

Journal of Organometallic Chemistry, 373 (1989) 11–19
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20046

Chemie der schweren Carben-Analogen R_2M , $M = Si, Ge, Sn$

XIII*. Reaktionen von thermisch und photolytisch erzeugtem Dimethylgermylen mit Alkynyl-, Propargyl- und Allenyl-halogeniden, sowie Aktivierungsparameter der Germylebildung

G. Billeb, H. Brauer **, S. Maslov und W.P. Neumann *

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str. 6, D-4600 Dortmund 50 (B.R. Deutschland)

(Eingegangen den 13. März 1989)

Abstract

Free Me_2Ge (**1**) inserts efficiently into the C–Cl and C–Br bonds of alkynyl halides (**3**) and propargyl halides (**6**) under thermal or under photolytic conditions and prefers a concerted mechanism. In addition to the expected propargyl germyl derivatives (**7**), the rearranged allenyl derivatives (**8**) are also found. With other propargyl halides (**9**), the rearranged products 1-(halogenodimethylgermyl)allenes (**10**) are formed almost exclusively. Allenyl bromides (**12**) quantitatively yield the expected insertion products, 1-(bromodimethylgermyl)allenes (**13**). The mechanisms are discussed. The rates of all the thermal reactions equivalent to the spontaneous first order decay of the Me_2Ge precursor, 7-dimethylgerma-2,3-benzonorbbornadiene (**2**). E_A of the thermolysis is 28.1 ± 1.0 , $\Delta H^\ddagger = 27.4 \pm 1.0$, $\Delta G^\ddagger = 26.7 \pm 1.6$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 6.1 \pm 1.6$ e. u. ($58-80^\circ C$, $0.05-0.21 M$ solutions), in benzene or in Ph_2O . Addition of excess CCl_4 , CCl_3Br , and $tBuC\equiv CCN$, all of which react rapidly with **1**, have no influence on these values. The intermediate adduct of **1** to alkyne, V_{12} , the germirene (**15**), was not detected; 1,4-digermacyclohexadiene (**16**) is the first, and only product to be observed.

Zusammenfassung

Freies Dimethylgermylen Me_2Ge (**1**) schiebt sich glatt, sowohl thermisch wie photolytisch, in C–Cl und C–Br-Bindungen der Alkynylhalogenide (**3**) und Propargylhalogenide (**6**) ein, vorzugsweise in einem konzertierten Mechanismus. Neben den erwarteten Propargyl-germaniumhalogeniden (**7**) werden durch Umlagerung

* Für XII. Mitt. siehe Lit. 1.

** Teil der Diplomarbeit, siehe Lit. 2.

entstandene Allene (**8**) gefunden. Mit den Propargylhalogeniden (**9**) werden meist ausschließlich analoge Umlagerungsprodukte 1-(Halogenodimethylgermyl)allene (**10**) gefunden. Die Allenylbromide (**12**) liefern quantitativ die erwarteten Insertionen zu 1-(Bromodimethyl)allene (**13**). Die Mechanismen werden erörtert. Bei allen thermischen Reaktionen gleicht die Geschwindigkeit derjenigen der spontanen Cycloreversion der Me_2Ge -Vorstufe, 2,3-Benzo-7-dimethylgerma-norbornadien (**2**). Für diese Thermolyse fanden wir sowohl in Benzol wie in Ph_2O bei $58\text{--}80^\circ\text{C}$, $c = 0.05\text{--}0.21\text{ M}$, $E_A = 28.1 \pm 1.0$, $\Delta H^\ddagger = 27.4 \pm 1.0$, $\Delta G^\ddagger = 26.7 \pm 1.6\text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = 6.1 \pm 1.6\text{ e. u.}$ Diese Werte sind nicht beeinflussbar durch Überschüsse an CCl_4 , CCl_3Br oder $\text{tBuC}\equiv\text{CCN}$, die sämtlich mit **1** rasch reagieren. Mit dem genannten Alkin konnte ein Primäraddukt von **1**, z. B. ein Germiren (**15**), nicht beobachtet werden, vielmehr sofort das Endprodukt, das 1,4-Digerma-cyclohexadien (**16**).

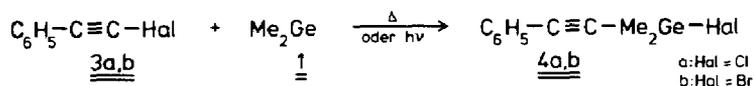
Einleitung

Die Chemie der schweren Carbenanalogen R_2M ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) hat rasch an Bedeutung gewonnen. Uns interessiert insbesondere die hohe und überraschend selektive Reaktivität der Germylene R_2Ge [3]. Freies Singulett-Dimethylgermylen Me_2Ge (**1**) konnten wir schonend thermisch aus dem 2,3-Benzo-7-dimethylgerma-norbornadien (**2**) gewinnen. Es liefert eine Vielfalt an 1,2- und 1,4-Additionen an π -Systeme in Alkenen, 1,3-Dienen und Enonen [4] sowie Alkinen [5], teils mit spezifischen Folgereaktionen der Primärprodukte. Demgegenüber, ist bisher weniger bekannt über den zweiten grundlegenden Reaktionstyp eines Carbenanalogen, die Insertion in σ -Bindungen. CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 und höhere Alkylchloride RCl bleiben inert, aus CCl_4 wird Cl^\cdot , aus CCl_3Br wird Br^\cdot abstrahiert. Immerhin wurden Einschreibungen in die Ge- und Sn-Halogen- sowie C-Halogen-Bindung von Benzyl-, Vinyl- und Allylhalogeniden gefunden, wobei von Fall zu Fall ein konzertierter Mechanismus oder ein zweistufiger Radikal-Abstraktions-Rekombinationsmechanismus sichergestellt wurden [1,6].

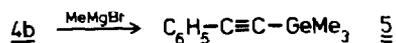
Über Insertionen in die C-Halogen-Bindung in Alkinssystemen ist bisher nichts bekannt. Dabei wäre auch das Verhalten der Dreifachbindung, die selbst **1** addieren kann, interessant. Wir berichten nachfolgend über Reaktionen von **1** mit Alkinyl- und Propargyl-halogeniden und die dabei entstehenden Produkte. Dafür war es wichtig, Einflüsse des Alkins auf die Reaktionsgeschwindigkeit sicherzustellen, um den Typ der carbenanalogen Reaktion zu kontrollieren. Hierzu sichteten wir die in der Literatur verstreuten Thermolysekonstanten von **2** kritisch und ergänzten sie durch kinetische Messungen, die zu Aktivierungsparametern führten [7].

Me₂Ge (1) und Alkinyl-halogenide

Wir erzeugten freies Germylen **1** aus **2** thermisch bei 70°C oder photochemisch bei 20°C in Gegenwart der doppelstmolaren Menge 1-Chlor-2-phenylacetylen (**3a**) und isolierten in guten Ausbeuten das Einschubprodukt in die C-Cl-Bindung **4a**. Analoges beobachteten wir mit dem Bromid **3b**, das **4b** ergab:



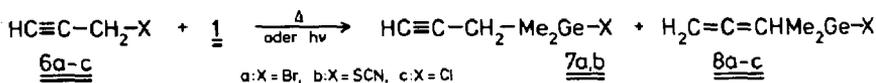
Interessanterweise bleibt die Dreifachbindung hier inert, siehe hierzu [5], und es fand auch keine Folge-Insertion in die entstandene Ge-Hal-Bindung statt. Alle Umsetzungen sind praktisch quantitativ, Polygerman (Me_2Ge)_n wurde nicht beobachtet. Das Chlorid **3a** steht hinsichtlich seiner Reaktivität nicht hinter dem Bromid **3b** zurück, im Gegensatz zu den Benzylhalogeniden [1,6]. Die Produkte sind einwandfrei identifiziert, **4b** zusätzlich durch Alkylierung zu **5**:



Da aus **3a, b** keine typischen Produkte von Escape-Radikalen wie Me_2GeCl_2 oder Me_2GeBr_2 entstehen und während der Umsetzung keine CIDNP-Signale [1,6] zu beobachten sind, nehmen wir für diese Insertionen einen konzertierten Mechanismus des Einschubs von **1** in die $\equiv\text{C-Hal}$ -Bindung an.

Me₂Ge (1) und Propargyl-halogenide

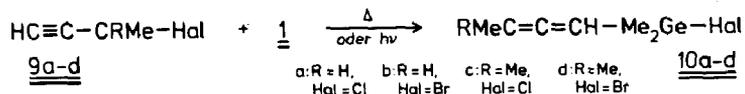
Setzen wir **1** mit Propargyl-bromide (**6a**) bzw. -thiocyanat (**6b**) um, so erhielten wir sowohl thermisch bei 70 °C wie auch photolytisch bei 20 °C erwartungsgemäß die Insertionsprodukte **7a** bzw. **7b**. Daneben entstanden überraschend aber auch die Allene **8a** bzw. **8b**, formale Produkte eines Germylein-Einschubs in das Umlagerungsprodukt des Propargylsystems, das Allenylderivat:



Das SCN- π -System bleibt inert, die gesamte SCN-Gruppe verhält sich hier als Pseudohalogenid.

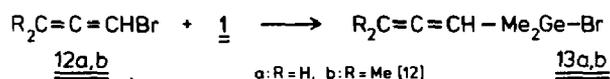
Noch eindeutiger verhielt sich Propargyl-chlorid **6c**: Wir fanden nur noch das Allenderivat **8c**.

Dass tatsächlich eine Propargyl-Allenyl-Umlagerung vorliegt, also eine 1,3-Verschiebung der Eintrittsgruppe im Verhältnis zur ursprünglich reaktiven Bindung C-X, zeigen die Methylpropargyl-halogenide **9a-d**:



Während **10a-c** alleinige Produkte waren, fanden wir neben viel **10d** im Verhältnis 7/1 das nicht umgelagerte Propargyl-Einschubprodukt **11**: $\text{HC}\equiv\text{CCMe}_2\text{Me}_2\text{GeBr}$. Aus **9b** entstand nebenher etwas Folgeprodukt eines Me_2Ge -Einschubs in die Ge-Br-Bindung von **10b**, nämlich $\text{MeHC=C=CHMe}_2\text{GeMe}_2\text{GeBr}$ (**10e**).

Könnte eine vorgelagerte Propargyl-Allenyl-Umlagerung des (Pseudo-)Halogenids produktbestimmend sein, vielleicht katalysiert durch **1** oder seine Vorstufe **2**? Tatsächlich reagieren Allenylbromide **12a,b** sehr gut zum Insertionsprodukt **13a,b** [8]:

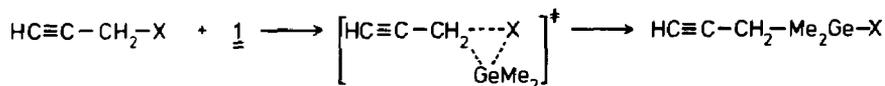


Die Konkurrenz zwischen gleichmolaren Mengen **9d, 12b** und einem Unterschub an **1** ergab jedoch eine raschere Umsetzung von **9d**. Zudem konnten wir in

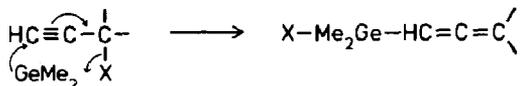
reagierenden Gemischen von Propargylhalogeniden **6a**, **9a,c,d** nie intermediäres Allen entdecken (GC). Kein Allen war aufzufinden, wenn wir reines **9d** mit unzureichenden Mengen **1** umsetzten. Der Überschuss bestand aus reinem **9d**. Eine vorgelagerte Propargyl-Allenyl-Umlagerung ist also zumindest sehr unwahrscheinlich, wir möchten sie hier ausschließen.

Damit ist die Frage nach dem Mechanismus des Germylen-Einschubs verstärkt aufgeworfen. Freie Germylradikale, etwa $\text{Me}_2\text{GeX}^\cdot$, sind nicht beteiligt, denn überschüssiges tBuBr , ein sehr potenter Fänger für freie Germylradikale, bildet in reagierenden Gemischen von **1** mit **6b**, **9b** oder **12b** keinerlei Isobutan-Isobuten-Gemisch, was aus tBu -Radikalen entstehen müßte, sowie keine typischen Produkte von Escape-Radikalen, etwa Me_2GeBr_2 . Wir erhielten dieselben Produkte wie ohne tBuBr . Da wir zudem bei mehrfachen Versuchen in reagierenden Gemischen keine CIDNP-Signale finden konnten, möchten wir einen Zweischnitt-Mechanismus des Einschubs, also eine Radikal-Abstraktions-Rekombinationsreaktion (mit intermediärer Propargyl-Allen-Umlagerung) für die untersuchten Propargyl-bromide ausschließen (Für einige Propargyl-chloride könnte dieser Mechanismus, vielleicht nebenher, ablaufen: Ausgehend von **9c** fanden wir geringe Mengen an Me_2GeCl_2).

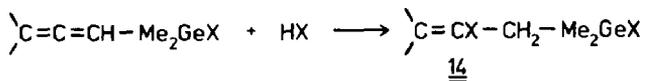
Für die Bildung von **7a,b** dürfte also gelten:



Für die Propargyl-Allen-Isomerie wurden mehrere Mechanismen beschrieben [9], von denen hier nur radikalische einigermaßen sicher auszuschließen sind. Unsere Fakten sind im Einklang mit folgendem, ursprünglich für die Cu_2Hal_2 -katalysierte Umlagerung vorgeschlagenen [10] Mechanismus für das Entstehen von **8a-c**, **10a-d**:



Neben **8a,c** und **10a,c** fanden wir in geringer Menge Produkte der formalen Addition von HX an diese, z. B. **14**:



Damit wäre als Nebenweg das Auftreten eines Allen-Carbens zu diskutieren [11], dessen Bildung HX freisetzt.

Zur Kinetik der Germylenbildung aus **2**

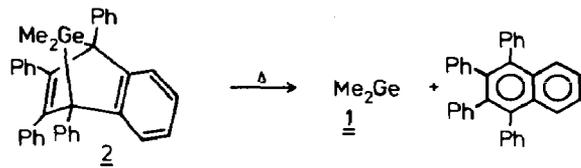
Bei den oben beschriebenen thermischen Einschubreaktionen von **1** stellten wir sicher, daß die Geschwindigkeit jeweils derjenigen der spontanen Thermolyse von **2** gleich, bei der nach allen früheren Erkenntnissen [1] ein freies Singulett-Germylen Me_2Ge (**1**) entsteht. Auslösend kann also nicht etwa ein induzierter Zerfall, also ein Angriff des Halogen-alkins auf **2** sein.

Obwohl **2** nach der ersten Mitteilung seiner Darstellung und Eignung als Germylenbildner [12] vielfach und von zahlreichen Arbeitsgruppen zur thermischen und photochemischen Erzeugung von **1** eingesetzt wurde, ist über die Kinetik seines

Zerfalls wenig bekannt. Zwar sind aus diesem Laboratorium mehrfach Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse unter verschiedenen Bedingungen veröffentlicht worden, doch ist über ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger bisher offenbar nichts bekanntgeworden. Der in [1] publizierte Wert $E_A = 19$ kcal/mol basierte auf nur vier Meßpunkten, von denen zwei aufgrund von sehr kurzen Halbwertszeiten bei hohen Temperaturen (85–90°C) mit großen Fehlergrenzen behaftet sind, was sich auf die Berechnungen ungünstig auswirkte.

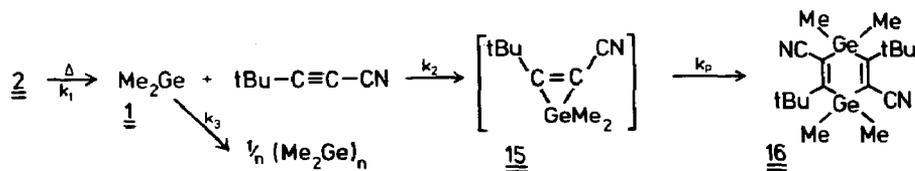
Um dies weiter zu untermauern, werteten wir die bisher bekannten, die in diesem Labor vorhandenen [7] und neue Daten zur Ermittlung eventueller Lösungsmittel-Einflüsse und der Aktivierungs-Parameter im Bereich 58–80°C aus, siehe Tabelle 1 und Fig. 1. Zur Vermeidung von zu kurzen Halbwertszeiten und damit einer größeren Fehlergrenze, siehe [1], wurde der Temperaturbereich auf 80°C begrenzt. Es wurde sichergestellt, daß jede Meßkurve aus mindestens fünf Werten bestand und mehrfach wiederholt wurde. Ein Wert ($T = 70^\circ\text{C}$, C_6D_6 , $\text{tBuC}\equiv\text{CN}$) ergab sich als Mittelwert aus vier Meßreihen bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen, siehe Tabelle 1. Somit basiert das Ergebnis auf 14 verschiedenen Meßreihen bei 7 verschiedenen Temperaturen.

Aus Fig. 1 folgt eine sehr gute Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeiten, zumindest im Konzentrationsbereich 0.05–0.21 M von 58–80°C, $r = 0.999$. Die Polarität des Lösungsmittels (Benzol, Diphenylether) oder überschüssig zugegebene Reaktionspartner für entstehendes **1**, CCl_4 , CCl_3Br [7], *t*Butylcyanacetylen [5], haben keinen Einfluß: Jeweils ist die spontane Thermolyse von **2** zu **1** und Tetraphenyl-naphthalin geschwindigkeitsbestimmend:

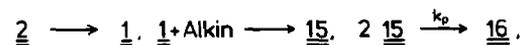
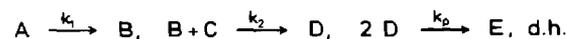


Es folgt $E_A = 28.1 \pm 1.0$ kcal/mol, $\Delta H^\ddagger = 27.4 \pm 1.0$ kcal/mol, $\Delta S^\circ = 6.1 \pm 1.6$ e. u., $\Delta G^\ddagger = 26.7 \pm 1.6$ kcal/mol.

Die Umsetzungen von **1** mit den genannten Reaktionspartnern sind beschrieben [1–6]. Im Falle von *t*Butylcyanoacetylen entsteht, sicherlich in einem Mehrstufenprozeß, **16** [5], vermutlich über das Germiren **15**:



15 konnten wir bisher nicht nachweisen. Die nun vorliegenden kinetischen Messungen ließen uns das Entstehen von **16** genauer verfolgen bzw. mit dem Abbau von **2** vergleichen. Wir fanden für $k_1 = 0.90 \pm 0.05$, und für die Produktbildung $k_p = 0.40 \pm 0.05$ h⁻¹. Ein Zwischenprodukt, etwa **15**, war mittels ¹H-NMR nicht zu erkennen. Die hier vorliegenden Werte, sowie alle bisher bekannten experimentellen Befunde sind in Einklang mit der Annahme einer Kinetik der Art:



Mit dem k_2 - und dem k_3 -Schritt deutlich schneller als dem k_1 -Schritt. Für die Reaktionsgeschwindigkeit (k_p) bei grossem Überschuss an C (Pseudo-1. Ordnung) folgt dann:

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{1}{2} k_1 \cdot C_A$$

Ein Herabsetzen von k_2 and k_p durch Ändern des Alkins ist nicht möglich, da die Polymerisationsgeschwindigkeit von **1** (k_3) sehr groß ist. Auch Senken der Temperatur führt zur bevorzugten Bildung von Polygerman, da k_3 weitgehend unabhängig von der Temperatur ist. Wir versuchen, k_3 zu verkleinern durch Auswechseln von **1** gegen ein sterisch gehindertes, aber noch genügend reaktives Germylen.

Experimenteller Teil

2 wurde nach Lit. [12] synthetisiert. Alle Reaktionen wurden unter Schweißargon in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325, 577; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360, Bruker AM 300; $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker AM 300; GC-MS-Kopplung: Finnigan-MAT 8230 mit Varian 3700.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

1.0 g (1.9 mmol) **2** und die angegebene Menge Alkin werden in 10 ml Benzol oder Toluol 4 h auf 70°C erhitzt, das Lösungsmittel wird bei 15 Torr entfernt und der Rückstand 30 min mit 20 ml n-Pentan gerührt. Nach Abfiltrieren vom 1,2,3,4- Ph_4 -naphthalin wird das Filtrat bei 15 Torr vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand i. Vak. durch Kugelrohrdestillation aufgetrennt. Die angegebenen photochemischen Umsetzungen geschahen im NMR-Rohr in C_6D_6 mit der Lampe Hanau TQ 150. Die Produkte sind identisch ($^1\text{H-NMR}$) mit den jeweils thermisch erhaltenen.

$\text{PhC}\equiv\text{CGeMe}_2\text{Cl}$ (**4a**)

0.55 g (4.0 mmol) **3a**, Fraktion $150\text{--}200^\circ\text{C}/2$ Torr, Ausb. 0.40 g (88%) blaßgelbes Öl. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 0.9 (s, 6H, GeCH_3), 7.3 (m, 5H, Ph). IR: ν (Ge-Cl) 375 m , ν ($\text{C}\equiv\text{C}$) 2160 m cm^{-1} . GC/MS: m/z 240 (31%, M^+), 225 (100%, $M^+ - \text{Me}$).

$\text{PhC}\equiv\text{CGeMe}_2\text{Br}$ (**4b**)

0.72 g (4.0 mmol) **3b**, Fraktion $100\text{--}150^\circ\text{C}/0.8$ Torr, Ausb. 0.45 g (83%) blaßgelbes Öl. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 1.0 (s, 6H, GeCH_3), 7.3 (m, 5H, Ph). IR: ν (Ge-Br) 285 m , ν ($\text{C}\equiv\text{C}$) 2160 s cm^{-1} .

$\text{PhC}\equiv\text{CGeMe}_3$ (**5**)

Zu 0.45 g (1.6 mmol) **4b** in 10 ml Et_2O werden bei 0°C 10 ml MeMgBr in Et_2O (1.4 mol/l) getropft. Anschließend wird 30 min bei 0°C und 3 h bei 20°C weitergerührt. Man zieht das Lösungsmittel bei 15 Torr ab und trennt den Rückstand i. Vak. durch Kugelrohrdestillation auf ($100\text{--}150^\circ\text{C}/0.5$ Torr). **5**, Ausb. 0.26 g (73%) blaßgelbes Öl. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 0.0 (s, GeCH_3), 6.9 (m, Ph). GC/MS: m/z 220 (14%, M^+), 205 (100%, $M^+ - \text{Me}$).

Reaktion von 6a mit 2

1.0 ml (8.4 mmol) **6a**. Fraktion 70–90 °C/0.8 Torr, Ausb. 0.26 g (60%) blaßgelbes Öl. **7a** ¹H-NMR (CCl₄): 0.88 (s, 6H, GeCH₃), 1.85 (t, 1H, HC=C), 2.05 (d, 2H, =CH); ⁴J(H–H)= 3.0 Hz, GC/MS: *m/z* 222 (6%, *M*⁺), 207 (6%, *M*⁺ – Me), 183 (100%, GeMe₂Br). **8a** ¹H-NMR (CCl₄): 0.86 (s, 6H, GeCH₃), 4.55 (d, 2H, =CH₂), 5.25 (t, 1H, =CH); ⁴J(H–H)= 7.0 Hz. GC/MS: analog zu **7a**, **14a** GC/MS: *m/z* 287 (69%, *M*⁺ – Me), 247 (54%, GeMeBr₂), 55 (100%, C₄H₇).

Reaktionen von 6b mit 2

0.8 ml (8.2 mmol) **6b**. Fraktion 100–150 °C/0.8 Torr, Ausb. 0.28 g (72%) blaßgelbes Öl. **7b** GC/MS: *m/z* 201 (48%, *M*⁺), 186 (17%, *M*⁺ – Me); 162 (100%, GeMe₂SCN). **8b** ¹H-NMR (CDCl₃): 0.69 (s, 6H, GeCH₃), 4.59 (d, 2H, =CH₂), 5.15 (t, 1H, =CH); ⁴J(H–H)= 7.0 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃): 0.43 (GeCH₃), 70.67 (H₂C=), 79.07 (=C–H), 109.54 (–C=N), 212.28 (=C=). GC/MS: analog zu **7b**.

Reaktion von 6c mit 2

1.0 ml (14.0 mmol) **6c**. Fraktion 60–80 °C/0.8 Torr, Ausb. 0.17 g (49%) blaßgelbes Öl. **8c** ¹H-NMR (CCl₄): 0.74 (s, 6H, GeCH₃), 4.52 (d, 2H, =CH₂), 5.18 (t, 1H, =CH); ⁴J(H–H)= 7.0 Hz. GC/MS: *m/z* 178 (10%, *M*⁺), 163 (4%, *M*⁺ – Me), 139 (100%, GeMe₂Cl). **14c** GC/MS: *m/z* 199 (65%, *M*⁺ – Me), 159 (100%, GeMeCl₂), 139 (87%, GeMe₂Cl).

Reaktion von 9a mit 2

0.35 g (4.0 mmol) **9a**. Fraktion 100–150 °C/0.7 Torr, Ausb. 0.29 g (79%) blaßgelbes Öl. **10a** ¹H-NMR (CCl₄): 0.70 (s, GeCH₃), 1.70 (dd, CH₃), 4.8 (p, H), 5.2 (m, H); ³J(H–H)= 7.0 Hz, ⁴J(H–H)= 7.0 Hz, ⁵J(H–H)= 3.3 Hz. GC/MS: *m/z* 192 (18%, *M*⁺), 177 (6%, *M*⁺ – Me), 139 (100%, GeMe₂Cl). **14a'** GC/MS: *m/z* 213 (38%, *M*⁺ – Me), 177 (79%, *M*⁺ – Me, HCl), 159 (34%, GeMeCl₂), 54 (100%, C₄H₆).

Reaktion von 9b mit 2

0.55 g (4.1 mmol) **9b**. Fraktion 40–60 °C/0.03 Torr, Ausb. 0.37 g (83%) farbloses Öl. **10b** ¹H-NMR (CCl₄): 0.9 (s, 6H, GeCH₃), 1.7 (dd, 3H, CH₃), 5.0 (p, 1H, H), 5.3 (m, 1H, H); ³J(H–H)= 7.0 Hz, ⁴J(H–H)= 7.0 Hz, ⁵J(H–H)= 3.8 Hz. GC/MS: *m/z* 236 (19%, *M*⁺), 221 (4%, *M*⁺ – Me), 183 (100%, GeMe₂Br). **10e** GC/MS: *m/z* 338 (7%, *M*⁺), 285 (19%, Ge₂Me₄Br), 183 (13%, GeMe₂Br); 119 (100%, GeMe₃).

Reaktion von 9c mit 2

0.4 g (4.0 mmol) **9c**. Fraktion 80–110 °C/0.5 Torr, Ausb. 0.31 g (79%) farbloses Öl. **10c** ¹H-NMR (CCl₄): 0.7 (s, 6H, GeCH₃), 1.7 (d, 6H, CH₃), 5.0 (sept., 1H, CH); ⁵J(H–H)= 3.5 Hz. GC/MS: *m/z* 206 (27%, *M*⁺), 191 (9%, *M*⁺ – Me), 139 (100%, GeMe₂Cl). **14c'** GC/MS: *m/z* 227 (11%, *M*⁺ – Me), 191 (33%, *M*⁺ – Me, HCl), 159 (12%, GeMeCl₂), 67 (100%, C₅H₇).

Reaktion von 9d mit 2

1.0 g (6.8 mmol) **9d**. Sdp. 60 °C/10^{–2} Torr, Ausb. 0.43 g (90%) farbloses Öl. **10d** ¹H-NMR (CCl₄): 0.85 (s, 6H, GeCH₃), 1.73 (d, 6H, CH₃), 5.23 (sept., 1H, =CH);

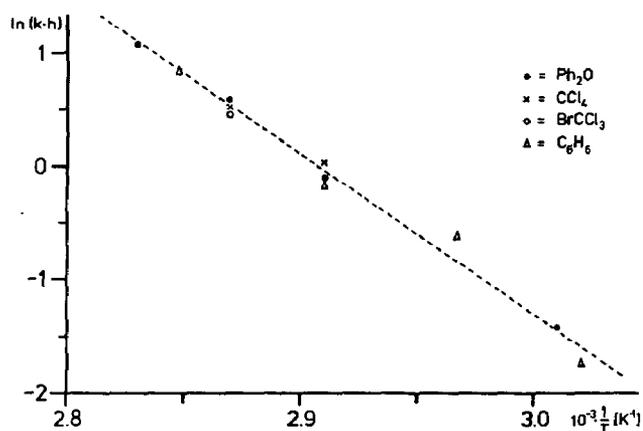


Fig. 1. Ermittlung der Aktivierungsparameter der Thermolyse von **2**.

$^5J(\text{H-H}) = 3.5$ Hz. GC/MS: m/z 250 (33%, M^+), 235 (7%, $M^+ - \text{Me}$), 183 (100%, GeMe_2Br). **11** GC/MS: m/z 250 (16%, M^+), 235 (7%, $M^+ - \text{Me}$), 183 (100%, GeMe_2Br).

Reaktion von **12a** mit **2**

1.0 ml (8.4 mmol) **12a**. Fraktion $70-90^\circ\text{C}/0.8$ Torr, Ausb. 0.26 g (61%). **13a** $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 0.86 (s, 6H, GeCH_3), 4.55 (d, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.25 (t, 1H, $=\text{CH}$); $^4J(\text{H-H}) = 7.0$ Hz. GC/MS: m/z 222 (6%, M^+), 207 (6%, $M^+ - \text{Me}$), 183 (100%, GeMe_2Br).

Reaktion von **12b** mit **2**

0.6 g (4.1 mmol) **12b**. Sdp. $60^\circ\text{C}/0.02$ Torr, Ausb. 0.43 g (94%). **13b** $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.85 (s, 6H, GeCH_3), 1.73 (d, 6H, CH_3), 5.23 (sept., 1H, $=\text{CH}$). MS: m/z 251 (7%, M^+), 235 (5%, $M^+ - \text{Me}$), 184 (5%, GeMe_2Br), 43 (100%, C_3H_7).

Tabelle 1

Thermolyse von **2** und Entstehen von **16**

T ($^\circ\text{C}$)	c_0 [2]	Cycloreversion von 2			Bildung von 16
		Lösungs- mittel	Zusatz (c_0)	k (h^{-1})	k (h^{-1})
58	0.05	Benzol	^a 0.5	0.18	0.082
59	0.05	Ph_2O	–	0.24	–
64	0.05	Benzol	^a 0.5	0.55	0.196
70	0.05	Benzol	^a 0.5	0.90	^b
70	0.112	CCl_4	–	1.04	–
70	0.05	Ph_2O	–	0.90	–
70	0.047	Benzol	^a 0.5	0.94	0.35
70	0.111	Benzol	^a 0.5	0.90	0.39
70	0.211	Benzol	^a 0.5	0.88	0.44
75	0.05	CCl_4	–	1.69	–
75	0.05	Ph_2O	–	1.80	–
75	0.05	CCl_3Br	–	1.73	–
78	0.05	Benzol	^a 0.5	2.31	0.756
80	0.05	Ph_2O	–	2.94	–

^a *t*Butyl-cyanoacetylen. ^b Nicht bestimmt.

Kinetische Messungen

Thermolyse von **2** und Entstehen von **16** unter verschiedenen Bedingungen: Die Lösung von **2** im angegebenen Lösungsmittel (-gemisch) wird in einem NMR-Rohr mit 20 mg 1-Methyl-naphthalin (innerer Standard) versetzt, unter Argon verschlossen, ihr Ausgangsspektrum registriert. Dann wird sie in einem vorgeheizten Ölbad thermolysiert bis 50%, meistens 70% Umsatz. Währenddessen werden ≥ 5 Messungen, jede ≥ 2 mal wiederholt, ausgeführt. **2** wird anhand von Integration der Me-Ge-Signale, $\delta = 0.16, 0.85$ in C_6D_6 , verfolgt, **16** anhand seines Me-Ge-Signals bei $\delta = 0.70$ in C_6D_6 . Jeweils wurde genau 1. (pseudo-1.) Ordnung der Reaktion ermittelt. Tabelle 1 bringt Einzelheiten und Ergebnisse, Figur 1 daraus die Ermittlung der Aktivierungsparameter.

Dank

S.M., Institut für Chemische Physik der Sowjetischen Akademie der Wissenschaften, Moskau (UdSSR), dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für das Stipendium 1981/82 und 1988. Die Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur

- 1 J. Köcher, M. Lehnig und W.P. Neumann, *Organometallics*, 7 (1988) 1201.
- 2 H. Brauer, Diplomarbeit Universität Dortmund 1988.
- 3 W.P. Neumann, Proc. Internat. Congress of Pure and Applied Chem., Sofia/Bulgarien, 6 (1987) 148.
- 4 M. Schriewer und W.P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 897; J. Köcher und W.P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3861; *Organometallics*, 3 (1985) 400; E. Michels und W.P. Neumann, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 2455; W.P. Neumann, E. Michels und J. Köcher, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 3783.
- 5 G. Billeb, W.P. Neumann und G. Steinhoff, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 5245.
- 6 J. Köcher und M. Lehnig, *Organometallics*, 3 (1984) 937.
- 7 S. Maslov, unveröffentlichte Versuche aus diesem Labor 1981-82 und 1988.
- 8 13b: G. Steinhoff, Dissertation Universität Dortmund 1987.
- 9 V. Jäger, in Houben-Weyl-Müller: *Meth. d. Org. Chemie* 5/2a, G. Thieme, Stuttgart 1970. Dort weitere Zitate.
- 10 G.F. Hennion, J.J. Sheehan und D.E. Maloney, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3542.
- 11 J.H. Wotiz, in H.G. Viche (Hrsg.): *Chemistry of Acetylenes*, M. Dekker, New York 1969, s. 365.
- 12 W.P. Neumann und M. Schriewer, *Tetrahedron Lett.* (1980) 3273.