*d*₈, TMS intern, Bereich der Ringmethylgruppen): 311.7 K: δ 1.73 (s), 212.0 K: δ 1.34 (s, 3H, Me(1)), δ 1.78 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.88 (s, 6H, Me(2)Me(5)).

Verb. XIII. Sdp. 96°C (0.3 Torr), Ausbeute 5.47 g (88%). Gef.: C, 54.57; H, 8.47; Molmasse 286 (massenspektr. 282 (52.2), 283 (8.2), 284 (72.7), 285 (31.1), 286 (100.), 287 (16.2), 288 (25.1), 289 (3.9), 290 (1.1), 291 (0.1)). C₁₃H₂₄GeS (284.99) ber.: C, 54.59; H, 8.39%. ¹H-NMR (C₆H₆, TMS intern), 309.2 K: δ 0.31 (s, 6H, GeMe₂SMe), δ 1.79 (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)Me(4)Me(5)), δ 1.89 (s, 3H, GeMe₂SMe), (Toluol-*d*₈, TMS intern), 311.7 K: δ 1.72, (s, 15H, Me(1)Me(2)Me(3)-Me(4)Me(5)), δ 1.83 (s, 6H, GeMe₂SMe), 218.9 K: δ 1.26 (s, 3H, Me(1)), δ 1.75 (s, 6H, Me(3)Me(4)), δ 1.75 (s, 3H, GeMe(2)SMe), δ 1.86 (s, 6H, Me(2)Me(5)).

Dank

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

Literatur

- 1 N.M. Sergejev in Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., Vol. 9, Part 3, (1973) 71.
- 2 E.W. Abel, M.O. Dunster und A. Waters, J. Organomet. Chem., 49 (1973) 287.
- 3 R.B. Larrabee, J. Organomet. Chem., 74 (1974) 313.
- 4 A. Bonny und S.R. Stobart, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 2247.
- 5 A. Bonny, R.D. Holmes-Smith, G. Hunter und S.R. Stobart, J. Amer. Chem. Soc., 104 (1982) 1855.
- 6 P. Jutzi und M. Kuhn, J. Organomet. Chem., 173 (1979) 221; 174 (1979) 57.
- 7 P. Jutzi und H. Saleske, Chem. Ber., 110 (1977) 1269.
- 8 P. Jutzi und A. Seufert, J. Organomet. Chem., 169 (1979) 327.
- 9 P.E. Rakita und A. Davison, Inorg. Chem., 8 (1969) 1164.
- 10 A.H. Cowley, E.A.V. Ebsworth, S.K. Mehrotra, D.W.H. Rankin und M.D. Walkinshaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1982) 1099.
- 11 C.S. Johnson, Adv. Magn. Res. 1 (1965) 35.
- 12 M.J. Bennett, F.A. Cotton, A. Davison, J.W. Faller, S.J. Lippard und S.M. Morehouse, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 4371.
- 13 G. Binsch, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 1304.
- 14 A. Ashe III., Tetrahedron Lett., (1970) 2105.
- 15 Dissertation H. Saleske, Universität Würzburg 1983, Veröffentlichung in Vorbereitung.