

**Preliminary communication**

**Bis(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)germylen  
 und Bis(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)germathion:  
 Isomerisierung durch spontane C,H-Insertion**

**Lutz Lange, Bernd Meyer und Wolf-Walther du Mont\***

*Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Strasse 9-11,  
 D-2900 Oldenburg (F.R. Germany)*

(Eingegangen den 11. Mai 1987)

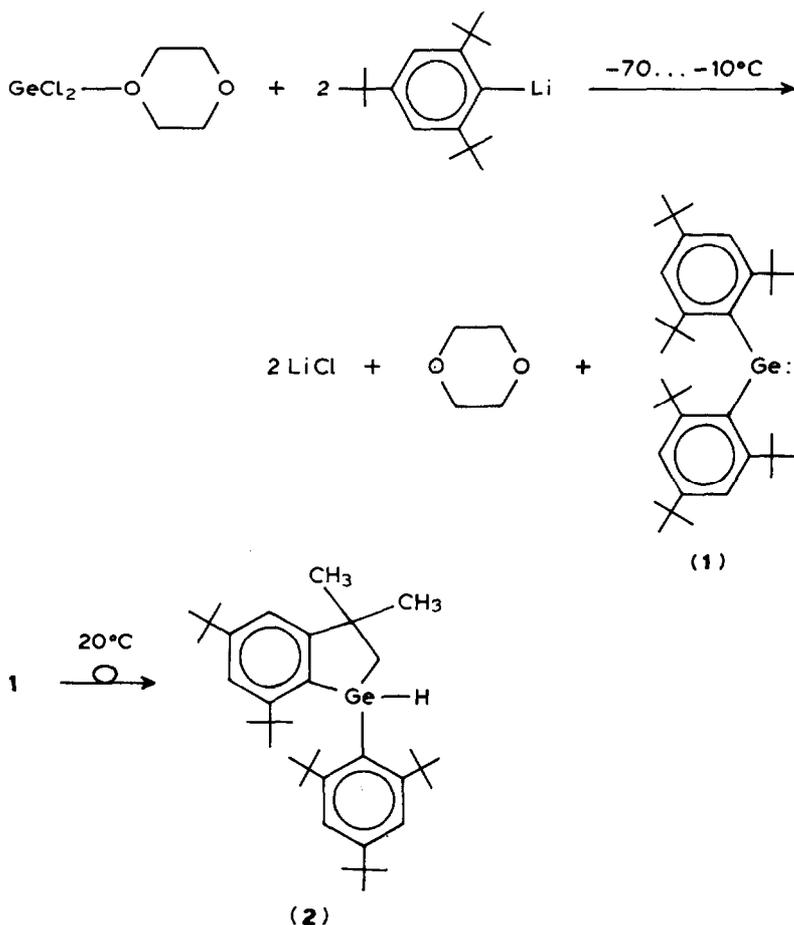
**Abstract**

Bis(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)germylene (**1**), isolated as a solid from the reaction of 2,4,6-tri-*t*-butylphenyllithium with  $\text{GeCl}_2$ -dioxane at  $-10^\circ\text{C}$ , rearranges to germaindane (**2**) by oxidative addition of a C–H-function from the *ortho*-*t*-butyl groups of **1** to divalent germanium at room temperature. **1** is oxidized by elemental sulfur to give a germaindane thiol (**4**), derived from the addition of a C–H-function from the *ortho*-*t*-butyl groups of an intermediate germathione ( $\text{R}_2\text{Ge}=\text{S}$ ) (**3**) to the  $\text{Ge}=\text{S}$  double bond. Correlations of the new germaindane derivatives are confirmed by NMR spectroscopy including 2D methods.

Ungesättigte Spezies, an denen schwere Hauptgruppenelemente beteiligt sind, finden gegenwärtig besonderes Interesse [1]. Im Rahmen von Untersuchungen über  $\pi$ -Bindungen in IV/VI-Systemen (wie z.B.  $\text{C}=\text{Te}$ ) [2] berichten wir im folgenden über Befunde, die auf eine bisher nicht erkannte Reaktivität der  $\text{Ge}=\text{S}$  Doppelbindung schliessen lassen.

Der Germaniumdichlorid-Dioxankomplex reagiert mit 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyllithium bei  $-70^\circ\text{C}$  glatt zu Bis(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)germylen (**1**) [3 \*]. Uns gelang die Isolierung dieser Verbindung als orangeroter Feststoff, der bei  $-10$  bis  $-50^\circ\text{C}$  aus Petrolether kristallisiert werden kann [4,5 \*]. Bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Schutzgas lässt sich **1** längere Zeit ohne wesentliche Zersetzung aufbewahren, bei Raumtemperatur hingegen entfärben sich die orangefarbenen Lösungen bzw. Kristalle innerhalb mehrerer Stunden, ohne dass sich die analytische Zusammensetzung der Substanz ändert.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR sowie IR-Spektren belegen, dass **1** sich bei Raumtemperatur durch intramolekulare oxidative Addition einer C–H-Funktion

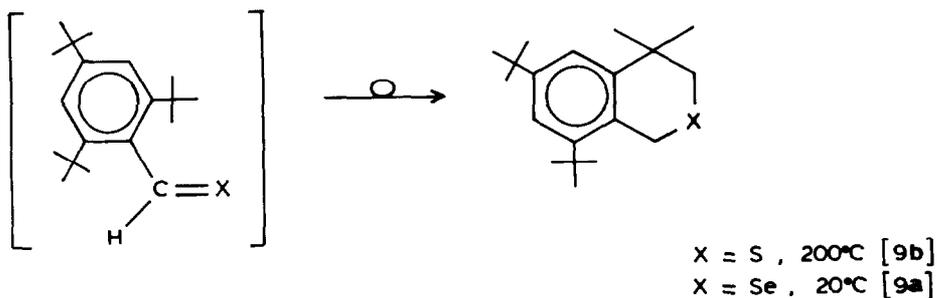
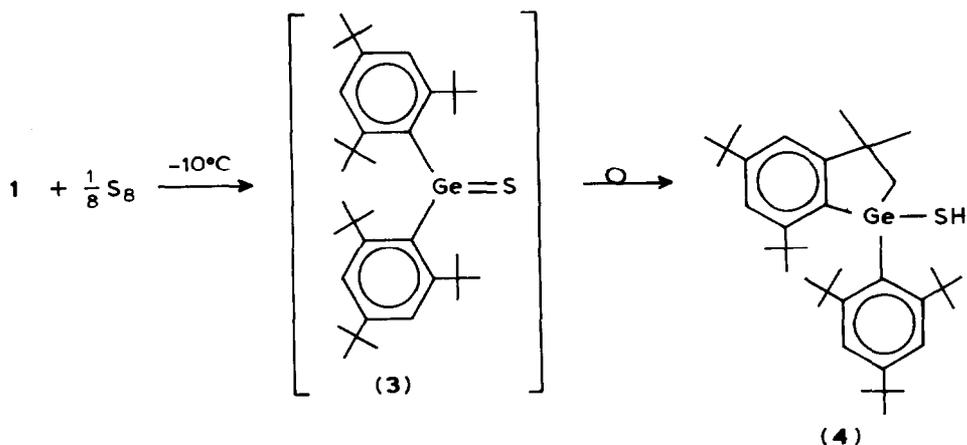
\* Eine Literaturnummer mit Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



einer der *ortho*-*t*-Butylgruppen an Germanium(II) zum 1-Germaindanderivat **2** umlagert [4,5 \*]. Damit unterscheidet sich **1** deutlich von Bis(2,6-dimethylphenyl)-germylen, das zu Spezies mit GeGe-Bindungen (Digermen bzw. Trigermyran) assoziiert [6].

Germylen **1** gibt in dem Temperaturbereich, in dem es noch nicht zu **2** umlagert, keine  $1 + 4$  Cycloaddition mit 2,3-Dimethylbutadien. **1** reagiert aber glatt mit der äquimolaren Menge an Schwefel. Überraschenderweise entsteht kein Oligomer vom Typ  $[\text{R}_2\text{GeS}]_x$  (z.B.  $x = 2$ , Dithiadigerman) [7], sondern eine monomere Verbindung der gleichen Zusammensetzung wie das Germathion **3**.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - sowie 2D-NMR-Spektren zeigen an, dass durch Addition einer C-H-Funktion einer der *ortho*-*t*-Butylgruppen an die Ge=S-Doppelbindung der Zwischenverbindung **3** das 1-Germaindan-(1)-thiol (**4**) entsteht [8 \*]. Ein Kontrollversuch belegt, dass **4** nicht entsteht, wenn man **2** (unter gleichen Bedingungen wie **1**) [8 \*] mit elementarem Schwefel behandelt.

Das ungewöhnlich reaktive Verhalten der Ge=S-Doppelbindung bei der spontanen Isomerisierung  $3 \rightarrow 4$  hängt offenbar mit der räumlichen Nähe der C-H-Bindungen der *ortho*-*t*-Butylgruppen von **3** zur Ge=S-Bindung zusammen.



Seit kurzem ist bekannt, dass 2,4,6-Tri-*t*-butylselenobenzaldehyd durch C,H-Addition an die C=Se-Doppelbindung spontan isomerisiert [9a], während 2,4,6-Tri-*t*-butylthiobenzaldehyd in Substanz isoliert werden kann [9b]. Die Richtung der C-H-Addition an die C=Se-Doppelbindung (C-H- und Se-C-Verknüpfung) [9a] ist umgekehrt wie bei der C,H-Addition im Verlauf der Isomerisierung 3 → 4 (Ge-C und S-H Verknüpfung). Gleichwohl ist bemerkenswert, dass bei den Ge=S- und C=Se-Doppelbindungen der Angriff auf eine benachbarte C-H-Bindung mit wesentlich niedrigerer Aktivierungsenergie abläuft als bei der entsprechenden C=S-Bindung von 2,4,6-Tri-*t*-butylthiobenzaldehyd (Zers.-Temp. etwa 200 °C) [9b].

Dieser Befund lässt sich mit den ungünstigen Überlappungsverhältnissen bei polaren  $\pi$ -Bindungen, an denen ein Atom der 3. Achterperiode (wie Ge oder Se) beteiligt ist, vernünftig korrelieren.

**Dank.** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

### Literatur

- 1 Chemie der Hauptgruppenelemente — Stand und Erwartung. Wiss. Vorbereitung: G. Fritz, R. Hoppe und K. Issleib. Nova Acta Leopoldina, Neue Folge Nr. 264. Wiss. Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1985.

- 2 T. Severengiz, W.-W. du Mont, D. Lenoir, H. Voss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1041.
- 3 Vorgetragen auf der V. Internat. Conf. on the Organometallic and Coordination Chemistry of Germanium, Tin and Lead, Padua 1986; (a) W.-W. du Mont, M. Grenz, L. Lange und I. Wagner, *Abstr. C10*; (b) A. Meller, C.P. Graebe und J. Pfeiffer, *Abstr. C17*; (c) Charakterisierung von **1** durch EXAFS in THF: K. Mochida, A. Fujii, N. Tsuchiya, K. Tohji und Y. Udagawa, *Organometallics*, im Erscheinen.
- 4 L. Lange, Dissertation Universität Oldenburg, 1987
- 5 Charakterisierung von **1**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  (ppm) 1.29, 1.32 und 7.37 (Integral etwa 36/18/4).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  (ppm) 31.40, 34.11 [ $\text{CH}_3$ ], 34.63, 39.17 [ $\text{C}_3\text{-C-Ar}$ ], 122.38 [ $\text{C}_{meta}$ ], 150.22, 158.37 [ $\text{C}_{ortho}$ ,  $\text{C}_{para}$ ]. IR: keine Absorption im Bereich der Ge-H Valenzschwingungen. MS: Bei der Messung tritt vermutlich Umlagerung zu **2** ein,  $m/e$  564 ( $M^+$ ), 319 ( $M^+ - 245$ ). Gef.: C, 76.52; H, 10.13.  $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Ge}$  (563.5) ber.: C, 76.74; H, 10.38%.
- Charakterisierung von **2**:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  (ppm) 1.00 (9H), 1.04 (9H), 1.23 (3H), 1.33 (9H), 1.34 (9H), 1.65 (9H), 1.74–1.75 [Signalgruppe aus s (3H) und AB-Teil eines ABX-Spinsystems (2H)], 6.2 (pseudo-t, [ $\text{H-Ge-CH}_2$ ]), 7.37, 7.39, 7.41, 7.46, 7.51 (2 AB-Systeme in Überlappung zusammen 4H).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  (ppm) 29.64, 31.36, 31.49, 32.37, 33.56, 33.88, 34.50, 34.83, 37.51, 38.95, 43.4, 118.7, 122.5, 123.4, 123.7, 148.8, 152.2, 154.8, 157.9, 159.5, 160.4. IR:  $\nu(\text{Ge-H})$  bei  $2080\text{ cm}^{-1}$ . MS: [EI, 70 eV,  $50^\circ\text{C}$ ]  $m/e$  564 (14%,  $M^+$ ) 319 (75%,  $M^+ - 245$ ); [CI, Isobutan]:  $m/e$  564 ( $M^+$ ). Gef.: C, 76.58; H, 10.03.  $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Ge}$  (563.5) ber.: C, 76.74, H, 10.38%.
- 6 S. Masamune, Y. Hanzawa, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6136.
- 7 D.B. Hitchcock, H.A. Jasim, R.E. Kelly, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1776.
- 8 Darstellung und Charakterisierung von **4** [4]: Aus 10.3 g (31.5 mmol) 1-Brom-2,4,6-tri-*t*-butylbenzol mit 19.7 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium erhaltenes 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyllithium wird in 150 ml Toluol aufgenommen und bei  $-70^\circ\text{C}$  mit 3.5 g (15 mmol) Germaniumdichlorid-Dioxan-Komplex versetzt. Nach 3.5 h Rühren bei  $-70^\circ\text{C}$  werden zu der intensiv roten Lösung 0.48 g (15.2 mmol) Schwefel gegeben. Man lässt die Temperatur langsam auf  $0^\circ\text{C}$  steigen und rührt noch 2 h. Dann wird die gelbe Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt (6.4 g), das zu 85% **4** enthält (HPLC) wird durch mehrfache Kristallisation aus Petrolether 40/60 und Pentan oder durch präp. HPLC (Polygolsäule, Eluent Petrolether 40/60) gereinigt. 4.2 g (45%) farblose Kristalle vom Schm. P. 188–190  $^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: C 72.40, H 9.65, S 5.46.  $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{GeS}$  (595.6) ber.: C 72.59, H 9.82, S 5.39%. Raman:  $\nu$  SH  $2580\text{ cm}^{-1}$ .
- $^1\text{H-NMR}$  [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]:  $\delta$  (ppm) 0.5 (S-H, gibt H/D Austausch mit  $\text{CH}_3\text{OD}$ ), 1.08 (9H), 1.18 (9H), 1.29 (9H), 1.31 (9H), 1.45 (3H), 1.64 (12H), 2.05 (2H, AB-System), 7.31–7.55 (4H, 2 AB-Systeme).
- $^{13}\text{C-NMR}$  [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]:  $\delta$  (ppm) 31.19, 31.36, 32.50, 33.53, 33.97 [ $5 \times (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 32.50, 34.90 [ $2 \times \text{CH}_3$  wegen  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Korrelation in 2D-NMR-Spektren], 34.35, 34.90, 38.02, 39.36, 40.03 [ $5 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 36.76 [ $\text{CH}_2$ ,  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Korrelation]; 42.84 [ $\text{C}-(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$ ,  $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Korrelation in COLOC-Spektren [4,10]; 119.98, 123.21, 123.32, 124.87 [ $4 \times meta\text{-C(Aromat)}$ ]; 150.02, 152.76, 153.35, 158.42, 159.49 [ $3 \times ortho\text{-C}$  und  $2 \times para\text{-C(Aromat)}$ ]; 157.50 [ $ortho\text{-C(Aromat)-C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ , wegen  $^3J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Korrelation in COLOC-Spektren [4,10]; *ipso*-C(Aromat) wurden nicht beobachtet.
- MS: (CI, Isobutan):  $m/e = 597$  (4%,  $M + 1^+$ ), 563 (100%,  $M - \text{HS}^+$ ), 507 (4%), 351 (2%) korrekte Isotopenverteilungen.
- 9 (a) R. Okazaki, A. Ishii und N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 71; (b) R. Okazaki, A. Ishii, N. Fukuda, H. Oyama und N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, 1187.
- 10 H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock und H.R. Loss. *J. Magn. Res.*, 57 (1984) 331.