

4-ALKYL(ARYL)-1-GERMACYCLOHEXA-2,5-DIENE

G. MÄRKL und D. RUDNICK

Chemisches Institut der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, Postfach, D 8400 Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. April 1979)

Summary

The 1(*Z*),4(*Z*)-1,5-dilithium-3*R*-3-methoxypenta-1,4-dienes react with diaryl-dichlorogermanes and dialkyldichlorogermanes to give the 1,1-diaryl- and 1,1-dialkyl-4*R*-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dienes, respectively.

With phenyltrichlorogermane, methyl- and ethyl-trichlorogermanes the *E/Z*-isomeric 1-phenyl(methyl,ethyl)-1-chloro-4*R*-4-methoxy-1-germacyclohexa-1,3-dienes are obtained, reduction of these with LiAlH_4 makes the corresponding 1-aryl-(alkyl)-1*H*-4*R*-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dienes available.

Reduction of 1-ethyl-1-chloro-4-phenyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-diene with LiAlH_4 yields by additional ether cleavage 1-ethyl-1*H*-4-phenyl-1-germacyclohexa-2,4-diene.

The ^1H NMR (60 MHz, 90 MHz), ^{13}C NMR, IR and mass spectra are discussed, several ^1H NMR spectra are calculated according to the LAOCOON-LAME program.

Zusammenfassung

Die 1(*Z*),4(*Z*)-1,5-Dilithium-3*R*-3-methoxy-penta-1,4-diene reagieren mit Diaryl-dichlorgermanen und Dialkyl-dichlorgermanen zu 1,1-Diaryl- bzw. 1,1-Dialkyl-1-germa-4*R*-4-methoxy-cyclohexa-2,5-dienen.

Mit Phenyltrichlorgerman, Methyl- und Ethyltrichlorgerman erhält man die *E/Z*-isomeren 1-Phenyl(methyl,ethyl)-1-chlor-4*R*-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-diene, durch deren Reduktion mit LiAlH_4 die entsprechenden 1-Aryl-(alkyl)-1*H*-4*R*-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-diene zugänglich werden.

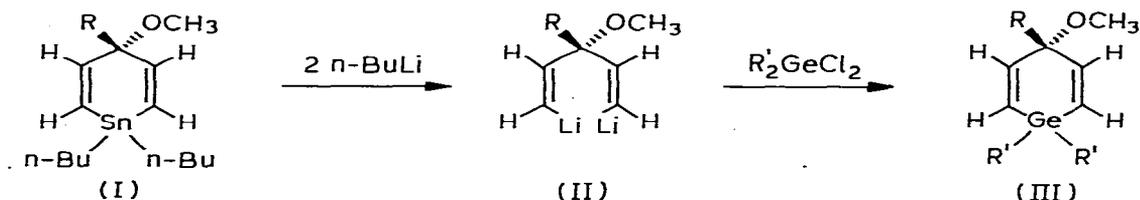
Bei der Umsetzung von 1-Ethyl-1-chlor-4-phenyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien mit LiAlH_4 entsteht unter gleichzeitiger Etherspaltung 1-Ethyl-1*H*-4-phenyl-1-germacyclohexa-2,4-dien.

Die ^1H -NMR- (60 MHz, 90 MHz) und die ^{13}C -NMR-Spektren, die IR- und Massenspektren werden diskutiert, die ^1H -NMR-Spektren werden z.T. nach LAOCOON-LAME gerechnet.

In der Literatur werden nur wenige ungesättigte Germanium-Heterocyclen mit einem Heteroatom beschrieben. Mazerolles [1] gelingt durch Cycloaddition von Germanium(II)jodid an 1,3-Diene und nachfolgende Umsetzung mit Ethyl-Grignard die Darstellung von 1,1-Diethyl-1-germacyclopent-3-enen. Durch Umsetzung dieser Germacyclopentene mit Dichlorcarben aus Chloroform/Kalium-*t*-Butanolat bzw. Phenyl-quecksilber-dichlor-brom-methan erhalten Seyferth und Mitarb. [2] einige 4-Halogen-1-germa-cyclohexa-2,4-diene.

Wir können zeigen, dass die von uns gefundene Darstellung von 1-Silacyclohexa-2,5-dienen [3] durch Umsetzung von 1(*Z*), 4(*Z*)-1,5-Dilithium-penta-1,4-dienen mit Dihalogensilanen sich auch zur Synthese von 1-Germacyclohexa-2,5-dienen heranziehen lässt.

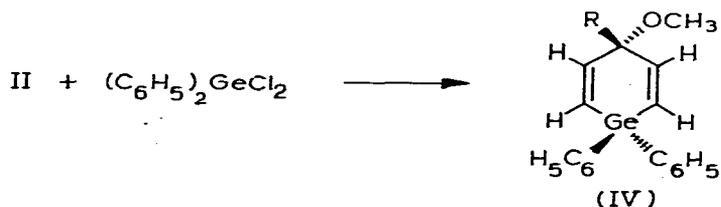
Ausgangspunkt dieser Synthese sind die durch Cycloaddition von Di-*n*-butylstannan an 3-Alkyl(aryl)-3-methoxy-penta-1,4-diene leicht zugänglichen 1,1-Di-*n*-butyl-4-alkyl(aryl)-4-methoxy-1-stannacyclohexa-2,5-diene (I) [4]. Deren Umsetzung mit *n*-BuLi in abs. Diethylether bei 0°C liefert die etherischen Lösungen der 1(*Z*),4(*Z*)-1,5-Dilithium-3-alkyl(aryl)-3-methoxy-penta-1,4-diene (II) im Gemisch mit Tetra-*n*-butylstannan [3]:



(a, R = cyclo-C₆H₁₁; b, R = C(CH₃)₃; c, R = C₆H₅)

Dihalogengermane reagieren mit diesen Lösungen glatt zu einem Gemisch der 4-Alkyl(aryl)-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-diene (III) und Tetra-*n*-butylstannan, aus dem sich erstere relativ leicht rein erhalten lassen.

1,1-Diphenyl-4-alkyl(aryl)-4-methoxy-1-germa-cyclohexa-2,5-diene (IV)



(a, R = C₆H₁₁; b, R = C(CH₃)₃; c, R = C₆H₅)

Die etherischen Lösungen von IIa–IIc reagieren bei 0°C mit Diphenylgermaniumdichlorid glatt zu den 1,1-Diphenyl-1-germa-cyclohexa-2,5-dienen (IVa–IVc), deren Abtrennung vom Tetra-*n*-butylstannan durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 gelingt. Mit Petrolether (50–70°C) wird zunächst das *n*-Bu₄Sn eluiert, mit Petrolether (50–70°C)/Ether (1/1) erhält man IV als farblose Öle, die beim Anreiben kristallisieren. Durch Umkristallisation aus *n*-Pentan

TABELLE 1

¹H-NMR- UND IR-SPEKTREN DER 1-GERMACYCLOHEXA-2,5-DIENE IVa-IVc

Verbindung	Schmelzpunkt (°C)	¹ H-NMR-Spektren (CDCl ₃)		IR-Spektren (KBr) (cm ⁻¹)				
		R	C ₆ H ₅	OCH ₃	H ² , H ⁶ H ³ , H ⁵	ν(C=C)	ν(OCH ₃)	δ (cis-CH=CH)
IVa (90 MHz)	78-79	0.85-1.95m	7.23-7.57m	3.24s	6.51s	1640w	1050s 1065vs	665m
IVb (90 MHz)	60	0.94s	7.28-7.59m	3.26s	a	1635w	1040s 1065vs	665m
IVc (60 MHz)	80	7.00-7.60m		3.38s	6.41s	1635w	1065vs 1075s	665m

^a AA'BB'-System; H², H⁶ 6.54 ppm; H³, H⁵ 6.70 ppm; nach LAOCOON-LAME berechnete J-Werte (Hz), H², H³ 13.49; H³, H⁵ 2.55; H², H⁵ 0.27; H², H⁶ 1.81.

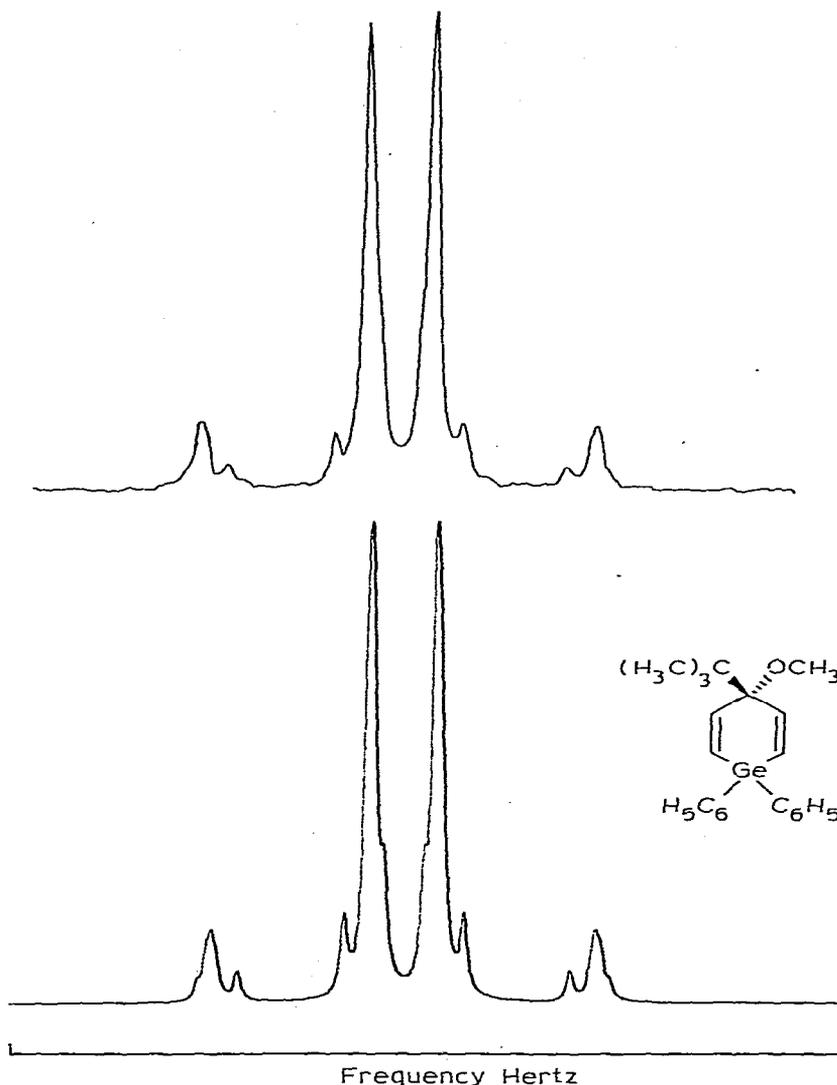


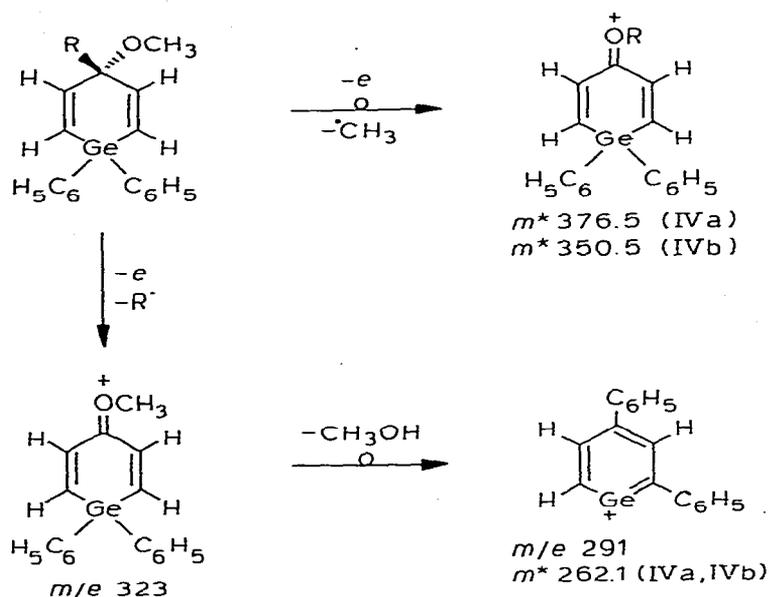
Fig. 1. Experimentelles Spektrum und berechnetes Teilspektrum (LAOCOON-LAME) von IVb.

bzw. Petrolether (30–50°C) (IVc) erhält man die reinen 1-Germacyclohexa-2,5-diene (IV) in 47–72-proz. Ausb. als farblose Kristalle.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IV sind die Ringprotonen ($\text{H}^2, \text{H}^3; \text{H}^5, \text{H}^6$) AA'BB'-Systeme, die bei IVa und IVc zu Singulett degenerieren ($J/\delta \rightarrow \infty$). Tabelle 1 enthält die exp. δ - und J -Werte von IVa–IVc, in Fig. 1 ist das experimentelle Spektrum der Vinylprotonen von IVb dem nach LAOCOON-LAME [5] berechneten Teilspektrum gegenübergestellt.

In den Massenspektren (Schema 1, Tab. 2) sind die Molekülonen mit nur sehr geringer rel. Intensität (<1%) zu beobachten. Durch Alkoxygruppen in 4-Stellung mesomeriestabilisierte Germacyclohexadienylkationen und durch Umlagerung gebildete Germabenzolkationen vom $[\text{GeC}_5\text{H}_5]^+$ -Typ sind Schlüsselbruch-

SCHEMA 1



stücke hoher relativer Intensität. Diese Fragmentierungsschemata entsprechen weitgehend denen, die bei den analogen 1-Silacyclohexa-2,5-dienen beobachtet werden [3].

Die Bildung von $[\text{GeC}_5\text{H}_5]^+$ -Ionen wurde bereits für das Massenspektrum von $\text{GeCl}_3\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ [6] postuliert, Aylett und Colquhoun [7] diskutieren für die $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)-Fragmente neben den heteroaromatischen Kationen auch *Pentahapto*strukturen.

1,1-Dimethyl(1,1-diethyl)-4-alkyl(aryl)-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-diene (V, VI)

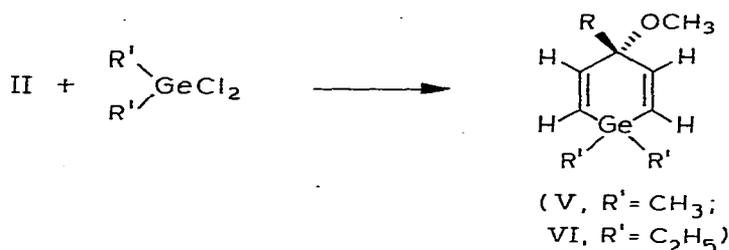
Dimethylgermaniumdichlorid und Diethylgermaniumdichlorid reagieren mit den etherischen Lösungen von IIa–IIc bei 0°C ebenso glatt in 44–70-proz. Ausb.

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN VON IVa–IVc (Varian MAT CH5, 70 eV)

Fragmente (^{74}Ge)	IVa <i>m/e</i> (% rel. Int.)	IVb <i>m/e</i> (% rel. Int.)	IVc <i>m/e</i> (% rel. Int.)
M^+	406 (2)	380 (<1)	400 (<1)
$[\text{M} - \cdot\text{CH}_3]^+$	391 (19)	365 (7)	385 (100)
$[\text{M} - \cdot\text{R}]^+$	323 (100)	323 (67)	—
$[\text{M} - \cdot\text{R} - \text{CH}_3\text{OH}]^+$	291 (31)	(39)	(8)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeOCH}_3^+$	—	—	259 (5)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeH}^+$	—	—	229 (11)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}^{2+}$	151 (62)	(42)	(49)
GeOCH_3^{2+}	105 (37)	(100)	(15)

zu den 1-Germacyclohexa-2,5-dienen (V, R' = CH₃ bzw. VI, R' = C₂H₅):



(a, R = cyclo-C₆H₁₁; b, R = C(CH₃)₃; c, R = C₆H₅)

Für die Ausbeute an V bzw. VI ist es unerheblich, ob das Germaniumchlorid zu II oder invers die etherische Lösung von II zum Halogenid zugetropft wird. Die Abtrennung von V, VI vom Tetra-n-butyl-stannan gelingt nicht auf destillativem Wege, durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 lässt sich jedoch mit Petrolether (50–70°C) das Stannan zuerst eluieren, die mit Petrolether/Ether (1/1) erhaltenen Germane V, VI werden dann durch anschließende Destillation im rotierenden Kugelrohr (Büchi) bzw. in einer Mikrodestillationsapparatur als farblose bis schwach gelbe, leicht ölige Flüssigkeiten in 44–70-proz. Ausb. rein erhalten.

In den ¹H-NMR-Spektren von V nehmen die CH₃-Gruppen von >Ge(CH₃)₂ die unterschiedliche Umgebung in Bezug auf das enantiotope C⁴ nicht wahr. Während die Si(CH₃)₂-Signale in den V entsprechenden 1-Silacyclohexa-2,5-dienen magnetisch nicht äquivalent sind und im 90 MHz-Spektrum verschiedene chemische Verschiebungen aufweisen, wird für >Ge(CH₃)₂ in Va und Vb auch in den hochaufgelösten Spektren nur ein Singulett beobachtet. Im Gegensatz hierzu verursacht der Anisotropieeffekt der C₆H₅-Gruppe in 4-Stellung in Vc eine deutliche Aufspaltung der >Ge(CH₃)₂-Signale.

In den hochaufgelösten ¹H-NMR-Spektren der 1,1-Diethyl-1-germacyclohexa-2,5-diene (VI) erscheinen die Ethylsignale als sehr komplexe Multipletts (Fig. 2; >Ge(C₂H₅)₂ von VIc). Infolge der geringen Differenz der chemischen Verschiebung der CH₃- und CH₂-Protonen (Δ 0.16 ppm, die Signale der Methylengruppe liegen bei höherem Feld [8]), liegen A³B²-Systeme vor. Die Verhältnisse werden noch komplizierter, da die beiden Ethylgruppen in VI magnetisch nicht äquivalent sind. Unter Benutzung der von Corio [9] berechneten A³B²-Werte und einer Kopplungskonstanten J(H/H) 7.90 Hz wurden die zwei A³B²-Teilspektren gerechnet und mit den δ-Werten 0.916 (CH₂), 1.082 (CH₃) bzw. 0.908, 1.069 ppm für die beiden Ethylgruppen zusammengeplottet. In Fig. 2 ist dem experimentellen Spektrum das berechnete Spektrum von VIc spiegelbildlich gegenübergestellt.

Die Signale der Vinylprotonen (H², H³; H⁵, H⁶) erscheinen nur in Vb und VIc als AA'BB'-Spektren, in den ¹H-NMR-Spektren der übrigen 1,1-Dialkyl-1-germacyclohexa-2,5-diene degenerieren sie wie bei IVa und IVc zum Singulett. In Tab. 3 sind die δ-Werte der ¹H-NMR-Spektren von V und VI zusammengestellt.

Die Massenspektren von VI (Schema 2, Tab. 4) sind denen der 1,1-Diphenyl-1-germacyclohexa-2,5-diene (IV) vergleichbar. Die Molekulationen treten bei 70 eV nur mit Intensitäten <1% auf, durch Eliminierung von R' bzw. CH₃ gebildete

TABELLE 3

 ^1H -NMR- UND IR-SPEKTREN DER 1-GERMACYCLOHEXAN-2,5-DIENE V UND VI

Verbindung V, R' = CH ₃ VI, R' = C ₂ H ₅	Sdp. (°C/10 ⁻² Torr) ^a	^1H -NMR-Spektren (CDCl ₃)		IR-Spektren (Film) (cm ⁻¹)				
		R	R'	OCH ₃	H ² , H ⁶ H ³ , H ⁵	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{OCH}_3)$	$\delta(\text{cis-CH}=\text{CH})$
Va, R = cyclo-C ₆ H ₁₁ (60 MHz)	115-125	0.70-2.05m	0.22s	3.07s	6.18s	1630 1640w	1050m 1065vs	665m
Vb, R = C(CH ₃) ₃ (60 MHz)	85-89	0.86s	0.22s	3.06s	6.20-6.52m ^b	1630w	1040m 1070vs	690m?
Vc, R = C ₆ H ₅ (90 MHz)	110-120	7.17-7.54m	0.32s 0.34s	3.35s	6.31s	1625 1635w	1065vs 1072s	685m
Vla, R = cyclo-C ₆ H ₁₁ (60 MHz)	125-135	0.60-2.00m		3.06s	6.19s	1625 1635w	1050m 1065vs	680m
Vlc, R = C ₆ H ₅ (90 MHz)	115-125	7.16-7.57m	0.78-1.56m ^c	3.36s	6.13-6.51 ^b	1630 1640m	1060m 1070vs 1080m	690s?

^a Luftbadtemperatur bei der Destillation im rotierenden Kugelrohr. ^b AA'BB'-System; nach LAOCOON-LÄMME berechnete δ - und J -Werte für Vic: H², H⁶ 6.25 ppm; H³, H⁵ 6.40 ppm; $J(\text{Hz})$, H², H³: 13.85; H³, H⁵: 2.31; H², H⁵: 0.27; H², H⁶: 1.81. ^c A³B²-Spektrum, siehe Fig. 2.

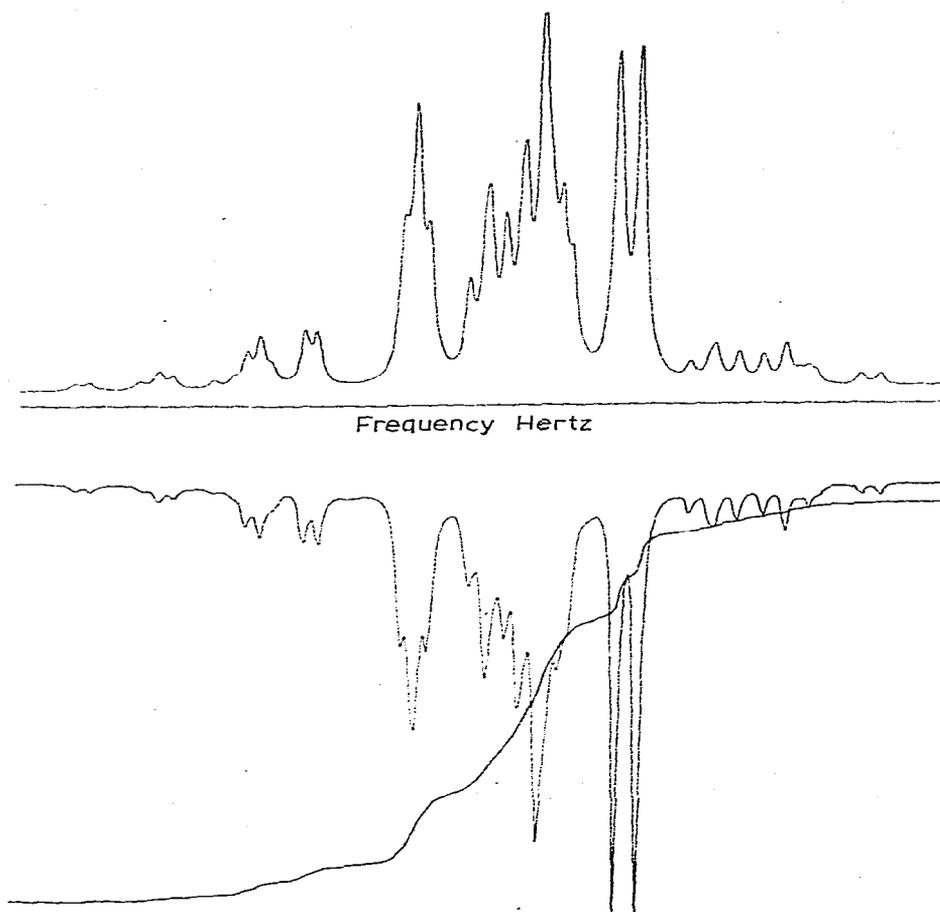


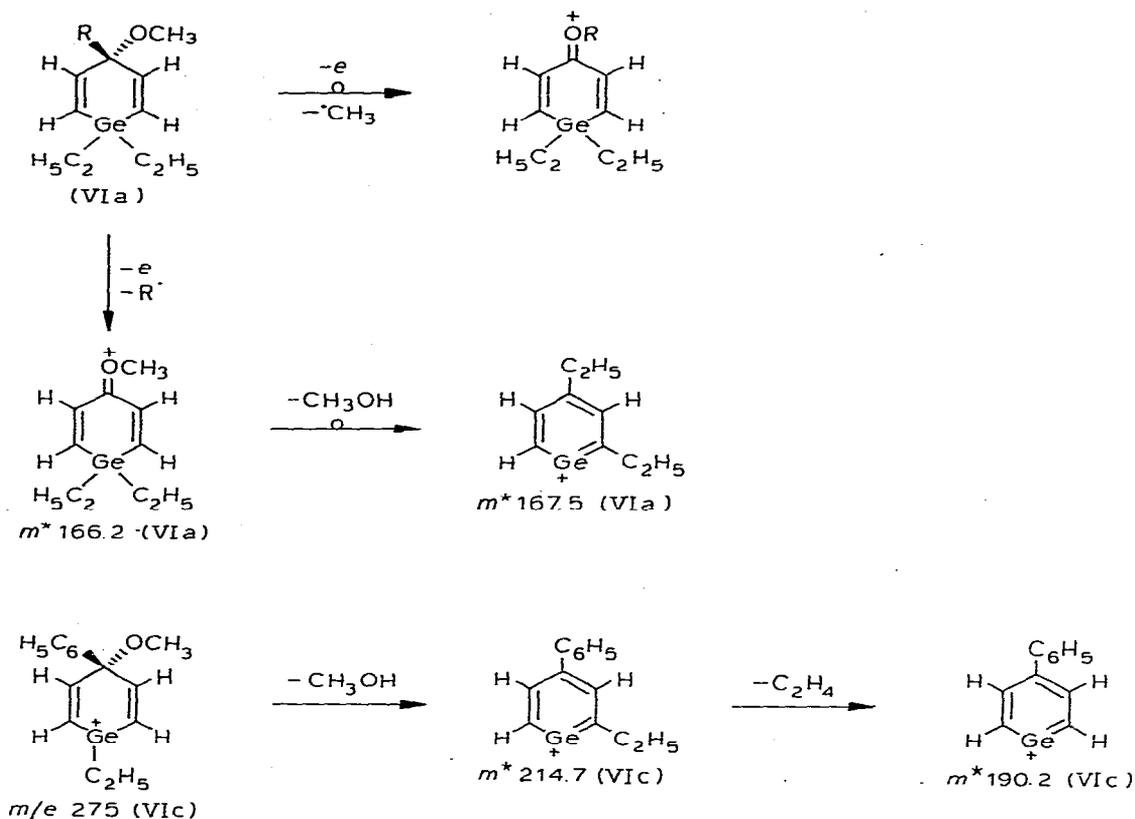
Fig. 2. A^{3B2} -Spektrum der Ethylprotonen $\geq\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in VIc.

TABELLE 4

MASSENSPEKTREN VON VIa, VIc (Varian MAT CH5, 70 eV)

Fragmente (^{74}Ge)	VIa, R = Cyclo- C_6H_{11} m/e (% rel. Int.)	VIc, R = C_6H_5 m/e (% rel. Int.)
$[\text{M}^{++}]$	310 (<1)	304 (<1)
$[\text{M} - \text{CH}_3]^+$	295 (5)	289 (67)
$[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$	—	275 (9)
$[\text{M} - \text{R}]^+$	227 (100)	(12)
$[\text{M} - \text{R} - \text{CH}_3\text{OH}]^+$	195 (17)	—
$[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3\text{OH}]^+$	—	243 (81)
$[\text{243} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$	—	215 (23)
$[\text{GeOCH}_3]^{++}$	105 (59)	(100)

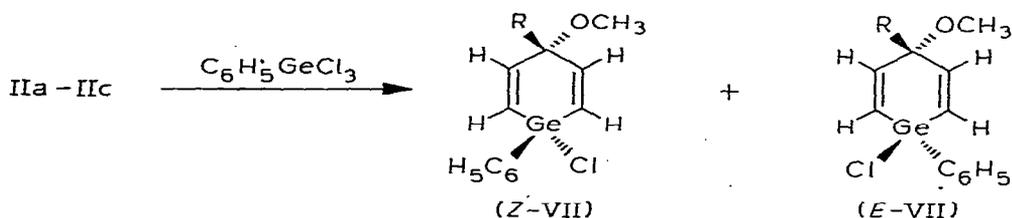
SCHEMA 2



4-Alkoxygermacyclohexadienylkationen und durch Ethylwanderung entstandene 2,4-Diethylgermabenzol kationen (VIa) bzw. 2-Ethyl-4-phenyl-germabenzol kationen (VIc) sind die wichtigsten Molekülfragmente.

1-Chlor-1-phenyl-4-alkyl(aryl)-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-diene (VII)

Die etherischen Lösungen der 1(Z),4(Z)-1,5-Dilithiumpenta-1,4-diene (IIa– IIc, im Gemisch mit Tetra-n-butyl-stannan!) liefern bei der Umsetzung mit Phenyltrichlorgerman bei 0°C selbst bei normaler Arbeitsweise, Zutropfen des Chlorids zu II, die 1-Chlor-1-phenyl-4R-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-diene (VII) ohne erkennbare Weiterreaktion an der $\geq\text{Ge}-\text{Cl}$ -Bindung von VII:



(a, R = cyclo-C₆H₁₁; b, R = C(CH₃)₃; c, R = C₆H₅)

Die destillative Abtrennung von VII vom Tetra-*n*-butylstannan ist nicht möglich, durch Chromatographie an scharf getrocknetem Kieselgel 60 mit abs. Petrolether (50–70°C) und Petrolether/Ether gelingt aber auch hier die Trennung, durch Hochvakuumdestillation im rotierenden Kugelrohr werden die 1-Halogengeracyclohexa-2,5-diene (VII) in 33–70-proz. Ausbeute rein erhalten.

Im Gegensatz zu IV–VI sind für VII *E/Z*-Konfigurationsisomere zu erwarten, das Heteroatom und C⁴ sind enantiotop, *E*-VII und *Z*-VII sind zueinander diastereotop.

Diese Isomerenverhältnisse sind in der 4-Phenyl-Verbindung VIIc am deutlichsten zu beobachten. In dem nach der Destillation erhaltenen Reaktionsprodukt VIIc wird aus der OCH₃-Signalintensität ein *E/Z*-Isomerenverhältnis von 49/51 beobachtet. Das schwach gelbe Öl kristallisiert nach mehrtägigem Stehenlassen im Eisschrank, durch Umkristallisation aus Petrolether (50–70°C) erhält man in 48-proz. Ausb. VIIc in schwach bräunlichen Kristallen, Schmp. 111–114°C.

Im ¹H-NMR-Spektrum des kristallinen VIIc (90 MHz, Fig. 3) beobachtet man zwei Methoxysignale bei 3.44 und 3.49 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 93/7.

Ein Vergleich der δ -Werte der OCH₃-Signale in IV–VII in Abhängigkeit von den Substituenten am Germanium und an C⁴ erlaubt die Annahme, dass das Methoxysignal bei 3.44 ppm dem *E*-Isomeren von VIIc zuzuordnen ist, das demnach in 93-proz. Reinheit vorliegt. Die Ringprotonen H², H³; H⁵, H⁶ treten als AA'BB'-System auf, in Fig. 3 ist das exp. dem nach LAOCOON-LAME berechneten Teilspektrum gegenübergestellt. Nach den Untersuchungen in der Reihe der 1-Silacyclohexa-2,5-diene unter Einbeziehung deuterierter Produkte [3] sind die bei höherem Feld liegenden Signale den Protonen H², H⁶ zuzuordnen.

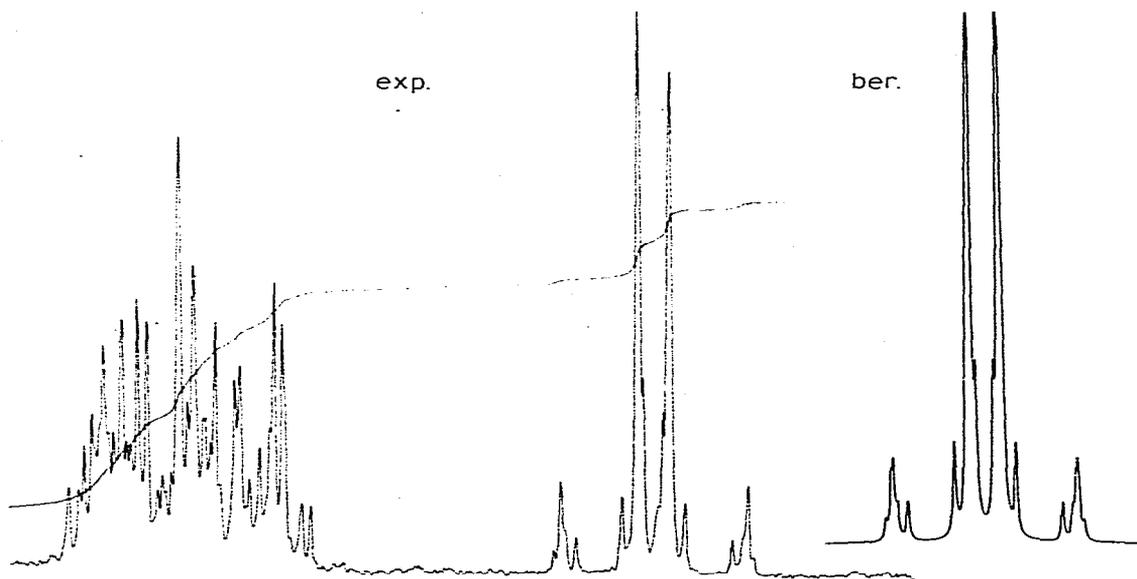


Fig. 3. Experimentelles Spektrum und berechnetes Teilspektrum (LAOCOON-LAME) von VIIc.

TABELLE 6

MASSENSPEKTREN VON VIIa, VIIIa, Xa (Varian MAT CH 5, 70 eV)

Fragmente (^{74}Ge)	VIIa <i>m/e</i> (% rel. Int.)	VIIIa <i>m/e</i> (% rel. Int.)	Xa <i>m/e</i> (% rel. Int.)
M^+	364 (2)	302 (<1)	322 (<1)
$[M - \cdot\text{CH}_3]^+$	349 (35)	287 (18)	307 (7)
$[M - \cdot\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$	281 (54)	219 (72)	239 (23)
$[M - \cdot\text{C}_6\text{H}_{11} - \cdot\text{Cl}]^{++}$	246 (100)	184 (100)	204 (100)
$[M - \cdot\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_{10}]^+$	267 (79)	205 (24)	225 (24)
$[M - \cdot\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{HCl}]^+$	231 (19)	169 (16)	189 (11)
$[M - \text{R}^+\text{GeCl}]^{++}$	—	—	178 (46)

Das 4-*t*-Butyl-1-germacyclohexa-2,5-dien (VIIb), das nach der Hochvakuumdestillation als nicht kristallisierendes, schwach gefärbtes Öl erhalten wird, liegt, in Übereinstimmung mit VIIc, ebenfalls praktisch als 1/1 *E/Z*-Gemisch vor (48/52, siehe Tab. 5). Neben den 2 OCH_3 -Signalen und 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Signalen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VIIb auch zwei gegeneinander um 4 Hz verschobene AA'BB'-Systeme der Isomeren zu beobachten, eine Zuordnung zum *E*- bzw. *Z*-Isomeren ist aber nicht möglich. Die δ - und *J*-Werte sind in Tab. 5 enthalten.

Das 4-Cyclohexyl-1-germacyclohexa-2,5-dien (VIIa) konnte bislang nicht rein erhalten werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des öligen *E/Z*-Isomerengemisches wird neben den zu erwartenden OCH_3 -Signalen (3.12; 3.22 ppm, *E/Z*-Vhn. 48/52) ein weiteres Produkt mit einem Signal bei 3.18 ppm (s) beobachtet. Die Ringprotonen H^2 , H^3 , H^5 , H^6 degenerieren hier für jedes Isomere zu einem Singulett bei 5.49 und 6.33 ppm, eine Zuordnung ist nicht einwandfrei möglich*.

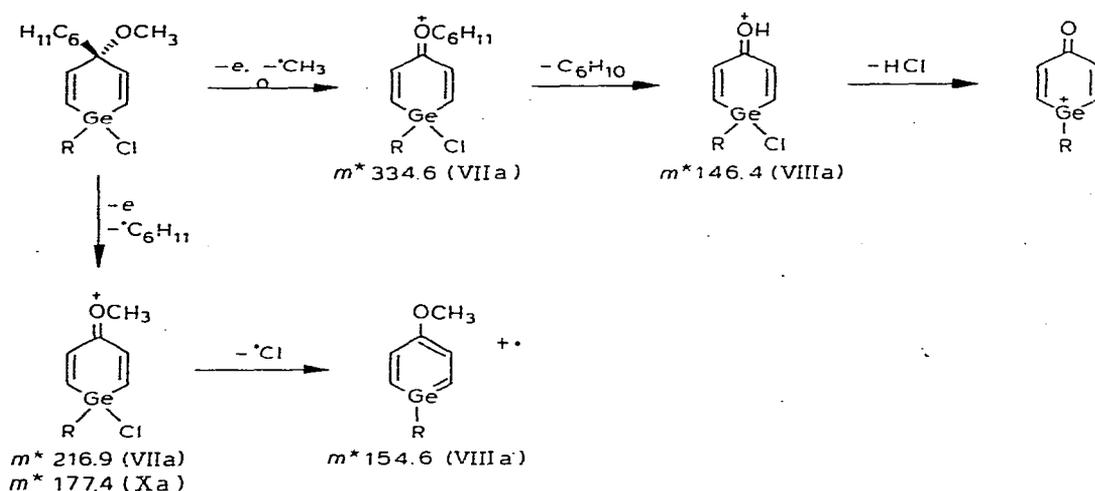
Die Massenspektren von VII zeigen kein einheitliches Fragmentierungsschema, Während in VIIa (Tab. 6) das 1-Phenyl-4-methoxygermabenzolradikalkation (*m/e* 246) basepeak ist, wird in VIIc das entsprechende Germabenzolradikalkation überhaupt nicht beobachtet. In VIIc treten die durch Eliminierung gebildeten $[\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}]^{++}$ (*m/e* 172) und $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}(\text{OCH}_3)\text{Cl}]^+$ (*m/e* 141)-Fragmente mit hoher rel. Häufigkeit auf.

1-Chlor-1-alkyl-4-alkyl(aryl)-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-diene (VIII, IX) und 1,1-Dichlor-4-alkyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (X)

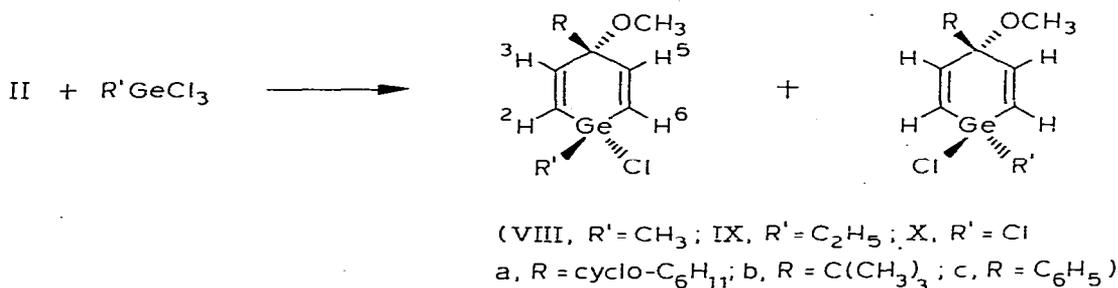
Methyltrichlorgerman wie auch Ethyltrichlorgerman reagieren mit II in etherischer Lösung bei 0°C und normaler Arbeitsweise in 40–60-proz. Ausbeute zu den 1-Chlor-1-methyl-4R-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dienen (VIII),

* Das daneben auftretende Signal bei 6.26 ppm (s) gehört zu dem unbekanntem Produkt, dessen Struktur zu VIIa verwandt sein muss (siehe unten). Diese Verbindung entsteht auch bei inverser Reaktionsführung und bei vorheriger Isolierung des Di-Lithiumsalzes IIa aus *n*-Pentan.

SCHEME 3



bzw. den entsprechenden Ethylverbindungen IX:



Die Reindarstellung von VIII und IX gelingt wie bei VII durch Chromatographie an wasserfreiem Kieselgel und anschließende Destillation bei 10^{-3} Torr im rotierenden Kugelrohr.

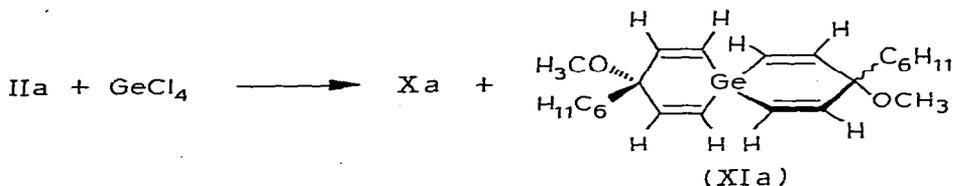
Das Vorliegen der diastereotopen *E/Z*-Isomerengemische in den 1-Chlor-1-methyl-1-germacyclohexa-2,5-dienen (VIIIa, VIIIc) indiziert sich jeweils durch das Auftreten von zwei OCH_3 - und zwei $\geq \text{Ge}-\text{CH}_3$ -Signalen (Tab. 5), aus der Signalintensität ergibt sich in beiden Fällen ein Isomerenverhältnis von etwa 60/40. Wie in der Mehrzahl der 1-Germacyclohexa-2,5-diene sind die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Ringprotonen ($\text{H}^2, \text{H}^3; \text{H}^5, \text{H}^6$) im 1-Chlor-1-ethyl-4-phenyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (VIIIc) zu einem Singulett degeneriert. Das Auftreten von 2 Singulett (6.40; 6.42) in der 4-Cyclohexylverbindung lässt die Annahme zu, dass es sich hier jeweils um die zu Singulett entarteten AA'BB'-Systeme der Ringprotonen der *E/Z*-Isomeren handelt.

Das Massenspektrum von VIIIa ($R = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), zeigt ein mit dem 1-Phenyl-1-chlor-germacyclohexa-2,5-dien (VIIa) praktisch identisches Fragmentierungsschema (Tab. 6; Schema 3).

In den 1-Chlor-1-ethyl-1-germacyclohexa-2,5-dienen (IX) ist in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wegen der starken Aufspaltung der $\equiv\text{Ge}-\text{C}_2\text{H}_5$ -Signale als A^3B^2 -Systeme das Auftreten der *E/Z*-Konfigurationsisomeren nur an den 2 OCH_3 -Singulett (Tab. 5) zu beobachten. Hiernach werden sowohl die 4-Cyclohexyl-(IXa), die 4-*t*-Butyl-(IXb) wie die 4-Phenylverbindung (IXc) in einem Isomerenverhältnis von etwas 60/40 gebildet.

Im 1-Chlor-1-ethyl-4-*t*-butyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (IXb) sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der einzelnen Isomeren durch das Auftreten von jeweils zwei OCH_3 - und zwei *t*-Butyl-Signalen sowie zwei $\text{AA}'\text{BB}'$ -Systemen unterschiedlicher Intensität zuzuordnen (Tab. 5). Dem in höherer Konzentration (60%) vorliegenden Isomeren ($^1\text{H-NMR}$; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 0.97 ppm (s), OCH_3 : 3.23 ppm (s)) kommt entsprechend den $^1\text{H-NMR}$ -Daten von VIIc die *Z*-Konfiguration zu.

Die Umsetzung von IIa mit GeCl_4 unter den üblichen Bedingungen liefert das 1,1-Dichlor-1-germacyclohexa-2,5-dien (Xa) nur in sehr geringer Ausbeute neben der Spiroverbindung XIa:



Bei inverser Reaktionsführung, Zutropfen der etherischen Lösung von IIa zu einem 50-fachen Überschuss an GeCl_4 , lässt sich nach der Chromatographie an Kieselgel und anschließender Destillation im Hochvakuum Xa in ca. 40-proz. Ausbeute als farbloses Öl erhalten, das nach kurzer Zeit kristallisiert. Umkristallisation aus *n*-Pentan liefert das reine Xa in farblosen Kristallen (Schmp. $93-94^\circ\text{C}$) in 34-proz. Ausbeute. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Xa (Tab. 5) ist in Übereinstimmung mit einem am Germanium symmetrisch substituierten 1-Germacyclohexa-2,5-dien.

Im Massenspektrum von Xa (Tab. 6) wird neben dem 1-Chlor-4-methoxy-1-germabenzol-Radikalkation (m/e 204) als basepeak auch die Eliminierung des Heteroatoms [$M - \text{GeCl}_2$], m/e 178 mit hoher rel. Intensität beobachtet (Schema 3).

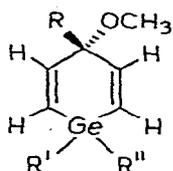
In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tab. 7, Breitbandentkopplung, off resonance, CDCl_3), erfolgt die Zuordnung der Signale der Germacyclohexadien-C-Atome in Anlehnung an die praktisch identischen ^{13}C -Spektren der entsprechenden 1-Silacyclohexa-2,5-diene [3].

Zum Vergleich wurden die Werte der zu IVa analogen Siliziumverbindung in Tab. 7 mit aufgenommen.

1-Alkyl(aryl)-1H-4-alkyl(aryl)-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-diene (XII)

Die 1-Chlor-1-germacyclohexa-2,5-diene (VII-IX) lassen sich, wie allgemein offenkettige [10] und cyclische [11] Halogengermane, mit LiAlH_4 zu den 1H-1-

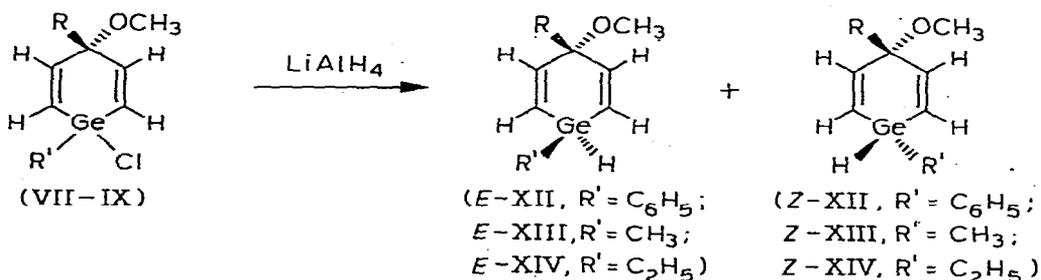
TABELLE 7

 ^{13}C -NMR-SPEKTREN VON IV–VII (Breitbandentkopplung, CDCl_3 , TMS int.)

Verbindung	C(2,6)	C(3,5)	C ⁴	OCH ₃	R	R'
IVa, R = cyclo-C ₆ H ₁₁ ; R' = R'' = C ₆ H ₅	129.0	149.8	79.9	51.7	26.7 27.5 48.0	137.0; 136.4 (quart. C) 134.5; 134.3 (o-) 128.2 (m-) 127.9 (p-)
1,1-Diphenyl- 4-cyclohexyl- 4-methoxy 1-silacyclo- hexa-2,5-dien	129.5	152.4	80.5	51.4	26.8 27.6 47.8	135.1; 127.9 (quart. C, o-, m-) 127.4 (p-)
VIc, R = C ₆ H ₅ ; R' = R'' = C ₂ H ₅	128.0	149.5	79.1	51.3	144.5 (quart. C) 127.4 (o-); 126.0; 126.8 (m-, p-)	6.1; 6.7 (Ge-C) 9.2; 9.3 (Ge-C-C)
VIIc ^a R = R' = C ₆ H ₅ ; R'' = Cl	127.5	154.0	78.5	51.9	141.2 (142.2), quart. C 134.0, quart. C 132.8 (p-); 128.7, 128.4 (o-) 125.9, 125.8 (m-)	

^a *E/Z*-Isomerengemisch (die Werte in Klammern gehören zu dem in geringerer Konz. auftretenden Isomeren; wo eine Unterscheidung nicht möglich ist, stehen beide Werte nebeneinander).

Germacyclohexa-2,5-dienen (XII–XIV) reduzieren:



(a, R = cyclo-C₆H₁₁; b, R = C(CH₃)₃; c, R = C₆H₅)

Milde Reduktionsmittel, z.B. *n*-Bu₂SnH₂, (C₆H₅)₃SnH, erwiesen sich als nicht

TABELLE 8

¹H-NMR-SPEKTREN DER 1H-1-GERMACYCLOHEXA-2,5-DIENE XII-XIV

Verbindung	Sdp. (°C/10 ⁻² Torr)	60 MHz- ¹ H-NMR-Spektren (CDCl ₃) (ppm)				
		R	R'	OCH ₃	Ge-H	H ² , H ³ , H ⁵ , H ⁶
XIIa	150-155	0,60-2,10 m	7,10-7,60 m	3,13s 3,20s	4,74s 4,83s	6,38s; 6,40s ^a
XIIb	110-120	0,93s 0,98s	7,05-7,55 m	3,12s 3,20s	4,74s 4,84s	H ² , H ⁶ : 6,14, 6,37; 6,22, 6,47; H ³ , H ⁵ : 6,52, 6,75; $J(H^2/H^3) = J(H^5/H^6) = 13,8$ Hz; H ² , H ⁶ : 6,13, 6,36; H ³ , H ⁵ : 6,39, 6,62; $J(H/H) 13,8$ Hz; 6,20s; 6,28s ^a
XIIc	Schmp. 95-96		7,00-7,66m	3,40s	4,93s	
XIIIa	130-140	0,66-2,10 m	0,24-0,40 m	3,08s	4,25q 4,32q	
XIVa	135-145		0,60-2,10m	3,09s	4,30l	
XIVb	75-85	0,93s	0,90-1,20 m	3,10s	4,36l 4,30l 4,35l	H ² , H ⁶ : 6,03, 6,28; 6,10, 6,38; H ³ , H ⁵ : 6,41, 6,66; $J(H/H) 14$ Hz

^a Die Ringprotonen sind zu Singulettis entartete AA'BB'-Systeme.

TABELLE 9

IR-SPEKTREN (Film bzw. KBr) DER 1H-1-GERMACYCLOHEXA-2,5-DIENE XII–XIV (cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{C}-\text{H})$ OCH_3	$\nu(\text{Ge}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\delta(\text{cis-CH}=\text{CH})$
XIIa	2810m	2025s	1600m	1060s	685m
XIIb	2830w	2040s	1600m	1070s	695s
XIIc	2830m	2040s	1505m	1080s	680m
				1595m	670m
XIIIa	2830m	2060s	1610m	1080s	705m
XIVa	2820w	2020s	1610m	1065s	690m
XIVb	2835w	2040s	1610m	1080s	705m

geeignet. Die Reduktion des kristallinen 1-Chlor-1,4-diphenyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (VIIc, Schmp. 111–114°C), dem die *E*-Konfiguration zugeordnet wurde, liefert XIIc in 74-proz. Ausb. als stereochemisch einheitliches Produkt vom Schmp. 95–96°C.

Da nach den bisherigen Untersuchungen die Reduktion von $\geq\text{Si}-\text{Cl}$ mit LiAlH_4 unter Inversion am Heteroatom verläuft [12], kann angenommen werden, dass auch die $\geq\text{Ge}-\text{Cl}$ -Bindung unter Inversion reduziert wird, demnach muss XIIc das *E*-Isomere sein. Das ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 8) bestätigt die stereochemische Einheitlichkeit von XIIc, erlaubt aber keine zusätzliche Absicherung der angenommenen *E*-Konfiguration. Das GeH-Signal wird bei 4.93 ppm (s) beobachtet, im IR-Spektrum (Tab. 9) wird das Vorliegen von $\geq\text{Ge}-\text{H}$ durch die starke $\nu(\text{Ge}-\text{H})$ -Bande bei 2040 cm^{-1} bestätigt.

Die Reduktion der *E/Z*-Isomerenmische VIIa und VIIb (Isomerenverhältnisse etwa 1/1) liefert in 70–90-proz. Ausb. die 1H-1-Germacyclohexa-2,5-diene (XIIa und XIIb) als ölige Produkte, in denen sich die Isomerenverhältnisse praktisch nicht geändert haben*.

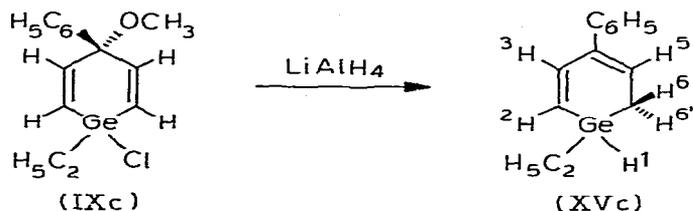
In den ^1H -NMR-Spektren (Tab. 8) werden jeweils zwei OCH_3 - und zwei GeH-Signale beobachtet, die für die Ringprotonen ($\text{H}^2, \text{H}^3; \text{H}^5, \text{H}^6$) zu erwartenden AA'BB'-Systeme sind in XIIa zu 2 Singulets degeneriert, in der *t*-Butylverbindung XIIb fallen die bei tiefem Feld liegenden Teile des AA'BB'-Systems zusammen. Eine Zuordnung der Signale zu den einzelnen Isomeren ist noch nicht möglich.

Die Reduktion des 1-Chlor-1-methyl-1-germacyclohexa-2,5-diens (VIIIa) Isomerenverh. 60/40 ergibt die 1H-1-Methylverbindung (XIIIa) ebenfalls im entsprechenden Isomerenverhältnis. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die 2 CH_3 -Signale der Isomeren jeweils als Dublett ($J(\text{GeH}/\text{CH}_3)$ 6 Hz), die GeH-Signale als 2 Quartetts zu beobachten.

Während die Reduktion der 1-Chlor-1-ethyl-1-germacyclohexa-2,5-diene (IXa, IXb) in 61-proz. bzw. 71-proz. Ausbeute zu den 1H-1-Ethyl-1-germacyclohexa-2,5-dienen (XIVa, XIVb) führt, verläuft die Umsetzung von IXc mit LiAlH_4 überraschend unter gleichzeitiger reduktiver Etherspaltung zu 1H-1-

* Bei der Reduktion von VIIa, das noch ein Produkt unbekannter Struktur enthält, wird ausschließlich *E/Z*-XIIa gebildet.

Ethyl-4-phenyl-1-germacyclohexa-2,4-dien (XVc).



Die Struktur von XVc ergibt sich aus dem komplexen $^1\text{H-NMR-SPEKTRUM}$. XVc ist wegen der Chiralität des Heteroatoms ein Enantiomerenmisch, die Methylen-C-Atome $>\text{CH}^6\text{H}^{6'}$ und $\geq\text{Ge}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ sind diastereotop.

Die Ringprotonen sind bezogen auf H^2 , H^3 ein $\text{ABC}(\text{H}_5)$ -, bezogen auf H^6 , $\text{H}^{6'}$ ein $\text{ABM}(\text{H}^5)$ $\text{N}(\text{H}^1)$ -System. Das $^1\text{H-NMR-Teilspektrum}$ der Ringprotonen wurde nach LAOCOON-LAME gerechnet.

Der $\text{H}_5\text{C}_2\text{GeH}$ -Rest stellt ein $\text{A}_3\text{B}_2\text{M}$ -System dar, durch die Kopplungen von $\text{Ge}-\text{H}$ mit $\text{Ge}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, H^6 , $\text{H}^{6'}$ und H^5 erscheint das GeH -Signal als komplexes, nicht auflösbares Multiplett. In Tab. 10 sind die δ - und J -Werte von XVc zusammengestellt.

Für die Bildung von XVc ist es wichtig, dass die Umsetzung mit LiAlH_4 zunächst einige Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt wird. Da sich beim Zutropfen des Chlorids IXc in die siedende, etherische LiAlH_4 -Suspension das normale Reduktionsprodukt 1-Ethyl-1H-4-phenyl-1-germacyclohexa-2,5-dien (XIVc) bildet, muss man annehmen, dass die beobachtete Etherspaltung nur beim Chlorid IXc, nicht hingegen beim Hydrid XIVc erfolgt und die Reduktion von IXc mit LiAlH_4 zu XIVc nur in siedendem Ether möglich ist.

Die Phenylgruppe in 4-Stellung von IXc scheint nicht ausschliesslich Voraussetzung für diese Etherspaltung zu sein, 1,4-Diphenyl-1-chlor-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien wird auch nach mehrtägiger Umsetzung mit LiAlH_4 bei Raumtemperatur nur zu XIIc reduziert. Die Untersuchung der strukturellen

TABELLE 10
90 MHz- $^1\text{H-NMR-SPEKTRUM}$ VON XVc (CDCl_3)

	δ (Hz) (ppm)	J (Hz)
	H^2	570.12 (6.33)
	H^3	625.45 (6.95)
	H^5	553.79 (6.15)
	H^6	180.87 (2.01) ^a
	$\text{H}^{6'}$	163.87 (1.82) ^a
	H^1	371.35 (4.13)
	C_2H_5	0.74–1.15
	$\text{H}^6, \text{H}^{6'}$	–18.25
	H^5, H^6	5.75 ^a
	$\text{H}^5, \text{H}^{6'}$	5.52 ^a
	$\text{H}^1, \text{H}^{6'}$	4.50 ^a
	H^1, H^6	4.25 ^a
	H^2, H^3	13.33
	H^3, H^5	1.33
	H^2, H^5	1.14
	H^1, H^5	1.15

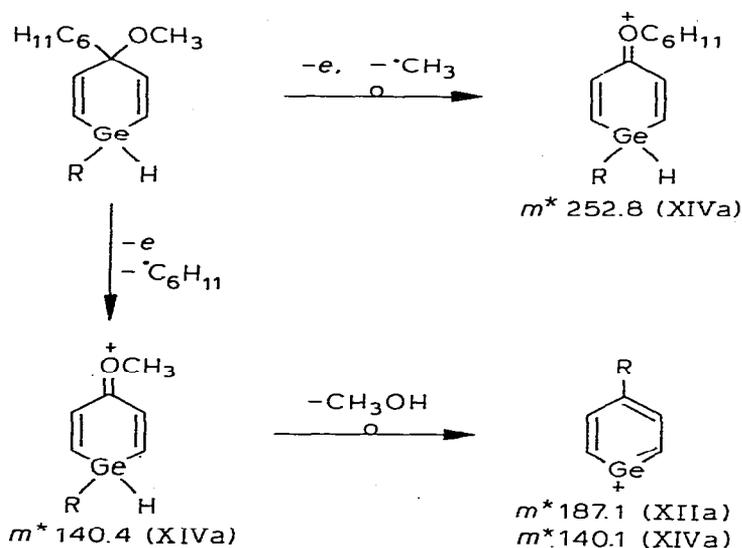
^a Die δ -Werte von H^6 , $\text{H}^{6'}$ und die Kopplungen von H^6 , $\text{H}^{6'}$ mit H^5 und H^1 sind nicht endgültig festgelegt und austauschbar.

TABELLE 11

MASSENSPEKTREN VON XIIa UND XIVa (Varian MAT CH5, 70 eV)

Fragmente (^{74}Ge)	XIIa <i>m/e</i> (% rel. Int.)	XIVa <i>m/e</i> (% rel. Int.)
M^+	330 (2)	282 (<1)
$[M - \cdot\text{CH}_3]^+$	315 (35)	267 (15)
$[M - \cdot\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$	247 (100)	199 (70)
$[M - \cdot\text{C}_6\text{H}_{11} - \text{CH}_3\text{OH}]^+$	215 (22)	167 (20)
$[\text{Ge} - \text{OCH}_3]^+$	105 (55)	(100)

SCHEMA 4



Voraussetzungen für die Etherspaltung ist im Gange.

In den Massenspektren von XII–XIV (Schema 4, Tab. 11) sind die 4-Alkoxy-1-germacyclohexadienyl-Radikalkationen und die Germabenzolkationen vom $[\text{GeC}_5\text{H}_5]^+$ -Typ die wichtigsten Fragmente.

Experimenteller Teil

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Varian T 60 und dem Bruker-Spektroskop (90 MHz), die ^{13}C -NMR-Spektren mit dem Bruker-Spektroskop (22.63 MHz) und die IR-Spektren mit dem IR-Gerät PE-IR 33 aufgenommen. Die ^1H -NMR-Spektren (90 MHz) sind mit dem Programm "LAOCOON with magnetic equivalence" (LAME) von Haigh [5] am TR 440 (Telefunken) der Universität Regensburg gerechnet und geplottet. Die Massenspektren wurden mit dem Varian MAT CH 5 erhalten. Alle Versuche wurden in 2-Hals-Schlenkcolben unter Reinststickstoff durchgeführt.

Die als Ausgangsmaterialien benötigten 1,1-Di-n-butyl-4R-4-methoxy-1-

stannacyclohexa-2,5-diene (Ia, R = cyclo-C₆H₁₁; Ib, R = C(CH₃)₃ und Ic, R = C₆H₅) wurden nach Märkl und Kneidl [4] dargestellt, die Umsetzung von I mit n-BuLi zu den 1(Z),4(Z)-1,5-Dilithium-3R-3-methoxy-penta-1,4-dienen (IIa–IIc) und Tetra-n-butylstannan wird durchgeführt wie in [3] beschrieben.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung der 1-Germacyclohexa-2,5-diene

Darstellung von IIIa, R = cyclo-C₆H₁₁. In einem 2-Hals-Schlenkkolben mit Tropftrichter und Quecksilberventil werden 10 mmol Ia in 25 ml abs. n-Pentan bei 0°C mit einer Spritze mit 20 mmol n-BuLi-Lösung in n-Hexan versetzt. Man rührt die gebildete gelbe Suspension 15 min bei 0°C und tropft hierauf 10 mmol R'₂GeCl₂ bzw. R'GeCl₃ gelöst in 5 ml abs. n-Pentan zu. Nach 3-stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird aufgearbeitet.

Darstellung von IIIb, R = C(CH₃)₃. Wie bei IIIa beschrieben, werden 10 mmol Ib in 40 ml abs. Ether bei 0°C mit 20 mmol n-BuLi umgesetzt. Nach 60–90 min Reaktionszeit bei 0°C tropft man zur gebildeten braunen Suspension 10 mmol R'₂GeCl₂ bzw. R'GeCl₃ in 5 ml abs. Ether innerhalb von 5 min zu, rührt 3 h bei Raumtemperatur und arbeitet auf.

Darstellung von IIIc, R = C₆H₅. Analog IIIb werden 10 mmol Ic in 40 ml abs. Ether bei 0°C mit 20 mmol n-BuLi in n-Hexan umgesetzt. Nach 15 min Reaktionszeit bei 0°C überführt man die dunkelrotbraune Suspension unter Schutzgas in einen Tropftrichter und tropft innerhalb von 5–10 min bei 0°C unter Rühren zur Lösung von 10 mmol R'₂GeCl₂ bzw. R'GeCl₃ in 10 ml abs. Ether. Man rührt noch 3 h bei Raumtemperatur und arbeitet auf.

Allgemeine Vorschrift zur Isolierung der 1-Germacyclohexa-2,5-diene (IV–VI)

Die erhaltenen Reaktionsmischungen werden mit dem gleichen Volumen Eiswasser hydrolysiert, hierauf wird die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wird das Solvens abgezogen und der Rückstand an Kieselgel 60 chromatographiert. Mit 100–150 ml Petrolether (50–70°C) wird zunächst n-Bu₄Sn, mit 150 ml Petrolether/Ether (1/1) hierauf das Produkt eluiert. Man reinigt durch Destillation im Ölpumpenvakuum im rotierenden Kugelrohr oder durch Umkristallisation.

1,1-Diphenyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (IVa)

Aus 6.53 g (15 mmol) Ia, 18 ml (30 mmol) 1.7 M n-BuLi in n-Hexan und 4.52 g (15 mmol) Diphenyldichlorgerman erhält man nach der allgemeinen Methode IIIa 11.3 g Reaktionsprodukt. Nach der Chromatographie erhält man 6.62 g rohes IVa als gelbes Öl dessen Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 185–195°C/10⁻² Torr liefert 5.31 g viskoses Öl, das beim Anreiben kristallisiert. Aus n-Pentan erhält man reines IVa, farblose Kristalle, Ausb. 4.39 g (72%), Schmp. 78–79°C. Gef.: C, 70.71; H, 7.10 C₂₄H₂₈GeO (406;5). Ber.: C, 70.92; H, 6.94%.

1,1-Diphenyl-4-t-butyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (IVb)

3.70 g (10.0 mmol) Ib, 12.5 ml (20 mmol) 1.6 M n-BuLi in abs. Ether und 3.00 g (10.0 mmol) Diphenyldichlorgerman werden nach der allgemeinen Methode zur Darstellung von IIIb umgesetzt. 6.60 g Rohprodukt liefern nach der Chromatographie 3.15 g IVb als gelbbraunes Öl, das beim Anreiben kristalli-

siert. Umkristallisation aus n-Pentan, farblose Kristalle, Schmp. 60°C, Ausb. 2.51 g (67%). Gef.: C, 69.53; H, 6.77. $C_{22}H_{26}GeO$ (380.4) Ber.: C, 59.45; H, 6.89%.

1,1,4-Triphenyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (IVc)

Entsprechend der allgem. Methode zur Darstellung von IIIc werden 2.06 g (5 mmol) Ic, 8 ml (10 mmol) 1.55 M n-BuLi und 1.53 g (5 mmol) Diphenyldichlorgerman umgesetzt. Man erhält 1.40 g braunrotes Öl, durch die Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 0.01 Torr lässt sich bei 100–120°C das Tetra-n-butylstannan abtrennen, bei 185°C geht IVc als gelbliches Öl über, das nach einigen Tagen kristallisiert. Umkristallisation aus Petrolether (30–50°C), farblose Kristalle, Schmp. 80°C, Ausb. 0.90 g (47%). Gef.: C, 71.90; H, 5.58. $C_{24}H_{22}GeO$ (400.4) Ber.: C, 71.98; H, 5.54%.

1,1-Dimethyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (Va)

Nach der allgem. Arbeitsvorschrift für IIIa werden 4.35 g (10.0 mmol) Ia, 12 ml (20 mmol) 1.66 M n-BuLi-Lösung und 1.75 g (10.0 mmol) Dimethyldichlorgerman umgesetzt. 6.44 g gelbes Rohprodukt liefern nach der Chromatographie 2.87 g Va, das im rotierenden Kugelrohr bei 115–125°C (Luftbadtemp.)/ 10^{-2} Torr destilliert wird. Man erhält 1.97 g Va (70%) als schwach gelbe Flüssigkeit. Gef.: C, 60.48; H, 8.55. $C_{14}H_{24}GeO$ (282.4) Ber.: C, 59.55; H, 8.57%.

1,1-Dimethyl-4-t-butyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (Vb)

5.30 g (14 mmol) Ib, 16 ml (28 mmol) 1.7 M n-BuLi-Lösung und 2.50 g (14.3 mmol) Dimethyldichlorgerman liefern 8.38 g rotbraunes Öl. Nach der Chromatographie und Destillation bei 85–95°C/ 10^{-2} Torr erhält man 1.57 g (44%) Vb als schwach rötliche Flüssigkeit. Gef.: C, 55.52; H, 8.08. $C_{12}H_{22}GeO$ (256.3) Ber.: C, 56.23; H, 8.65%.

1,1-Dimethyl-4-phenyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (Vc)

4.05 g (10 mmol) Ic, 12 ml (20 mmol) 1.66 M n-BuLi-Lösung und 1.75 g (10.0 mmol) Dimethyldichlorgerman werden entsprechend IIIc dargestellt. 6.14 g rotbraunes Rohöl liefern nach der Chromatographie 2.74 g Vc als rotbraune, leicht ölige Flüssigkeit; die Destillation bei 110–120°C/ 10^{-2} Torr liefert 2.27 g reines Vc als schwach rötliche Flüssigkeit. Gef.: C, 61.24; H, 6.45. $C_{14}H_{18}GeO$ (276.3) Ber.: C, 60.86; H, 6.55%.

1,1-Diethyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (VIa)

Entsprechend der allgem. Vorschrift (IIIa) werden 2.32 g (5.33 mmol) Ia, 6.70 ml (10.66 mmol) 1.6 M n-BuLi-Lösung und 1.07 g (5.33 mmol) Diethyldichlorgerman umgesetzt. 3.21 g gelbes Rohöl liefern nach der Chromatographie und Destillation bei 125–130°C/ 10^{-2} Torr 0.99 g (60%) VIa als schwach rosa Flüssigkeit. Gef.: C, 62.88; H, 8.82. $C_{16}H_{28}GeO$ (310.4) Ber.: C, 61.91; H, 9.09%.

1,1-Diethyl-4-phenyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (VIc)

4.05 g (10.0 mmol) Ic, 12.5 ml (20 mmol) 1.6 M n-BuLi-Lösung und 2.02 g (10.0 mmol) Diethyldichlorgerman liefern nach der chromatographischen

Aufarbeitung 2.52 g rohes VIc, nach der Destillation bei 115–125°C/10⁻² Torr 1.84 g (61%) reines VIc als hellgelbe Flüssigkeit. Gef.: C, 64.12; H, 7.72. C₁₆H₂₂GeO (304.3) Ber.: C, 63.14; H, 7.29%.

1-Phenyl-1-chlor-4R-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-diene (R = cyclo-C₆H₁₁, VIIa; R = C(CH₃)₃, VIIb; R = C₆H₅, VIIc)

Entsprechend den allgemeinen Arbeitsvorschriften IIIa–IIIc werden jeweils 20 mmol I (8.70 g Ia; 7.46 g Ib; 8.10 g Ic) mit 2 Moläquivalenten n-BuLi und 5.20 g (20 mmol) Phenyltrichlorgerman umgesetzt. Nach der chromatographischen Abtrennung des Tetra-n-butylstannans an scharf getrocknetem Kieselgel 60 mit abs. Petrolether (50–70°C) liefert die Destillation bei 10⁻² Torr bei 145–150°C 4.15 g VIIa, bei 140–150°C 3.16 g (47%) VIIb und bei 180–190°C 2.60 g VIIc.

Die 4-Cyclohexylverbindung VIIa enthält nach dem ¹H-NMR-Spektrum eine noch nicht charakterisierte, nicht abtrennbare Verunreinigung; VIIc kristallisiert innerhalb weniger Stunden, Umkristallisation aus Petrolether (50–70°C), etwas bräunlich verfärbte Kristalle, Schmp. 113–114°C, Ausb. 2.25 g (63%). VIIb. Gef.: C, 55.75; H, 6.46. C₁₆H₂₁ClGeO (338.8) Ber.: C, 56.72; H, 6.25%.

VIIc. Gef.: C, 60.69; H, 4.76. C₁₈H₁₇ClGeO (358.8) Ber.: C, 60.26; H, 4.78%.

1-Methyl-1-chlor-4R-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-diene (R = cyclo-C₆H₁₁, VIIIa; R = C₆H₅, VIIIc).

Analog den allgemeinen Arbeitsvorschriften (IIIa und IIIc) werden 10 mmol I (4.35 g Ia; 4.05 g Ic) mit 2 Äquivalenten n-BuLi-Lösung in n-Hexan und 1.94 g (10 mmol) Methyltrichlorgerman umgesetzt. Nach der Chromatographie liefert die Kugelrohr-Destillation bei 10⁻² Torr bei 125–135°C 0.90 g (30%) VIIIa als schwachgelbe Flüssigkeit, bei 120–130°C 1.25 g (42%) VIIIc als rötlich gefärbtes Öl. VIIIa. Gef.: C, 52.55; H, 6.94. C₁₃H₂₁ClGeO (302.8) Ber.: C, 51.57; H, 6.99%.

VIIIc. Gef.: C, 52.92; H, 4.89. C₁₃H₁₅ClGeO (269.7) Ber.: C, 52.62; H, 5.10%.

1-Ethyl-1-chlor-4R-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-diene (R = cyclo-C₆H₁₁, IXa; R = C(CH₃)₃, IXb; R = C₆H₅, IXc)

20 mmol I (8.70 g Ia; 7.46 g Ib; 8.10 g Ic) werden entsprechend III mit 23.0 ml (40 mmol) 1.7 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan und 4.25 g (20 mmol) Ethyltrichlorgerman umgesetzt. Nach der Chromatographie an scharf getrocknetem Kieselgel 60 erhält man braunrote Rohprodukte IXa, 3.87 g; IXb, 3.60 g; IXc, 3.96g. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 10⁻² Torr liefert bei 145–155°C 2.68 g (42%) IXa, bei 115–125°C 1.58 g (27%) IXb und bei 140–150°C 2.65 g (43%) IXc als etwas bräunlich verfärbte ölige Flüssigkeiten IXa. Gef.: C, 53.05; H, 7.30. C₁₄H₂₃ClGeO Ber.: C, 53.08; H, 7.32%.

IXb. Gef.: C, 49.83; H, 7.52. C₁₂H₂₁ClGeO (290.8) Ber.: C, 49.57; H, 7.28%.

IXc. Gef.: C, 53.31; H, 5.68. C₁₄H₁₇ClGeO Ber.: C, 54.11; H, 5.51%.

1,1-Dichlor-4-cyclohexyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (Xa)

4.35 g (10 mmol) Ia in 30 ml abs. n-Pentan werden wie bei IIIa mit 12 ml (20 mmol) 1.7 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan zu IIa umgesetzt. Unter kräftigem

Rühren tropft man die Lösung von IIa bei 0°C zur Lösung von 10.8 g (50 mmol) GeCl_4 in 25 ml abs. n-Pentan.

Man filtriert im geschlossenen System in einer Umkehrfritte vom ausgefallenen LiCl ab und zieht das Lösungsmittel ab. Das als gelbbraune Flüssigkeit erhaltene Rohprodukt wird im rotierenden Kugelrohr bei 10^{-2} Torr destilliert. Die bei 130–140°C (Luftbadtemp.) übergehende Fraktion kristallisiert beim Versetzen mit wenig n-Pentan, man erhält 830 mg Xa als farblose Kristalle, Schmp. 93–94°C; aus der tiefersiedenden Fraktion (90–130°C), die überwiegend aus Tetra-n-butylstannan besteht, kristallisieren beim Stehenlassen im Eisschrank noch 180 mg Xa. Gesamtausbeute 1.01 (31%), Schmp. 93–94°C. Gef.: C, 43.83; H, 5.75. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{GeO}$ (323.2) Ber.: C, 44.60; H, 5.61%.

1-Phenyl-1H-4R-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-diene (XII) (XIIa, R = cyclo- C_6H_{11} ; XIIb, R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; XIIc, R = C_6H_5)

In einem 50 ml 2-Hals-Stickstoffkolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler mit Quecksilberventil werden zur Suspension von 60 mg (ca. 1.5 mmol) LiAlH_4 in 20 ml abs. Ether jeweils 3.00 mmol 1-Chlorverbindung VII (1.10 g, VIIa; 1.02 g VIIb, 1.08 g VIIc) in 20 ml abs. Ether gelöst bei Raumtemperatur zugetropt. Nach der Zugabe wird 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Hierauf zersetzt man unter Kühlung mit Eiswasser und trennt die etherische Phase ab.

Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abgezogen, die erhaltenen Rohprodukte werden im rotierenden Kugelrohr im Ölpumpenvakuum destilliert.

XIIa, 0.87 g (87%) schwach gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 150–155°C/ 10^{-2} Torr (obwohl man von verunreinigtem VIIa ausgeht, wird eine reines Produkt erhalten). Gef.: C, 65.84; H, 7.70. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{GeO}$ (330.4) Ber.: C, 65.51; H, 7.35%.

XIIb, 0.67 g (73%) gelbgrünliche Flüssigkeit, Sdp. 115–125°C/ 10^{-2} Torr. Gef.: C, 63.16; H, 7.21. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{GeO}$ (304.4) Ber.: C, 63.07; H, 7.23%.

XIIc fällt nach der hydrolysierenden Aufarbeitung direkt als gelblich kristallines Produkt an, Umkristallisation aus Petroether (50/70°C); 0.73 g (74%) farblose Kristalle, Schmp. 95–96°C. Gef.: C, 66.74; H, 5.37. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{GeO}$ (324.3) Ber.: C, 66.67; H, 5.55%.

1-Methyl-1H-4-cyclohexyl-4-methoxy-1-germa-cyclohexa-2,5-dien (XIIIa)

1.81 g (6.0 mmol) 1-Methyl-1-chlor-1-germacyclohexa-2,5-dien (VIIa) in 30 ml abs. Ether werden wie bei XII beschrieben mit 95 mg (2.5 mmol) LiAlH_4 in 30 ml abs. Ether reduziert und aufgearbeitet. Man erhält 1.15 g Rohprodukt, nach der Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 130–140°C (Luftbadtemperatur)/ 10^{-2} Torr 0.76 g (47%) XIIIa als farblose Flüssigkeit. Gef.: C, 58.63; H, 8.31. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{GeO}$ (268.3) Ber.: C, 58.26; H, 8.26%.

1-Ethyl-1H-4R-4-methoxy-1-germa-cyclohexa-2,5-dien (XIVa, R = cyclo- C_6H_{11} ; XIVb, R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

7.00 mmol IX (2.22 g IXa, 2.00 g IXb) in 40 ml abs. Ether werden wie bei XII beschrieben mit 140 mg (ca. 3.5 mmol) LiAlH_4 in 40 ml Ether reduziert und aufgearbeitet. Nach der Destillation im rotierenden Kugelrohr im Ölpumpenvakuum erhält man XIV als farblose Flüssigkeit. XIVa, 1.35 g (61%), Sdp.

135–145°C/10⁻² Torr. Gef.: C, 59.96; H, 8.54. C₁₄H₂₄GeO (282.3) Ber.: C, 59.63; H, 8.56%.

XIVb, 1.25 g (71%), Sdp. 75–85°C/10⁻² Torr. Gef.: C, 56.00; H, 8.46. C₁₂H₂₂GeO (256.3) Ber.: C, 56.23; H, 8.65%.

1-Ethyl-1H-4-phenyl-1-germacyclohexa-2,4-dien (XVc)

1.00 g (3.20 mmol) 1-Ethyl-1-chlor-1-germacyclohexa-2,5-dien (IXc) in 10 ml abs. Ether wird wie bei XII beschrieben mit 70 mg (1.70 mmol) LiAlH₄ in 20 ml abs. Ether umgesetzt. Nach dem Zutropfen von IXc zur LiAlH₄-Suspension wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung erhält man 0.85 g gelbe Flüssigkeit als Rohprodukt, die Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert bei 95–105°C (Luftbadtemperatur)/10⁻² Torr 0.75 g (95%) 1-Ethyl-1H-4-phenyl-1-germa-cyclohexa-2,4-dien (XVc) als farblose Flüssigkeit. Gef.: C, 62.32; H, 6.55. C₁₃H₁₆Ge (246.3) Ber.: C, 63.33; H, 6.55%.

Literatur

- 1 P. Mazerolles und G. Manuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 327; P. Mazerolles, G. Manuel und F. Thoumas, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 619.
- 2 D. Seyferth, Th.F. Jula, D.C. Mueller, P. Mazerolles, G. Manuel und F. Thoumas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 657.
- 3 G. Märkl und P. Hofmeister, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 3419. G. Märkl, H. Baier, P. Hofmeister, F. Kees und C. Soper, *J. Organometal. Chem.*, 173 (1979) 125.
- 4 G. Märkl und F. Kneidl, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 990.
- 5 C.W. Haigh, *Ann. Report on NMR-Spectroscopy*, Vol. 4, 311; Academic Press, London, 1971.
- 6 Yu.S. Nekrasov, D.V. Zagorevskii, V.F. Sizoi und F.S. Denisov, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 253.
- 7 B.J. Aylett und H.M. Colquhoun, *J. Chem. Res.*, (1977) 148.
- 8 K.M. Mackay und R. Watt, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 336.
- 9 P.L. Corio, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 363.
- 10 P. Mazerolles, M. Lesbre und M. Joanny, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 227.
- 11 M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4241; 91 (1969) 6011; P. Mazerolles, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1907; siehe auch [1]; J.V. Scibelly und M.D. Curtis, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 317.
- 12 R.J.P. Corriu, J.M. Fernandez und C. Guevín, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) 25.