

ÜBER EINIGE AN BENZOL KONDENSIERTE GERMANIUMHALTIGE HETEROCYCLEN

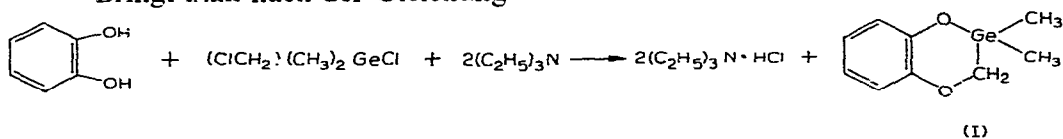
M. WIEBER UND C. D. FROHNING

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

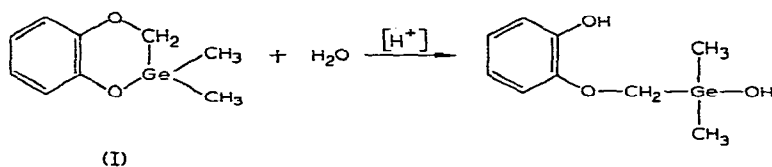
(Eingegangen den 10. Oktober 1966)

Im Rahmen unserer Arbeiten über metalloidgehaltige Heterocyclen konnten wir vor kurzem über die Darstellung und Eigenschaften von an Benzol kondensierten siliziumhaltigen Heterocyclen berichten^{1,2}. Nachdem es uns ferner gelang, die dem (Chlormethyl)dimethylchlorsilan homologe Germanium-Verbindung darzustellen³, soll in dieser Arbeit an einigen Beispielen gezeigt werden, wie (Chlormethyl)dimethylchlorgerman mit Brenzcatechin und anderen *o*-disubstituierten Benzolen reagiert.

Bringt man nach der Gleichung

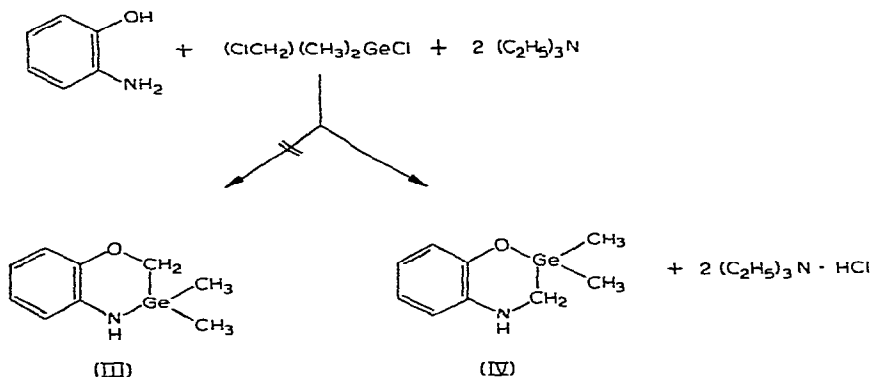


äquivalente Mengen der Reaktionspartner in benzolischer Lösung zur Umsetzung, so erhält man 2,2-Dimethylbenzo-2-germa-1,4-dioxan (I) als ersten Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse in guter Ausbeute. Die Substanz stellt ein Isomeres zu dem von uns schon früher beschriebenen⁴ 2,2-Dimethylbenzo-2-germa-1,3-dioxan (II) dar. Sie unterscheidet sich aber von letzterem hinsichtlich ihres ¹H-NMR-Spektrums und ihrer chemischen Reaktionen. Im ¹H-NMR-Spektrum [Varian A60 (60 Mc), 5% Lsg. CCl₄, int. St. TMS] findet man wegen der drei verschiedenen Protonenarten im Molekül von (I) bzw. (II) drei verschiedene Signalgruppen: Und zwar liegen das Aromatenmultiplett und das Ge-CH₃-Singulett von (I) und (II) an derselben Stelle bei -6.8 ppm bzw. -0.66 ppm, das Methylensingulett erscheint erwartungsgemäß bei verschiedenen Verschiebungswerten, nämlich bei der Verbindung (I) bei -4.0 und bei der Verbindung (II) bei -4.7 ppm. Der Unterschied von (I) und (II) hinsichtlich ihrer chemischen Reaktionen wird besonders am Verhalten gegen Hydrolyse deutlich. (II) wird dabei unter Bildung von Dimethylpolygermoxan und Brenzcatechin zersetzt. (I) reagiert in 4Stdn. nicht mit siedendem Wasser. Erst beim Ansäuern mit HCl tritt durch Protonenkatalyse eine Hydrolyse nach der Gleichung



ein. Diese führt aber nicht, wie aus Analogie zur entsprechenden Silizium-Verbindung erwartet werden könnte, zum Digermoxan, sondern zum Germanol; das konnte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, IR-Spektren, Molekulargewichtsbestimmung und Reaktion mit Trimethylchlorsilan nachgewiesen werden.

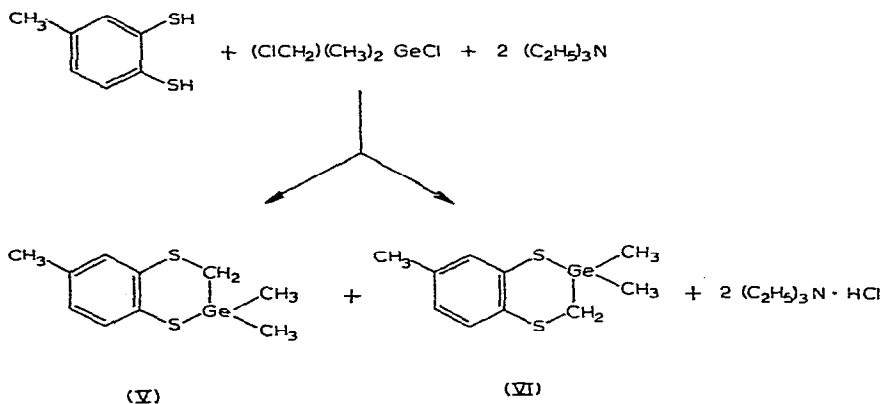
Ersetzt man im Brenzcatechin eine der OH-Gruppen durch eine isostere NH_2 -Gruppe, so ist nach



die Bildung eines Isomerenpaares denkbar. Bei der Reaktion wird aber ausschließlich die Verbindung (IV) gebildet. Das bedeutet, daß bei der Konkurrenz von OH- und NH_2 -Gruppe gegen das Germaniumchloratom eindeutig die OH-Gruppe bevorzugt wird. Diese Erklärung steht im Einklang mit der Beobachtung, daß Germoxane viel leichter darzustellen sind als Germazane⁵.

Als Beweis für die Struktur der entstehenden Verbindung dient neben der negativen Reaktion des Hydrolyseproduktes auf primäres Amin vor allem das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Es zeigt drei Signalgruppen, nämlich das Aromatenmultipllett bei -6.6 ppm, das Ge- CH_3 -Singulett bei 0.62 ppm und das Singulett der Methylengruppe bei -2.9 ppm. Dieser letzte Wert ist eindeutig einer $\text{NH-CH}_2\text{-Ge}$ -Gruppierung und nicht einer $\text{O-CH}_2\text{-Ge}$ -Gruppierung (s.o. -4.0 ppm) zuzuschreiben.

Weiterhin sollte untersucht werden, ob sich durch Einführung eines Substituenten in den Kern des aromatischen Diols geringe Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit identischer ol-Gruppen herbeiführen ließen. Nach der Gleichung



sollte durch Umsetzung von Toluol-3,4-dithiol mit stöchiometrischen Mengen (Chlormethyl)dimethylchlorgerman und Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor ein Isomerenpaar gebildet werden, bei dem das Germanium einmal an das zur Methylgruppe *ortho*-ständige und einmal an das *para*-ständige Schwefelatom gebunden ist.

Die bei der Umsetzung entstehende Substanz stellt ein farbloses Öl dar, das bei 131–132°/1 mm siedet. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale: –6.8 ppm Aromaten-Multipllett, –2.3 ppm C-CH₃ Singulett, –2.24 ppm CH₂-Singulett, –0.57 Ge-CH₃ Singulett. Bemerkenswert ist dabei, daß das bei –2.24 ppm erscheinende CH₂-“Singulett” bei 10-facher Spreizung in zwei Signale aufgespalten wird ($\Delta\delta = 0.6$ Hz), deren Flächenintegrale sich wie 2:1 verhalten. Dabei erscheint der höhere Peak bei niedrigeren Feldern. Das bedeutet, daß in der Substanz zwei verschiedenartige Methylengruppen vorliegen, daß die Substanz also ein Gemisch von (V) und (VI) darstellt, und zwar im Mengenverhältnis 2:1 (Methylengruppe durch *p*-Schwefel mehr abgeschirmt als durch *m*-Schwefel).

Die bevorzugte Bildung von (V) ist auch vom Reaktionsmechanismus aus gesehen verständlich, denn der nucleophilere *para*-ständige Schwefel reagiert sicher unter Substitution bevorzugt mit dem reaktionsfähigeren Germanium chloratom.

Eine Trennung der ungewöhnlich ähnlichen Isomeren gelang uns bisher noch nicht, obwohl am Vorliegen des Gemisches auf Grund des Spektrums kein Zweifel besteht.

EXPERIMENTELLES

Zu einer Lösung von 0.05 Mol des aromatischen Diols und 0.1 Mol Triäthylamin in 150 ml Benzol läßt man unter Rühren und Eiskühlung 0.05 Mol (Chlormethyl)dimethylchlorgerman, gelöst in 50 ml trockenem Benzol tropfen. Nachdem alles Chlorgerman zugegeben ist, entfernt man die Kühlung und läßt das Reaktionsgemisch noch 3 Stdn. am Rückfluß unter Rühren kochen. Dann filtriert man vom ausgeschiedenen Triäthylammoniumchlorid (0.1 Mol) ab und destilliert das Filtrat nach Abziehen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum. Siehe Tabelle 1.

TABELLE 1

SIEDEPUNKTE UND ANALYSEDATEN

Verbindung	Sdp. (°C/mm)		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Mol.-Gew. ^a
(I)	95–96/1	gef.:	47.62	5.36			213
		ber.:	48.09	5.38			225
(IV)	122/1	gef.:	48.5	6.19	6.53		214
		ber.:	48.3	5.86	6.26		224
(V) + (VI)	132/2	gef.:	43.3	5.24		23.6	272
		ber.:	44.3	5.21		23.7	271

^a Kryoskopisch in Benzol.

IR-Spektren*

(I): 3000 (m) 2900 (m) 1590 (st) 1490 (sst) 1450 (st) 1420 (m) 1350 (schw) 1310

* Perkin Elmer “infra cord” Spektrophotometer Modell 137.

(st) 1260 (sst) 1180 (m) 1150 (schw) 1100 (st) 1040 (m) 990 (st) 930 (m) 874 (sst) 840 (sst) 790 (st) 755 (sst) 695 (schw) cm^{-1} .

(IV): 3450 (st) 3000 (m) 2900 (m) 2800 (m) 1590 (st) 1500 (sst) 1480 (schw) 1450 (schw) 1410 (st) 1310 (st) 1260 (sst) 1240 (sst) 1200 (m) 1180 (schw) 1100 (st) 1055 (m) 890 (st) 830 (st) 785 (st) 750 (sst) cm^{-1} .

(V) + (VI): 2990 (st) 2920 (st) 1600 (st) 1460 (st) 1410 (schw) 1380 (m) 1260 (m) 1240 (m) 1110 (st) 1020 (schw) 1040 (st) 950 (schw) 875 (m) 845 (st) 820 (sst) 765 (m) 740 (schw) 720 (schw) 685 (m) cm^{-1} .

Hydrolyse von (I)

(a) Verbindung (I) (2 g) wird 4 Stdn. mit 5 ml H_2O am Rückfluß gekocht. Dann wird mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherauszug mit CaCl_2 getrocknet und nach dem Abziehen des Äthers destilliert. Sdp. $95\text{--}96^\circ/1$ mm. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit (I).

(b) Verbindung (I) (2 g) wird mit 5 ml 2 N HCl wie bei (a) behandelt und aufgearbeitet. Sdp. $94\text{--}95^\circ/0.1$ mm. Mol-Gew. (ebull. Benzol) 224 (ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Ge}$ 243). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: CH_3 -0.72 ppm; CH_2 -4.1 ppm; C_6H_5 -6.78 ppm. IR-Spektrum: 3480 (sst) 3000 (m) 2980 (schw) 2900 (m) 1590 (sst) 1490 (sst) 1450 (st) 1420 (m) 1360 (st) 1260 (sst) 1150 (m) 1100 (st) 1045 (st) 1010 (st) 920 (schw) 835 (st) 740 (st) 630 (st) cm^{-1} .

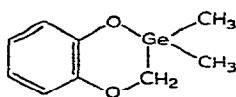
(c) Umsetzung des $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Ge}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Die Substanz (1.2 g, 5 mMol) wird mit 1 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und 1 g Triäthylamin in 50 ml Äther 2 Stdn. gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Triäthylammoniumchlorids (1.3 g, 10 mMol) werden der Äther, überschüssiges Triäthylamin und Trimethylchlorsilan abdestilliert. Das verbleibende Öl zeigt das nachfolgende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Si-CH_3 -0.22 ppm; Ge-CH_3 -0.78 ppm; Ge-CH_2 -4.12 ppm; C_6H_5 -6.71 ppm, im Flächenverhältnis 9 : 3 : 1 : 2.

DANK

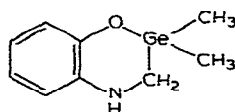
Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. MAX SCHMIDT, danken wir ebenso für die finanzielle Unterstützung der Arbeit wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie.

ZUSAMMENFASSUNG

(Chlormethyl)dimethylchlorgerman reagiert mit difunktionellen Phenolen unter Bildung von zweikernigen Heterocyclen, (I). Wegen der stark unterschiedlichen

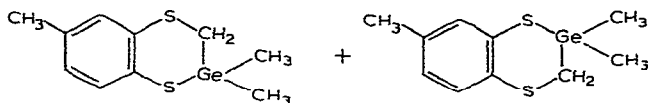


(I)



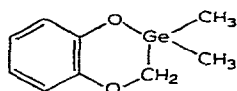
(II)

Reaktionsfähigkeit der beiden funktionellen Gruppen im *o*-Aminophenol gegenüber den beiden Chloratomen in (Chlormethyl)dimethylchlorgerman wird nur eines der beiden denkbaren Isomeren gebildet, (IV), während die Umsetzung von Toluol-3,4-dithiol mit (Chlormethyl)dimethylchlorgerman zu einem Isomerenmisch führt:

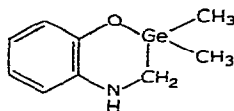


SUMMARY

The reaction of (chloromethyl)dimethylchlorogermene with aromatic diols yields condensed heterocycles, (I). The reaction of *o*-aminophenol with (chloro-

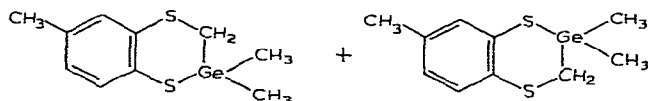


(I)



(IV)

methyl)dimethylchlorogermene yields only one of the two possible isomers (IV) because of the difference in reactivity of the two "ol-groups" with respect to the two different chlorine atoms, whereas the reaction of toluene-3,4-dithiol with the germane yields a mixture of the two isomers:



LITERATUR

- 1 M. WIEBER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 22.
- 2 M. WIEBER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 129.
- 3 M. WIEBER UND C. D. FROHNING, *Z. Naturforsch.*, 21b (1966) 492.
- 4 M. WIEBER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 93.
- 5 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 229.

J. Organometal. Chem., 8 (1967) 459-463