

DARSTELLUNG UND MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON *p*-TOLYLSUBSTITUIERTEN CYCLOSILANEN UND CYCLOGERMANEN

MICHAEL RICHTER¹ UND WILHELM P. NEUMANN

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen und Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Juli 1969)

SUMMARY

Well crystallized cyclosilanes ($p\text{-Tol}_2\text{Si}$)_{*n*} and cyclogermanes ($p\text{-Tol}_2\text{Ge}$)_{*n*}, *n* = 4, 5, 6, are formed from the corresponding dichlorides and lithium, sodium or sodium/naphthalene. Their mass spectra show the corresponding molecular ions besides of series of fragments mainly resulting from stepwise cleavage of *p*-tolyl or carbene-like $p\text{-Tol}_2\text{Si}$ and $p\text{-Tol}_2\text{Ge}$ moieties, respectively. Additionally, cleavage with migration of *p*-tolyl residues has been observed.

ZUSAMMENFASSUNG

Gut kristalline Cyclosilane ($p\text{-Tol}_2\text{Si}$)_{*n*} und Cyclogermane ($p\text{-Tol}_2\text{Ge}$)_{*n*}, *n* = 4, 5, 6, entstehen aus den entsprechenden Dichloriden mit Li, Na oder Na/Naphthalin. Ihre Massenspektren zeigen neben den Molekülionen Abbaureihen, die hauptsächlich durch schrittweise Abspaltung von *p*-Tolyl- oder carbenartigen $p\text{-Tol}_2\text{Si}$ - bzw. $p\text{-Tol}_2\text{Ge}$ -Einheiten gebildet werden. Daneben finden Spaltungen unter Wanderung von Tolylresten statt.

EINLEITUNG

Aus $p\text{-Tol}_2\text{SiCl}_2$ erhielten Steele und Kipping² nach 10 stdg. Kochen mit einem Überschuss an Na in Toluol neben anderen Produkten zwei kristalline Substanzen vom Schmp. 290–293° und 310°. Der ersten schreiben sie die Struktur eines kettenförmigen Tetrasilans zu, der zweiten die des Octatolylcyclotetrasilans. Gilman und Schwebke³ vermuten, dass es sich, in Analogie zu den entsprechenden Phenylverbindungen, um Octatolylcyclotetrasilan und Decatolylcyclopentasilan handeln könnte.

ERGEBNISSE

A. *Per-p-tolylcyclosilane und -cyclogermane*

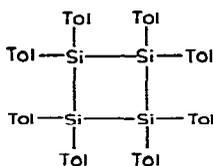
Im Zuge unserer Studien über Perphenylcyclosilane und -cyclogermane^{4,5,*}

* Massenspektren von Phenyl- und Methylcyclopolysilanen wurden unabhängig von uns auch von H. Gilman *et al.* untersucht (siehe Ref. 5a). Wir danken Herrn Prof. Dr. Henry Gilman für wertvolle Diskussion und den Austausch der Manuskripte.

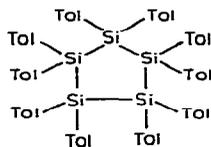
setzten wir $p\text{-Tol}_2\text{SiCl}_2$ mit einem Überschuss an Na-Metall in siedendem Toluol um und erhielten 3 gut kristalline Substanzen, die sich infolge ihrer unterschiedlichen Löslichkeit trennen lassen. (I) (Ausbeute 16%, Zers. P. 246°) ist in kaltem Benzol schwerlöslich, es kristallisiert in Prismen. (II) (Zers. P. 307° , Ausbeute 17%) ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, es kristallisiert in gleichseitig sechseckigen Plättchen.

(III) löst sich in organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer (mikrokristalline Quader, 13% Ausbeute) und ist bei 360° noch nicht geschmolzen. Alle drei haben nach der Elementaranalyse die Bruttoformel $(\text{ToI}_2\text{Si})_n$. Für (I) ergeben osmometrische Bestimmungen und Massenspektrum $n=4$. Es liegt ein Cyclotetrasilan vor, das mit J_2 unter Ringspaltung kristallines, farbloses 1,4-Dijodoctatolyltetrasilan bildet.

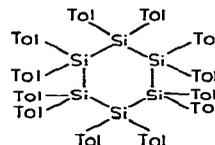
Aus osmometrischen Bestimmungen und dem Massenspektrum folgt für (II) die Struktur eines Cyclopentasilans ($n=5$). Wegen der extremen Schwerlöslichkeit sind osmometrische Messungen von (III) nicht möglich. Aus dem Massenspektrum kann man jedoch auf das Vorliegen eines Cyclohexasilans schliessen.



(I)



(II)



(III)

Die Ausbeute an Cyclopentasilan (II) steigt auf 40%, wenn man als Kondensationsmittel Na/Naphthalin in Dimethoxyäthan bei 20° einsetzt, oder auf 53%, wenn man das Dichlorid in eine Na-Suspension in siedendem Xylol eintropft. Als Nebenprodukt entsteht in beiden Fällen (III).

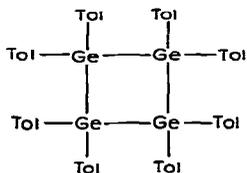
Aus der farblosen Reaktionsmischung von $p\text{-Tol}_2\text{SiCl}_2$ mit überschüssigem Li-Draht bei 20° in THF kann man zunächst* reichlich (z.B. 37%) Vierring (I) isolieren. Rührt man jedoch einen gleichen Ansatz weiter, so wird er, z.B. nach 36 Stdn., creme-farben. Es entstehen Si-Li-Gruppen. Arbeiteten wir nach weiteren 48 Stdn. auf, so fanden wir keinerlei (I) mehr, dagegen etwa 40% (II) und 45% eines gelben polymeren Harzes, das ein Gemisch ist. Hieraus schliessen wir, dass bei der Kondensation von $\text{ToI}_2\text{SiCl}_2$ mit Metallen zuerst der Vierring (I) entsteht, der aber von Metallen und Si-Alkalimetall-Verbindungen aufgespalten wird unter Neuordnung der Bruchstücke zum beständigeren Fünfring (II). Diese Aufspaltung ist vollständig, wenn das Metall in feiner Verteilung (Na-Suspension) oder "atomar gelöst" (Na/Naphthalin) eingesetzt wird, oder Si-Alkalimetall-Bindungen vorliegen. Ist das Metall im Unterschuss (grobe Verteilung), so lässt sich dagegen das Zwischenprodukt (I) isolieren.

Setzten wir $p\text{-Tol}_2\text{GeCl}_2$, in erforderlicher Reinheit aus ToI_2GeH_2 mit CCl_4 dargestellt, mit Na-Suspension in siedendem Xylol um, so isolierten wir als Hauptprodukt (31%) eine in kaltem Benzol schwerlösliche Verbindung, Zers. P. 237° . Sie kristallisiert in Prismen und reagiert schon bei 20° quantitativ mit 1 Mol benzolischer

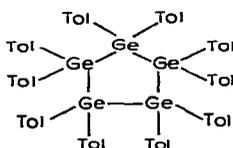
* z.B. nach etwa 46 Stdn.

Jodlösung. Elementaranalyse, Osmometrie und Massenspektrum bestätigen, dass es sich um $(\text{ToI}_2\text{Ge})_4$ (IV) handelt. Aus der benzolischen Mutterlauge fällt mit Äther eine zweite Verbindung in gleichseitig sechseckigen Plättchen, Zers.P. 292° (13%). Es handelt sich nach Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Massenspektrum um $(\text{ToI}_2\text{Ge})_5$ (V). Für eine dritte Verbindung, die man in 3 proz. Ausbeute nach Toluolextraktion des in organischen Lösungsmitteln fast unlöslichen Rückstandes in feinen Quadern, Zers.P. $>360^\circ$, erhält, wird nach dem Massenspektrum die Struktur eines p-tolylsubstituierten Ge-Sechsrings (VI) angenommen.

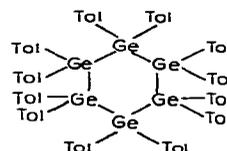
$(\text{ToI}_2\text{Ge})_5$ (V) entsteht in besserer Ausbeute (54%) durch Kondensation von $\text{ToI}_2\text{GeCl}_2$ mittels Na/Naphthalin in Dimethoxyäthan. Ausserdem werden geringe Mengen an $(\text{ToI}_2\text{Ge})_6$ (VI) gebildet.



(IV)



(V)



(VI)

In Kristallform und Löslichkeit besteht überraschende Ähnlichkeit jeweils zwischen (I) und (IV), (II) und (V), (III) und (VI), sowie zu den analogen Phenylverbindungen⁴.

B. Bemerkungen zum Reaktionsmechanismus

Die Bildung von Polymeren bzw. Ringen $(\text{R}_2\text{M})_n$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) aus R_2MCl_2 mit Metallen wurde als Cyclopolymerisation der Carben-Analogen R_2M diskutiert⁶. Als Hinweis auf deren intermediäres Auftreten wurden Additionen an C=C- und C≡C-Gruppen gewertet. Jedoch können diese, unserer Auffassung nach, auch durch Addition von intermediären Produkten mit M-Alkalimetall-Gruppen und nachfolgende γ -Eliminierung gedeutet werden.

Um zu prüfen, ob unsere Ringverbindungen aus Zwischenprodukten $\text{R}_2(\text{Cl})\text{M}-\text{Li}$ über R_2M (entstanden durch die in der Carbenchemie bekannte α -Eliminierung⁷) gebildet werden, setzten wir Ph_2SiCl_2 mit Butyllithium im Molverhältnis 1/1 um. Wir fanden 95% Ph_2SiBuCl , beim Molverhältnis 1/2 90% Ph_2SiBu_2 . Es findet also keine α -Eliminierung, sondern Substitution, offenbar mit $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus statt. War diese aus sterischen Gründen unmöglich, so isolierten wir, im Falle von tert-Butyllithium, nur unverändertes Ausgangsmaterial. Folgeprodukte eines Silylens, R_2Si , konnten wir in keinem Falle entdecken.

Wir möchten deshalb als Mechanismus der Ringbildung eine Folge von kettenverlängernden Wurtz-Reaktionen und schliesslich Ringschluss durch intramolekulare Wurtz-Reaktion annehmen. Dabei wird, wie erwähnt, der zuerst entstehende Vierring durch weiteres Alkalimetall wieder gespalten, was die Ausbeuten an Fünf- und Sechsring begünstigt.

C. Massenspektrometrische Untersuchung

In den p-tolylsubstituierten Cyclosilanen und Cyclogermanen (I)–(VI) sind folgende Bindungstypen mit zugehörigen Dissoziationsenergien⁸ zu beachten:

Bindung: Si-Si Si-Ph Ge-Ge Ge-Ph Ph-CH₃ Ph-H PhCH₂-H
 D(Kcal/Mol): 53 77 45 67 87 102 78

Die beim massenspektrometrischen Abbau von (I)-(VI) auftretenden Kationen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

TABELLE 1

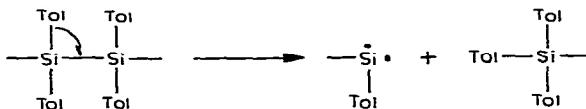
MASSENSPEKTROMETRIE VON Tol₈Si₄, Tol₁₀Si₅ UND Tol₁₂Si₆, (I)-(III)

<i>m/e</i> ber.	Kation	Tol ₈ Si ₄ ^a	Tol ₁₀ Si ₅ ^a	Tol ₁₂ Si ₆ ^b
1262	Tol ₁₂ Si ₆			7
1080	Tol ₁₀ Si ₆			3
1052	Tol ₁₀ Si ₅		23	
961	Tol ₉ Si ₅		4	2
870	Tol ₈ Si ₅		8	100
778	Tol ₇ Si ₅			100
841	Tol ₈ Si ₄	20	8	3
750	Tol ₇ Si ₄	11	1	32
659	Tol ₆ Si ₄	5	100	81
558	Tol ₅ Si ₄	4	33	
477	Tol ₄ Si ₄		6	
722	Tol ₇ Si ₃		100	
631	Tol ₆ Si ₃	6	13	6
540	Tol ₅ Si ₃	79	80	
449	Tol ₄ Si ₃	11	60	
358	Tol ₃ Si ₃		8	
512	Tol ₅ Si ₂	8	14	3
421	Tol ₄ Si ₂	47	43	
330	Tol ₃ Si ₂	19	29	
238	Tol ₂ Si ₂	6	8	
302	Tol ₃ Si	100	100	
210	Tol ₂ Si	30	63	

^a Registriert bis herab *m/e*=200. ^b Registriert bis herab *m/e*=500.

Bei den Si-Verbindungen (I)-(III), Tabelle 1, sind die relativ starken Molekülpeaks bemerkenswert und sprechen, wie bei den analogen Phenylcyclosilanen⁵, für die Stabilität der Siliciumringe.

Ein Teil der Spaltungen verläuft unter Wanderung von Tolyresten, wobei neben der (häufigsten) 1,2- auch eine 1,3- und 1,4-Verschiebung in Betracht zu ziehen ist. (Dies bestätigt die schon bei den Phenylverbindungen gemachten Beobachtungen⁵):



Demzufolge gehört Tol₃Si⁺ zu den häufigsten Spaltstücken und ungeladenes Tol₂Si zu den häufigsten Austrittsgruppen, s. Tabelle 1.

In erheblichem Umfang werden auch die stabileren Bindungen im Massenspektrometer gespalten, z.B. -C₆H₄-CH₃. So entstehen C₆H₄-Gruppen in den Spaltstücken. Insbesondere lassen die Massenpeaks in grösserem Ausmass auf Tol₈Si₅-C₆H₄⁺, Tol₅Si₄C₆H₄⁺ und Tol₄Si₄C₆H₄⁺ schliessen. Andere C₆H₄-haltige Bruch-

stücke treten in kleinerem Umfang auf¹. Viele Peaks sind von Satelliten begleitet, deren Massenzahl um 1 oder 2 kleiner ist (abgesehen von den durch die Si-Isotope bedingten). Hieraus ist auf Spaltung von C-H-Bindungen zu schliessen. Im übrigen gilt für die einzelnen Abbauwege das unten am Beispiel der Verbindung (VI) Gesagte.

Tabelle 2 gibt den massenspektrometrischen Abbau der Tolylcyclogermane (IV)–(VI) wieder. Alle Molekülpeaks wurden gefunden, bemerkenswert besonders bei Tol₁₂Ge₆ (VI) mit $m/e = 1529$. Bei (V) erreicht der Molekülpeak bereits 77%, bei (IV) sogar 100% der Intensität des häufigsten Ions. Ionen hohen Teilchengewichts sind häufig. Interessant sind die besonders tolylarmen, z.B. Tol₈Ge₆⁺, Tol₆Ge₅⁺, Tol₃Ge₄⁺, TolGe₂⁺. Diese und die nach Spaltung unter Tolylwanderung aus grösseren Ionen ent-

TABELLE 2

MASSENSPEKTROMETRIE VON Tol₈Ge₄, Tol₁₀Ge₅ UND Tol₁₂Ge₆, (IV)–(VI)

m/e ber.	Kation	Tol ₈ Ge ₄	Tol ₁₀ Ge ₅	Tol ₁₂ Ge ₆
1529	Tol ₁₂ Ge ₆			1
1438	Tol ₁₁ Ge ₆			6
1347	Tol ₁₀ Ge ₆			16
1256	Tol ₉ Ge ₆			9
1165	Tol ₈ Ge ₆			2
1274	Tol ₁₀ Ge ₅		77	1
1183	Tol ₉ Ge ₅		4	7
1092	Tol ₈ Ge ₅		2	51
1001	Tol ₇ Ge ₅			32
910	Tol ₆ Ge ₅			6
1202	Tol ₁₀ Ge ₄			6
1111	Tol ₉ Ge ₄		1	4
1019	Tol ₈ Ge ₄	100	4	5
928	Tol ₇ Ge ₄	4	5	11
840	Tol ₆ Ge ₄	27	100	51
746	Tol ₅ Ge ₄		3	40
655	Tol ₄ Ge ₄			21
564	Tol ₃ Ge ₄			5
947	Tol ₈ Ge ₃			6
856	Tol ₇ Ge ₃			17
765	Tol ₆ Ge ₃	20	3	28
673	Tol ₅ Ge ₃	20	6	20
582	Tol ₄ Ge ₃	31	17	37
491	Tol ₃ Ge ₃	4	21	30
400	Tol ₂ Ge ₃	3	19	19
692	Tol ₆ Ge ₂			13
601	Tol ₅ Ge ₂	50	15	80
510	Tol ₄ Ge ₂	11	8	70
419	Tol ₃ Ge ₂	27	31	60
327	Tol ₂ Ge ₂	41	20	39
236	TolGe ₂	8	7	46
437	Tol ₄ Ge			35
346	Tol ₃ Ge	100	100	100
255	Tol ₂ Ge	41	46	91
164	TolGe	100	100	100
182	Tol ₂	90	91	87

Teilchen gelten die zu entsprechenden Phenylverbindungen^{5,5a} gemachten Ausführungen.

Die aus Tabelle 2 zu ersiehenden Abbauege für (IV) and (V) sind analog, jedoch erwartungsgemäss einfacher und stützen weitgehend die bei den analogen Phenylverbindungen entwickelten^{5,5a}.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Argon-Atmosphäre ausgeführt. Molekulargewichte wurden teils mit dem Gerät "Mechrolab Modell 301A", teils mit einem Osmometer der Firma Knauer, Berlin, bestimmt. Alle beschriebenen Präparate wurden ausser durch die jeweils angegebenen Kriterien auch durch ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert [bei (I)–(VI) treten lediglich Absorptionen der *p*-Tolylreste auf].

p-Tolylcyclosilane (I)–(III)

(a). 16.0 g (57 mMol) *p*-Tol₂SiCl₂* in 30 ml absol. Toluol werden bei 20° zu 3.9 g (170 mg-Atom) Na-Schnitzeln in 100 ml Toluol gegeben. Man erhitzt 1 Std. auf 120° (Bad). Die heisse Lösung wird filtriert, der dunkle Rückstand mit heissem Benzol gewaschen. Das vereinigte Filtrat wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit 40 ml kaltem Aceton verrührt. 6.3 g (53%) bleiben ungelöst und werden in Benzol aufgenommen. Durch fraktionierte Kristallisation (steigende Zugaben von Aceton) erhält man 2 kristalline Substanzen: 1.9 g (16%) (I), Zers.P. 246°, Prismen. (Gef.: C, 79.10; H, 6.70; Si, 13.42; Mol.-Gew., 807, 945. C₅₆H₅₆Si₄ ber.: C, 79.92; H, 6.71; Si, 13.34%; Mol.-Gew., 841.4.)

Ferner 2.0 g (17%) (II), Zers.P. 307°, regelmässige sechseckige Plättchen. (Gef.: C, 79.55; H, 6.82; Si, 13.36; Mol.-Gew., 994, 1036. C₇₀H₇₀Si₅ ber.: C, 79.92; H, 6.71; Si, 13.34%; Mol.-Gew., 1051.8.)

Die acetonische Lösung hinterlässt nach Abdampfen 1.8 g (15%) eines gelben Harzes. Aus dem in Toluol unlöslichen Rückstand erhält man nach Hydrolyse mit CH₃OH/H₂O 8.5 g eines grauen, amorphen Pulvers. Durch 60 stdg. Extrahieren aus der Hülse mit siedendem Toluol kann man daraus 1.6 g (13%) (III), mikrokristalline Quader, Zers.P. >360° isolieren. (Gef.: C, 78.60; H, 6.30, 6.63; Si, 14.70, 13.50. C₈₄H₈₄Si₆ ber.: C, 79.92; H, 6.71; Si, 13.34%.)

(b). 11.8 g (42 mMol) *p*-Tol₂SiCl₂ in 30 ml Dimethoxyäthan werden bei 20° innerhalb 20 Min zu 118 ml einer 0.71 mol. Lösung von Na/Naphthalin (84 mMol) im gleichen Solvens getropft. Nach 16 Stdn. destilliert man zur Trockne, verrührt den Rückstand 3 mal mit CH₃OH und wäscht ihn mit H₂O und dann, nach Trocknen, mit Äther (5.5 g, 60% d.Th.). Zweimaliges Verrühren mit je 25 ml Benzol, Zentrifugieren, Einengen der klaren Lösung auf wenige ml und Zugabe von Äther bei 0° liefert 3.4 g (39%) (II). Es gleicht dem oben beschriebenen Präparat.

Völliges Eindampfen liefert 3.0 g (34%) eines gelben, Cl-freien Harzes. (Gef.: C, 81.60; H, 7.28%; mittl. Mol.-Gew., 546.)

Aus dem in Benzol Unlöslichen erhält man, wie oben angegeben, 0.3 g (3%) (III).

* Dargestellt in Anlehnung an F. S. Kipping *et al.*^{2,12}; das Präparat ist gaschromatographisch rein (Siliconfett DC, 2 m, 240°).

(c). 11.2 g (39.8 mMol) p -Tol₂SiCl₂ in 20 ml absol. Toluol werden langsam zu 112 mg-Atom Na (5 μ), suspendiert in 8 ml Xylol, bei 100° getropft. Nach 1 Std. bei 120° wird heiss zentrifugiert und der Bodensatz zweimal mit absol. Toluol ausgekocht. Die vereinigten Lösungen dampft man i. Vak. ein (Rückstand 5.0 g = 60%), wäscht bei 0° mit 15 ml Äther und erhält nach Aufarbeitung wie oben 4.4 g (53%) (II), 0.4 g (5%) (III) sowie 3.1 g (37%) Cl-freies gelbes Harz.

(d). 8.7 g (31 mMol) p -Tol₂SiCl₂ in THF werden bei 20° rasch zu 0.43 g (62 mg-Atom) Li-Draht gegeben. Das Metall überzieht sich mit einer gelben Schicht, die Lösung erwärmt sich leicht und trübt sich. Nach 46 Stdn. wird in Äthanol/Eisessig gegossen, der Niederschlag mit H₂O gewaschen und getrocknet. Umkristallisieren aus Benzol liefert 2.4 g (37%) (I), einheitlich kristallin, mit den angegebenen Eigenschaften.

1,4-Dijodooctatolyltetrasilan

768 mg (0.91 mMol) (I) werden, in Benzol gelöst, bei 20° bis zur bleibenden Färbung mit benzol. J₂-Lösung versetzt. Man engt i. Vak. bis auf 2 ml ein und fällt mit Petroläther. Farblose Kristalle, Schmp. 235°. (Gef.: C, 61.53; H, 5.62; J, 22.40; Mol.-Gew., 1045. C₅₆H₅₆J₂Si₄ ber.: C, 61.40; H, 5.15; J, 23.25%; Mol.-Gew., 1095.1.)

Umsetzungen von Ph₂SiCl₂ mit RLi

(a). 27.6 mMol BuLi in 18 ml Petroläther reagieren exotherm beim Eintropfen in 7.0 g (27.6 mMol) Ph₂SiCl₂ bei 20°. Man kocht 8 Stdn., filtriert vom LiCl und fraktioniert. Ausbeute: 7.2 g (95%) Ph₂SiBuCl, Sdp. 121–124°/0.2 mm, n_D^{20} 1.5565. (Gef.: Cl, 13.04. C₁₆H₁₉ClSi ber.: Cl, 12.90%.)

(b). Analoge Umsetzung von 6.1 g (24.1 mMol) Ph₂SiCl₂ mit 49.6 mMol BuLi liefert nach Fraktionierung (Sdp. 142–145°/0.35 mm) 6.4 g (90%) Ph₂SiBu₂ chlorfrei, rein.

(c). Ph₂SiCl₂ wird in THF durch tert-BuLi bei –45° und 0° nicht, bei 60° (1 Std.) nur geringfügig angegriffen (Spuren an LiCl). Auch dann gewinnt man noch 82% unverändert zurück.

p -Tolylcyclogermane (IV)–(VI).

(a). 5.0 g (15.3 mMol) reines p -Tol₂GeCl₂ in 10 ml absol. Toluol werden innerhalb von 10 Min zu 43.3 mg-Atom Na (5 μ), suspendiert in Xylol, bei 100° getropft. Nach 15 Min bei 100° zentrifugiert man heiss, zieht den Rückstand zweimal mit heissem Toluol aus und engt die vereinigten Lösungen ein. Nach Abkühlen erhält man 1.2 g (31%) (IV), einheitliche Prismen, Zers.P. 237° (aus Benzol). (Gef.: C, 66.20; H, 5.53; Ge, 28.20; Mol.-Gew., 1064; Jodverbrauch (20° in Benzol) 0.95 Mol.-Äq. C₅₆H₅₆Ge₄ ber.: C, 66.05; H, 5.68; Ge, 28.45%; Mol.-Gew., 1019.4; Jodverbrauch, 1.00 Mol.-Äq.)

Die Mutterlauge wird erst mit benzol. Jodlösung bis zur bleibenden Färbung und dann, nach Einengen, mit Äther versetzt: 0.5 g (13%) (V), identisch mit dem unten beschriebenen Präparat. Eindampfen der Mutterlauge liefert 1.3 g (33%) eines chlorfreien gelben Harzes.

Das in Toluol Unlösliche wird mit CH₃OH und H₂O gewaschen und dann (0.5 g) in der Hülse 100 Stdn. mit siedendem Toluol extrahiert. Man isoliert aus diesem 0.1 g (3%) (VI), mikrokristalline Quader, Zers.P. oberhalb 360°.

(b). 5.0 g (15.3 mMol) reines p -Tol₂GeCl₂ in 15 ml Dimethoxyäthan werden

innerhalb 20 Min zu 30.8 mMol Na/Naphthalin in 43 ml desselben Solvens getropft. Nach 16 Stdn. destilliert man i. Vak., löst aus dem Rückstand Naphthalin mittels CH_3OH , wäscht ihn mit H_2O , trocknet und zieht mit Äther aus. Das Hinterbleibende (2.9 g, 75%) wird zweimal mit je 25 ml Benzol bei 20° verrührt. Aus der zentrifugierten, klaren Lösung erhält man nach Einengen auf wenige ml mit Äther 2.1 g (54%) (V) in sechsseitigen Plättchen, Zers.P. 292° . (Gef.: C, 65.61; H, 5.72; Ge, 28.40; Mol.-Gew., 1252. $\text{C}_{70}\text{H}_{70}\text{Ge}_5$ ber.: C, 66.05; H, 5.68; Ge, 28.45%; Mol.-Gew., 1274.3.)

Aus dem Unlöslichen extrahiert man mit siedendem Toluol 0.3 g (VI).

Massenspektrometrie

Alle Untersuchungen wurden mit einem Gerät CH5 im Laboratorium der Firma Varian MAT in Bremen ausgeführt. Die Proben wurden mittels der serienmässigen Ofenschleuse eingeführt und aus dem Goldtiegel direkt in die Ionenquelle verdampft. Der Vollausschlag des Anzeigegegeräts wurde gleich 100 gesetzt. Im übrigen galten die folgenden Messbedingungen für die einzelnen Verbindungen.

(I). Elektronenenergie 70 eV , Emission $300\ \mu\text{A}$, Temperatur der Quelle 150° , des Tiegels 215° , Druck $2 \cdot 10^{-6}\text{ mm}$, Beschleunigungsspannung 3 kV , scan 7, Messbereich 0.1 V , SEV $10^7\ \text{Ohm}$, 3.5 kV .

(II). Wie bei (I), jedoch Tiegeltemperatur 265° , scan 6.

(III). Wie vorher, jedoch Beschleunigungsspannung 2 kV , Tiegeltemperatur 325° , scan 6, im m/e -Bereich 1263–950 Messbereich 0.01 V .

(IV) und (V). Elektronenenergie 80 eV , Emission $1000\ \mu\text{A}$, Temperatur der Quelle 290° , des Tiegels 210° , Druck $<1 \cdot 10^{-6}\text{ mm}$, Beschleunigungsspannung 2.5 kV , scan 15, Messbereich 0.3 V .

(VI). Elektronenenergie 70 eV , Emission $300\ \mu\text{A}$, Temperatur der Tiegels 290° , scan 8, Messbereich 0.03 V .

Bei den höchsten Werten der m/e -Skala ergaben sich Differenzen zwischen Skalenwerten und berechneten Massen von maximal 10 Einheiten. Auswertung nach monoisotopischen Peaks war zumindest bei m/e -Werten oberhalb 1000 wegen der Isotopenverteilung (bis zu 6 Ge-Atome pro Molekül!) nicht möglich. Zudem werden die durch Isotope komplizierten Signalgruppen der einzelnen Ionen noch überlagert von Peaks der Massenzahlen $(m-1)/e$ und $(m-2)/e$, durch H-Abspaltung entstanden. Deshalb gingen wir bei der Auswertung vor, wie früher erläutert⁵.

Auswertbare metastabile Ionen finden sich bei m/e 485, 575 und 690. Sie belegen die Übergänge $\text{Tol}_6\text{Si}_4^+ \rightarrow \text{Tol}_5\text{Si}_4^+ + \text{Tol}$, $\text{Tol}_7\text{Si}_4^+ \rightarrow \text{Tol}_6\text{Si}_4^+ + \text{Tol}$ und $\text{Tol}_8\text{Si}_5^+ \rightarrow \text{Tol}_7\text{Si}_5^+ + \text{Tol}$. Weitere auswertbare metastabile Peaks sind unter den genannten Messbedingungen nicht zu beobachten, wohl bedingt durch ihre hier zu erwartende besondere Breite und damit ihr geringes Maximum.

DANK

Wir danken der Firma Varian MAT und insbesondere Herrn Dr. Wagner für massenspektrometrische Messungen, Herrn A. Schönke für Elementaranalysen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für Sachbeihilfen und dem Germanium Research Committee, Kansas City/Miss., USA, für eine Probe elementaren Germaniums.

LITERATUR

- 1 Teil der Dissertation M. RICHTER, Univ. Giessen 1969.
- 2 A. R. STEELE UND F. S. KIPPING, *J. Chem. Soc.*, (1929) 2545.
- 3 H. GILMAN UND G. L. SCHWEBKE, *Advan. Organometal. Chem.*, 1 (1966) 1.
- 4 W. P. NEUMANN UND K. KÜHLEIN, *Tetrahedron Lett.*, (1963) 1541; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 683 (1965) 1; 702 (1967) 13.
- 5 K. KÜHLEIN UND W. P. NEUMANN, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 317.
- 5a TH. H. KINSTLE, I. HAIDUC UND H. GILMAN, *Acta Chim. Inorg.*, im Druck.
- 6 O. M. NEFEDOW UND M. N. MANAKOW, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 1039.
- 7 siehe z.B. W. KIRMSE, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1.
- 8 T. L. COTTRELL, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, London, 2nd ed., 1958.
- 9 Übersicht bei G. BRIEGLEB, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer, Berlin, 1961.
- 10 B. G. HOBROCK UND R. W. KISER, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 155.
- 11 M. F. LAPPERT, J. SIMPSON UND T. R. SPALDING, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) P1.
- 12 F. S. KIPPING UND A. G. MURRAY, *J. Chem. Soc.*, (1927) 2734.

J. Organometal. Chem., 20 (1969) 81-90