

DARSTELLUNG UND REAKTIONEN VON LITHIUM-TRIPHENYL-GERMANIUM-SULFID, -SELENID UND -TELLURID

HERBERT SCHUMANN, KARL-FRIEDRICH THOM UND MAX SCHMIDT

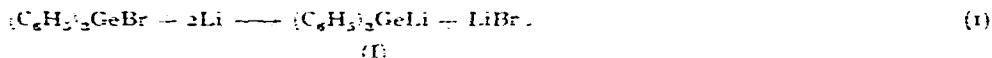
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Dezember 1964)

Lithium-triphenylstannan vermag Schwefel¹, Selen und Tellur² in glatter Reaktion unter Bildung von Lithium-triphenylzinn-sulfid, -selenid und -tellurid abzubauen. Diese sehr reaktionsfähigen Verbindungen eignen sich gut zur Synthese neuer Organozinnsulfide, -selenide und -telluride. Wir wollten nun prüfen, ob sich Lithium-triphenylgerman in ähnlicher Weise—über die Bildung von Lithium-triphenylgermanium-chalkogeniden—zum Aufbau neuer germaniumorganischer Verbindungen eignet.

ABBAU VON SCHWEFEL MIT LITHIUM-TRIPHENYLGERMAN

Das als Ausgangsmaterial benötigte Lithium-triphenylgerman (I) bildet sich sehr leicht aus Triphenylbromgerman und Lithium in Tetrahydrofuran³.



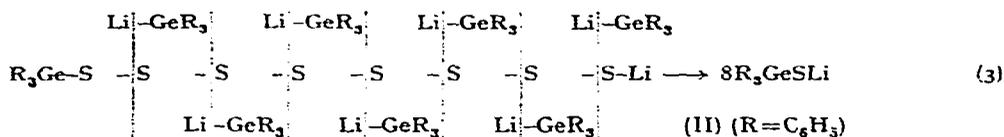
Die stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung (ihre Darstellung muss unter trockenem Stickstoff durchgeführt werden) wurde nicht in Substanz isoliert. Die gelbe Lösung wurde lediglich zur Entfernung von überschüssigem Lithium über Glaswolle filtriert.

Versetzt man diese Lösung unter Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre mit elementarem Schwefel im Verhältnis 1 : 1, dann löst sich der Schwefel in kurzer Zeit unter gelinder Wärmeentwicklung. Nach 1½-stündigem Rühren ist eine tief rotbraune Lösung entstanden, die negativen Colour-Test⁴ ergibt. Daraus und aus den später folgenden Reaktionen schliessen wir, dass (I), entgegen der Feststellung von Henry und Davidson⁵, die das analoge $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSNa}$ auf anderem Wege darstellten, quantitativ mit Schwefel reagiert hat.

In Analogie zu der bereits beschriebenen Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnLi}$ mit Schwefel¹ nehmen wir an, dass sich über die erste Stufe eines Lithium-triphenylgermanium-oktasulfids



und einen nucleophilen Abbau von S-S-Bindungen in dieser Verbindung Lithium-triphenylgermanium-sulfid (II) bildet:



(II) wurde nicht in Substanz isoliert. Die Umsetzungen der erhaltenen Lösung mit Benzoylchlorid, Triphenylbromgerman, Triphenylchlorstannan und Triphenylchlorplumban beweisen aber eindeutig seine Existenz.

So gelingt es, beim Zutropfen von äquivalenten Mengen Benzoylchlorid Triphenylgermanium-thiobenzoessäureester⁵ in 59% Ausbeute in Form feiner weisser Kristallnadeln zu isolieren. Mit Triphenylbromgerman bzw. Triphenylchlorstannan entstehen Bis(triphenylgermanium)-sulfid⁵ bzw. Triphenylgermanium-triphenylzinn-sulfid¹ in guten Ausbeuten.



Das erstmals dargestellte Triphenylgermanium-triphenylblei-sulfid bildet sich schliesslich beim Zutropfen einer Tetrahydrofuranlösung von Triphenylchlorplumban zur Lösung von (II). Es kristallisiert aus Hexan in gelben, überaus beständigen Nadeln (Schmp. 129°). Erst beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt.

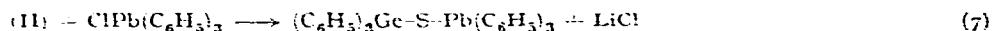


TABELLE I

DARSTELLUNG VON ORGANOGERMANIUM-CHALKOGENIDEN

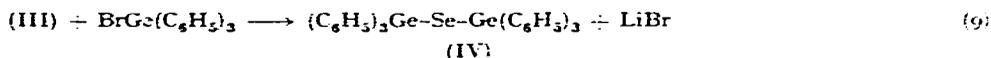
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeXLi}$ m.Mol	Organometall- halogenverb. g(m.Mol)	Kopplungsverbinding	Ausbeute g(%)	Schmp. °C	Umkristalli- sationsmedium
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSLi}$ 10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 2.18 (16)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSCOC}_6\text{H}_5$	4.0 (59)	142-143	Petroläther
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSLi}$ 10	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ 5.95 (10)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSGe(C}_6\text{H}_5)_3$	6.8 (68)	136-138	Äthanol
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSLi}$ 10	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ 5.97 (10)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSSn(C}_6\text{H}_5)_3$	7.7 (72)	136	Benzol/Hexan
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSLi}$ 10	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$ 7.35 (16)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSPb(C}_6\text{H}_5)_3$	5.4 (45)	128-129	Petroläther
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSeLi}$ 10	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ (5.95 (10)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSeGe(C}_6\text{H}_5)_3$	2.3 (22)	150	Äther
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSeLi}$ 10	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ 5.97 (16)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSeSn(C}_6\text{H}_5)_3$	5.9 (52)	144-145	Benzol/Hexan
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSeLi}$ 10	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$ 7.35 (16)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeSePb(C}_6\text{H}_5)_3$	5.7 (45)	119	Hexan
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeTeLi}$ 10	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ 5.95 (16)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeTeGe(C}_6\text{H}_5)_3$	1.2 (11)	120 (Z!)	Benzol/Hexan
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeTeLi}$ 10	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ 5.97 (16)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeTeSn(C}_6\text{H}_5)_3$	5.6 (48)	142-146	Äther
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeTeLi}$ 10	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$ 7.35 (16)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeTePb(C}_6\text{H}_5)_3$	5.7 (42)	115-117	Benzol/Hexan

ABBAU VON SELEN MIT LITHIUM-TRIPHENYLGERMAN

Auch rotes Selen, das ebenso wie gelber Schwefel in Form gewellter Achtringe vorliegt, reagiert bereits bei Zimmertemperatur quantitativ mit (I). Nach einem völlig gleichartigen Reaktionsmechanismus, der den Gleichungen (2) und (3) entspricht, bildet sich hierbei eine hellgraue Lösung von Lithium-triphenylgermanium-selenid (III).

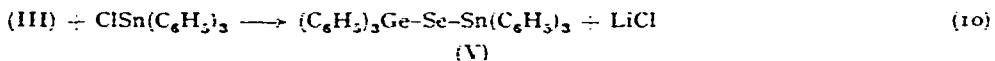


Die reaktionsfähige Lösung von (III) in Tetrahydrofuran eignet sich vorzüglich zur Synthese neuartiger Germanium-Selen-Verbindungen. Nach:



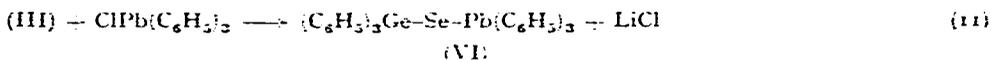
erhält man Bis(triphenylgermanium)-selenid (IV). (IV) ist extrem feuchtigkeitsempfindlich und kristallisiert aus Äther in säulenförmigen, farblosen Kristallen (Schmp. 150°), die bereits beim Zutritt geringster Spuren von Wasser Selen abscheiden.

Das von uns bereits früher auf anderem Wege erhaltene Triphenylgermanium-triphenylzinn-selenid² (V) ist dagegen bedeutend stabiler. Man erhält es bei der Umsetzung von (III) mit Triphenylchlorstannan in 50% Ausbeute:



(V) ist bei Zimmertemperatur hydrolysebeständig. Erst längeres Kochen mit Wasser zersetzt es langsam unter Selenabscheidung.

Nahezu die gleiche Stabilität besitzt das aus (III) und Triphenylchlorplumban gebildete Triphenylgermanium-triphenylblei-selenid (VI).



(III) kristallisiert aus Hexan in Form farbloser Kristalle (Schmp. 119°). Verdünnte Mineralsäure spaltet die Verbindung rasch unter Selenabscheidung.

ABBAU VON TELLUR MIT LITHIUM-TRIPHENYLGERMAN

In gleicher Weise wie Schwefel und Selen lässt sich auch Tellur von (I) stufenweise abbauen. Beim Eintragen von Tellur in eine Tetrahydrofuranlösung von (I) färbt sich die Lösung unter schwachem Erwärmen grau. Es ist über die intermediäre Bildung von Lithium-triphenylgermanium-polytellurid und stufenweisem Abbau dieser Verbindung durch weiteres (I) schliesslich Lithium-triphenylgermanium-tellurid (VII) entstanden:



Beim Stehen an Luft scheidet sich aus dieser Lösung sofort Tellur ab.

Die Synthese dieser sehr reaktionsfähigen Verbindung (VII) ermöglicht zum ersten Male die Darstellung kovalenter Organogermanium-Tellur-Verbindungen. Setzt man (VII) sofort nach seiner Darstellung mit Triphenylbromgerman um, so gelingt es, Bis(triphenylgermanium)-tellurid (VIII) (allerdings nur in 11 % Ausbeute) zu isolieren.

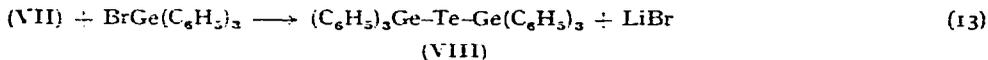


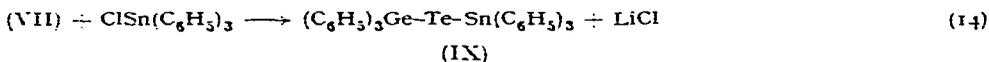
TABELLE 2

ANALYSEN DER ORGANOGERMANIUM-CHALKOGENIDE

Verbindung	C, % ber. (gef.)	H, % ber. (gef.)	S, % ber. (gef.)	Se, % ber. (gef.)	Te, % ber. (gef.)	Molgew. ber. (osmom.)
$(C_6H_5)_3GeSCOC_6H_5$	68.07 (68.04)	4.57 (4.55)	7.27 (7.35)			441.11 (434.0)
$(C_6H_5)_3GeSGe(C_6H_5)_2$	67.57 (67.36)	4.73 (4.78)	5.01 (5.14)			639.91 (644)
$(C_6H_5)_3GeSSn(C_6H_5)_3$	63.03 (62.43)	4.41 (4.19)	4.67 (4.73)			686.01 (693.0)
$(C_6H_5)_3GeSPb(C_6H_5)_3$	55.83 (56.20)	3.90 (3.79)	4.14 (4.07)			774.52 (781.0)
$(C_6H_5)_3GeSeGe(C_6H_5)_3$	62.96 (62.17)	4.40 (4.25)		11.50 (10.90)		686.80 (576.0)
$(C_6H_5)_3GeSeSn(C_6H_5)_3$	59.00 (59.43)	4.13 (4.21)		10.77 (11.08)		732.90 (707.0)
$(C_6H_5)_3GeSePb(C_6H_5)_3$	52.64 (52.39)	3.68 (3.67)		9.61 (9.95)		821.41 (798.0)
$(C_6H_5)_3GeTeGe(C_6H_5)_3$	58.79 (58.95)	4.11 (4.23)			17.35 (17.80)	735.45 (723.0)
$(C_6H_5)_3GeTeSn(C_6H_5)_3$	55.33 (55.68)	3.87 (4.03)			16.33 (16.60)	781.55 (761.0)
$(C_6H_5)_3GeTePb(C_6H_5)_3$	49.70 (49.21)	3.48 (3.61)			14.67 (15.50)	870.06 (823.0)

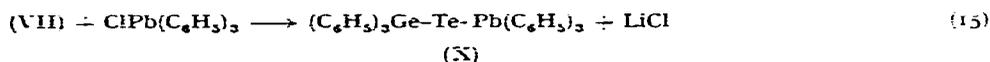
Die niedrige Ausbeute an (VIII) ist auf die extreme Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff zurückzuführen. Nur bei sorgfältigstem Arbeiten unter trockenem Stickstoff gelingt es, die Verbindung in Form gelber Nadeln aus Benzol/Hexan zu kristallisieren. (VIII) zersetzt sich unter Stickstoff bei 120°, ohne dabei zu schmelzen, unter Tellurabscheidung.

Triphenylgermanium-triphenylzinn-tellurid (IX) erwies sich dagegen wieder als nahezu hydrolysebeständig. Wir erhielten es durch Zutropfen einer Lösung von Triphenylchlorstannan zur frisch bereiteten Lösung von (VII) in 50 % Ausbeute in Form farbloser Kriställchen.



(IX) schmilzt unzersetzt bei 142–146° und lässt sich aus Äther umkristallisieren. Beim längeren Kochen mit Wasser unter Luftzutritt tritt Zersetzung unter Tellurabscheidung ein.

Als stabilste Organogermanium-Tellur-Verbindung erwies sich schliesslich das Triphenylgermanium-triphenylblei-tellurid (X), das man nach folgender Gleichung erhält:



(X) kristallisiert aus Benzol/Hexan in Form gelbglänzender Nadeln (Schmp. 115–117°). Erst beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird es unter Tellur-Abscheidung gespalten.

Über die IR-Spektren der neuen Verbindungen im Bereich von 250 bis 4000 cm^{-1} wird zusammenfassend an anderer Stelle berichtet werden.

EXPERIMENTELLES

(1) Lithium-triphenylgermanium-sulfid bzw. -selenid bzw. -tellurid

Triphenylbromgerman (6.12 g, 16 mMol) werden in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und in Stickstoffatmosphäre zu einer gut gerührten Mischung von 0.62 g (50 mMol) Lithium in 20 ml Tetrahydrofuran getropft. Die Reaktionsmischung erwärmt sich. Es entsteht nach 3-stündigem Rühren eine orangefarbene Lösung, die positiven Coulourtest ergibt. Die Lösung wird anschliessend in Stickstoffatmosphäre zur Entfernung von ausgeschiedenem Lithiumchlorid und überschüssigem Lithium über Glaswolle filtriert. Lithium-triphenylgerman wird nicht isoliert.

In diese erhaltene Lösung werden, ebenfalls wieder in Stickstoffatmosphäre, bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren 0.5 g (16 mMol) Schwefel bzw. 1.22 g (16 mMol) rotes Selen bzw. 2 g (16 mMol) Tellur eingetragen. Nach 2-stündigem Rühren verfärbt sich die Lösung im Falle des Schwefels tief rotbraun, im Falle des Selens und des Tellurs grau. Der Coulourtest verläuft nun in allen drei Fällen negativ. Eine Isolierung der Reaktionsprodukte wird nicht vorgenommen. Die erhaltenen Lösungen werden in dieser Form in die weiteren Reaktionen eingesetzt.

(2) Umsetzungen der Lithium-triphenylgermanium-chalkogenide mit Organometallhalogeniden bzw. Benzoylchlorid

Die genau abgewogene, auf eingesetztes Chalkogen berechnete Menge der Organometallhalogen-Verbindung wird in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und innerhalb 5 min aus einem Tropftrichter zu einer gutgerührten Lösung des Lithium-triphenylgermanium-chalkogenids gegeben. Nach 2-stündigem Rühren engt man die Lösung bei Raumtemperatur an der Ölpumpe ein und nimmt den verbleibenden öligen Rückstand in 100 ml trockenem Benzol auf. Dann wird unter Stickstoffüberdruck durch eine Umkehrfritte von ausgeschiedenem Lithiumhalogenid abfiltriert. Aus dem klaren Filtrat wird das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird zur Reinigung mehrmals umkristallisiert.

DANK

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie ebenso wie Herrn Prof. VAN DER

KERK, Utrecht, für kostenlose Überlassung von Tetraphenylgerman und Tetraphenylblei und der Farbwerke Hoechst AG., Werk Gendorf, für eine Spende von Triphenylchlorstannan.

ZUSAMMENFASSUNG

Lithium-triphenylgerman reagiert mit Schwefel, Selen und Tellur unter Bildung von $(C_6H_5)_3GeSLi$ (II) bzw. $(C_6H_5)_3GeSeLi$ (III) bzw. $(C_6H_5)_3GeTeLi$ (VII). (II) reagiert mit Benzoylchlorid, Triphenylbromgerman, Triphenylchlorstannan und Triphenylchlorplumban zu $(C_6H_5)_3Ge-S-C(O)C_6H_5$, bzw. $(C_6H_5)_3Ge-S-Ge(C_6H_5)_3$ bzw. $(C_6H_5)_3Ge-S-Sn(C_6H_5)_3$ bzw. $(C_6H_5)_3Ge-S-Pb(C_6H_5)_3$. (III) liefert mit Triphenylbromgerman, Triphenylchlorstannan und Triphenylchlorplumban $(C_6H_5)_3Ge-Se-Ge(C_6H_5)_3$ (IV) bzw. $(C_6H_5)_3Ge-Se-Sn(C_6H_5)_3$ (V) bzw. $(C_6H_5)_3Ge-Se-Pb(C_6H_5)_3$ (VI). Aus (VII) und Triphenylbromgerman, Triphenylchlorstannan und Triphenylchlorplumban erhält man schliesslich $(C_6H_5)_3Ge-Te-Ge(C_6H_5)_3$ (VIII), $(C_6H_5)_3Ge-Te-Sn(C_6H_5)_3$ (IX) und $(C_6H_5)_3Ge-Te-Pb(C_6H_5)_3$ (X).

SUMMARY

Triphenylgermyllithium reacts with sulfur, selenium and tellurium, forming $(C_6H_5)_3GeSLi$ (II), $(C_6H_5)_3GeSeLi$ (III) and $(C_6H_5)_3GeTeLi$ (VII), respectively. With benzoyl chloride, triphenylgermanium bromide, triphenyltin chloride and triphenyllead chloride, (II) forms $(C_6H_5)_3Ge-S-C(O)C_6H_5$, $(C_6H_5)_3Ge-S-Ge(C_6H_5)_3$, $(C_6H_5)_3Ge-S-Sn(C_6H_5)_3$ and $(C_6H_5)_3Ge-S-Pb(C_6H_5)_3$, respectively. The reaction of (III) with triphenylgermanium bromide, triphenyltin chloride and triphenyllead chloride yields $(C_6H_5)_3Ge-Se-Ge(C_6H_5)_3$ (IV), $(C_6H_5)_3Ge-Se-Sn(C_6H_5)_3$ (V) and $(C_6H_5)_3Ge-Se-Pb(C_6H_5)_3$ (VI). From (VII) and triphenylgermanium bromide, triphenyltin chloride and triphenyllead chloride respectively, $(C_6H_5)_3Ge-Te-Ge(C_6H_5)_3$ (VIII), $(C_6H_5)_3Ge-Te-Sn(C_6H_5)_3$ (IX) and $(C_6H_5)_3Ge-Te-Pb(C_6H_5)_3$ (X) are formed.

LITERATUR

- 1 H. SCHUMANN, K.-F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 167.
- 2 H. SCHUMANN, K.-F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 361.
- 3 C. TAMBORSKI, F. E. FORD, W. L. LEHN, G. J. MOORE UND E. J. SOLOSKI, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 619.
- 4 H. GILMAN UND F. SCHULZE, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2002.
- 5 M. C. HENRY UND W. E. DAVIDSON, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 2252.