

BASENSTABILISIERTE GERMYLENE

II*. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON BENZOTHAZOL-DICHLORGERMYLEN

PETER JUTZI, HANS-JOACHIM HOFFMANN und KARL-HEINZ WYES

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D 8700 Würzburg, Am Hubland (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Juni 1974)

Summary

The reaction of benzothiazol-2-yltrimethylsilane with trichlorogermane yields 2-trimethylsilylbenzothiazoliumtrichlorogermanate (VI), from which the monomeric benzothiazoldichlorogermylene (IX) is obtained under elimination of trimethylchlorosilane. The constitution of IX is confirmed by ^1H NMR, IR and mass spectra. The germanium–nitrogen bond in IX is shown to be very reactive: it is easily cleaved by boron trichloride and hydrogen chloride; exchange reactions take place with aromatic nitrogen bases. A carbene analogous insertion into the carbon–halogen bond occurs with benzyl chloride.

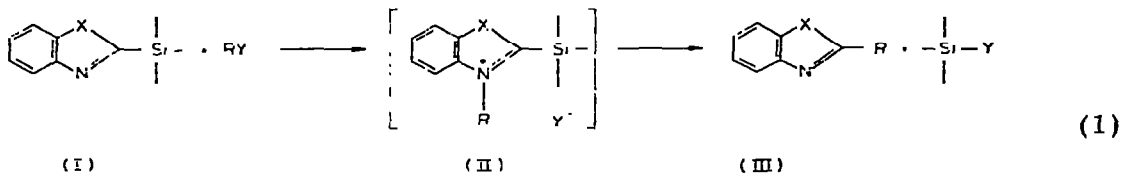
Zusammenfassung

Die Umsetzung von Benzothiazol-2-yl-trimethylsilan mit Trichlorgerman führt zum 2-Trimethylsilylbenzothiazoliumtrichlorgermanat (VI), aus welchem unter Trimethylchlorsilan-Abspaltung das monomere Benzothiazoldichlorgermylen (IX) erhalten wird. Die Konstitution von IX wird durch ^1H -NMR-, IR- und Massenspektren gesichert. Die Germanium–Stickstoff-Bindung in IX erweist sich als sehr reaktiv: sie wird leicht durch Bortrichlorid bzw. Chlorwasserstoff gespalten; mit aromatischen Stickstoffbasen treten Austauschreaktionen ein. Eine carbenanaloge Einschiebung in die Kohlenstoff–Halogen-Bindung erfolgt bei Umsetzung mit Benzylchlorid.

Bei Untersuchungen an Benzothiazol-2-yl- und 3-Methyl-benzimidazol-2-ylsilanen hatten wir festgestellt, dass sich diese Verbindungen durch eine überraschend reaktive Bindung zwischen dem Siliciumatom und dem Kohlenstoffatom

* I. Mitteilung, siehe Ref. 1.

des Heterocyclus auszeichnen [2–4]. Umsetzungen mit elektrophilen Agentien RY verlaufen schon unter sehr milden Bedingungen unter Spaltung der Si—C-Bindung, wobei der Silyl­ligand jeweils als elektrofuge Abgangsgruppe fungiert

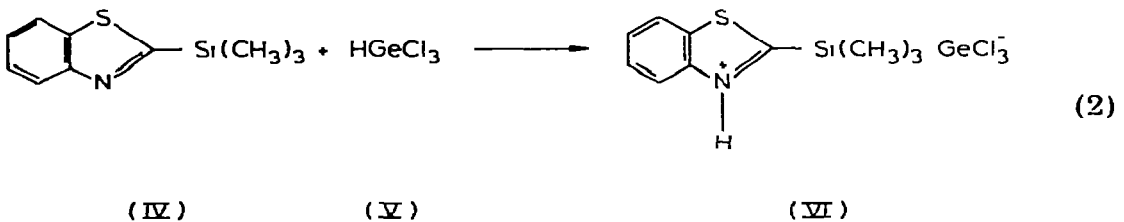


X = S, N-CH₃, RY = HOH, HCl, HJ, RR'SiCl₂, RR'GeCl₂, RCOCl

(Gl. 1). Zwischenstufen des Typs II konnten nur in wenigen Fällen isoliert werden. Eine Variante zu obigem Reaktionsprinzip wird im folgenden beschrieben.

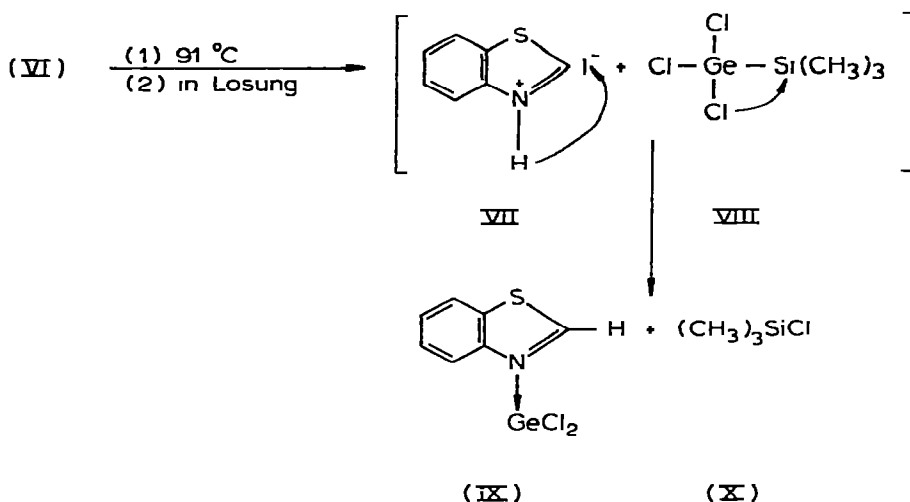
Darstellung von Benzothiazoldichlorgermylen

Setzt man Benzothiazol-2-yl-trimethylsilylan (IV) in Pentan mit Trichlorgermar (V) um, so fällt sofort ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus, der aufgrund von IR- und ¹H-NMR-Daten als 2-Trimethylsilylbenzothiazolium-trichlorgermanat (VI) identifiziert werden konnte (Gl. 2).



Ähnlich wie Verbindungen des Typs II erweist sich auch VI als in Lösung und im festen Zustand recht instabil. So beobachteten wir bei Lösungen von VI in Benzol, Äthylenbromid und Chloroform bereits bei Raumtemperatur eine langsame Zersetzung unter Trimethylchlorsilanabspaltung, die durch Erwärmen noch beschleunigt werden kann. Im kristallinen Zustand tritt gleichzeitig mit dem Schmelzvorgang Zersetzung unter Gasentwicklung (Trimethylchlorsilan) ein, die nach Ergebnissen der Differentialthermoanalyse bei 91°C beginnt und exotherm verläuft. In beiden Fällen entsteht als weiteres Zersetzungsprodukt Benzothiazoldichlorgermylen (IX), welches nach Umkristallisation aus Benzol oder Chloroform analysenrein in Form farbloser Kristalle anfällt. Verb. IX liegt in Lösung monomer vor, erweist sich als thermisch äusserst stabil und ist überraschend unempfindlich gegenüber Hydrolyse und Luftsauerstoff. IX ist in wasserfreiem Äthanol, in Äthylebromid und in Chloroform gut, in Benzol mässig und in Pentan äusserst schlecht löslich. Seine Konstitution wird durch spektroskopische Daten und durch eine Röntgenstrukturanalyse [1] gesichert.

Unsere mechanistischen Vorstellungen gehen dahin, dass nach einem nukleophilen Angriff des Trichlorgermanat-Ions die Si—C-Bindung in VI gespalten wird, wobei die zwitterionische Struktur (VII) und Trimethylsilyltrichlorgerman (VIII) gebildet werden. VII stabilisiert sich durch Prototropie zum Benzothiazol, aus VIII entstehen im Sinne einer α-Eliminierung Trimethylchlorsilan (X) und Di-



chlorgermynen, welches durch Koordination am Iminostickstoff des Benzothiazols in Form von IX abgefangen wird. Einen Hinweis für das intermediäre Auftreten von VIII erhält man aus dem Massenspektrum von VI, in welchem das Fragment VII anhand seiner typischen Isotopenverteilung zweifelsfrei zugeordnet werden kann (siehe Experimentalkteil).

Bei Umsilylierungsreaktionen mit Benzothiazol-2-yl-dimethyläthylsilan bzw. mit Benzothiazol-2-yl-triäthylsilan hatten wir beobachtet, dass durch den Ersatz von Methyl- gegen Äthylgruppen am Silicium ein nukleophiler Angriff merklich erschwert wird [5]. Im Falle der Reaktion dieser Silane mit Trichlorgerman reicht dieser Effekt allerdings nicht aus, um in Lösung stabile Verbindungen des Typs VI herzustellen. Auch hier tritt langsame Zersetzung zu IX und entsprechenden Chlorsilanen ein.

Spektroskopische Daten

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IX ist das Resonanzsignal für das C(2)-Proton im Vergleich zum freien Benzothiazol (XI) um 1.22 ppm zu tieferem Feld verschoben. Dies lässt sich damit erklären, dass durch die Ausbildung der Stickstoff-Germanium-Bindung eine Abnahme der Elektronendichte am N-Atom erfolgt, die durch die Elektronen des aromatischen Ringsystems teilweise kompensiert wird und zu einer Entschirmung des C(2)-Protons führt. Ähnliche Beobachtungen wurden von Beck an Benzazol-Carbonylkomplexen gemacht, in denen Stickstoff-Übergangsmetall-Bindungen vorliegen [6]. In Tabelle 1 werden die Resonanzsignale für C(2)-H in den Spektren von Benzothiazol (XI), Benzothiazol-dichlorgermylen (IX) und Benzothiazol-pentacarbonylchrom (XII), -molybdän (XIII) und -wolfram (XIV) miteinander verglichen. In allen Komplexen wirkt sich die Koordination am Imino-Stickstoff auf die Abschirmung des C(2)-Protons in etwa gleich aus.

Das IR-Spektrum von IX ist nahezu deckungsgleich mit dem des freien Benzothiazols, von den zusätzlich auftretenden Banden werden die Ge-Cl-Valenzschwingungen bei 330 und 295 cm^{-1} zugeordnet. In Tabelle 2 wurden für verschiedenartige Verbindungstypen die beobachteten $\nu(\text{Ge-Cl})$ -Schwingungen verglichen. Vom Trichlorgermanat-Anion (VI) über den Dichlorgermylenkomplex (IX) und über

TABELLE 1

¹H-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DES C(2)-PROTONS IN XI, IX, XII, XIII UND XIV, VON TMS MIT NEG. VORZEICHEN ZU NIEDRIGEREN FELDSTÄRKEN

Verbindung	δ (C(2)-H) (ppm)	Lösungsmittel
C ₇ H ₅ NS (XI)	- 8.95	CDCl ₃
C ₇ H ₅ NS•GeCl ₂ (IX)	-10.17	CDCl ₃
C ₇ H ₅ NS•Cr(CO) ₅ (XII)	- 9.82 [6]	Aceton
C ₇ H ₅ NS•Mo(CO) ₅ (XIII)	- 9.90 [6]	Aceton
C ₇ H ₅ NS•W(CO) ₅ (XIV)	-10.10 [6]	Aceton

die assoziierten Alkyl- und Aryl-chlorgermylene (XV) und (XVI) [7] zum Diphenyldichlorgerman (XVII) beobachtet man eine kurzweilige Verschiebung der Ge—Cl-Valenzschwingungen. Dies ist im Einklang mit der in der gleichen Richtung abnehmenden Elektronendichte am Germanium und reflektiert neben Substituenten

TABELLE 2

ν (Ge—Cl) VON VI, IX, XV, XVI UND XVII

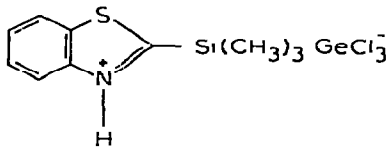
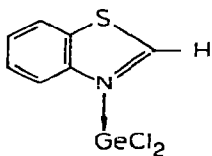
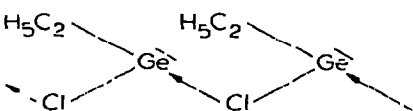
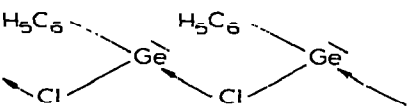
Verbindung	ν (GeCl) (cm ⁻¹)
	(VI) 320, 270
	(IX) 330, 295
	(XV) 380
	(XVI) 400
(C ₆ H ₅) ₂ GeCl ₂	(XVII) 420

TABELLE 3

MASSENSPEKTRUM VON IX: ELEKTRONENENERGIE 35 eV, TEMPERATUR 210°C

<i>m/e</i>	Ion	Int. (%)
279	C ₇ H ₅ NS·GeCl ₂	17
244	C ₇ H ₅ NS·GeCl	13
144	GeCl ₂	6
135	C ₇ H ₅ NS	400
109	GeCl	35
108	C ₆ H ₄ S	100

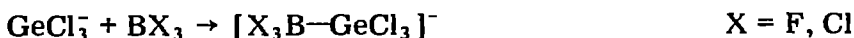
effekten des weiteren auch den Wechsel in der formalen Oxidationsstufe am Germanium von +2 nach +4.

Das mit einer verminderten Ionisierungsspannung von 35 eV aufgenommene Massenspektrum von IX zeigt neben dem Molekülpeak die erwarteten Fragmente. Diese sind in Tabelle 3 zusammengestellt, wobei für die jeweiligen Fragmente nur die intensitätsstärksten Peaks aufgeführt werden. Die Isotopen der beteiligten Elemente führen zu einer charakteristischen Häufigkeitsverteilung, wie sie für den Molpeak in Fig. 1 wiedergegeben wird.

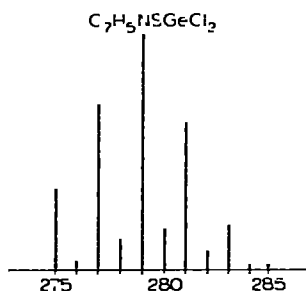
Die von Brauer und Krüger durchgeführte Röntgenstrukturanalyse [1] von IX bestätigt das Vorliegen eines dreibindigen Germaniumatoms und zeigt unter anderem einen überraschend kurzen Ge—N-Abstand. Wir erklären dies damit, dass bindende Wechselwirkungen zwischen dem π -System des Heteroaromaten und den leeren *d*-Orbitalen am Germanium entscheidend zur Stabilisierung dieses Adduktes beitragen.

Reaktionen

Das freie Elektronenpaar am Germaniumatom des Trichlorgermanat-Ions konnte bereits zur Komplexbildung mit Borhalogeniden herangezogen werden [8]:



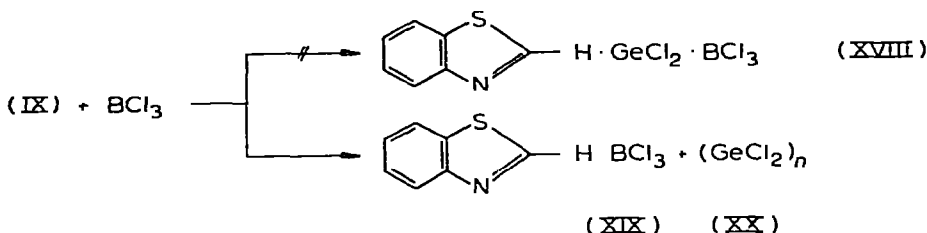
Bei der analogen Umsetzung von IX mit BCl₃ entsteht nicht das Lewis-Säure—Lewis-Base-Addukt (XVIII), man erhält vielmehr nach Spaltung der Ge—N-Bindung



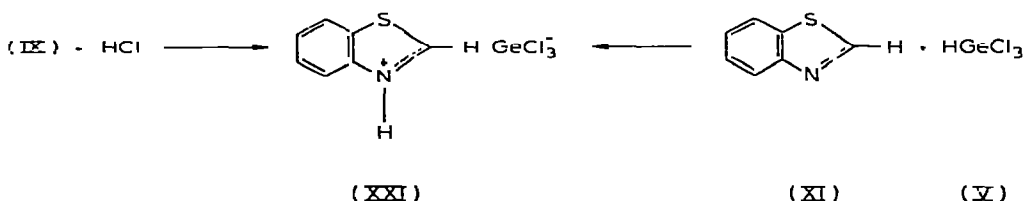
Massen	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285
Häufigkeit (%)	10,5	11	210	43	297	55	187	2,4	5,4	0,6	0,8

Fig. 1. Isotopenverteilungsmuster für den Molekülpeak von IX.

polymeres Dichlorgermylen (XX) und einen Komplex (XIX) aus Benzothiazol und Bortrichlorid:

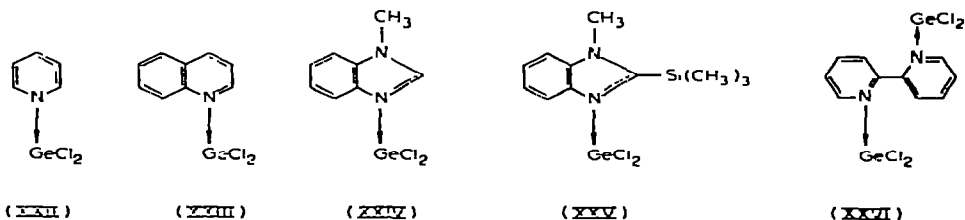


Auch mit Chlorwasserstoff kann die Ge-N-Bindung in IX gespalten werden; hierbei entsteht das Benzothiazoliumtrichlorgermanat (XXI), welches auch durch Reaction von Benzothiazol mit Trichlorgerman erhalten werden kann:



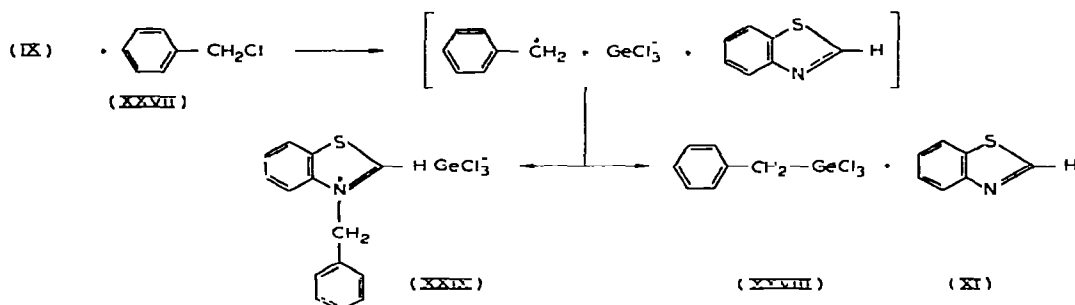
Verb. XXI erweist sich im Gegensatz zu VI als thermisch äusserst stabil. Versuche zur Abspaltung von Chlorwasserstoff scheiterten auch bei Anwendung von höheren Temperaturen und von vermindertem Druck. Dies bestätigt, dass das Trichlorgermanat-Ion durch grossvolumige Kationen wie das Caesium- [9, 10, 11], das Tetraphenylarsonium- [8], das Pilocarpinium- [12, 13] und das Benzothiazolium-Ion stabilisiert werden kann.

Die Reaktivität der Ge-N-Bindung kommt auch darin zum Ausdruck, dass sich IX als kinetisch labil erweist. So erfolgt bereits bei Raumtemperatur mit überschüssigem XI ein schneller Austausch, wie sich ¹H-NMR-spektroskopisch an der Ausmittelung der C(2)-H-Signale zeigen lässt. Auch mit anderen aromatische Stickstoffbasen erfolgt schon unter sehr milden Bedingungen ein Ligandenaustausch. So entstehen aus IX Dichlorgermylen-Addukte mit Pyridin (XXII), Chinolin (XXIII), 1-Methylbenzimidazol (XXIV), 1-Methyl-2-trimethylsilylbenzimidazol (XXV) und 2,2'-Bipyridin (XXVI).



Es ist bemerkenswert, dass es nicht gelingt, mit aliphatischen oder aromatischen tertiären Aminen monomere Dichlorgermylen-Einheiten zu stabilisieren. Dies zeigt, dass nicht nur die Basenstärke von Bedeutung ist, und bestätigt unsere Vermutung, dass Wechselwirkungen mit dem π -System des Heteroaromaten eine wichtige Rolle spielen. Untersuchungen über die Kriterien für eine erfolgreiche Komplexbildung sind im Gange.

Zweiwertige Germaniumverbindungen haben unter anderem insofern carben-ähnliche Eigenschaften, als sie sich in Element—Element-Bindungen einschleiben [7]. Als Dichlorgermylen-Quelle wurden bisher polymeres GeCl_2 , das Dioxan-Addukt [14] oder Trichlorgerman und dessen Ätherat [15] eingesetzt. Wir haben auch mit IX eine Einschleibungsreaktion durchgeführt. Bei der Umsetzung mit Benzylchlorid (XXVII) entstehen neben dem erwarteten Benzyltrichlorgerman (XXVIII) noch Benzothiazol (XI) und 3-Benzylbenzothiazoliumtrichlorgermanat (XXIX). Dies ist ein Hinweis für die Annahme, dass bei derartigen Reaktionen ionische Zwischenstufen durchlaufen werden [7].



Nach unseren vorläufigen Untersuchungen scheint IX gegenüber anderen Germylen-Quellen keinen entscheidenden Vorteil zu haben.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 (60 MHz), Werte in ppm, neg. Vorzeichen von TMS zu niedrigeren Feldstärken; IR-Spektren: Perkin—Elmer 457, Angaben in cm^{-1} ; Massenspektren: Varian-MAT, SM 1-BH; Differentialthermoanalyse: Modell 990 Du Pont; C,H,N-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Halogen-Werte wurden nach Wurzschnitt-Aufschluss durch Titration nach Volhard ermittelt. Mol-Massen wurden in der Regel massenspektrometrisch bestimmt.

2-Trimethylsilylbenzothiazoliumtrichlorgermanat (VI)

Zu 41.4 g (200.0 mmol) I in 400 ml Pentan werden 48.0 g eines Trichlorgerman/Tetrachlorgerman-Gemisches (70% HGeCl_3 , 30% GeCl_4) langsam bei 0°C zutropft. Sofort bildet sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag. Nach dem Zutropfen wird noch eine Stunde gerührt und anschließend (VI) über eine Umkehrfritte abgetrennt. Verb. VI: Schmp. 91°C (Zers.); Ausbeute: 76.0 g (98%) (Gef.: C, 31.31; H, 3.72; N, 3.69. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NSSi}(\text{GeCl}_3)$ ber.: C, 31.01; H, 3.64; N, 3.62%; Mol.-Gew. 387.19). $^1\text{H-NMR}$ (in DCCl_3): $\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) - 0.85$ S [9]; $\delta(\text{Aromat-H}) - (7.67-8.94)$ M [4]; $\delta(\text{N-H}) - 14.43$ S [1], variabel. IR (Nujol, CsBr): $\nu(\text{N-H})$: 3200 (breit); $\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ 1255; $\nu(\text{Ge-Cl})$ 320, 270 cm^{-1} . Massenspektrum: siehe Tabelle 4.

Benzothiazoldichlorgermylen (IX)

(a) In einer Destillationsapparatur werden 38.7 g (100.0 mmol) VI langsam er-

TABELLE 4

MASSENSPEKTRUM (70 eV, 260 μ A, 210°C)

<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int. (%)	<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int. (%)
279	C ₇ H ₅ NS·GeCl ₂	20	135	C ₇ H ₅ NS	100
252	Cl ₃ GeSi(CH ₃) ₃	13	109	GeCl	8
207	C ₇ H ₅ NSSi(CH ₃) ₃	500	108	C ₆ H ₄ S	83
144	GeCl ₂	18			

wärmt. Bei einer Badtemperatur von 95–100°C schmilzt der Feststoff, gleichzeitig beginnt die Destillation von X. Nach ca. 30 Min. ist die Entwicklung von X beendet. Das zurückbleibende IX wird aus Benzol oder CHCl₃ umkristallisiert.

(b) Eine Suspension von Verb. VI in CHCl₃ oder Benzol wird solange am Rückfluss erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Beim Abkühlen fällt IX in farblosen Kristallen aus.

Verb. IX: Schmp. 131°C; Ausbeute: 25.8 g (93%). (Gef.: C, 29.55; H, 1.67; Cl, 25.2; N, 5.17. C₇H₅Cl₂GeNS ber.: C, 30.17; H, 1.79; Cl, 25.50; N, 5.03%; Mol.-Gew. 278.62). ¹H-NMR (in CDCl₃): δ (Aromat-H) – (7.67–8.68) M [4] δ (C(2)–H) – 10.17 S [1].

Umsetzung von IX mit Bortrichlorid

Zu 2.78 g (10.0 mMol) IX werden in 50 ml CH₂Cl₂ bei 0°C 0.8 ml (10.0 mMol) BCl₃ gegeben. Es fällt langsam ein farbloser Niederschlag von Benzothiazolbortrichlorid (XIX) aus, der über eine Umkehrfritte abgetrennt wird. In der CH₂Cl₂-Lösung lässt sich polymeres GeCl₂ nachweisen. Verb. (XIX): Schmp. 172° (Zers.); Ausbeute: 1.9 g (80%). (Gef.: C, 34.07; H, 2.15; Cl, 42.8; N, 5.57. C₇H₅BCl₃NS ber.: C, 34.58; H, 2.14; Cl, 43.75; N, 5.76%; Mol.-Gew. 243.48).

Benzothiazoliumtrichlorgermanat (XXI)

(a) 2.78 g (10.0 mMol) IX werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei 0°C unter Rühren langsam mit 10.0 mMol einer ätherischen HCl-Lösung versetzt. Sofort fällt XXI als kristalliner Feststoff aus, der über eine Umkehrfritte abgetrennt und aus CHCl₃ umkristallisiert wird.

(b) 1.35 g (10.0 mMol) Benzothiazol (XI) werden in 30 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und mit der äquivalenten Menge an Germanochloroform versetzt. Das hierbei ausfallende (XXI) wird abgetrennt und aus CHCl₃ umkristallisiert. Verb. XXI: Schmp. 124°C; Ausbeute: nach (a) 2.9 g (92%), nach (b) 3.0 g (95%). (Gef.: C, 26.80; H, 2.07; N, 4.38. C₇H₆NS(GeCl₃) ber.: C, 26.68; H, 1.90; N, 1.44%; Mol.-Gew. 315.07). ¹H-NMR (in CH₃CN): δ (Aromat-H) – (7.84–8.60) M [4]; δ (C(2)–H) – 10.40 S [1]; δ (N–H) – 13.25 S [1], variabel. IR (Nujol, CsBr): ν (N–H) = 2900 (breit); ν (Ge–Cl) 328, 277.

Pyridindichlorgermylen (XXII), Chinolindichlorgermylen, 1-Methylbenzimidazol-dichlorgermylen und 1-Methyl-2-trimethylsilylbenzimidazoldichlorgermylen (siehe Tabelle 5 und 6)

2.78 g (10.0 mMol) IX werden in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst und unter Rühren mit der stöchiometrischen Menge an Heteroaromat versetzt. Die Addukte XXII, XXIII, XXIV und XXV fallen als kristalline Feststoffe aus, werden abgetrennt und i. Vak. getrocknet.

TABELLE 5

ANSÄTZE, REAKTIONSBEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG VON XXII, XXIII, XXIV UND XXV

Verbindung	Heteroaromat (g (mMol))	Reakt. Zeit	Ausbeute		Schmp. (°C)
			(g)	(%)	
XXII	C ₅ H ₅ N 0.79 (10.0)	2 Tage	1.6	(73)	115
XXIII	C ₉ H ₇ N 1.29 (10.0)	1 Std.	2.1	(77)	55
XXIV	C ₈ H ₈ N ₂ 1.32 (10.0)	15 Min.	2.2	(80)	172
XXV	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ Si [4] 2.04 (10.0)	1 Std.	2.1	(60)	183

2,2'-Bipyridinbis(dichlorgermylen) (XXVI)

Zu einer Lösung von 1.56 g (10.0 mMol) 2,2'-Bipyridin in 50 ml CH₂Cl₂ werden unter Rühren 2.78 (10.0 mMol) IV, gelöst in 30 ml CH₂Cl₂, zuge- tropft. Es bildet sich sofort ein intensiv gelber Niederschlag (2,2'-Bipyridin dichlorgermylen), der sich beim Kochen der Lösung am Rückfluss auflöst, wobei auch deren Farbe sich langsam aufhellt. Nach Einengen der Lösung kris- tallisiert XXVI in farblosen Kristalle aus. Verb. XXVI: Schmp. 174°C; Ausbeute: bezogen auf IX: 1.8 g (81%). (Gef.: C, 26.97; H, 1.95; Cl, 31.2; N, 6.44. C₁₀H₉Cl₄Ge₂N₂ ber.: C, 27.05; H, 2.02; Cl, 31.93; N, 6.30%; Mol-Gew. 444.08). IR (Nujol, CsBr): "Komplex-Bande" [16] 1320, ν(Ge—Cl) 332, 292.

Umsetzung von IX mit Benzylchlorid

5.56 g (20.0 mMol) IX werden mit 2.52 g (20.0 mMol) Benzylchlorid auf etwa 130°C erhitzt. Durch nachfolgende Destillation werden Benzyltrichlorger- man (XXVIII) und Benzothiazol (XI) abgetrennt. Aus dem festen Rückstand kann das 3-Benzylbenzothiazoliumtrichlorgermanat (XXIX) isoliert werden, das aus Methanol/Aceton umkristallisiert wird. Verb. XXVIII: Sdp. 110°C/17 mmHg, Lit. 17: 111°/12, Ausbeute: 3.6 g (70%). (Gef.: C, 28.12; H, 2.82; Cl, 40.8. C₇H₇Cl₃Ge ber.: C, 27.93; H, 2.71; Cl, 41.22%; Mol-Gew. 258.00). ¹H-NMR (CCl₄): δ(CH₂) — 3.17 S [2]; δ(Aromat-H) — (7.02–7.34) M [5], IR (Nujol, CsBr): ν(Ge—Cl) 428, 403.

TABELLE 6

ANALYSEN UND IR-DATEN (ν(Ge—Cl), NUJOL/CsBr) VON XXII, XXIII, XXIV UND XXV

Verbindung	Summenformel	Analysen gef. (ber.)				ν(Ge—Cl)
		C	H	N	Cl	
XXII	C ₅ H ₅ Cl ₂ GeN (222.55)	27.12 (26.98)	2.34 (2.25)	6.44 (6.29)	32.0 (31.85)	340, 300
XXIII	C ₉ H ₇ Cl ₂ GeN (272.58)	39.34 (39.65)	2.36 (2.57)	5.27 (5.14)	26.2 (26.01)	335, 295
XXIV	C ₈ H ₈ Cl ₂ GeN ₂ (275.57)	35.05 (34.86)	2.84 (2.90)	10.12 (10.16)	24.9 (25.52)	340, 300
XXV	C ₁₁ H ₁₆ Cl ₂ GeN ₂ Si (347.69)	38.11 (37.99)	4.72 (4.60)	8.15 (8.05)	20.2 (20.39)	335, 295

Verb. XXIX: Schmp. 81°C; Ausbeute: 0.8 g (20%). (Gef.: C, 40.90; H, 3.02; Cl, 27.4; N, 3.37. C₁₄H₁₂ClGeNS ber.: C, 41.51; H, 2.96; Cl, 26.25; N, 3.45%; Mol-Gew. 405.14). ¹H-NMR (DCCl₃): δ(CH₂) — 6.18 S [2]; δ(Aromat-H) — (7.32–8.34) M [9]; δ(C(2)-H) — 10.85 S [1]. IR (Nujol, CsBr): ν(Ge-Cl) 330, 270.

Dank

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die Anfertigung der Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 P. Jutzi, H.-J. Hoffmann, D.J. Brauer und C. Krüger, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 1116.
- 2 P. Jutzi und H.-J. Hoffmann, *J. Organometal. Chem.*, **40** (1972) C61.
- 3 P. Jutzi und H.-J. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 594.
- 4 P. Jutzi und W. Sakriss, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 2815.
- 5 K.-H. Wyes, Zulassungsarbeit Universität Würzburg, 1974, Veröffentl. in Vorb.
- 6 W. Beck und J.C. Weis, *J. Organometal. Chem.*, **44** (1972) 325.
- 7 J. Satgé, M. Massol und P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, **56** (1973) 1.
- 8 M.P. Johnson, D.F. Shriver und S.A. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1588.
- 9 T. Karantaris und L. Capatos, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **201** (1935) 74.
- 10 P. Pascal, A. Pacault und M.A. Tchakirian, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **226** (1948) 894.
- 11 P.S. Poskozin und A.L. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32** (1970) 1391.
- 12 M.A. Tchakirian, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **192** (1931) 233.
- 13 S. Fregerslev, *Dansk Tidsskr. Farm.*, **42** (1968) 137.
- 14 S.P. Kolesnikov, V.J. Shryaev und O.M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1966) 584.
- 15 O.M. Nefedov, S.P. Kolesnikov und W.J. Schejtschenko, *Angew. Chem.*, **76** (1964) 498.
- 16 D. Kummer und H. Köster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **398** (1973) 279.
- 17 P.S. Poskozin, *J. Organometal. Chem.*, **12** (1968) 115.