

ZUR KENNTNIS VON LITHIUM-TRIMETHYLGERMANIUM-SELENID UND SEINER REAKTIONEN MIT TRIMETHYLCHLORSILAN, -GERMAN UND -STANNAN

INGEBORG RUIDISCH UND MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 11. März 1963)

Trimethylgermanol ist im Gegensatz zur homologen Siliziumverbindung bisher noch nicht in Substanz isoliert worden¹, weshalb die schon lange gesuchten Alkali-trimethylgermanolate nicht aus Metall und "Alkohol" darstellbar sind. Vor kurzem konnten wir nun Lithium-trimethylgermanolat $(\text{CH}_3)_3\text{GeOLi}^2$ und auch Lithium-trimethylgermanium-sulfid³ $(\text{CH}_3)_3\text{GeSLi}$ auf einem Umweg, nämlich über die Spaltung von Octamethylcyclotetragermoxan bzw. trimerem Dimethylgermaniumsulfid durch Methyl-lithium zugänglich machen. Da die beiden Verbindungen sich als günstige Ausgangsmaterialien für die Synthese einer Vielzahl neuer germaniumorganischer Verbindungen wie etwa Germylester anorganischer Sauerstoff- und Thio-säuren⁴, Heterogermoxane⁴ und Heterogermaniumsulfide⁵, erwiesen haben, versuchten wir, durch heterolytische Spaltung von polymerem Dimethylgermaniumselenid mit Methyl-lithium auch Lithium-trimethylgermanium-selenid zu synthetisieren.

SYNTHESE VON LITHIUM-TRIMETHYLGERMANIUM-SELENID

Dimethylgermaniumselenid

Das als Ausgangsmaterial benötigte Dimethylgermaniumselenid wurde kürzlich aus Dimethyldichlorgerman und wasserfreiem Natriumselenid in Benzol gewonnen^{5,6} nach:



Es ist monomer erwartungsgemäß nicht existenzfähig. Aus dem Polymerengemisch kann durch Vakuumdestillation der der analogen Sauerstoff- und Schwefelverbindung entsprechende Sechsering ($x = 3$) in Form farbloser, rautenförmiger Kristalle vom Schmp. 53° isoliert werden (I). Der Vergleich seines in Nujol im Bereich von $1300\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ vermessenen Infrarotspektrums* mit dem des Sulfids und Oxids zeigt deutlich

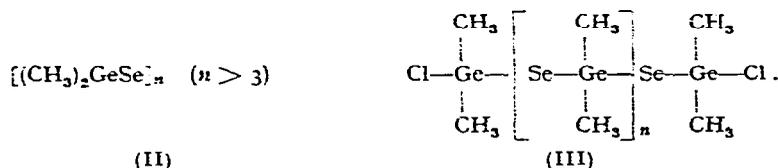
	$\delta_{\text{H}_3\text{C-Ge}}$ (cm^{-1})		$\delta_{\text{H}_3\text{C-Ge}}$ (cm^{-1})	
$[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}]_3^7$	1237 (m.)	S ₂ S (st.)	806 (s.st.)	758 (m.)
$[(\text{CH}_3)_2\text{GeS}]_3^7$	1228 (m.)	S ₂ I (st.)	817 (s.st.)	755 (m.)
$[(\text{CH}_3)_2\text{GeSe}]_3$	1227 (m.)	S ₄ 2 (st.)	813 (s.st.)	758 (m.)

* Perkin-Elmer "Infra-cord" Spektrophotometer, Modell 137, Schichtdicke 0.1 cm zwischen NaCl-Fenstern. Intensitätsangaben: s.st. = sehr stark, st. = stark, m. = mittel, schw. = schwach Sch. = Schulter.

übereinstimmende Symmetrieverhältnisse. Die symmetrischen $\text{H}_3\text{C-Ge-Deformations-}$ schwingungen sowie die $\text{H}_3\text{C-Ge-Pendelschwingungen}$ unterscheiden sich in ihren Wellenzahlen nur wenig voneinander. Bei gleicher Schichtdicke zeigen sie auch gleiche Intensitäten.

Erwartungsgemäß zeigt das NMR-Spektrum von (I) nur ein scharfes Resonanzsingulett; es erscheint bei $\delta = -1.17$ p.p.m.

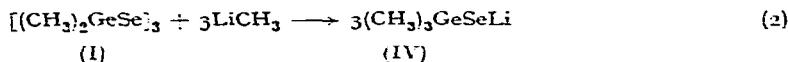
Neben (I) entstehen nach Gl. (1) auch noch höherpolymere Dimethylgermaniumselenide (II) von unterschiedlicher Ringgröße neben sehr wenig offenkettigen Verbindungen (III), deren Enden durch Chlor abgesättigt sind:



Nach der destillativen Abtrennung von (I) verbleibt das Gemisch von (II) und (III) als ölig bis wachsartiger Rückstand.

Spaltung von (I) mit Methyllithium

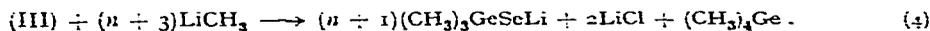
Methyllithium reagiert bei 0° mit reinem (I) in absolutem, stickstoffgesättigtem Diäthyläther nach



unter Bildung von Lithium-trimethylgermanium-selenid (IV). Die extreme Hydrolyse- und Sauerstoff-Empfindlichkeit aller an der Umsetzung beteiligter Verbindungen erfordert Arbeiten in trockener Stickstoffatmosphäre. Das in rascher und schwach exothermer Reaktion gebildete (IV) ist in Diäthyläther gut löslich. Durch Abzug des Lösungsmittels im Vakuum lässt es sich leicht in Form eines farblosen Pulvers von unangenehmem Geruch isolieren. Die Ausbeute beträgt, bezogen auf eingesetztes (I), 90–100 % d.Th., bezogen auf in die Reaktion (1) eingesetztes Dimethyldichlorgerman allerdings nur 25–30 % d.Th.

Spaltung des Gemisches von (I), (II) und (III) aus Reaktion (1) mit Methyllithium

Verzichtet man auf eine vorherige Abtrennung von (I) und unterwirft das gesamte Rohprodukt aus der Umsetzung (1) der Einwirkung von Methyllithium, so entstehen nach den Gl. (2), (3) und (4) neben (IV) als Hauptprodukt auch geringe Mengen an Lithiumchlorid und Tetramethylgerman:

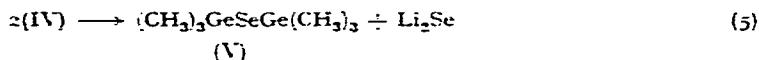


Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gestaltet sich sehr einfach, da das zu Anfang der Reaktion ausfallende Lithiumchlorid vor Abzug des Lösungsmittels abfiltriert werden kann und Tetramethylgerman beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum mit diesem zusammen als Azeotrop flüchtig ist. Zurück bleibt nur schwach verun-

reinigtes, leicht rosa gefärbtes (IV). In allen Fällen, in denen (IV) als Ausgangsmaterial zur Synthese unzersetzt destillierbarer Verbindungen benötigt wird, empfiehlt sich diese Darstellung durch Spaltung von rohem Dimethylgermaniumselepid, da hierbei die Ausbeute bezogen auf in die Reaktion (1) eingesetztes Dimethyldichlorgerman 60–70% d.Th. beträgt.

EIGENSCHAFTEN VON LITHIUM-TRIMETHYLGERMANIUM-SELEPID

(IV) kann nicht unzersetzt sublimiert werden. Bereits oberhalb 65° zersetzt es sich in zunehmendem Masse nach



unter Bildung von Bis(trimethylgermanium)selenid (V) und Lithiumselenid. Im Vergleich mit der homologen Sauerstoff- und Schwefelverbindung zeigt sich eine deutliche Abstufung der thermischen Beständigkeit. Während Lithium-trimethylgermanolat erst ab 100° langsam in Lithiumoxid und Hexamethyldigermoxan zerfällt, bei schnellem Erhitzen auf 235° im Vakuum sogar noch teilweise unzersetzt sublimierbar ist, und der thermische Zerfall von Lithium-trimethylgermanium-sulfid in Bis(trimethylgermanium)sulfid und Lithiumsulfid bei 85° einsetzt, erweist sich (IV) mit einer Zersetzungstemperatur von 65° als thermisch instabiles Glied dieser homologen Reihe. Die Eindeutigkeit der nach Gleichung (2) verlaufenden Spaltungsreaktion erlaubt jedoch bei Verwendung genau stöchiometrischer Mengen reiner Ausgangsmaterialien die Isolierung von praktisch analysenreinem (IV).

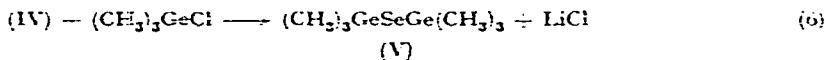
Unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit lässt sich (IV) bei Raumtemperatur lange Zeit unverändert aufbewahren. Beim Stehen an Luft färbt es sich innerhalb weniger Minuten tiefrot. (Abscheidung von elementarem Selen). Das in Nujol aufgenommene IR-Spektrum der in Benzol, Cyclohexan und Diäthyläther erstaunlich gut löslichen Verbindung zeigt im Bereich von 1300–670 cm^{-1} folgende charakteristische Banden: * 1250 cm^{-1} (Sch.), 1227 cm^{-1} (m.) [$\delta_s \text{CH}_3(-\text{Ge})$], 833 cm^{-1} (st.) [$\rho \text{CH}_3(-\text{Ge})$], 813 cm^{-1} (st.) [$\rho \text{CH}_3(-\text{Ge})$], 800 cm^{-1} (Sch.) und 752 cm^{-1} (schw.) [$\rho \text{CH}_3(-\text{Ge})$].

Das im NMR-Spektrum** auftretende Resonanzsingulett liegt bei $\delta = -0.63$ p.p.m.

UMSETZUNGEN MIT LITHIUM-TRIMETHYLGERMANIUM-SELEPID

Bis(trimethylgermanium)selenid (V)

(IV) reagiert in ätherischer Lösung bereits bei Raumtemperatur mit Trimethylchlorgerman¹ nach:



unter quantitativer Bildung von (V) und Abscheidung von Lithiumchlorid. (V) lässt sich nach Abfiltrieren vom Lithiumchloridniederschlag und Abziehen des Lösungs-

* Siehe * S. 160.

** 5-%ige Lösung in CCl_4 , vermessen mit einem Varian A 60 (60 Mc), TMS als äußerer Standard in vergleichbarer Konzentration. Alle Werte für δ in p.p.m. haben eine Fehlergrenze von ± 0.01 p.p.m.

mittels im Wasserstrahlvakuum bei 94°/13 bzw. bei 50°/1 als gelbe Flüssigkeit von intensiv widerlichem Geruch isolieren. Schmp. —12°.

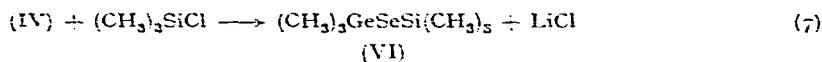
Vergleicht man das im Bereich von 4000–670 cm⁻¹ vermessene IR-Spektrum* von (V) mit dem des Bis(trimethylgermanium)sulfids³, so weist die fast völlige Übereinstimmung in der Art, Lage und Intensität der Banden nicht nur auf gleiche Symmetrie der Verbindungen, sondern auch auf die Unabhängigkeit der CH₃-(Ge)-Deformations- und Pendel-Schwingungen von der Art des Brückenatoms hin.

	$[(CH_3)_3Ge]_2Se$ (cm ⁻¹)	$[(CH_3)_3Ge]_2S$ (cm ⁻¹)
$\nu_{as} CH_3$	2941 (st.)	2941 (st.)
$\nu_s CH_3$	{ 2857 (st.)	2857 (st.)
	{ 2740 (Sch.)	2740 (Sch.)
$\delta_{2s} CH_3(-Ge)$	1405 (st.)	1405 (st.)
	1269 (schw.)	
$\delta_s CH_3(-Ge)$	1235 (st.)	1235 (st.)
	985 (schw.)	971 (schw.)
$\rho CH_3(-Ge)$	{ 823 (s.st.)	821 (s.st.)
	{ 755 (m.)	755 (m.)

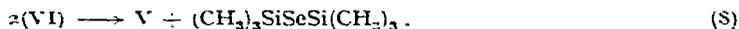
Das NMR-Spektrum** von V zeigt bei $\delta = -0.66$ p.p.m. ein scharfes Resonanz-singulett.

Trimethylgermanium-trimethylsilyl-selenid

Mit Trimethylchlorsilan reagiert (IV) ebenfalls quantitativ nach:

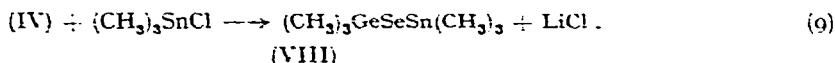


unter Bildung von (VI) und Abspaltung von Lithiumchlorid. Reines (VI), eine übelriechende, gelbe Flüssigkeit, siedet unzersetzt bei 79°/12 und schmilzt bei —19 bis —17°. Versucht man die Verbindung bei Normaldruck zu destillieren, so zerfällt sie gemäss Gl. (8) in (V) und Bis(trimethylsilyl)selenid^{5,6}:



Bis(trimethylzinn)selenid

Bei der Umsetzung von (IV) mit Trimethylchlorstannan in ätherischer Lösung bildet sich unter Abscheidung von Lithiumchlorid primär Trimethylgermanium-trimethylzinn-selenid (VIII) nach:



Bei der Destillation des nach Abtrennung vom Lithiumsalz und Abzug des Lösungsmittels verbleibenden Rohprodukts erhält man jedoch in etwa gleich grossen Mengen

* Siehe S. 160.
** Siehe S. 162.

wendet man eine ätherische Lösung dieser Verbindung. Zur Vervollständigung der Umsetzung, an der stetigen Zunahme des LiCl-Niederschlages gut kenntlich, kocht man 1-2 Stunden am Rückfluß. Anschließend wird mittels N_2 -Überdruck durch eine

TABELLE 1

ANSÄTZE ZUR DARSTELLUNG VON LITHIUM-TRIMETHYLGERMANIUM-SELENID (IV) DURCH SPALTUNG VON DIMETHYLGERMANIUMSELENID MIT METHYLLITHIUM

Versuch Nr.	Dimethylgermanium-selenid g mMol	Lösungsmittel (C_2H_5) ₂ O ml	äth. CH_3Li -Lösung ml mMol	$(CH_3)_3Ge-Se-Li$ g % d.Th.
	$[(CH_3)_2GeSe]_3$			
1	1.904 3	30	18.07 10.48	1.95 91.36
2	1.943 3	30	18.45 10.70	2.05 94.1
	$[(CH_3)_2GeSe]_n$			
4	6.44 n	75	49.94 35.46	6.26 86.71
5	8.29 n	80	64.28 45.64	8.15 87.70

G-3 Umkehrfritte vom LiCl abfiltriert, der Salzurückstand zweimal mit kleinen Äthermengen ausgewaschen und das klare Filtrat im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende rohe Selenid reinigt man durch Vakuumdestillation. Die Höhe der jeweiligen Ansätze sowie die Ausbeuten sind aus Tabelle 2 zu entnehmen.

TABELLE 2

ANSÄTZE ZUR DARSTELLUNG VON BIS(TRIMETHYLGERMANIUM)SELENID (V), TRIMETHYLGERMANIUM-TRIMETHYLSILYL-SELENID (VI) UND BIS(TRIMETHYLZINN)SELENID (VII)

$(CH_3)_3Ge-Se-Li$ g mMol	$(CH_3)_3MCl$ g mMol	$(C_2H_5)_2O$ ml	Reaktionsprodukte g % d.Th.
	M=Ge		$[(CH_3)_3Ge]_2Se$
1.95	9.58	1.47 9.58	30 2.05 68.10
	M=Si		$(CH_3)_3Ge-Se-Si(CH_3)_3$
2.05	10.07	1.09 10.07	30 1.82 63.04
	M=Sn		$[(CH_3)_3Ge]_2Se$ $[(CH_3)_3Sn]_2Se$
6.26	30.74	6.13 30.74	70 3.02 62.51 4.25 68.01

$(CH_3)_3Ge-Se-Ge(CH_3)_3$ (Gef.: C, 23.02; H, 5.96; Se, 25.28, 24.89. $C_6H_{18}Ge_2Se$ ber.: C, 22.92; H, 5.77; Se, 25.12%.)

$(CH_3)_3Ge-Se-Si(CH_3)_3$ (Gef.: C, 25.62; H, 6.41; Se, 27.79, 28.67. $C_6H_{18}GeSeSi$ ber.: C, 26.70; H, 6.72; Se, 29.25%.)

$(CH_3)_3Sn-Se-Sn(CH_3)_3$ (Gef.: C, 18.57; H, 4.65; Se, 17.90. $C_6H_{18}SeSn_2$ ber.: C, 17.72; H, 4.42; Se, 19.42%.)

DANK

Herrn Dr. H. SCHMIDBAUR danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren ebenso herzlich wie dem "Fonds der Chemischen Industrie" und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der beschriebenen Untersuchungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von polymerem Dimethylgermaniumselenid mit Methylolithium liefert in quantitativer Ausbeute Lithium-trimethylgermanium-selenid. Diese Verbindung zerfällt oberhalb 65° in Lithiumselenid und Bis(trimethylgermanium)selenid. Letztere Verbindung erhält man auch aus Trimethylchlorgerman mit Lithium-trimethylgermanium-selenid. Trimethylchlorosilan und Trimethylchlorstannan reagieren analog, wobei Trimethylgermanium-trimethylsilyl-selenid und Trimethylgermanium-trimethylzinn-selenid entstehen, wobei die letztere Verbindung schon unter milden Bedingungen in die symmetrischen Verbindungen Bis(trimethylgermanium)selenid und Bis(trimethylzinn)selenid disproportioniert. Einige chemische und physikalische Eigenschaften der neuen Verbindungen einschließlich der IR- und ¹H-NMR-Spektren wurden untersucht.

SUMMARY

Lithium trimethylgermanium selenide is formed by the reaction of polymeric dimethylgermanium selenide with methylolithium in quantitative yields. Above 65° it is decomposed thermally into lithium selenide and bis(trimethylgermanium) selenide. The latter compound may also be synthesized by the reaction of trimethylchloro germane with lithium trimethylgermanium selenide. Trimethylchlorosilane and trimethylchlorostannane react in a similar way, forming trimethylgermanium trimethylsilyl selenide and trimethylgermanium trimethyltin selenide respectively, which disproportionates even under mild conditions into the symmetrical compounds bis(trimethylgermanium) selenide and bis(trimethyltin) selenide. Some chemical and physical properties including IR and ¹H-NMR spectra of the new compounds have been studied.

LITERATUR

- 1 M. SCHMIDT UND I. RUIDISCH, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 311 (1961) 331.
- 2 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, in Druck.
- 3 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 4 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, noch unveröffentlicht.
- 5 M. SCHMIDT UND H. RUF, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 64.
- 6 M. SCHMIDT UND H. RUF, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, im Druck.
- 7 M. P. BROWN UND E. G. ROCHOW, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4166.

J. Organometal. Chem., 1 (1963) 160-166