

JOM 23262

Chemie der schweren Carben-Analogen R_2M , $M = Si, Ge, Sn$

XVIII *. Eine unerwartete Ge–C-Spaltung des als Dimethylgermylen-Speicher dienenden 7,7-Dimethyl-7-germanorbornadiens

Beatrix Klein ** und Wilhelm P. Neumann

Fachbereich Chemie, Universität Dortmund, Otto-Hahn-Straße 6, W-4600 Dortmund 50 (Deutschland)

(Eingegangen den 31. August 1992)

Abstract

During thermolysis of the 7-germanorbornadiene **1** in chlorobenzene at 70°C in the presence of concentrated hydrochloric acid, besides the well-known formation of free germylene Me_2Ge and its consecutive product dimethylchlorogermane **2**, the polar splitting of only one Ge–C bond in **1** has been observed for the first time. It does not yield Me_2Ge , but instead it rapidly forms the 1-germyl-1,4-dihydronaphthalene **3**. The kinetics of this reaction at 53°C are of 2nd order, $t_{1/2} = 20$ min, $k = 0.22$ l mol⁻¹ min⁻¹. At room temperature **3** is formed quantitatively. Also, at 70°C the slower formation of the germylene Me_2Ge from **1** can be suppressed completely if HCl gas is bubbled through the reaction mixture, thus favouring the rapid formation of **3**. As a by-product the 1,2-dihydronaphthalene **5** is generated.

Zusammenfassung

Bei der Thermolyse des 7-Germanorbornadiens **1** in Chlorbenzol bei 70°C in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure tritt neben der bekannten Bildung von freie Germylen Me_2Ge und daraus von Dimethylchlorogerman **2** erstmals die polare Spaltung nur einer Germanium–Kohlenstoff-Bindung in **1** auf. Sie führt nicht zum Germylen, sondern zur raschen Bildung des 1-Germyl-1,4-dihydronaphthalins **3**. Die Kinetik dieser Reaktion ist bei 53°C von der 2. Ordnung, $t_{1/2} = 20$ min, $k = 0.22$ l mol⁻¹ min⁻¹. Bei Raumtemperatur verläuft die Umsetzung quantitativ zu **3**. Auch bei 70°C kann die langsamere Germylen-Bildung aus **1** vollständig unterdrückt werden, wenn HCl-Gas durch die Reaktionslösung geleitet und somit die raschere Bildung von **3** begünstigt wird. Nebenher entsteht das 1,2-Dihydronaphthalin-Derivat **5**.

1. Einleitung

1,4,5,6-Tetraphenyl-2,3-benzo-7,7-dimethyl-7-germanorborna-2,5-dien (**1**) zerfällt thermisch und photochemisch in einer Cycloreversion (Reaktion 1. Ordnung) unabhängig von der Wahl des Solvens und der Anwesenheit von Germylenfängern in freies Singulett-Dimethylgermylen Me_2Ge und 1,2,3,4-Tetraphenylnaphthalin. Ersteres geht eine Vielzahl von Insertionen und stereospezifische Cycloadditionen ein [3]. Längere Zeit

wurde diskutiert, ob die hierzu nötige Spaltung zweier Ge–C-Bindungen stufenweise eintritt, also über ein Zwischenprodukt führt, in dem die Ringspannung des Norbornadien-Systems aufgehoben ist [3].

In Konkurrenz zu dieser Cycloreversion wurde nun mit HCl erstmals eine Reaktion beobachtet, in der nur eine Ge–C-Bindung in **1** gespalten wird. Das entstehende Produkt **3** ist stabil und steht demnach nicht im Zusammenhang mit der Bildung von Me_2Ge . Hierüber berichten wir nachfolgend.

2. Ergebnisse und Diskussion

Wird eine Lösung von **1** in Chlorbenzol in Gegenwart eines Überschusses konzentrierter Salzsäure bei

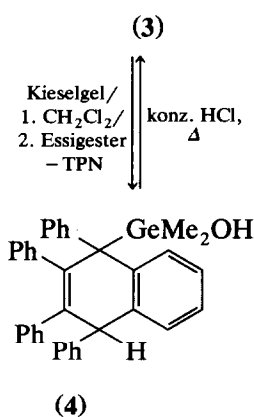
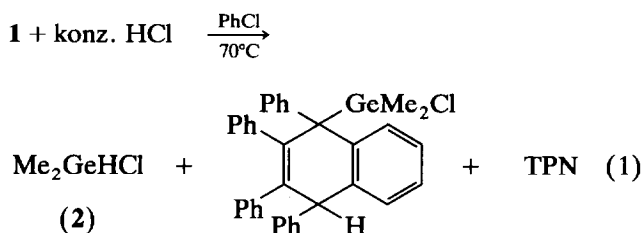
Correspondence to: Prof. Dr. W.P. Neumann.

* Für XVII. Mitteilung siehe Lit. 1.

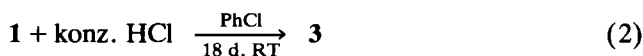
** Teil der Dissertation, siehe Lit. 2.

70°C unter lebhaftem Rühren thermolysiert, so erhält man zu 65% Dimethylchlorgerman 2 [1], das Produkt einer Insertion von freiem Germylem Me_2Ge in die Wasserstoff-Chlor-Bindung. Als Nebenprodukt entsteht überraschenderweise in 35%iger Ausbeute 1-(Chlordimethylgermyl)-1,2,3,4-tetraphenyl-1,4-dihydronaphthalin (3). Die Identifizierung ist nach Abtrennung der leichtflüchtigen Bestandteile im Gemisch mit 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalin (TPN) möglich. Eine Abtrennung des TPN gelingt säulenchromatographisch, wobei jedoch ein Austausch des Chlorids am Ge gegen eine Hydroxylgruppe (4) stattfindet. Außerdem ist diese Reinigungsoperation sehr verlustreich, denn auf der Säule tritt schnell die Spaltung von 3 bzw. 4 in Germanium-haltige Polymere unter Rearomatisierung des Ringsystems zu TPN ein.

Das Hydroxid 4 kann mit konzentrierter Salzsäure wieder in das Chlorid 3 übergeführt werden (Gl. (1)).

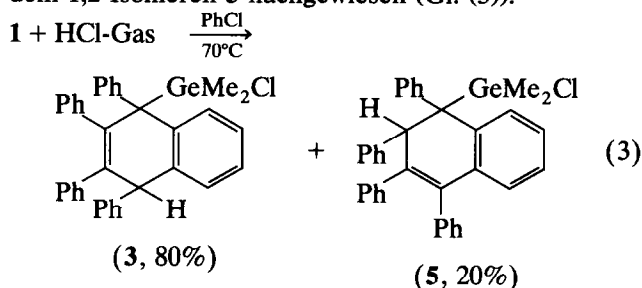


Bei Raumtemperatur findet der Zerfall des 7-Germanorbornadiens 1 in Me_2Ge und TPN nicht statt [3]. Stattdessen beobachtet man bei einer Reaktion von 1 mit konzentrierter Salzsäure bei dieser Temperatur ausschließlich die Umsetzung zu 3, die nach 18 Tagen abgeschlossen ist (Gl. (2)). Das Produkt wird quantitativ gebildet und ist nicht mit TPN verunreinigt (Gl. (2)).



Leitet man bei 70°C HCl-Gas durch eine Lösung von 1 in PhCl, wird kein Produkt 2 einer Germylen-Reaktion mit HCl gefunden. Als Hauptprodukt wird

das 1,4-Dihydronaphthalin-Derivat 3 im Gemisch mit dem 1,2-Isomeren 5 nachgewiesen (Gl. (3)).



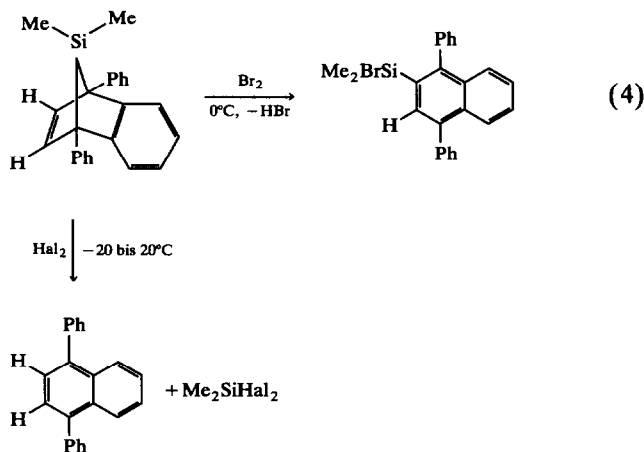
Der unterschiedliche Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von 1 mit konzentrierter Salzsäure und HCl-Gas wird auf die Abhängigkeit der Säurestärke vom Solvens zurückgeführt (HCl ist in PhCl eine stärkere Säure als in $\text{H}_2\text{O}/\text{PhCl}$).

Die Umsetzungen des 7-Germanorbornadiens 1 mit konzentrierter Salzsäure und HCl-Gas zeigen erstmals, daß bei 70°C Reaktionen auftreten können, die mit der Cycloreversion von 1 zu Me_2Ge und TPN konkurrieren. Dabei kann die Germylen-Bildung teilweise (konz. HCl) oder vollständig (HCl-Gas) unterdrückt werden. Die Produkte 3 und 5 sind die einzigen Verbindungen, die aus 1 durch Spaltung nur einer Ge-C-Bindung hervorgegangen sind, wobei 3 wahrscheinlich durch den direkten Angriff eines Protons auf C-1 unter Öffnung der Brücke und 5 durch eine elektrophile Addition an die C-C-Doppelbindung im 7-Germanorbornadiengerüst und anschließende Umlagerung zum Germylkation gebildet wird. Die isomeren Germylkationen reagieren unter Abstraktion von Chloridionen zu 3 bzw. 5. Ein Zerfall in TPN und Me_2GeH^+ bzw. Me_2GeHCl (2) tritt nicht ein. Auch die Reaktionsprodukte 3 und 5 sind gegenüber einer solchen Reaktion inert; es handelt sich um farblose Feststoffe, die unbegrenzt an der Luft bei Raumtemperatur haltbar sind. Damit wird die hier erstmalig beschriebene Ge-C-Spaltung (Gln. (1), (2)), bereits klar von der bekannten Germylen-Bildung [3] abgegrenzt.

Die beobachtete Stabilität der Verbindungen 3-5 macht auch die Hypothese, daß bei der Palladium-katalysierten Erzeugung von Me_2Ge aus 1 intermediär die 4-Chlor-Derivate der Verbindungen 3 und 5 auftreten, die dann unter Bildung von Me_2GeCl_2 und TPN zerfallen [4], zumindest unwahrscheinlich.

In diesem Zusammenhang ist auch die angekündigte Veröffentlichung der Röntgenstrukturanalyse von 1 sehr interessant [5]. Diese würde Informationen über die Länge der beiden Ring-Ge-C-Bindungen bringen, was Vergleiche mit dem Verhalten der 7-Silanorbornadiene ermöglicht. Bei diesen wird eine Abhängigkeit des Verhaltens gegenüber Halogenen von den Si-C-Bindungslängen vermutet. Sind beide Bindungen gleich lang, so tritt keine Spaltung durch Hal_2 ein, sind sie

jedoch unterschiedlich wie im Falle des 1,4-Diphenyl-derivates, so werden zwei alternative Reaktionswege beobachtet [6], zum einen die Abspaltung von Dimethylsilylen, zum anderen eine "gewöhnliche" Silicium-organische Reaktion (Gl. (4)).



Die Tatsache, daß das 7-Germanorbornadien **1** bei 70°C mit HCl die Verbindungen **3** und **5** bildet, steht nicht im Widerspruch mit seiner Fähigkeit, unter denselben Bedingungen spontan, also in Abwesenheit von HCl, freies Dimethylgermylen zu erzeugen. Um keinen Zweifel an der weithin bevorzugten Qualität von **1** als Quelle für Me₂Ge [3] aufkommen zu lassen, wird der Reaktionsverlauf in Gegenwart von Salzsäure kinetisch mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bei +53°C verfolgt. Bei dieser Temperatur sollte die Halbwertszeit des spontanen Zerfalls des Germanorbornadiens in Me₂Ge und TPN mehr als 4 h betragen [7,8], die Reaktion ist dann strikt erster Ordnung.

Die Konzentrationsverläufe sind für das Edukt **1** (Kurve a) und das Produkt **3** (Kurve b) in Gegenwart überschüssiger Salzsäure und in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Abb. 1 aufgetragen. Bereits nach 3 h ist das 7-Germanorbornadien **1** vollständig verbraucht, wobei 78% 1,4-Dihydronaphthalinderivat **3** entstehen (Rest Polygerman). Die Reaktion gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung mit einer Halbwertszeit $t_{1/2} = 20$ min bei 53°C. Die Geschwindigkeitskonstante hat den Wert: $k = 0.22 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

In Abb. 2 sind die Konzentrationen von **1** in Gegenwart konzentrierter Salzsäure (Kurve a) und ohne HCl (Blindprobe, Kurve b) gegen die Zeit aufgetragen. Die Halbwertszeit des Zerfalls von **1** in Abwesenheit von HCl zu Me₂Ge und TPN beträgt bei 53°C 6 h 45 min ($k = 1.71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), wobei ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung zugrunde liegt, in Übereinstimmung mit unseren früheren Messungen [3,7–9]. Die Reaktion von **1** mit HCl zu **3** ist dagegen bei 53°C folglich ca. 20-mal schneller als die Cycloreversion zum Germylen Me₂Ge und TPN.

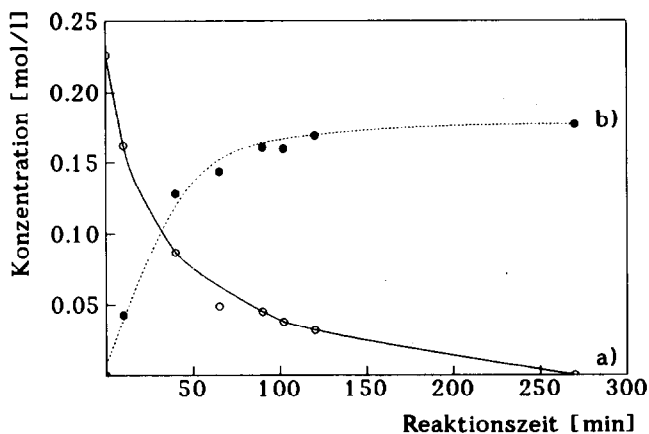


Abb. 1. Konzentrationsverläufe für **1** (Kurve a) und **3** (Kurve b) bei 53°C in Gegenwart von konz. Salzsäure nach Gl. (1) in Chlorbenzol.

Diese Ergebnisse bestätigen klar, daß es sich bei der Bildung der Dihydronaphthalinderivate **3** und **5** um eine völlig neue Reaktion von **1** handelt, die bei 70°C in Konkurrenz zur bekannten Bildung von freiem Dimethylgermylen [3] steht. Die Germylkationen, die als Vorstufen zu **3** und **5** angesehen werden können, sind keine Intermediate bei der Bildung von Me₂Ge, der Germylrest verbleibt vielmehr am Ring, wenn einmal die Ringspannung im 7-Germanorbornadien aufgehoben ist. Auch handelt es sich nicht um ein weiteres Beispiel für einen raschen, induzierten Zerfall, wie er in Gegenwart eines Thiacycloheptinderivates unter Germirenbildung stattfindet [10,11]. Es liegt dort zwar auch eine Reaktion 2. Ordnung vor, jedoch wird dort die Me₂Ge-Einheit aus **1** in das Produkt (das Germiren) übertragen [3,10,11]. Die bekannten Reaktionen des 7-Germanorbornadiens **1** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

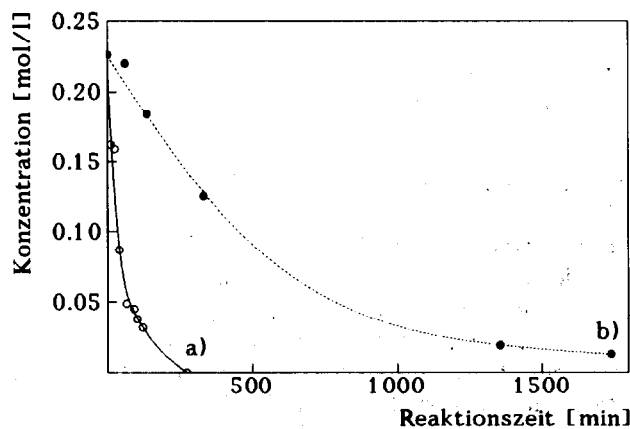


Abb. 2. Konzentrationsverläufe für **1** in Chlorobenzol (Spontanzerfall, Kurve b) und in Chlorobenzol bei Anwesenheit von konz. Salzsäure, beides bei 53°C.

TABELLE 1. Kinetik der Reaktionen von 7-Germanorbornadien 1

Reaktionstypen von 1	Kinetische Daten
(1) Nicht-induzierter Zerfall in freies Me ₂ Ge und TPN	Reaktion 1. Ordnung [3,7,9]: t _{1/2} (79°C) = 40 min, k = 1.73 · 10 ⁻² t _{1/2} (53°C) = 6 h 40 min, k = 1.71 · 10 ⁻¹
(2) Induzierter Zerfall in Gegenwart von Thiacycloheptin, Bildung eines Germirens	Reaktion 2. Ordnung [11]: t _{1/2} (40°C) = 35 min
(3) Spaltung nur einer Ge-C-Bindung durch HCl, Bildung von 3	Reaktion 2. Ordnung: t _{1/2} (53°C) = 20 min, k = 0.22 l mol ⁻¹ min ⁻¹

Im Vergleich mit anderen, ungespannten Tetraorganogermanium-Verbindungen fällt auf, daß dort aufgrund der hohen Stabilität der Ge-C-Bindung Funktionalisierungen oder Abwandlungen bereits vorhandener funktioneller Gruppen am organischen Rest ohne eine Spaltung der Ge-C-Bindung durchgeführt werden können. Ein gezielter Austausch organischer Liganden am Germanium ist dagegen lediglich durch Halogene oder Alkalimetalle möglich [12]. Das Auftreten der hier beobachteten neuen Reaktion wird aufgrund der Ringspannung im Bicyclus 1 möglich, hängt aber auch von der Acidität des Reagenzes ab. Mit Essigsäure (pK_A = 4.75) wird unter vergleichbaren Bedingungen ausschließlich die Entstehung von Me₂Ge mit dessen anschließender Insertion in die acide O-H-Bindung unter Bildung von CH₃COOGeMe₂H beobachtet (zum Vergleich: pK_A(HCl) = -7.0).

3. Experimenteller Teil

Bezüglich der Darstellung von 1 siehe Lit. [9]; alle anderen eingesetzten Verbindungen sind handelsüblich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Bezüglich der instrumentellen Analytik siehe Lit. [1].

3.1. Thermolyse von 1 bei 70°C in Gegenwart von konz. HCl

Eine Suspension aus 1.0 g (2.0 mmol) 1 gelöst in 10 ml Chlorbenzol und 5 ml konz. Salzsäure wird 4 h unter Argon bei 70°C kräftig magnetisch gerührt. Nachdem die Phasen getrennt worden sind, wird die organische Phase getrocknet. Sie enthält (neben TPN) 2 Produkte im Verhältnis 2/1 (¹H-NMR, Gesamterausbeute 100%). Die GC-MS-Analyse der flüchtigen Bestandteile (20°C/0.001 Torr) weist das Hauptprodukt als Me₂GeHCl (2) [1] aus. In Spuren wird hierbei

auch Tetramethyldigermoxan (Me₂HGe)₂O, das Insertionsprodukt von Me₂Ge in H₂O, gefunden [1]. Der Rückstand, bestehend aus TPN und Nebenprodukt, läßt sich durch Digerieren mit n-Pentan nicht auftrennen. Durch Spektrenvergleich (NMR, IR) kann das Nebenprodukt als 3 identifiziert werden (spektroskopische Daten s. u.). Bei einer säulenchromatographischen Trennung der benzolischen Lösung über Kieselgel 60 (Macherey-Nagel, G/UV₂₅₄) wird mit CH₂Cl₂ als Laufmittel zunächst TPN eluiert, dann mit Essigester 4 als farbloser Feststoff (Austausch Cl gegen OH auf der Säule), wobei eine möglichst kurze Verweildauer auf der Säule essentiell ist (Flash-Chromatographie, Gesamtdauer 0.5 h), um eine vollständige Zersetzung zu TPN und polymeren Ge-haltigen Verbindungen zu vermeiden: 0.05 g (5% d. Th.) 1-(Hydroxy-dimethylgermyl)-1,2,3,4-tetraphenyl-1,4-dihydronaphthalin (4), Smp. 96°C. ¹H-NMR (C₆D₆): 0.31 (s, 3H, GeMe); 0.36 (s, 3H, GeMe); 4.45 (s, 1H, CH); 6.39–7.58 (m, 25H, Ar-H, OH). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.88 (s, 6H, GeMe); 4.67 (s, 1H, CH); 6.98–7.91 (m, 25H, Ar-H, OH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 3.51, 5.38 (GeCH₃); 55.90 (CHPh); 56.19 (C_q, C(GeMe₂OH)Ph); 125.3–140.7 (Ar-C, Vinyl-C). MS (70 eV): 554 (12%, M⁺); 536 (2%, M⁺ - H₂O); 443 (100%, M⁺ - Me₂GeOH); 355 (68%, M⁺ - Me₂GeOH-PhH); 278 (22%, M⁺ - Me₂GeOH-PhH-Ph); 121 (19%, Me₂GeOH⁺). IR (KBr): 3590, 3420 (br. OH); 708, 698 (s, Ge-O). Gef.: C, 78.4; H, 5.9. C₃₆H₃₂GeO (553.2) ber.: C, 78.2; H, 5.8%. Wird 4 mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und diese dann bei 0.001 torr durch Erhitzen mit der entleuchteten Flamme des Bunsenbrenners wieder ausgetrieben, wobei 4 schmilzt, wird das Chlorid 3 zurückgebildet (Smp., Misch-Smp.). Thermolysiert man 1 in Gegenwart von Eisessig (17 M) statt konzentrierter Salzsäure (Ansatzverhältnis wie oben), wird quantitativ CH₃COOGeMe₂H gebildet (GC, ¹H-NMR).

3.2. Reaktion von 1 mit konz. Salzsäure bei Raumtemperatur

Nach 18 Tagen bei 20°C hat sich eine Suspension 0.15 g (0.3 mmol) 1, 5 ml PhCl und 2.5 ml konz. HCl unter Rühren vollständig zu einem Produkt umgesetzt (Reaktionskontrolle mittels NMR), das nach der Trennung der Phasen, Trocknen der organischen Phase über CaCl₂, Einengen bis zum Trocknen und Waschen mit n-Pentan als kristalliner, farbloser Festkörper erhalten wird: 0.12 g (75%) 1-(Chlordimethylgermyl)-1,2,3,4-tetraphenyl-1,4-dihydronaphthalin 3, Smp. 78°C, 2 ist abwesend. ¹H-NMR (C₆D₆, 60 MHz): 0.65, 0.70 (s, 3H, GeMe); 4.8 (s, 1H, CH); 6.8–7.7 (m, 24H, Ar-H). IR (KI): 364 (w, Ge-Cl). Gef.: C, 75.5; H, 5.5. C₃₆H₃₁ClGe (571.7) ber.: C, 75.6; H, 5.5%.

3.3. Thermolyse von **1** bei 70°C in Gegenwart von HCl-Gas

Durch eine Lösung von 1.0 g (2.0 mmol) **1** in 10 ml Chlorbenzol wird bei 70°C für 4 h ein kräftiger HCl-Gas-Strom geleitet. Überschüssiges Gas wird durch einen Argon-Strom ausgetrieben. Es sind 2 Produkte (Verhältnis 4/1) in einer Gesamtausbeute von 100% entstanden. Nach der Entfernung des Lösungsmittels und Digerieren mit n-Pentan liegen sie als Feststoffgemisch vor: 0.7 g (65% d. Th.), 1-(Chlordimethylgermyl)-1,2,3,4-tetraphenyl-1,4-dihydronaphthalin (**3**) (80% Rohausb.) und 1-(Chlordimethylgermyl)-1,2,3,4-tetraphenyl-1,2-dihydronaphthalin (**5**) (20% Rohausb.), Smp. 134–142°C, das in dieser Form analysiert wird. Me₂GeHCl und polymere Ge-haltige Verbindungen wurden nicht gebildet. ¹H-NMR (C₆D₆): 0.32, 0.35 (s, 3H, GeMe **5**); 0.65, 0.70 (s, 3H, GeMe **3**); 4.78 (s, CH); 6.84–7.70 (m, Ar-H). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.33 (s, 6H, GeMe **5**); 0.70 (s, 6H, GeMe **3**); 4.43 (s, 1H, CH **3**); 4.77 (s, 1H, CH **5**); 6.57–7.47 (m, Ar-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): **3**: 3.50, 5.38 (GeCH₃); 55.87 (CHPh); 56.19 (C_q, C(GeMe₂Cl)Ph); 125.2–143.1 (Ar-C, Vinyl-C). **5**: 4.56, 6.15 (GeCH₃); 52.67 (C_q, C(GeMe₂Cl)Ph); 53.47 (CHPh); 125.2–143.1 (Ar-C, Vinyl-C). MS (70 eV): 572 (1.2%, M⁺); 433 (100%, M⁺ – Me₂GeCl); 355 (21%, M⁺ – Me₂GeCl-C₆H₆).

3.4. Kinetische Untersuchung

Einer Lösung aus 1.00 g (1.87 mmol) **1**, 0.28 ml (2.0 mmol) 1-Methylnaphthalin (als Standard) und 8.00 ml Chlorbenzol wird 1 ml zur ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung entnommen (NMR für t = 0 min, [**1**] = 0.226 mol/l). Der Rest wird mit 4 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und neben der NMR-Probe (Blind-

probe) auf 53°C unter Rühren erhitzt. In gewissen Zeitabständen, siehe Abbn. 1, 2, werden von der organischen Phase des Reaktionsgemisches NMR-Spektren aufgenommen. Die Konzentrationen an Edukt **1** und Produkt **3** werden aus der Integration bezogen auf 1-Methylnaphthalin bestimmt und sind in den Abbn. 1 und 2 gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Förderung.

Literatur

- 1 B. Klein, W. P. Neumann, M. Weisbeck und S. Wienken, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 B. Klein, Dissertation Universität Dortmund 1992.
- 3 W. P. Neumann, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 311. Dort zahlreiche weitere Zitate.
- 4 M. P. Egorov, A. M. Galminas, M. B. Ezhova, S. P. Kolesnikov und O. M. Nefedov, *Main Group Met. Chem.*, 13 (1990) 269.
- 5 M. P. Egorov, M. B. Ezhova, S. P. Kolesnikov, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov und O. M. Nefedov, *Main Group Met. Chem.*, im Druck.
- 6 H. Appler und W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 247.
- 7 G. Billeb, H. Brauer, S. Maslov und W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 11.
- 8 G. Billeb, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1990.
- 9 W. P. Neumann und M. Schriewer, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 3273.
- 10 A. Krebs und J. Berndt, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 4083.
- 11 M. P. Egorov, Vortrag und persönliche Mitteilung, Dortmund, 15. Juni 1989.
- 12 G. Bähr und H.-O. Kalinowski, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl, Band XIII/6, Thieme, Stuttgart 1978.