

Journal of Organometallic Chemistry, 82 (1974) 73–79
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON DIORGANOGERMANIUM-DISULFINSÄUREESTERN

EKKEHARD LINDNER und KONRAD SCHARDT

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität, D74 Tübingen 1, Auf der Morgen-
 stelle (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. Juni 1974)

Summary

Diorganogermaniumdisulfinic esters of the type $R_2Ge(O_2SR')_2$ ($R = CH_3$, $R' = CH_3$, C_6H_5 , $p-CH_3C_6H_4$; $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, $p-CH_3C_6H_4$) which are sensitive to hydrolysis are obtained by reaction of the corresponding diorganogermanium dichlorides with anhydrous silver sulfinates. The newly prepared compounds are thoroughly investigated on the basis of their 1H NMR, mass, IR and Raman spectra. The methyl ester $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ is compared with the already known sulfinato complex of tin with the same formal composition.

Zusammenfassung

Die hydrolyseempfindlichen Diorganogermaniumdisulfinsäureester des Typs $R_2Ge(O_2SR')_2$ ($R = CH_3$, $R' = CH_3$, C_6H_5 , $p-CH_3C_6H_4$; $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, $p-CH_3C_6H_4$) erhält man durch Umsetzung der entsprechenden Diorganogermaniumdichloride mit wasserfreien Silbersulfinaten. Die neu dargestellten Verbindungen werden eingehend anhand ihrer 1H -NMR-, massen-, IR- und Ramanspektren untersucht. Der Methylester $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ wird mit dem schon bekannten Sulfinato-Komplex des Zinns der gleichen formalen Zusammensetzung verglichen.

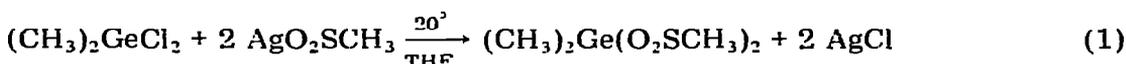
Einleitung

Im Zuge unserer Untersuchungen der Sulfinsäurederivat von Elementen der 4. Hauptgruppe interessierten wir uns für die Darstellung und die Charakterisierung der bisher noch völlig unbekanntenen Diorganogermaniumdisulfinsäure-Derivate, um sie mit den schon beschriebenen homologen Diorganozinn- [1-4] und -blei-sulfinato-Komplexen [5-7] vergleichen zu können. Nachdem SO_2 -Ein-

schiebungsreaktionen in aliphatische und aromatische Tetraorganogermaniumverbindungen erfolglos sind, galt unser besonderes Augenmerk ihrer Synthese mit Hilfe der Silbersalzmethode und der spektroskopischen Untersuchung der Germaniumverbindung mit der formalen Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$, welche als Grundkörper der Verbindungsklasse $\text{R}_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SR})_2$ angesehen werden kann. Infolge ihres einfachen Baus sollten sich strukturelle Untersuchungen besonders hinsichtlich eines Vergleichs mit $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ [1, 4] und $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ [7] durchführen lassen.

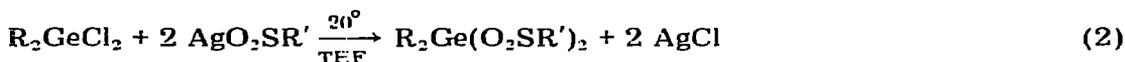
I. Resultate und Diskussion

$(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ reagiert mit der stöchiometrischen Menge $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ag}$ in organischen Lösungsmitteln wie THF unter Lichtausschluss gemäss Gl. 1 zum



Dimethylgermaniumdimethansulfinsäureester und AgCl . Beim Aufarbeiten scheiden sich farblose Kristalle vom Schmp. 17° ab. Die monomere, extrem hydrolyseempfindliche Verbindung löst sich in THF oder CCl_4 , wenig dagegen in Petroläther.

Auf dem gleichen Wege lassen sich auch Disulfinsäureester des Germaniums mit verschiedenen Organoresten darstellen (Gl. 2). Merkwürdigerweise ist es im Gegensatz zum *p*-Toluolsulfinsäureester nicht möglich, die entsprechende Phenylverbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ zugänglich zu machen.



($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)

Die Darstellung der Disulfinsäureester des Germaniums ist nicht unproblematisch, da Konkurrenzreaktionen zur Veresterung auftreten können. So beobachtet man beispielsweise bei der Synthese von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\textit{p}\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ ein gelbes Filtrat, aus dem man nach dem Abziehen des Lösungsmittels eine gelbe Substanz isoliert, bei der es sich aufgrund der Elementaranalyse und des Massenspektrums wahrscheinlich um ein polymeres $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}]_n$ handelt. Polymere Organogermaniumverbindungen werden in der Literatur als Produkte einer Art Wurtz-Reaktion zwischen Organogermaniumhalogeniden und Alkalimetallen beschrieben [8]. Die Rolle des Alkalimetalls könnte hier das Silber, welches durch Lichteinwirkung auf das Silbersulfinat freigesetzt wird, übernehmen.

Die gemäss Gl. (2) dargestellten Ester $\text{R}_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SR}')_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) sind feuchtigkeitsempfindlich, lösen sich leicht in THF, CCl_4 , Äther, sowie CHCl_3 , dagegen wenig in Petroläther und sind mit Ausnahme von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ kristallin. Von Luftsauerstoff werden sie wie die Monosulfinsäureester [9-11] schnell angegriffen. $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\textit{p}\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ schmilzt bei 45°C ; von $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\textit{p}\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ liessen sich infolge ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit keine genauen Schmelzpunkte ermitteln.

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTREN EINIGER DIORGANOGERMANIUMDISULFINsäUREESTER (TMS INTERNER STANDARD)

| Verbindung | Chem. Verschiebung τ (ppm) | | | Zuordnung | | |
|--|------------------------------------|------|------|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2^a$ | 8.94, | | 7.43 | $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$, | | CH_3SO_2 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2^a$ | 9.17, | 2.6, | 7.57 | $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$, | C_6H_4 , | $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2^b$ | 2.6, | | 7.40 | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$, | | CH_3SO_2 |

^a Lösung: CCl_4 . ^b Lösung: CDCl_3 .

II. Diskussion der ¹H-NMR- und Massenspektren

In Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen der Protonen in den Verbindungen $\text{R}_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SR}')_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) vergleichend zusammengestellt.

Das Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ zeigt erwartungsgemäss zwei Singulets bei τ 7.43 und 8.94 im Intensitätsverhältnis 1/1, wobei das Signal bei niedrigerem Feld von den Protonen der CH_3SO_2^- -Gruppe herrührt. Während also in den Monosulfinsäureestern [11] die CH_3SO_2 -Protonen zwischen τ 7.50 und 7.65 absorbieren, verschiebt sich das Signal in der Disulfinsäureestergruppierung nach niedrigerem Feld. Die Phenylprotonen von $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ sind in vier Hauptsignale aufgespalten, die auf p -Disubstitution zurückzuführen sind (Kopplungskonstante 8.5 Hz). Die unerwartet hohe Lage des Signals der unmittelbar an das Germaniumatom gebundenen Methylgruppen ergibt sich aus dem positiven induktiven Effekt der beiden p -disubstituierten Phenylkerne. Die Flächenverhältnisse der Protonensignale dieser Verbindung verhalten sich etwa wie 4/3/4. Die chemischen Verschiebungen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Das Intensitätsverhältnis der Phenyl- zu den Methylprotonen verhält sich wie 5/3.

Im Massenspektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ treten Thermolyseprodukte dieses Esters auf. Bezüglich des Molekülpeaks, der bei m/e 262 (bezogen auf ⁷⁴Ge) auftreten sollte, lassen sich keine eindeutigen Aussagen treffen. Erst das

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE PEAKS AUS DEM MASSENSPEKTRUM VON $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ (BEZOGEN AUF ⁷³Ge)

| m/e | Zuordnung |
|-------|--|
| 262 | $[\text{M}]^{\ddagger}$ fehlt |
| 183 | $\{(\text{CH}_3)_2\text{GeO}_2\text{SCH}_3\}^{\ddagger}$ |
| 168 | $\{(\text{CH}_3)_2\text{GeO}_2\text{S}\}^{\ddagger}$ |
| 139 | $[\text{GeO}_2\text{SH}]^{\ddagger}$ |
| 119 | $\{(\text{CH}_3)_3\text{Ge}\}^{\ddagger}$ |
| 104 | $\{(\text{CH}_3)_2\text{Ge}\}^{\ddagger}$ |
| 65 | $[\text{SO}_2\text{H}]^{\ddagger}$ |
| 64 | $[\text{SO}_2]^{\ddagger}$ |

um 79 Masseneinheiten ärmere Fragment mit m/e 183 kann einwandfrei der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}_2\text{SCH}_3]^+$ zugeordnet werden (vgl. Tabelle 2). Abspaltung von SO_2 führt zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]^+$ mit m/e 119. Daneben ist auch die Eliminierung von CH_3 aus $[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}_2\text{SCH}_3]^+$ zu beobachten. Der monomere Bau ergibt sich eindeutig aus Molekulargewichtsbestimmungen.

III. Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Die IR- und Raman-Spektren des Dimethansulfinsäureesters, $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$, für deren Interpretation die Schwingungsspektren von $(\text{CH}_3)_2\text{GeF}_2$ [12] und $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$ [13] dienten, eignen sich wegen ihrer Übersichtlichkeit für eine Zuordnung der wichtigsten Grundschwingungen. Auch ist ein Vergleich mit dem Spektrum des Sulfinatokomplexes $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ [4] von Interesse.

Die antisymmetrischen und symmetrischen CH_3 -Valenzschwingungen, welche sich vor allem im Raman-Spektrum durch ihre unterschiedliche Intensität ausweisen (vgl. Tabelle 3), absorbieren zwischen 3010 und 2920 cm^{-1} . Die antisymmetrische CH_3 -Deformationsschwingungen der an das Germanium und an den Schwefel des Sulfinsäurerestes gebundenen Methylgruppen erscheinen bei 1415 cm^{-1} . Die entsprechenden symmetrischen Deformationsschwingungen beobachtet man isoliert bei 1300 bzw. $1250\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$. Auch $\rho((\text{CH}_3)/\text{S})$ und $\rho((\text{CH}_3)/\text{Ge})$ findet man getrennt bei 950 bzw. 825 cm^{-1} . $\nu(\text{SO})$ lässt sich im IR-Spektrum eindeutig bei 1122 und im Raman-Spektrum bei 1124 cm^{-1} festlegen. Für die $\text{Ge}(\text{O}-\text{S}^{\leftarrow})_2$ -Gruppierung sind bei Annahme von C_{2v} -Lokalsymmetrie im Prinzip 4 IR- und Raman-aktive Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $2 A_1 + 2 B_1$ zu erwarten. Je zwei Schwingungen besitzen vorwiegend S—O- bzw. GeO_2 -Charakter. Ob tatsächlich vier Banden auftreten, ist von der Kopplung des Systems abhängig.

Man findet vor allem im IR-Spektrum bei 825 und 785 cm^{-1} zwei intensive Absorptionen, welche sicherlich starken S—O-Charakter besitzen. Wir haben diese beiden Banden vereinfacht als $\nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$ bezeichnet (vgl. Tabelle 3). Auch für

TABELLE 3

ZUORDNUNG DER WICHTIGSTEN GRUNDSCHWINGUNGEN DES IR- UND RAMAN-SPEKTRUMS VON $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ (IN cm^{-1} , PHASE FLÜSSIG)

| IR | Raman | Zuordnung |
|----------|----------|--|
| 3008 m | 3007 s | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ |
| 2921 m | 2923 st | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ |
| 1413 m | 1415 m | $\delta_{\text{as}}((\text{CH}_3)/\text{Ge}) + \delta_{\text{as}}((\text{CH}_3)/\text{S})$ |
| 1298 m | 1300 sss | $\delta_{\text{s}}((\text{CH}_3)/\text{S})$ |
| 1254 s·m | 1262 s | $\delta_{\text{s}}((\text{CH}_3)/\text{Ge})$ |
| 1122 st | 1124 st | $\nu(\text{SO})$ |
| 952 m | 950 sss | $\rho((\text{CH}_3)/\text{S})$ |
| 825 st | — | $\rho((\text{CH}_3)/\text{Ge}) + \nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$ |
| 785 sst | 770 sss | $\nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$ |
| 695 m | 701 sst | $\nu(\text{C—S})$ |
| 652 m | 665 s | $\nu_{\text{as}}(\text{GeC}_2)$ |
| 608 m | 590 sst | $\nu_{\text{s}}(\text{GeC}_2)$ |
| 383 m | 392 st | $\nu_{\text{s}}(\text{SOGe})$ |

TABELLE 4

$\nu(\text{SO})$ - UND $\nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$ -VALENZSCHWINGUNGEN (IN cm^{-1}) EINIGER DISULFINSÄUREESTER DES GERMANIUMS

| Verbindung | $\nu(\text{SO})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$ | Phase |
|---|------------------|--------------------------------|-------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ | 1138 st | 815 sst 785 sst | THF |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{p-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ | 1135 st | 815 sst 785 sst | Nujol |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ | 1130 sst | 820 sst 785 sst | Film |

die GeO_2 -Gruppierung wären zwei Banden zu erwarten. Wir konnten jeweils eine Bande im IR- und Raman-Spektrum bei 383 bzw. 392 cm^{-1} auffinden, die hierfür charakteristisch ist. Sie ist in Tabelle 3 entsprechend als $\nu_s(\text{SOGe})$ bezeichnet.

Auffallend ist wiederum die grosse Intensität der Raman-Bande bei 701 cm^{-1} , die wir auf $\nu(\text{C-S})$ zurückführen und welche im IR-Spektrum bei 695 cm^{-1} mit mittlerer Intensität erscheint. $\nu_{\text{as}}(\text{GeC}_2)$ und $\nu_s(\text{GeC}_2)$ lassen sich leicht festlegen, da im Raman-Spektrum die Bande für die symmetrische GeC_2 -Valenzschwingung mit hoher, diejenige für $\nu_{\text{as}}(\text{GeC}_2)$ mit geringerer Intensität auftritt. Im IR-Spektrum besitzen beide Absorptionen etwa mittlere Intensität.

Die GeC_2 -Valenzschwingungen sind im Vergleich zu denjenigen von $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$ nach höheren Wellenzahlen verschoben [11]. Die Tatsache, dass im IR-Spektrum zwei GeC_2 -Absorptionen auftreten, spricht für eine nicht-lineare Anordnung der Methylgruppen. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, dass im IR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ nur eine IR-aktive SnC_2 -Absorption ($\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_2)$) auftrat [4]. Wir führten dies auf eine lineare Anordnung der $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung zurück. Der Unterschied wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass im $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ eine pseudotetraedrische und im $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ eine pseudooktaedrische Umgebung des Germaniums bzw. Zinns vorliegt. Im $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ liegen die gleichen strukturellen Verhältnisse wie im $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ vor.

In Tabelle 4 sind schliesslich noch die im IR-Spektrum beobachteten $\nu(\text{SO})$ - und $\nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$ -Absorptionen einiger weiterer Diorganogermaniumdisulfinsäureester zusammengestellt. Sie liegen in den üblichen Erwartungsbereichen.

Insgesamt lässt sich somit feststellen, dass alle hier beschriebenen Diorganogermaniumdisulfinsäurederivate im Gegensatz zu den homologen Diorganozinn-disulfinatn als echte Ester vorliegen, in denen die Sulfinsäurereste über jeweils nur ein Sauerstoffatom an das Germanium geknüpft sind.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen von Diorganogermaniumdihalogeniden mit Silberorganosulfinatn wurden in Schlenkrohren unter peinlichstem Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten N_2 -Atmosphäre bzw. im Hochvakuum durchgeführt. Infolge der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der Ester ist es ratsam, das Schutzgas über mehrere hintereinandergeschaltete, mit P_4O_{10} gefüllte U-Rohre zu trocknen. Die Silbersalze müssen unter Lichtausschluss dargestellt und aufbewahrt werden. Sämtliche Lösungsmittel müssen getrocknet (LiAlH_4) und N_2 -gesättigt sein.

I. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von Diorganogermaniumdisulfinsäureestern

10-20 mMol des betreffenden Silberosalzes werden in ca. 50 ml THF aufgeschlämmt. Hierzu tropft man langsam unter gutem Rühren die entsprechende Menge Diorganogermaniumdihalogenid in 5-10 ml THF. Nach beendeter Zugabe wird noch gerührt und anschliessend das Reaktionsgemisch mit einer D4-Fritte (mit Glaswolle dicht belegt) filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml Lösung eingengt, mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt und abgekühlt. Die ausgeschiedene farblose Substanz wird mit einer D3-Fritte filtriert und im Hochvakuum getrocknet. $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ lässt sich nur bei -10 bis -20° in kristalliner Form abfiltrieren.

(1) *Dimethylgermaniumdimethansulfinsäureester*. Einwaage 2.95 g (15.77 mMol) AgO_2SCH_3 und 1.26 g (7.88 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$. Reaktionszeit 1.5 Stunden. (Gef.: C, 18.96; H, 5.07; S, 24.29; Mol.-Gew. osmometr. in CCl_4 , 327. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{GeO}_4\text{S}_2$ ber.: C, 18.41; H, 4.63; S, 24.58%; Mol.-Gew., 260.85).

(2) *Dimethylgermaniumdibenzolsulfinsäureester*. Einwaage 2.85 g (11.46 mMol) $\text{AgO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ und 0.99 g (5.73 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$. Reaktionszeit 1.7 Stunden. (Gef.: C, 43.80; H, 4.52; S, 16.29. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{GeO}_4\text{S}_2$ ber.: C, 43.67; H, 4.18; S, 16.65%.)

(3) *Dimethylgermaniumdi-p-toluolsulfinsäureester*. Einwaage 2.0 g (7.6 mMol) $\text{Ag}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ und 0.66 g (3.8 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$. Reaktionszeit 1.5 Stunden. (Gef.: C, 46.64; H, 5.07; S, 15.71; Mol.-Gew. osmometr. in CCl_4 , 431. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{GeO}_4\text{S}_2$ ber.: C, 46.52; H, 4.88; S, 15.52%; Mol.-Gew., 413.05.)

(4) *Diphenylgermaniumdimethansulfinsäureester*. Einwaage 4.13 g (22.0 mMol) AgO_2SCH_3 und 3.28 g (11.0 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$. Reaktionszeit 1.5 Stunden. (Gef.: C, 43.24; H, 4.68; S, 16.25. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{GeO}_4\text{S}_2$ ber.: C, 43.67; H, 4.18; S, 16.65%.)

(5) *Diphenylgermaniumdi-p-toluolsulfinsäureester*. Einwaage 1.79 g (6.82 mMol) $\text{Ag}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ und 1.0 g (3.41 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$. Reaktionszeit 2 Stunden. (Gef.: C, 56.38; S, 11.62; Mol.-Gew. osmometr. in CHCl_3 , 540. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{GeO}_4\text{S}_2$ ber.: C, 58.13; S, 11.91%; Mol.-Gew., 537.19.)

II. $^1\text{H-NMR}$ -, Massen-, IR- und Raman-Spektren

Die Aufnahmen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgten mit einem Varian A-60A-Gerät bei einer Frequenz von 60 MHz und einer Arbeitstemperatur von 37°C . Als Lösungsmittel wurden CCl_4 und CDCl_3 verwendet, als Standard diente TMS (intern). Zur Registrierung des Massenspektrums diente ein Spektrometer der Firma Varian MAT, Bremen, Modell CH-4 B. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 12 Gitterspektrographen aufgenommen. Die Aufnahme des Raman-Spektrums erfolgte mit einem Coderg-Spektrometer, Modell PH 1, mit Spectra Physics Helium-Neon Laser.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 E. Lindner, U. Kunze, G. Vitzthum, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) 131.
- 2 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, **38** (1972) 51.
- 3 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, **40** (1972) 327.
- 4 E. Lindner und D. Frembs, *J. Organometal. Chem.*, **49** (1973) 425.
- 5 R. Gelius, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **349** (1967) 22.
- 6 F. Huber und F.-J. Padberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **351** (1967) 1.
- 7 U. Stahlberg, R. Gelius und R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **355** (1967) 230.
- 8 W. Metlesics und H. Zeiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82** (1960) 3321; **82** (1960) 3324.
- 9 E. Lindner und K. Schardt, *J. Organometal. Chem.*, **44** (1972) 111.
- 10 E. Lindner und K. Schardt, *J. Organometal. Chem.*, **50** (1973) C33.
- 11 E. Lindner und K. Schardt, *J. Organometal. Chem.*, **81** (1974) 145.
- 12 J.W. Anderson, G.K. Barker, A.J.F. Clark, J.E. Drake und R.T. Hemmings, *Spectrochim. Acta A*, **30** (1974) 1081.
- 13 J.E. Griffiths, *Spectrochim. Acta*, **20** (1964) 1335.