

Acknowledgements

The authors are thankful to the C.S.I.R., New Delhi for awarding a Junior Research Fellowship to one of them (S.M.) and to Germanium Research Committee for making available, through the Institute for Organic Chemistry T.N.O., Utrecht, the Netherlands, samples of starting materials.

*Chemical Laboratories, University of Rajasthan,
Jaipur (India)*

R. C. MEHROTRA
S. MATHUR

- 1 S. MATHUR, G. CHANDRA, A. K. RAI AND R. C. MEHROTRA, *J. Organometal.*, 4 (1965) 371.
- 2 S. MATHUR AND R. C. MEHROTRA, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 11.
- 3 H. LESBRE AND J. SATGE, *Compt. Rend.*, 254 (1962) 4051.
- 4 R. C. MEHROTRA AND G. CHANDRA, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2804.
- 5 R. C. MEHROTRA AND V. D. GUPTA, *J. Indian Chem. Soc.*, in press.
- 6 R. C. MEHROTRA AND V. D. GUPTA, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 145.
- 7 R. C. MEHROTRA AND G. SRIVASTAVA, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1032.
- 8 D. M. PURI, Ph.D. Thesis, University of Gorakhpur, 1962.
- 9 R. K. MITTAL, Ph.D. Thesis, University of Rajasthan, 1963.
- 10 R. C. MEHROTRA AND P. N. KAPOOR, *J. Less-Common Metals*, 8 (1965) 419.
- 11 R. C. MEHROTRA AND P. N. KAPOOR, *J. Less-Common Metals*, 10 (1966) 237.
- 12 R. C. MEHROTRA AND S. N. MATHUR, *J. Indian Chem. Soc.*, 42 (1965) 749.
- 13 R. C. MEHROTRA AND P. P. SHARMA, private communication.
- 14 R. C. MEHROTRA AND R. K. MEHROTRA, *J. Indian Chem. Soc.*, 39 (1962) 635.
- 15 S. N. MISHRA, Ph.D. Thesis, University of Rajasthan, 1964.
- 16 T. N. MISHRA, Ph.D. Thesis, University of Rajasthan, 1963.
- 17 R. C. MEHROTRA AND D. D. BHATNAGAR, *J. Indian Chem. Soc.*, 42 (1965) 327.
- 18 S. MATHUR, G. CHANDRA, A. K. RAI AND R. C. MEHROTRA, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 294.
- 19 S. MATHUR AND R. C. MEHROTRA, *J. Indian Chem. Soc.*, 43 (1966) 489.

Received February 28th, 1966

J. Organometal. Chem., 6 (1966) 425-427

Eine einfache Synthese von Methyltrichlorgerman

Für präparative Studien benötigten wir grössere Mengen an Methyltrichlorgerman, CH_3GeCl_3 . Nach den bisher beschriebenen Umsetzungen von Methylhalogeniden mit Germanium bildet sich diese Verbindung nur in Gemischen mit anderen Methylchlorgermanen, aus denen sie, wenn überhaupt, nur in recht mässigen Ausbeuten rein isolierbar ist^{1,2,3}.

Wir haben deshalb die Umsetzung von Methylchlorid mit fein gepulvertem Germanium ohne Zusatz von Kupfer bei höheren Temperaturen untersucht. Dabei zeigte sich, dass oberhalb von ca. 450° praktisch nur Methyltrichlorgerman gebildet wird. Um optimale Bedingungen für die Synthese zu finden (höchstmögliche Ausbeute in einem erträglichen Zeitraum) wurde die Temperatur systematisch zwischen 460° und 550° variiert. Die Reaktionsdauer betrug jeweils 72 Stunden. Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, liegt die günstigste Temperatur für die Reaktion bei $505-520^\circ$. Unterhalb dieser Temperatur läuft die Umsetzung zu langsam ab, oberhalb wird durch unkontrollierbare Zerfallsreaktionen an der Metalloberfläche die Ausbeute wieder erniedrigt.

J. Organometal. Chem., 6 (1966) 427-428

TABELLE I

AUSBEUTE AN CH_3GeCl_3 IN ABHÄNGIGKEIT VON DER OFENTEMPERATUR BEI 72-STÜNDIGER REAKTIONSDAUER

| Ofentemp. (°C) | Ge (g) | Ausbeute | |
|-------------------|-----------|----------|-----|
| | | (g) | (%) |
| 460-470 | 70 | 28 | 15 |
| 480-490 | 70 | 57 | 31 |
| 500-510 | 70 | 115 | 63 |
| 505-510 | 70 | 133 | 72 |
| 510-520 | 70 | 130 | 70 |
| 540-550 | 70 | 55 | 30 |

Beschreibung der Versuche

Methylchlorid aus der Bombe durchströmt ein etwa 0.5 m langes Trockenrohr und zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure. Dem anschliessenden, schwer schmelzbaren Reaktionsrohr von 1 m Länge und 4 cm Durchmesser folgt ein senkrecht stehender Wasserkühler und eine auf 0° gekühlte Falle, in der sich das Reaktionsprodukt ansammelt. Sie ist über einen Blasenähler (während der Reaktion soll möglichst kein CH_3Cl entweichen) und ein Trockenrohr mit einem gut wirksamen Abzug verbunden. Alle Glasteile der Apparatur sind durch Schläffe verbunden; das Methylchlorid wird durch PVC-Schläuche zugeführt. Das feingepulverte Germanium wird in das Reaktionsrohr auf Glaswatte in einer Schichtlänge von 40 cm eingebracht. Die Temperatur des elektrisch beheizten Röhrenofens wird mit einem eingesteckten Quarzthermometer oder Thermoelement kontrolliert und durch einen Regeltransformator eingestellt. Das Methylchlorid wird in allen Versuchen mit einer Geschwindigkeit von ca. zwei Blasen in 3 Sekunden durchgeleitet (ca. 15-18 ml in der Minute). 4-5 Stunden nach Erreichen der Betriebstemperatur erscheinen im Kühler die ersten Tropfen CH_3GeCl_3 . Nach Beendigung des Versuchs (72 Stunden) wird das erhaltene Produkt unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei Normaldruck destilliert (Sdp. 111°). Zu Beginn der Destillation entweichen unter Aufschäumen grosse Mengen gelösten Methylchlorids.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Würzburg (Deutschland)

MARKUS WIEBER
CARL DIETER FROHNING
MAX SCHMIDT

- 1 E. G. ROCHOW, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1729.
- 2 A. D. PETROV, V. F. MIRONOV UND I. E. GOLGY, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Old. Khim. Nauk*, (1956) 1146; *Chem. Abstr.*, 51 (1957) 4938.
- 3 V. A. PONOMARENKO UND G. Y. VZENKOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Old. Khim. Nauk*, (1957) 994; *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 4473.

Eingegangen den 28. Februar 1966