

Preliminary communication

Darstellung und Eigenschaften von $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$

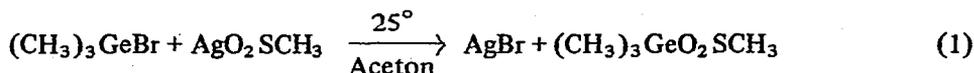
E. LINDNER und K. SCHARDT

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Januar 1973)

Vor kurzem berichteten¹ wir über neuartige Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{GeO}_2\text{SR}$ (R = Alkyl- oder Arylrest), welche auf Grund ihrer Eigenschaften und IR-Spektren im Gegensatz zu den homologen Zinnderivaten^{2,3} als Sulfinsäureester anzusehen sind. Diese Ester lassen sich infolge der thermodynamisch sehr stabilen Ge–C-Bindung bekanntlich nicht durch Einschlebung von SO_2 in Tetraorganogermane^{4,5} darstellen. Eine Ausnahme stellen hier die SO_2 -Insertions-Reaktionen in Sila- und Germacyclobutane⁶ dar. Wir konnten nun zeigen, dass Sulfinsäurederivate des Germaniums ganz allgemein nach der "Silbersalzmethode" dargestellt werden können¹. Unser besonderes Interesse galt einem Sulfinsäurederivat des Germaniums der formalen Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$, welches als Grundkörper der Verbindungsklasse $\text{R}_3\text{GeO}_2\text{SR}$ angesehen werden und in seiner Zusammensetzung den schon bekannten Sulfinaten $(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_2\text{SCH}_3$ ⁷ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ ^{3,8,9} an die Seite gestellt werden kann. Infolge des einfachen Baus dieser Verbindung sollten sich strukturelle Untersuchungen, insbesondere hinsichtlich eines Vergleichs mit $(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_2\text{SCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$, relativ leicht durchführen lassen.

Lässt man nun $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$ auf trockenes $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ag}$ in wasserfreiem Aceton einwirken, so erhält man gemäss Gl. 1 in der Tat das bisher noch unbekannte



$(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$ in Form einer farblosen Flüssigkeit. Die Existenz von $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$ ergibt sich eindeutig aus der Elementaranalyse (Gef.: C, 24.93; H, 6.40; S, 15.93; $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{GeO}_2\text{S}$ ber.: C, 24.41; H, 6.10; S, 16.27%) und dem Massenspektrum. Germanium besitzt bekanntlich die Isotope ⁷⁰Ge, ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge und ⁷⁶Ge. Bezogen auf das häufigste Isotop ⁷⁴Ge (36.47 %) findet man den Molekülpeak bei m/e 198. Auch hier ist die SO_2 -Eliminierung keine bevorzugte Reaktion^{1,10,11}, vielmehr beobachtet man zunächst die schrittweise Abspaltung von Methylgruppen die an das Germanium gebunden sind. Das IR-Spektrum (Film) weist bei 1119 und 806 cm^{-1} zwei sehr intensive Absorptionen auf, welche für $\nu(\text{SO})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$ charakteristisch sind. Eine weitere Bande bei 619 cm^{-1} ordnen

wir der C—S-Valenzschwingung zu. Die IR-Daten sind in Übereinstimmung mit denjenigen der schon früher von uns dargestellten Triorganogermaniumsulfinsäureester¹. Berücksichtigt man das Massenspektrum und die IR-Absorptionen, so geht eindeutig hervor, dass es sich bei $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$ um einen Trimethylgermaniummethansulfinsäureester handelt, der sich vorwiegend in polaren Lösungsmitteln löst und sich als ausserordentlich hydrolyse- und ziemlich temperaturempfindlich erweist. Letzteres ergibt sich vor allem aus dem Massenspektrum. Bei einer Einlasstemperatur von 70° treten bereits Zerfallsprodukte des Hexamethyldigermoxans auf. Bei Erhöhung der Einlasstemperatur nimmt die Intensität der Peaks dieser Zerfallsprodukte zuungunsten derjenigen von $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$ zu.

Während also in den schon bekannten polymer gebauten Komplexen $(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_2\text{SCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3$ die Zentren Blei und Zinn die Koordinationszahl 5 besitzen, handelt es sich bei dem monomeren $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$ eindeutig um einen Ester mit nur vierfach koordiniertem Germanium. Weitere Untersuchungen über diese Verbindung sind im Gange.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 E. Lindner und K. Schardt, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 111.
- 2 C.W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 95; 22 (1970) 107.
- 3 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 51; 40 (1972) 327.
- 4 L. Sechser, *Dissertation, Universität Würzburg*, 1967.
- 5 K. Schardt, *Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg*, 1972.
- 6 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, W. Kitching, C.W. Fong und W.A. Adwell, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C20 und die dort cit. Lit.
- 7 R. Gelius, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 22.
- 8 W. Kitching, C.W. Fong und A.W. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 767;
- 9 G. Vitzthum, U. Kunze und E. Lindner, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P38.
- 10 E. Lindner, U. Kunze, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 119.
- 11 E. Lindner, U. Kunze, G. Vitzthum, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 131.