

## REAKTIONEN DER HYDRYLANIONEN X\*. GERMYLVERBINDUNGEN DES ZINKS, CADMIUMS UND QUECK- SILBERS

EBERHARD AMBERGER UND WOLFGANG STOEGER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. März 1969)

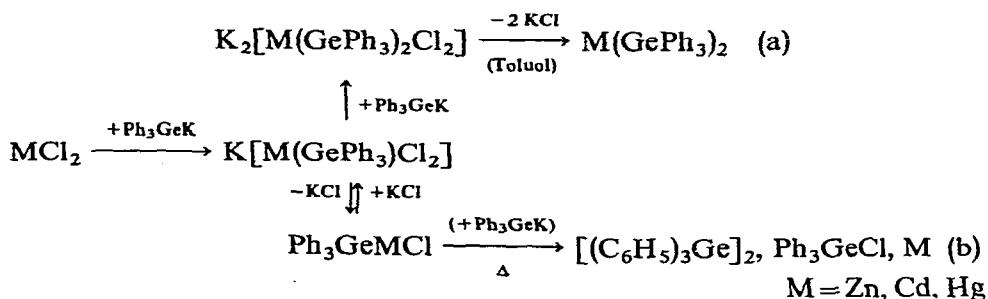
### SUMMARY

GeH<sub>3</sub>K and (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>GeK react with ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> and HgCl<sub>2</sub> yielding the donor solvent stabilized complexes K[M(GeR<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] and K<sub>2</sub>[M(GeR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] respectively. On heating or by displacing the donor solvent by toluene these complexes give KCl and R<sub>3</sub>GeMCl or M(GeR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>GeK and CH<sub>3</sub>HgI yield CH<sub>3</sub>HgGe(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. The latter undergoes dismutation to Hg[Ge(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> and (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg.

### ZUSAMMENFASSUNG

GeH<sub>3</sub>K und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>GeK reagieren mit ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> und HgCl<sub>2</sub> unter Bildung von donorsolvens-stabilisierten Komplexen K[M(GeR<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>] und K<sub>2</sub>[M(GeR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Beim Erhitzen oder bei Verdrängung des Donorsolvens durch Toluol bilden diese unter Abgabe von KCl R<sub>3</sub>GeMCl bzw. M(GeR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>GeK und CH<sub>3</sub>HgI bilden CH<sub>3</sub>HgGe(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, das in Hg[Ge(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg dismutiert.

Triphenylgermylkalium (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>GeK reagiert mit Zinkchlorid, Cadmiumchlorid und Quecksilber(II)chlorid (MCl<sub>2</sub>) in Tetrahydrofuran bei -20°. Hierbei bildet sich in rascher Reaktion ohne Abscheidung von Kaliumchlorid der durch

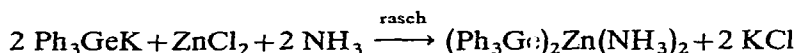


\* IX. Mitteilung: siehe Ref. 5.

Tetrahydrofuranmoleküle stabilisierte Komplex  $K\{M[Ge(C_6H_5)_3]Cl_2\}$ . Dieser ist stabil, wenn  $M=Zn$  und etwas weniger stabil, wenn  $M=Cd$  ist. Mit weiterem  $(C_6H_5)_3GeK$  bilden sich wesentlich langsamer die ebenfalls tetrahydrofuran-stabilisierten Komplexe  $K_2\{Zn[Ge(C_6H_5)_3]_2Cl_2\}$  bzw.  $K_2\{Cd[Ge(C_6H_5)_3]_2Cl_2\}$ . Erst nach Verdrängen des polaren Lösungsmittels Tetrahydrofuran durch Toluol fällt quantitativ Kaliumchlorid aus unter Bildung von  $Zn[Ge(C_6H_5)_3]_2$  bzw.  $Cd[Ge(C_6H_5)_3]_2$  [Hauptreaktion nach Reaktionsweg (a)]. Die Zink- und Cadmiumverbindungen können als Monotetrahydrofuran-Addukte isoliert werden.

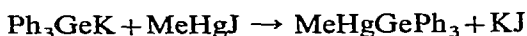
Bei der Umsetzung von  $(C_6H_5)_3GeK$  mit  $HgCl_2$  tritt das Gleichgewicht  $K\{Hg[Ge(C_6H_5)_3]Cl_2\} \rightleftharpoons KCl + (C_6H_5)_3GeHgCl$  in den Vordergrund. Demgemäss fällt schon in der Tetrahydrofuran-Lösung Kaliumchlorid aus. Wie bei der Umsetzung mit  $ZnCl_2$  und  $CdCl_2$  erfolgt die Umsetzung mit weiterem  $(C_6H_5)_3GeK$  langsamer [sehr langsame Entfärbung der  $(C_6H_5)_3GeK$ -Lösung].  $Hg[Ge(C_6H_5)_3]_2$  (das auf anderem Wege darstellbar ist, siehe unten) kann jedoch nicht isoliert werden, sondern nur dessen Zerfallsprodukte Hexaphenyldigerman, Triphenylgermylchlorid und Quecksilber [Reaktionsweg (b)].

Bei der Umsetzung von  $(C_6H_5)_3GeK$  und  $ZnCl_2$  in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel fällt sofort  $KCl$  aus, da sich ein stabiler Amminkomplex  $(Ph_3Ge)_2Zn(NH_3)_2$  bilden kann:

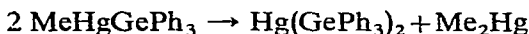


Ammoniak lässt sich nicht völlig entfernen. Nach tagelangem Abpumpen von  $NH_3$  verbleibt  $(Ph_3Ge)_2Zn \cdot NH_3$ , nach Verdrängen von  $NH_3$  durch Tetrahydrofuran resultiert  $(Ph_3Ge)_2Zn \cdot 0.5 NH_3 \cdot 0.5 THF$ .

Bei der Umsetzung von Triphenylgermylkalium mit Methylquecksilber-jodid im Molverhältnis 1/1 bei  $-20^\circ$  in Tetrahydrofuran wird Jod durch die Triphenylgermylgruppe substituiert:

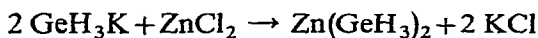


(Triphenylgermyl)methylquecksilber lässt sich als Monotetrahydrofuran-Addukt isolieren. Erfolgt die Umsetzung mit überschüssigem  $(C_6H_5)_3GeK$  und bei höherer Temperatur (0 bis  $10^\circ$ ) so dismutiert  $CH_3HgGe(C_6H_5)_3$ :



Nach Abdestillieren von  $(CH_3)_2Hg$  lässt sich Bis(triphenylgermyl)quecksilber als Monotetrahydrofuran-Addukt isolieren.

Bei der Umsetzung von Germylkalium  $GeH_3K$  mit  $ZnCl_2$ ,  $CdCl_2$  und  $HgCl_2$  in Äther/Monoglyme bei  $-20^\circ$  beobachtet man wie bei den Umsetzungen mit (Triphenylgermyl)kalium eine verzögerte, nur nach Verdrängen von Monoglyme durch Toluol quantitative Abscheidung von Kaliumchlorid (primäre Bildung ionischer Germylkomplexe). Im untersuchten Temperaturbereich ( $-25$  bis  $-20^\circ$ ) ist bei Reaktionsende jedoch nur die Zinkverbindung Digermylzink als Diätherat  $Zn(GeH_3)_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$  isolierbar:



## EXPERIMENTELLES

Alle Versuche wurden teils in Stickstoffatmosphäre, teils in einer Hochvakuumapparatur ausgeführt.

(1). *Ausgangsverbindungen*

Die Ausgangsverbindungen wurden nach folgenden Vorschriften dargestellt: Hexaphenyldigerman durch Umsetzung von  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}^1$ , Triphenylgermylkalium aus  $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$  und flüssiger K/Na-Legierung in Tetrahydrofuran<sup>2</sup>, Germylkalium aus  $\text{GeH}_4$  und flüssiger K/Na-Legierung<sup>3</sup>, Methylquecksilber-jodid durch Umsetzung von Hg mit  $\text{CH}_3\text{J}^4$ .

(2). *Bis(triphenylgermyl)zink,  $\text{Zn}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$* 

(a). Zu einer in einem 250 ml-Stickstoffkolben befindlichen Lösung von 0.613 g (4.5 mMol)  $\text{ZnCl}_2$  in 50 ml Tetrahydrofuran wurden unter Rühren bei  $-20^\circ$  10 mMol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}$  [dargestellt aus 3.34 g = 5.5 mMol  $\text{Ge}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ ] in 80 ml Tetrahydrofuran getropft. Die anfängliche rasche Entfärbung der roten  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}$ -Lösung verlangsamte sich nachdem die Hälfte der Lösung zugesetzt war. Nach beendetem Zutropfen wurde 3 Stdn. gerührt und der anschliessend entstandene Niederschlag (0.213 g = 2.85 mMol KCl, 0.026 g = 0.4 mMol Zn, geringe Menge polymeres Phenylgerman) abfiltriert. Vom Filtrat wurde bei  $-20^\circ$  Tetrahydrofuran abdestilliert, der Rückstand bei  $-5^\circ$  in 100 ml aufgenommen und filtriert. Rückstand: 0.459 g (6.15 mMol) KCl, 0.020 g (0.3 mMol) Zn, überschüssiges  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}$  und polymere Phenylgermane (Gesamt-KCl: 100%, Gesamt-Zink: 15.5%). Vom Filtrat wurde Toluol abdestilliert, der gelbe Festkörper zweimal mit 20 ml n-Pentan gewaschen und 3 Tage bei  $20^\circ$  im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.83 g (3.80 mMol)  $\text{Zn}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (Ia) (84% bez. auf  $\text{ZnCl}_2$ ). (Gef.: C, 60.30; H, 5.13; Zn, 8.54; Mol.-Gew., 730.  $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Ge}_2\text{OZn}$  ber.: C, 64.40; H, 5.14; Zn, 8.77%; Mol.-Gew., 745.3.)

(b). Zu einer Lösung von 10 mMol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeNa}$  in flüssigem Ammoniak wurden bei  $-70^\circ$  0.690 g (5 mMol) festes  $\text{ZnCl}_2$  gegeben. Vom Reaktionsprodukt wurden  $\text{NH}_3$  abdestilliert, 50 ml Tetrahydrofuran zugegeben und filtriert (0.582 g = 9.95 mMol = 100% NaCl). Vom Filtrat wurde bei  $-20^\circ$  Tetrahydrofuran abdestilliert, die gelben Kristalle mit n-Pentan gewaschen und 3 Tage bei  $30^\circ$  im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3.0 g (4.2 mMol)  $\text{Zn}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 \cdot 0.5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot 0.5 \text{NH}_3$  (Ib) (84%). (Gef.: C, 61.07; H, 5.01; Zn, 8.87.  $\text{C}_{38}\text{H}_{35.5}\text{Ge}_2\text{N}_{0.5}\text{O}_{0.5}\text{Zn}$  ber.: C, 63.57; H, 4.99; Zn, 9.19%.)

(c). Bei der Umsetzung von  $\text{ZnCl}_2$  mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeK}$  analog (Ib) bildete sich 3.00 g (4.35 mMol)  $\text{Zn}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2 \cdot \text{NH}_3$  (Ic) (87%), das frei von Tetrahydrofuran war. (Gef.: C, 60.12; H, 4.87; Zn, 9.59.  $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{Ge}_2\text{NZn}$  ber.: C, 62.64; H, 4.83; Zn, 9.47%.)

Alle drei Donoraddukte [(Ia), (Ib), (Ic)] sind gelbe, licht-, luft- und hydrolyseempfindliche Kristalle, die sich bei 110 bis  $130^\circ$  ohne zu schmelzen unter Abgabe des Donors zersetzen.

(3). *Bis(triphenylgermyl)cadmium,  $\text{Cd}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$* 

Wie bei Versuch (2a) beschrieben, wurden 0.825 g (4.5 mMol)  $\text{CdCl}_2$  (Suspen-

sion in 60 ml Tetrahydrofuran) und 10 mMol  $(C_6H_5)_3GeK$  umgesetzt. Der nach Abdestillieren des Tetrahydrofurans bei  $-20^\circ$  verbleibende gelbe Festkörper wurde bei  $-10^\circ$  in 50 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Rückstand: 0.656 g (8.80 mMol)  $KCl$  (98%), überschüssiges  $(C_6H_5)_3GeK$ , polymere Phenylgermane und 0.202 g (1.80 mMol)  $Cd$ . Vom Filtrat wurde Toluol abdestilliert und der verbleibende gelbe Festkörper 2 Tage bei  $0^\circ$  im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.85 g (2.34 mMol)  $Cd-[Ge(C_6H_5)_3]_2 \cdot C_4H_8O$  (52% bez. auf  $CdCl_2$ ). (Gef.: C, 58.40; H, 4.89; Cd, 13.63; Mol.-Gew., 769.  $C_{40}H_{38}CdGe_2O$  ber.: C, 60.63; H, 4.83; Cd, 14.19%; Mol.-Gew., 792.3).

Das hellgelbe, kristalline, hydrolyse- und luftempfindliche  $Cd[Ge(C_6H_5)_3]_2 \cdot C_4H_8O$  sintert bei  $90^\circ$  unter Abgabe von Tetrahydrofuran und zersetzt sich bei  $160^\circ$ . Im Vakuum unter Lichtabschluss ist es bei  $20^\circ$  beständig. Die Lösungen in Äther, Tetrahydrofuran, Benzol und Toluol sind, besonders unter Lichteinwirkung, weniger beständig. In n-Pentan ist es unlöslich.

(4). *(Triphenylgermyl)methylquecksilber*,  $(CH_3)HgGe(C_6H_5)_3$

Wie bei Versuch (2a) beschrieben, wurden 0.325 g (9.5 mMol)  $CH_3HgJ$  und 9.5 mMol  $(C_6H_5)_3GeK$  bei  $-150^\circ$  umgesetzt. Dabei wurde zwar die rote  $(C_6H_5)_3GeK$ -Lösung sofort entfärbt, die Abscheidung von  $KJ$  trat jedoch erst, nachdem 10 ml zugetropft waren, ein. Gegen Ende des Zutropfens schied sich eine geringe Menge  $Hg$  ab. Danach wurde der Niederschlag, bestehend aus 0.693 g  $KJ$  (9.3 mMol = 98%), sowie wenig  $Hg$  und wenig polymerem Phenylgerman, abfiltriert und vom Filtrat bei  $-25^\circ$  unter Lichtabschluss Tetrahydrofuran abdestilliert. Der gelbe, feste Rückstand wurde bei  $-10^\circ$  mit Toluol versetzt, filtriert und vom Filtrat Toluol abdestilliert. Die hellgelben Kristalle wurden anschliessend mit n-Pentan gewaschen und bei  $-15^\circ$  im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.54 g (4.3 mMol)  $(CH_3)HgGe(C_6H_5)_3 \cdot C_4H_8O$  (45% bez. auf  $CH_3HgJ$ ). (Gef.: C, 46.53; H, 4.23; Hg, 31.8.  $C_{23}H_{26}GeHgO$  ber.: C, 46.69; H, 4.43; Hg, 33.9%.)

Das hellgelbe, kristalline  $(CH_3)HgGe(C_6H_5)_3 \cdot C_4H_8O$  ist sehr hydrolyse- und luftempfindlich. Im Vakuum oder in  $N_2$ -Atmosphäre zersetzt es sich langsam unter Lichteinwirkung oberhalb  $20^\circ$  hauptsächlich in  $(C_6H_5)_3GeCH_3$  und  $Hg$ . Bei Ausschuss von Licht dismutiert es oberhalb  $20^\circ$  langsam in  $Hg[Ge(C_6H_5)_3]_2 \cdot C_4H_8O$  und  $(CH_3)_2Hg$ . Es löst sich in Äther, Tetrahydrofuran, Benzol und Toluol, nicht jedoch in n-Pentan. Die Lösungen sind oberhalb  $5^\circ$  instabil.

(5). *Bis(triphenylgermyl)quecksilber*,  $Hg[Ge(C_6H_5)_3]_2$

Wie bei Versuch (2a) beschrieben, wurden 2.910 g (8.5 mMol)  $CH_3HgJ$  in 50 ml Tetrahydrofuran und 10 mMol  $(C_6H_5)_3GeK$  in 80 ml Tetrahydrofuran bei  $0^\circ$  bis  $10^\circ$  unter Lichtausschluss umgesetzt. Danach wurde von 1.403 g (8.45 mMol) festem  $KJ$  (= 100%) abfiltriert und von dem Filtrat Tetrahydrofuran und das durch Dismutation entstandene  $(CH_3)_2Hg$  abdestilliert. Ausbeute: 1.80 g (2.04 mMol)  $[(C_6H_5)_3Ge]_2Hg \cdot C_4H_8O$  (48%). (Gef.: C, 54.28; H, 4.21; Hg, 23.31.  $C_{40}H_{38}Ge_2HgO$  ber.: C, 54.55; H, 4.35; Hg, 22.79%.)

Das gelbe, kristalline, hydrolyse- und luftempfindliche  $Hg[Ge(C_6H_5)_3]_2 \cdot C_4H_8O$  zersetzt sich unter Lichteinwirkung langsam oberhalb  $15^\circ$ . Unter Lichtabschluss kann es bei  $20^\circ$  einige Tage unzersetzt aufbewahrt werden, rasche Zersetzung erfolgt ab  $60^\circ$ . Es löst sich in Äther, Tetrahydrofuran, Benzol und Toluol, nicht

jedoch in n-Pentan. Die Lösungen sind oberhalb 5° instabil.

(6). *Digermylzink, (GeH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn*

Zu einer Lösung von 1.84 g (13.5 mMol) ZnCl<sub>2</sub> in 50 ml Äther wurde bei -20° langsam eine Lösung von 30 mMol GeH<sub>3</sub>K in 50 ml Monoglyme getropft, danach noch 2 Stdn. gerührt. Es bildeten sich ein Teil von unlöslichem KCl (< 27 mMol), 82.8 ml, (3.7 mMol) GeH<sub>4</sub>, sowie Spuren von H<sub>2</sub> und Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert, der Rückstand 1 Std. in 100 ml Toluol bei -15° gerührt, 2.01 g (26.9 mMol) KCl (100%) und hellgelbes, polymeres Zink-germaniumhydrid [ungefähre Zusammensetzung: (-GeH<sub>2</sub>-Zn-)<sub>x</sub>] abfiltriert, Toluol bei -25 bis -20° abdestilliert und Toluol-Reste 2 Tage lang bei der gleichen Temperatur abgepumpt. Das zurückbleibende, hellgelbe Öl ist Zn(GeH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O. Ausbeute: 2.56 g (7.02 mMol, 52% bez. auf ZnCl<sub>2</sub>). (Gef.: H, 6.68; Ge, 37.00; Zn, 17.50. C<sub>8</sub>H<sub>26</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn ber.: H, 7.18; Ge, 39.80; Zn, 17.92%.)

Das hellgelbe, ölige, sehr hydrolyse- und luftempfindliche Zn(GeH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O erstarrt zwischen -40 und -35° und zersetzt sich langsam oberhalb -20°.

DANK

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

LITERATUR

- 1 O. H. JOHNSON UND D. M. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5564.
- 2 E. WIBERG, E. AMBERGER UND H. CAMBENSI, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 351 (1967) 164.
- 3 E. AMBERGER UND E. MÜHLHOFER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 55.
- 4 J. MAYNARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932) 2108.
- 5 E. AMBERGER, W. STOEGER UND J. HÖNIGSCHMID, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 77.

*J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 83-87