

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYLGERMANIUM-CHLORID UND PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYLGERMANIUM-TRICHLOR- GERMANAT

FRANZ X. KOHL und PETER JUTZI *

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. August 1982)

Summary

Alkylation of germaniumdichloride-dioxane with pentamethylcyclopentadienyl-lithium leads – depending on the molar ratio – to the compounds $(C_5Me_5)_2Ge$, C_5Me_5GeCl and $C_5Me_5Ge_2Cl_3$.

Zusammenfassung

Die Alkylierung von Germaniumdichlorid-Dioxan mit Pentamethylcyclopentadienyllithium führt je nach Stöchiometrie zu den Verbindungen $(C_5Me_5)_2Ge$, C_5Me_5GeCl und $C_5Me_5Ge_2Cl_3$.

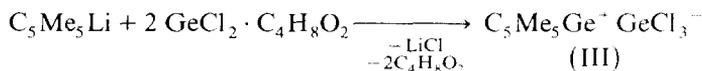
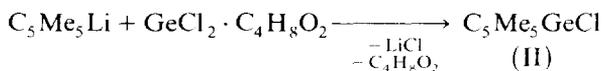
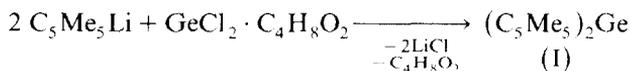
Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten [1] hatten wir von der Synthese des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)germaniums (I) berichtet, das bei der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyllithium mit $1/2$ Äquivalent Germaniumdichlorid-Dioxan erhalten wird. Der Einsatz von überschüssigem $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ zur rascheren Vervollständigung der Reaktion führt zu nicht analysenreinen Produkten mit zu geringem Anteil an Kohlenstoff und Wasserstoff; massenspektroskopische Untersuchungen deuten dabei auf die Anwesenheit der Spezies C_5Me_5GeCl (mit $m/e = 244$) hin.

Wir berichten nunmehr über Darstellung und Eigenschaften des Pentamethylcyclopentadienylgermanium-chlorids, C_5Me_5GeCl (II) sowie der zunächst unerwarteten, bei weiterem Germaniumhalogenidüberschuss gebildeten Spezies $C_5Me_5Ge_2Cl_3$ (III); diese liegt in Lösung im Sinne von $C_5Me_5Ge^+ GeCl_3^-$ ionisch vor und ist als Produkt einer Halogenidabstraktion an II durch das als Lewis-Säure fungierende $GeCl_2$ aufzufassen.

Darstellung und Eigenschaften

Bei der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyllithium mit dem Dioxan-Addukt des Germaniumdichlorids werden entsprechend der Stöchiometrie die Verbindungen I, II und III erhalten, gemäss



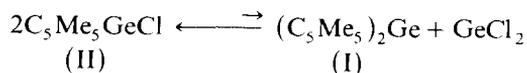
Hinsichtlich seiner Eigenschaften unterscheidet sich II zunächst nur unwesentlich vom schon beschriebenen Decamethylgermanocen (I) [1]; so zeigt II ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und kristallisiert aus Hexan ebenfalls in Form blaugelber Nadeln. Aus Dichlormethan fällt es in Form sehr grosser, bergkristallartig verwachsener, zitronengelber Rauten an. Bei Sublimation (65°C/0.2 Torr) werden zitronengelbe Kuben erhalten, die sich an der Luft unter starkem Rauchen, rascher Verfärbung nach orangerot und deutlicher Wärmeentwicklung, gelegentlich sogar unter Schmelzen zersetzen. Dagegen wird bei Verbindung III nur eine allmähliche Rotfärbung beobachtet, wenn die aus Dichlormethan erhaltenen, grossen farblosen, in Toluol, Benzol und Hexan unlöslichen Kristalle mit Luft in Berührung kommen.

Neben den beobachteten Löslichkeitsverhältnissen sprechen die analytischen Daten (siehe Experimentelles) für einen in Lösung ionischen Aufbau von III: Die chemische Verschiebung der Methylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum entspricht mit δ 2.20 ppm der des C₅Me₅Ge⁺-Clusterkations (δ 2.19 ppm im C₅Me₅Ge⁺ CF₃SO₃⁻ [2] gegenüber δ 1.97 ppm im (C₅Me₅)₂Ge bzw. δ 2.07 ppm im C₅Me₅GeCl bei jeweils 0.2 M Lösungen in CH₂Cl₂); des weiteren zeigt das IR-Spektrum von III mit zwei starken Banden bei 276 und 325 cm⁻¹ die für eine GeCl₃⁻-Spezies charakteristischen Valenzschwingungen [3].

Überraschenderweise lässt sich III jedoch unzersetzt sublimieren (135°C/0.2 Torr). Massenspektroskopische Untersuchungen zeigen im wesentlichen die Fragmente GeCl⁺, GeCl₂⁺, C₅Me₅Ge⁺ und C₅Me₅GeCl⁺; das Auftreten von Spezies der Zusammensetzung C₅Me₅GeCl₂⁺, C₅Me₅GeCl₃⁺ und GeCl₃⁺ spricht gegen eine Dissoziation in C₅Me₅GeCl/GeCl₂ und für das Vorliegen undissoziierter Moleküle in der Gasphase.

Die Verhältnisse am C₅Me₅GeCl (II) sind dagegen übersichtlicher geartet. Kryoskopische Molmassenbestimmungen weisen auf den in Lösung (in Benzol wie auch in Nitrobenzol) monomeren Charakter der Verbindung hin. Das Massenspektrum zeigt neben den Spezies C₅Me₅GeCl⁺ und C₅Me₅Ge⁺ keine weiteren Ge-haltigen Fragmente (siehe Experimentelles).

Das Pentamethylcyclopentadienylgermanium-chlorid (II) zeigt in polarem wie auch in unpolarem Medium nur geringe Neigung zur Disproportionierung gemäss



Dagegen läuft die entsprechende Komproportionierungsreaktion rasch ab, was sich unter anderem in einer spontanen Löslichkeit des in CH_2Cl_2 unlöslichen $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ -Adduktes bei Zusatz des Metallocens I äussert.

Parallelen zu den beschriebenen Verbindungen finden sich unter den Cyclopentadienyl- und den Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen des Zinns. Zu den letzteren zählen die von uns an früherer Stelle besprochenen kovalenten Halogenacetate $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Sn-X}$ (mit $\text{X} = \text{O}_2\text{CCF}_3, \text{O}_2\text{CCCl}_3$) [4], sowie das von Paine [5] erwähnte Pentamethylcyclopentadienylzinn-chlorid, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Sn-Cl}$ [6]. Kovalente Cyclopentadienylzinn(II)-Verbindungen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{SnHal}$ (mit $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden erstmals von Noltes et al. beschrieben [7,8] und am Beispiel des $\text{C}_5\text{H}_5\text{SnCl}$ röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt [9].

Verbindungen der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Sn}_2\text{Hal}_3$ (mit $\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$) wurden erstmals von Siebert et al. [10] im Rahmen von Cyclopentadienyltransfer-Reaktionen zwischen Stannocen und BBr_3 bzw. BI_3 formuliert. Während der Autor aufgrund der Halogenverbrückung im festen SnX_2 wie auch im festen $\text{C}_5\text{H}_5\text{SnCl}$ [9] eine Kettenstruktur mit alternierenden Einheiten für wahrscheinlich hält, gehen wir von einer Struktur auf der Basis diskreter Clusterkationen vom Typ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Sn}^+$ [1,3,11] aus.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (Argon) ausgeführt. Schmelzpunkte: Mettler FP 61; CH-Analysen: Perkin-Elmer 240 Elementaranalysator; Cl-Bestimmung acidimetrisch; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360 L; IR-Spektren: Beckmann 4250, CsI-Küvetten, Messung in CH_2Cl_2 mit Referenzküvette; Massenspektren: Varian MAT 311.

Pentamethylcyclopentadienylgermanium-chlorid (II)

Eine Lösung von 12.26 g Pentamethylcyclopentadien (90.0 mmol) in 250 ml THF wird langsam mit 75.0 ml einer 1.22 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (91.5 mmol) versetzt. Nach 18 h Rühren wird der erhaltenen farblosen Suspension unter Kühlen auf -40°C binnen 2 h eine Lösung von 21.39 g Germaniumdichlorid-Dioxan (92.4 mmol) in 150 ml THF zugesetzt. Die erhaltene klare, blassgelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingedunstet, der verbliebene hellgelbe Rückstand wird sublimiert ($65^\circ\text{C}/0.2$ Torr). Dabei werden 14.52 g II (66%) in Form hellzitronengelber Kuben erhalten. Umkristallisation aus Dichlormethan oder Hexan liefert grosse, zitronengelbe Rauten bzw. blassgelbe Nadeln; Smp. $69-71^\circ\text{C}$. Analyse: Gef.: C, 48.97; H, 6.03%; vgl. auch [12]; Mol-Gew. (kryoskopisch in Benzol, $2.4-4.6 \times 10^{-2} M$), 255; (kryoskopisch in Nitrobenzol, $2.6 \times 10^{-2} M$), 275. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClGe}$ ber.: C, 49.37; H, 6.22%; Formelgewicht, 243.3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (0.2 M in CH_2Cl_2 , ext.-TMS): 2.07 ppm (s). Massenspektrum [13] *m/e* (I_r): 244 (100; M^+), 209 (23; $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ge}^+$).

Pentamethylcyclopentadienylgermanium-trichlorgermanat (III)

Eine Lösung von 12.26 g Pentamethylcyclopentadien (90.0 mmol) in 250 ml THF wird langsam mit 75.0 ml einer 1.22 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (91.5 mmol) versetzt. Nach 20 h Rühren wird der erhaltenen farblosen Suspension unter Kühlen auf -40°C binnen 2 h eine Lösung von 42.55 g Germaniumdichlorid-Dioxan (183.7 mmol) in 250 ml THF zugesetzt. Nach Einengen der klaren, blassgelben

Lösung i. Vak. wird der verbliebene, blassgelbe Rückstand mit etwa 200 ml Dichlormethan aufgenommen. Nach Filtration, Einengen und Kühlen der Lösung fallen sehr grosse, nahezu farblose Kristalle an. Umkristallisation aus Dichlormethan liefert 17.33 g III (50%) in Form grosser farbloser Kristalle; Smp. 134–135°C. Analyse: Gef.: C, 31.06; H, 3.78; Cl, 26.6%; Mol-Gew. (kryoskopisch in Nitrobenzol, $0.8\text{--}1.8 \times 10^{-2} M$), 279. $C_{10}H_{15}Cl_3Ge_2$ ber.: C, 31.05; H, 3.91; Cl, 27.50%; Formelgewicht, 386.8. 1H -NMR-Spektrum ($0.2 M$ in CH_2Cl_2 , ext.-TMS): 2.20 ppm (s). IR-Spektrum: $\nu(GeCl_3^-)$ bei 276 und 325 cm^{-1} . Massenspektrum [13] $m/e (I_r)$: 314 (3; $C_5Me_5GeCl_3^+$), 279 (< 1 ; $C_5Me_5GeCl_2^+$), 244 (24; $C_5Me_5GeCl^+$), 214 (6; $GeCl_4^+$), 209 (86; $C_5Me_5Ge^+$), 179 (26; $GeCl_3^+$), 144 (49; $GeCl_2^+$) und 109 (100; $GeCl^+$).

Literatur

- 1 P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger und Yi-Hung Tsay, Chem. Ber., 113 (1980) 757.
- 2 F.X. Kohl und P. Jutzi, Unveröffentlichte Arbeiten.
- 3 M.P. Johnson, D.F. Shriver und S.A. Shriver, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 1588.
- 4 F.X. Kohl und P. Jutzi, Chem. Ber., 114 (1981) 488.
- 5 R.T. Paine, ACS-Meeting San Francisco 1981.
- 6 Wir erhielten die Verbindung bei der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyllithium mit Zinn(II)-chlorid im Verhältnis 1/1 in Form grosser, blassgelb bis grünlich schimmernder Nadeln (aus Benzol oder Toluol). Analyse: Gef.: C, 41.52; H, 5.19; Cl, 12.7. $C_{10}H_{15}ClSn$ ber.: C, 41.71; H, 5.02; Cl, 12.25%. 1H -NMR-Spektrum (in Benzol, ext.-TMS): 2.10 ppm (s).
- 7 K.D. Bos, E.J. Bulten und J.G. Noltes, J. Organometal. Chem., 39 (1972) C52.
- 8 K.D. Bos, E.J. Bulten und J.G. Noltes, J. Organometal. Chem., 67 (1974) C13.
- 9 K.D. Bos, E.J. Bulten, J.G. Noltes und A.L. Spek, J. Organometal. Chem., 99 (1975) 71.
- 10 W. Siebert und K. Kinberger, J. Organometal. Chem., 116 (1976) C7.
- 11 P. Jutzi, F. Kohl und C. Krüger, Angew. Chem., 91 (1979) 81; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18 (1979) 59.
- 12 L. Fernholt, A. Haaland, P. Jutzi, R. Seip, J. Almløf, K. Foegri Jr., E. Kvale, H.P. Lüthi, B.E.R. Schilling und K. Taugbø, Acta. Chem. Scand., A36 (1982) 93.
- 13 Es werden nur die Ge-haltigen Fragmente berücksichtigt: Temperatur des Probenziegels II: 25°C, III: 90°C (oberhalb dieser Temperatur zeigt das Massenspektrum nur noch die Spezies $C_5Me_5GeCl^+$, $C_5Me_5Ge^+$, $GeCl_2^+$ und $GeCl^+$).