

Journal of Organometallic Chemistry, 228 (1982) 229–238
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ZUR CHEMIE VON *t*-BUTYLGERMANIUM-HALOGENIDEN UND -CHALKOGENIDEN

MARIA WOJNOWSKA

*Institut für Anorganische Chemie und Technologie der Technischen Universität, Gdańsk
(V.R. Polen)*

MATHIAS NOLTEMEYER, HANS-JÜRGEN FÜLLGRABE und ANTON MELLER *

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-3400
Göttingen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 12. Oktober 1981)

Summary

Upon reaction with an excess of $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ GeCl_4 gives $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{GeH}]_2$ (I) and with 2 equivalents of $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ it gives $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{GeCl}_2$ (II) together with rearranged and condensated products (III, IV, V) and polycondensates. The reaction with 3 molar equivalents of $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ gives predominantly $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCl}$ (VI) with a minor amount of I. Also $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{GeH}_2$ (VII) could be isolated. In the presence of triethylamine from the reaction of II with H_2S , $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Ge}(\text{SH})_2$ (VIII) is obtained, which readily condenses to give cyclo-tetra-*t*-butyl-1,3-dithia-2,4-digermane (IX). IX can be also obtained in high yields from the reaction of I and sulfur, and from II and KHS in the presence of 18-crown-6, with cyclo-tetra-*t*-butyl-1,2,4-trithia-3,5-digermane (X) as a by-product. X is the main product in the reaction of II and H_2S in the presence of imidazole. From I and selenium or tellurium the corresponding 4-membered ring compounds XI and XII are obtained, with the 5-membered ring compound XIII as a byproduct of the reaction with selenium. The compounds are characterized spectroscopically (MS, $^1\text{H-NMR}$, and partly IR) and for those which have been separated in a pure state also by analyses. An X-ray structure determination has been performed for IX.

Zusammenfassung

GeCl_4 reagiert mit überschüssigem $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ zu $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{GeH}]_2$ (I) mit 2 Äquivalenten $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ zu $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{GeCl}_2$ (II) neben Umlagerungs- und Kondensationsprodukten (III, IV, V) und Polykondensaten. Mit 3 molaren Äquivalenten $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ wird vor allem $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCl}$ (VI) neben I erhalten. Auch $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{GeH}_2$ (VII) konnte isoliert werden. In Gegenwart von Triäthylamin aus der Reaktion von II mit H_2S wird $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Ge}(\text{SH})_2$ (VIII) erhalten, welches leicht kondensiert und Cyclo-tetra-*t*-butyl-1,3-dithia-2,4-digerman (IX) bildet. IX kann auch in hohen Ausbeuten aus der Reaktion von I und Schwefel, sowie aus II und KHS in Gegenwart von 18-crown-6, sowie Cyclo-tetra-*t*-butyl-1,2,4-trithia-3,5-digerman (X) als Nebenprodukt erhalten werden. X ist das Hauptprodukt bei der Reaktion von II mit H_2S in Gegenwart von Imidazol. Aus I und Selen oder Tellurium werden die entsprechenden 4-gliedrigen Ringverbindungen XI und XII erhalten, wobei die 5-gliedrige Ringverbindung XIII als Nebenprodukt der Reaktion mit Selen entsteht. Die Verbindungen sind spektroskopisch (MS, $^1\text{H-NMR}$, teilweise IR) charakterisiert und für diejenigen, die in reiner Form isoliert wurden, auch durch Analysen. Eine Röntgenstrukturanalyse wurde für IX durchgeführt.

GeH₂ (VII) konnte isoliert werden. In Gegenwart von Triethylamin liefert die Umsetzung von II mit H₂S (t-C₄H₉)₂Ge(SH)₂ (VIII) das rasch zu Cyclo-tetra-t-butyl-1,3-dithia-2,4-digerman (IX) kondensiert. IX wird in hoher Ausbeute sowohl bei der Umsetzung von I mit Schwefel als auch von II mit KHS in Gegenwart von 18-Krone-6 erhalten, wobei als Nebenprodukt Cyclotetra-t-butyl-1,2,4-trithia-3,5-digerman (X) entsteht. X wird als Hauptprodukt aus II und H₂S in Gegenwart von Imidazol erhalten. Aus I und Selen bzw. Tellur entstehen die entsprechenden 4-Ringverbindungen XI und XII, als Nebenprodukt mit Selen auch die 5-Ringverbindung XIII. Die Verbindungen wurden spektroskopisch (MS, ¹H-NMR, teilweise IR) und, soweit rein isolierbar, analytisch charakterisiert. Von IX wurde ein Röntgenstruktur ausgeführt.

Einleitung

Die t-Butylgruppe mit ihrer grossen Raumerfüllung führt bei Elementen der 4. Hauptgruppe vielfach zu einem abweichenden Reaktionsverhalten gegenüber Elementorganylanen mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten (vergleiche beispielsweise [1]). Organylgermaniumverbindungen, die mehr als eine t-Butylgruppe an einem Germaniumatom tragen, sind bisher nicht beschrieben. Von den t-Butylhalogengermanen ist lediglich t-C₄H₉GeCl₃ bekannt. Es wurde durch Umsetzung von Cl₃GeH mit (CH₃)₃CCl [2] oder (CH₃)₃COH [3] bzw. durch die Reaktion von Cl₃GeCs mit (CH₃)₃CCl [4] erhalten. Die Reaktion von (CH₃)₃CLi mit (CH₂)₂GeCl₂ bei 0°C ergab (CH₃)₂(CH₃)₃CGeCl [5], während die Reaktion mit (C₆H₅)₃GeOCH(C₆H₅)₂ bei Raumtemperatur zu (C₆H₅)₃GeC(CH₃)₃ führt [6]. Weiters ist das aus (CH₃)₃C(CH₃)₂GeCl durch Kopplung mit Kalium erhaltene [(CH₃)₃C(CH₃)₂Ge]₂ beschrieben [7].

Ergebnisse und Diskussion

Unsere Untersuchungen der Reaktionen von Tetrachlorgerman mit t-Butyllithium zeigen, dass sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -40°C und -78°C komplexe Produktgemische entstehen, wobei jeweils nur etwa 30% des erhaltenen Materials bis 250°C bei 10⁻² mbar flüchtig sind.

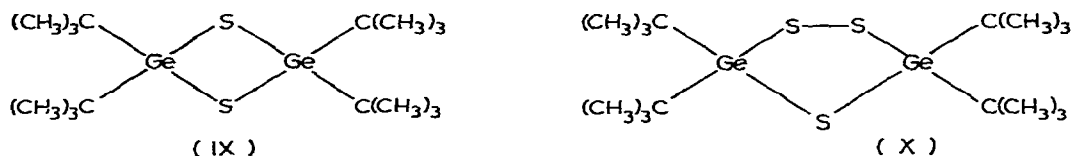
Gibt man GeCl₄ zu überschüssigem (CH₃)₃CLi, so kann 1,1,2,2-Tetra-t-butyl-digerman, [(CH₃)₃C]₂GeH-GeH[C(CH₃)₃]₂ (I), in 24% Ausbeute isoliert werden. Der Rest besteht aus Polykondensaten. Tetra-t-butylgerman ist nicht nachweisbar.

Die Umsetzung GeCl₄ + 2 (CH₃)₃CLi → [(CH₃)₃C]₂GeCl₂ (II) führte in 16% Ausbeute zu Di-t-butyl-dichlorgerman (II) neben 5% an t-Butyltrichlorgerman und etwa 10% einer höhersiedenden Fraktion, die nicht völlig aufgetrennt werden konnte, aber zufolge ihres Massenspektrums aus einem Hauptanteil von 1,1,2,2-Tetra-t-butyl-1,2-dimethyldigerman, [(CH₃)₃C]₂CH₃Ge-GeCH₃[C(CH₃)₃]₂ (III), mit geringen Mengen an Hexa-t-butyl-digerman (IV) und 1,1,1,2,2-Penta-t-butyl-digerman (V) bestand. Der Rest war wieder Polykondensat. Bei der Umsetzung von GeCl₄ mit nur einem Äquivalent (CH₃)₃CLi werden 10% an (CH₃)₃CGeCl₃ und 8% an II erhalten, während fast 80% an polykondensierten Derivaten anfällt. In Abhängigkeit von der Reaktionsführung, den eingesetzten Mengen

der Reaktionspartner und der Reaktionstemperatur konnten auch Tri-*t*-butylchlorgerman (VI) und Di-*t*-butylgerman (VII) erhalten werden. Auch hier tritt überwiegend I als Nebenprodukt auf.

Die Verbindungen VI and VII liessen sich aus den komplexen Gemischen der Reaktionsprodukte nur mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie analysenrein abtrennen. Unter den höher kondensierten Produkten befinden sich Tetra- und Pentagermane, wie sich aus der massenspektrometrischen Fragmentierung und der Isotopenverteilung der einzelnen Peakgruppen ergibt, den eine bei 180°C/0.01 mbar siedende Fraktion liefert. So lässt sich das bei 635 *m/e* auftretende Fragmention $[(t-C_4H_9)_6Ge_4H_2]^+$ etwa als Folgeion von $(t-C_4H_9)_8Ge_4$ oder von $(t-C_4H_9)_8Ge_4H_2$ deuten. Diese Ergebnisse können nur teilweise unter Annahme eines Halogen-Metallaustausches, etwa unter Bildung von $(t-C_4H_9)_3GeLi$ interpretiert werden, wie dies früher angenommen wurde [8,9]. Das Auftreten von $\geq GeH$ und $\geq GeCH_3$ Gruppen führt notwendigerweise zu Annahme von Germylenen R_2Ge [10,11] als Zwischenstufen. Diese stabilisieren sich dann unter Wanderung von Methanidionen oder (C-H)-Spaltung, wobei es offenbleibt, ob die CH_3 - bzw. H-Gruppen aus intramolekularen Umlagerungen oder aus dem $(CH_3)_3CLi$ der Lösung stammen. Bei sterisch gehinderten Aminofluorsilanen konnten wir beide Mechanismen finden [1].

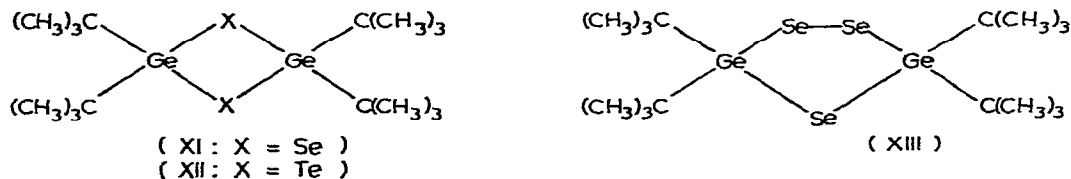
Setzt man $[(CH_3)_3C]_2GeCl_2$ mit H_2S in Gegenwart von Triethylamin um, entsteht zunächst Di-*t*-butylgermaniumdithiol, $[(CH_3)_3C]_2Ge(SH)_2$ (VIII), das beim Versuch der Destillation rasch H_2S abspaltet und in das cyclische dimere



Di-*t*-butylgermaniumsulfid (IX) übergeht. Diorganyldithiole mit sterisch weniger anspruchsvollen Organylresten sind offenbar noch weit unbeständiger als VIII [12,13]. IX entsteht auch in hoher Ausbeute bei der Umsetzung von I mit elementarem Schwefel sowie von II mit Kaliumhydrogensulfid in Gegenwart von 18-Krone-6. Bei beiden Umsetzungen zeigen jedoch die Massenspektren, dass daneben auch geringe Mengen der 5-Ring-Verbindung X gebildet werden, cyclo-Trithiadigermane waren bisher unbekannt:

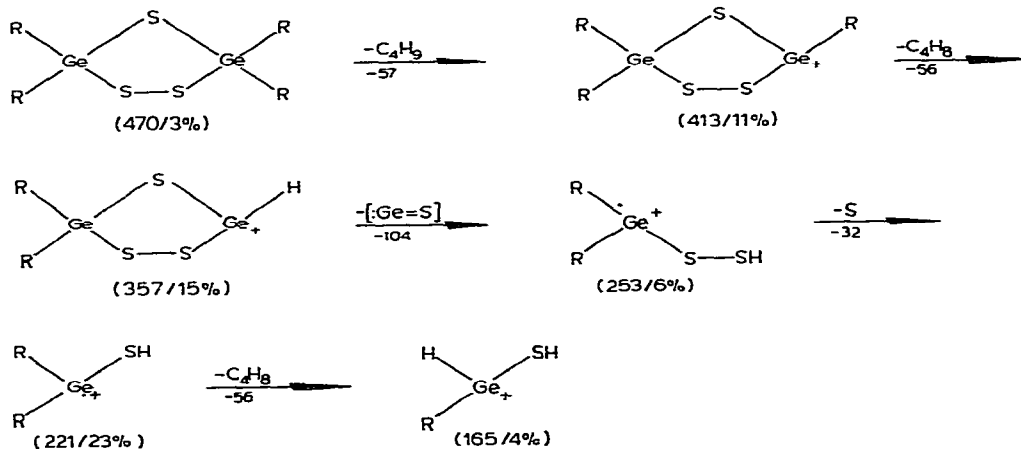
Setzt man $[(CH_3)_3C]_2GeCl_2$ mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Imidazol um, wird X zum Hauptprodukt. Während von IX, das bei über 140°C schmilzt, Einkristalle erhalten wurden, die eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichen, ist dies für X nicht gelungen. Beide Ringe sind farblos.

Durch Umsetzung von I mit Selen bzw. Tellur entstehen in hoher Ausbeute das orange Ringsystem XI und das hellgrüne XII, von denen aber nur XI ana-

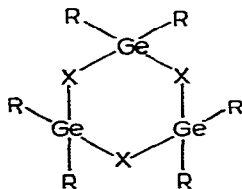


lysenrein erhalten wurde, da sich XII sehr rasch unter Ausscheidung von Te zersetzt. In den Massenspektren des Rohproduktes von XI ist daneben noch eine geringe Menge der 5-Ringverbindung XIII nachweisbar.

Die Massenspektren der Verbindungen enthalten durchwegs den Molekülpeak M^+ , doch ist dieser bei den 4-Ringverbindungen IX und XI nur sehr schwach. Die Isotopenverteilung entspricht der Berechnung. Lediglich in III und VII ist der Molpeak durch die wasserstoffärmeren Ionen $[M - H]^+$ und $[M - 2H]^+$ überlagert. Dies spricht in III für die Ausbildung einer Ethylenbrücke durch Wasserstoffabspaltung aus den CH_3 -Gruppen. Als Basispeak tritt immer C_4H_9 bei 57 m/e auf. Bei II erscheinen Bruchstücke, die unter Abspaltung von Cl entstehen, $[M - Cl]^+$ 223 m/e , Intensität 6%, oder $[M - C_4H_9Cl]^+$ 165 m/e , 12%, intensiver als $[M - C_4H_9]^+$ 201 m/e , 2%. In VI ist hingegen $[M - Cl]^+$ 244 m/e mit 2% weit weniger intensiv als $[M - C_4H_9]^+$ 223 m/e mit 35% oder $[M - C_4H_9 - C_3H_6]^+$ 181 m/e mit 23%. Bei den übrigen Verbindungen treten als primäre Bruchstücke durchwegs die Ionen $[M - 57]^+$ m/e und $[M - 57 - 56]^+$ m/e mit grösseren Intensitäten (bis 75%) auf. Als typisches Beispiel für die Fragmentierung der Chalkogenringe sei nachfolgend die Zerfallsfolge von X skizziert, die Bruchstücke sind durch peak matching bestätigt ($R = (CH_3)_3C$) Schema 1).



Ausser den Schwefelringen IX und X und den Selenringen XI und XIII bestätigen die Massenspektren in einzelnen Proben auch sehr geringe Anteile der entsprechenden Sechsringe.



($R = C(CH_3)_3$, $X = S$ oder Se)

In den Protonenspektren zeigt die chemische Verschiebung der *t*-Butylprotonen den erwarteten Gang mit der Elektronegativität der Substituenten an den Germaniumatomen. Besonders gut ist dies bei den Vierringen IX, XI und XII

zu beobachten. In den Verbindungen I, VII und VIII liegen die Protonensignale in den (Ge–H)- bzw. (S–H)-Gruppen in den NMR- und die entsprechenden Valenzbanden in den IR-Spektren in den Erwartungsbereichen [14,15].

Röntgenstrukturanalyse

Für IX wurde eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt. Die Verbindung kristallisiert monoklin, a 842.4, b 1561.7, c 835.5 pm, β 96.68°, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$, V 1.0917×10^9 pm³, ρ 1.33 Mg m³. Mit einem STOE-Siemens Vierkreisdiffraktometer wurden im "profile fitting"-Verfahren 1905 symmetrie-unabhängige Reflexe gesammelt. Verfeinerung der Struktur anhand von 1441 Reflexen mit $F > 4\sigma(F)$ ergab $R = 0.089$. Die Lageparameter sind in Tabelle 2 enthalten, Bindungslängen und Bindungswinkel in Tabelle 3, Fig. 1 zeigt die Molekülstruktur.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekül, dessen andere Hälfte durch Inversion erzeugt wird. Infolgedessen ist der Vierring exakt planar mit Winkeln von 85.5° am Schwefel und von 94.5° am Schwefel–Germanium–Schwefel. Der Unterschied zwischen den beiden Schwefel–Germanium-Abständen, 224.6 und 225.4 pm, liegt innerhalb der Standardabweichung von 0.3 pm. Auch die Stellung der *t*-Butylgruppen zum Ring ist gleich.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit ausgeführt. Massenspektren wurden mit einem Varian-MAT CH 5 Gerät bei 70 eV aufgenommen, Hochauflösungsmessungen an einem Varian-311 Gerät durchgeführt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker 60E-Spektrometer in CH₂Cl₂ gegen internes TMS vermessen. Die präpa-

(Fortsetzung s. S. 236)

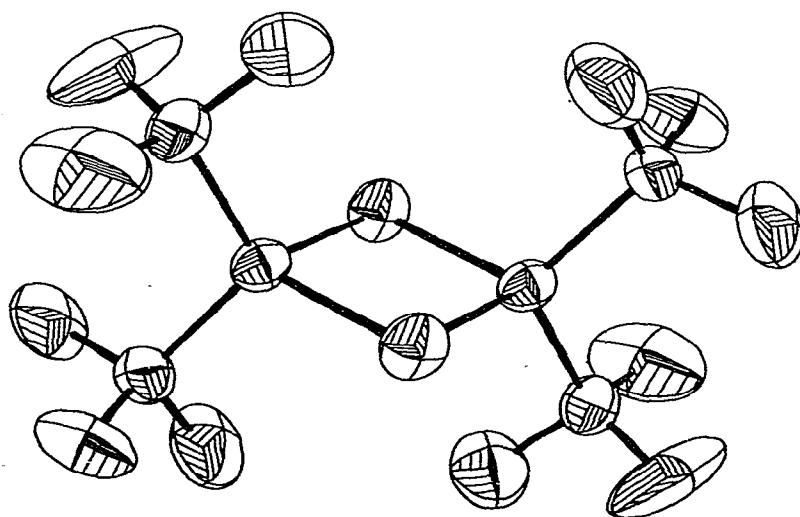


Fig. 1. Struktur von Cyclo-2,2,4,4-tetra-*t*-butyl-1,3-dithia-2,4-digerman (IX).

TABELLE 1
 PLÄPARATIVE, SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I–III, VI, VII UND IX–XII

Ver- bindung	Sdp. (°C/mbar) (Schmp. (°C))	Summenformel	Molekulargewicht		$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	Analyt. Daten (gef. (ber.) (%))			
			ber.	MS m/e M^+ /Int.		C	H	Cl	S, Se, Te
I	83/0.02	$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{Ge}_2$	375.64	376/6	1.23(s, 18 H) 3.61(s(br), 1 H)	53.33 (51.16)	10.32 (10.20)	0.0 (0.0)	
II	35/0.02	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Ge}$	257.41	258/8	1.32(s)	38.23 (37.33)	7.13 (7.05)	27.28 (27.54)	
III	78–82/0.02	$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{Ge}_2$	403.72	402	0.08(s, 3 H) 1.23(s, 18 H)				
VI	42–46/0.02 (27)	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{ClGe}$	279.39	279/3	1.29(s)	51.41 (51.59)	9.78 (9.74)	12.52 (12.69)	
VII	57/24	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Ge}$	188.84	189/13	1.15(s, 18 H) 3.67(s(br), 2 H)	51.49 (50.88)	10.74 (10.68)		
IX	(143)	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Ge}_2\text{S}_2$	437.76	438/1	1.32(s)	41.38 (43.89)	7.53 (8.28)		15.13 (14.64)
X		$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Ge}_2\text{S}_3$	469.81	470/1	1.32(s)				
XI	(160–165)	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Ge}_2\text{Se}_2$	531.56	532/1	1.28(s)	35.27 (35.15)	6.02 (6.82)		
XII	(178–185)	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Ge}_2\text{Te}_2$	628.84	630/8	1.25(s)				

TABELLE 2
 ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND ANISOTROPE THERMALPARAMETER ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) DER FORM $-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12})$ MIT DEN
 STANDARDABWEICHUNGEN IN KLAMMERN ^a

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge	0,1394(1)	0,5084(1)	0,1332(1)	42(1)	45(1)	48(1)	1(1)	8(1)	-4(1)
S	-0,1185(3)	0,4725(2)	0,1358(3)	46(1)	76(2)	49(2)	4(1)	15(1)	-9(1)
C(1)	0,2835(13)	0,4099(7)	0,2063(15)	48(6)	52(6)	71(8)	9(6)	0(5)	3(5)
C(11)	0,4559(15)	0,4368(11)	0,2210(24)	46(8)	109(12)	153(16)	39(12)	-6(9)	15(8)
C(12)	0,2467(22)	0,3825(10)	0,3751(20)	131(14)	79(10)	92(11)	40(9)	20(10)	6(10)
C(13)	0,2558(21)	0,3356(10)	0,0935(21)	114(13)	80(10)	126(15)	-19(10)	-37(11)	38(10)
C(2)	0,1970(14)	0,6191(7)	0,2521(14)	64(7)	60(7)	52(7)	-6(6)	-9(6)	-6(6)
C(21)	0,0695(23)	0,6853(9)	0,2005(25)	136(15)	60(9)	147(17)	-33(10)	-38(12)	21(9)
C(22)	0,2035(28)	0,6037(11)	0,4310(20)	243(25)	88(12)	82(13)	-34(10)	16(13)	15(15)
C(23)	0,3494(23)	0,6533(12)	0,2040(32)	125(16)	92(13)	261(29)	-65(16)	66(17)	-64(12)

^a Die Lageparameter der geometrisch positionierten Wasserstoffatome, Strukturfaktorlisten etc. können bei den Autoren angefordert werden.

TABELLE 3

 BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (grad) MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN
 KLAMMERN ^a

Ge—S	224.6(3)	Ge—C(1)	201.1(11)
Ge—C(2)	202.4(12)	C(1)—C(11)	150.3(17)
C(1)—C(12)	154.0(21)	C(1)—C(13)	149.6(20)
C(2)—C(21)	155.1(21)	C(2)—C(22)	150.9(21)
C(2)—H(22c)	143.8(21)	C(2)—C(23)	148.8(25)
Ge a—S	225.4(3)		
S—Ge—C(1)	110.9(3)	S—Ge—C(2)	112.7(4)
C(1)—Ge—C(2)	113.8(5)	S—Ge—S a	94.5(1)
C(1)—Ge—S a	112.2(4)	C(2)—Ge—S a	111.3(4)
Ge—S—Ge a	85.5(1)	Ge—C(1)—C(11)	110.7(9)
Ge—C(1)—C(12)	108.2(9)	C(11)—C(1)—C(12)	107.4(12)
Ge—C(1)—C(13)	111.0(9)	C(11)—C(1)—C(13)	110.3(12)
C(12)—C(1)—C(13)	109.2(11)	Ge—C(2)—C(21)	107.9(9)
Ge—C(2)—C(22)	109.2(9)	C(21)—C(2)—C(22)	108.9(14)
Ge—C(2)—H(22c)	102.2(9)	C(21)—C(2)—H(22c)	142.2(14)
C(22)—C(2)—H(22c)	37.9(5)	Ge—C(2)—C(23)	109.8(11)
C(21)—C(2)—C(23)	107.8(13)	C(22)—C(2)—C(23)	113.1(15)
H(22c)—C(2)—C(23)	81.9(14)	C(2)—H(22c)—C(22)	75.1(10)

^a Symmetrieoperator $\alpha = -x, 1 - y, -z$.

rativen GC-Trennungen erfolgten auf einem Packard 421 Gerät über 2.5 m lange Säulen (1/4") mit 10% SE 30 auf Chromosorb im Temperaturbereich von 140 bis 230°C. Analysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Ausgangsverbindungen

GeCl₄ wurde durch Chlorierung von zerkleinerten Germaniumstücken m5N (Alfa-Ventron) bei 460°C erhalten und durch Kolonnendestillation bei 83°C gereinigt. *t*-Butyllithium (15%ige Lösung in Pentan) ist ein Handelsprodukt (Metallgesellschaft). KHS wurde nach [16] bereitet.

Darstellung von 1,1,2,2-Tetra-*t*-butyldigerman (I)

Zur Lösung von 24.4 g (0.38 Mol) (CH₃)₃CLi in 400 ml Pentan/Hexan wurden während 2 Std. 18.3 g (0.085 Mol) GeCl₄ in 80 ml Hexan so zugetropft, dass die Lösung schwach siedete. Nach 16 Std. Rühren wurde in der Drucknutsche filtriert, mehrfach gewaschen, Pentan und Hexan abdestilliert und dann das Ölbad bis auf 200°C erhitzt. Der Rückstand wurde in einer Minidestille im Vakuum destilliert. I geht bei 83°C/0.02 mbar als farblose Flüssigkeit über. Die Ausbeute ist 4 g (24%). Im IR-Spektrum findet man $\nu(\text{GeH})$ bei 1968 cm⁻¹.

Darstellung von Di-*t*-butyldichlorgerman (II)

580 ml (358.7 g) einer 15%igen Lösung von (CH₃)₃CLi (0.84 Mol) in Pentan wurden zu 86 g (0.40 Mol) GeCl₄ in 1 l Petrolether 50/60°C so hinzugegeben, dass schwacher Rückfluss auftrat. Anschliessend wurde die Lösung 2 Tage bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nach Filtration auf der Drucknutsche, Auswaschen und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde im Vakuum destilliert. Hierbei wurden 4 g (CH₃)₃CGeCl₃ (Sdp. 105°C/180 mbar), 16 g [(CH₃)₃C]₂GeCl₂ (Sdp. 35°C/0.02 mbar, Ausbeute 16%), 5 g einer Zwischenfraktion mit

Sdp. 40 bis 70°C/0.02 mbar und 10 g einer Fraktion von Siedepunkt 78 bis 82°C/0.02 mbar und einem Schmelzpunkt bei Raumtemperatur erhalten. Das Massenspektrum (Feldionisation) zeigte, dass diese Fraktion hauptsächlich aus 1,1,2,2-Tetra-*t*-butyl-1,2-dimethyldigerman (III) mit geringen Anteilen an Hexa-*t*-butyldigerman (IV) und 1,1,1,2-Penta-*t*-butyldigerman (V) bestand. Eine saubere Auftrennung gelang weder durch Molekulardestillation noch durch präparative Gaschromatographie, bei welcher sich die höhersiedenden Substanzen teilweise zersetzten.

*Darstellung von Tri-*t*-butylchlorgerman (VI)*

Zu 410 ml einer 15%igen Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ in Pentan (0.615 Mol) wurden bei 20°C 44 g (0.205 Mol) GeCl_4 in 500 ml Petrolether 50/60°C während 4 Std. zugetropft und nach 20stündigem Rühren bei Raumtemperatur 4 Std. am Rückfluss gekocht. Nach Filtration auf der Drucknutsche und Abziehen des Lösungsmittels wurden nach einem Vorlauf von etwa 2 g $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{GeCl}_2$ (Sdp. 35°C/0.02 mbar) bei 42–46°C/0.02 mbar 5.7 g $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{GeCl}$ (VI) (Ausbeute 10%) erhalten. Nach Reinigung durch präparative Gaschromatographie zeigte VI einen Schmelzpunkt von 27°C. Im Bereich von 46–100°C gingen im Hochvakuum weitere 3 g Destillat über, das überwiegend aus I bestand.

*Isolierung von Di-*t*-butylgerman (VII)*

Zu 1223 g einer 15%igen Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ in Pentan (2.86 Mol) wurden bei –78°C 153 g (0.715 Mol) GeCl_4 in 500 ml Petrolether 50/60°C zugetropft. Nachdem das Reaktionsgut über Nacht allmählich auf Raumtemperatur gebracht war, wurde 2 Std. am Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittelgemisch wurde nach Filtration abdestilliert und bei 57°C/24 mbar 8.4 g VII (Ausbeute 6.3%) des Rohproduktes gesammelt. Im IR-Spektrum liegt $\nu_{\text{as}}(\text{GeH}_2)$ bei 2015 cm^{-1} . Erst die Nachreinigung durch präparative Gaschromatographie lieferte ein analysenreines Produkt. Die Fraktionierung des Rückstandes im Hochvakuum bei 0.02 mbar ergab folgende Fraktionen: Sdp. 32–37°C 2 ml (vorwiegend II), Sdp. 42–46°C 8 ml (hauptsächlich VI) und Sdp. 90–120°C 7 ml (vorwiegend I).

*Darstellung von Di-*t*-butylgermaniumdithiol (VIII)*

In eine Lösung von 8.3 g (0.032 Mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{GeCl}_2$ (II) und 7.4 g (0.073 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in 200 ml Petrolether 40/60°C wurde ein grosser Überschuss an H_2S eingeleitet und bei einer Temperatur des Rückflusskühlers von –80°C während 18 Std. laufend in die Lösung zurückgeleitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels geht in der Molekulardestille bei 64°C/0.002 mbar ein wachsartiger Festkörper mit einem Schmelzpunkt von 20–25°C über. Das Feldionisationsspektrum zeigt, dass neben einer Hauptmenge an VI mit einem Molpeak bei 254 *m/e* auch ein mit der Lagerzeit dauernd zunehmender Peak bei 381 *m/e* beobachtet wird (IX – C_4H_9). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man für VI Signale bei δ 0.08 ppm (2 H, SH) und 1.28 ppm (18 H, *t*- C_4H_9), im IR-Spektrum liegt $\nu(\text{SH})$ bei 2560 cm^{-1} .

*Darstellung von Cyclo-2,2,4,4-tetra-*t*-butyl-1,3-dithia-2,4-digerman (IX)*

(a) Eine Mischung von 0.410 g (0.0016 Mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{GeCl}_2$ und 0.460 g (0.0064 Mol) KHS wurde mit 0.050 g (0.0002 Mol) 18-Krone-6 in 5 ml Benzol

20 Std. am Rückfluss gerührt. Nach dieser Zeit konnte gaschromatographisch kein $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{GeCl}_2$ mehr festgestellt werden. Nach Zugabe von 1.0 ml Hexan wurde der Kristallbrei durch Absaugen des überstehenden Lösungsmittels isoliert und im Vakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt der Kristalle von IX ist 143°C .

Bei X ist jedoch eine saubere Trennung von Anteilen an IX nicht möglich.

(b) Zu 0.400 g (0.001 Mol) von I wurden 0.0015 Mol Schwefel zugegeben und 5 Std. unter Rühren auf $180\text{--}190^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Umsetzung zu IX erfolgte quantitativ. IX wurde in 10 ml Hexan gelöst und vom überschüssigen Schwefel abgehebert.

Darstellung von Cyclo-3,3,5,5-tetra-t-butyl-1,2,4-trithia-3,5-digerman (X)

Zu 1.03 g (0.004 Mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{GeCl}_2$ in 30 ml Benzol wurden 0.5 g Imidazol gegeben und bei 60°C 5 Std. H_2S durchgeleitet. Nach Zugabe von 20 ml Hexan wurde das ausgefallene Imidazolhydrochlorid abfiltriert. Der nach Abziehen der Lösungsmittel erhaltene Kristallbrei enthält aufgrund des Gaschromatogramms 95% X und 5% IX.

Darstellung von Cyclo-2,2,4,4-tetra-t-butyl-1,3-diselena-2,4-digerman (XI) bzw. 2,2,4,4-Tetra-t-butyl-1,3-ditellura-2,4-digerman (XII)

Oranges XI vom Schmelzpunkt $160\text{--}165^\circ\text{C}$ und hellgrünes XII von Schmelzpunkt $178\text{--}185^\circ\text{C}$ werden aus I mit elementarem Selen bzw. Tellur analog der für IX unter (b) beschriebenen Umsetzung bei $180\text{--}200^\circ\text{C}$ (Se) bzw. 220°C (Te) in quantitativer Ausbeute erhalten. Massenspektrometrisch werden neben XI auch geringe Anteile von Cyclo-3,3,5,5-tetra-t-butyl-1,2,4-triselena-3,5-digerman (XIII) festgestellt. XII zersetzt sich ziemlich rasch unter Abscheidung von Tellur.

Dank

Wir danken für die Förderung dieser Arbeit durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen. M.W. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Forschungsstipendiums. Herrn Dr. G. Remberg, Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, danken wir für die Aufnahme von Hochauflösungsmassenspektren.

Literatur

- 1 U. Klingebiel und A. Meller, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 537.
- 2 V.G. Mironov und T.K. Gar, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1965) 291.
- 3 O.M. Nefedov, S.P. Kolesnikov und B.L. Perlmutter, Angew. Chem. Int. Ed., 6 (1967) 628.
- 4 P.S. Poskozim, J. Organometal. Chem., 12 (1968) 115.
- 5 P. Bondjouk und R. West, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 3983.
- 6 G.J. Peddle und S.E.H. Ward, J. Organometal. Chem., 14 (1968) 131.
- 7 K. Triplett und M.D. Curtis, J. Organometal. Chem., 107 (1976) 23.
- 8 F. Glockling und K.A. Hooton, J. Chem. Soc., (1962) 3509.
- 9 A. Carrick und F. Glockling, J. Chem. Soc. A, (1966) 623.
- 10 J. Satgé, M. Massol und P. Rivière, J. Organometal. Chem., 56 (1973) 1.
- 11 P. Rivière, A. Castel und J. Satgé, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 5413.
- 12 S. Mathur, G. Chandra, A.K. Rai und R.C. Mehrotra, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 294.
- 13 M.C. Henry und W.E. Davidson, Can. J. Chem., 41 (1963) 1276.
- 14 H. Schmidbaur, Chem. Ber., 97 (1964) 1639.
- 15 K.M. Mackay und R. Watt, J. Organometal. Chem., 6 (1966) 336.
- 16 A. Rule, J. Chem. Soc., 99 (1911) 558, 564.