

JOM 23262

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

XVIII *. Eine unerwartete Ge–C-Spaltung des als Dimethylgermylen-Speicher dienenden 7,7-Dimethyl-7-germanorbornadiens

Beatrix Klein ** und Wilhelm P. Neumann

Fachbereich Chemie, Universität Dortmund, Otto-Hahn-Straße 6, W-4600 Dortmund 50 (Deutschland)

(Eingegangen den 31. August 1992)

Abstract

During thermolysis of the 7-germanorbornadiene **1** in chlorobenzene at 70°C in the presence of concentrated hydrochloric acid, besides the well-known formation of free germylene Me_2Ge and its consecutive product dimethylchlorogermane **2**, the polar splitting of only one Ge–C bond in **1** has been observed for the first time. It does not yield Me_2Ge , but instead it rapidly forms the 1-germyl-1,4-dihydronaphthalene **3**. The kinetics of this reaction at 53°C are of 2nd order, $t_{1/2} = 20$ min, $k = 0.22$ l mol⁻¹ min⁻¹. At room temperature **3** is formed quantitatively. Also, at 70°C the slower formation of the germylene Me_2Ge from **1** can be suppressed completely if HCl gas is bubbled through the reaction mixture, thus favouring the rapid formation of **3**. As a by-product the 1,2-dihydronaphthalene **5** is generated.

Zusammenfassung

Bei der Thermolyse des 7-Germanorbornadiens **1** in Chlorbenzol bei 70°C in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure tritt neben der bekannten Bildung von freie Germylen Me_2Ge und daraus von Dimethylchlorogerman **2** erstmals die polare Spaltung nur einer Germanium–Kohlenstoff-Bindung in **1** auf. Sie führt nicht zum Germylen, sondern zur raschen Bildung des 1-Germyl-1,4-dihydronaphthalins **3**. Die Kinetik dieser Reaktion ist bei 53°C von der 2. Ordnung, $t_{1/2} = 20$ min, $k = 0.22$ l mol⁻¹ min⁻¹. Bei Raumtemperatur verläuft die Umsetzung quantitativ zu **3**. Auch bei 70°C kann die langsamere Germylen-Bildung aus **1** vollständig unterdrückt werden, wenn HCl-Gas durch die Reaktionslösung geleitet und somit die raschere Bildung von **3** begünstigt wird. Nebenher entsteht das 1,2-Dihydronaphthalin-Derivat **5**.

1. Einleitung

1,4,5,6-Tetraphenyl-2,3-benzo-7,7-dimethyl-7-germanorborna-2,5-dien (**1**) zerfällt thermisch und photochemisch in einer Cycloreversion (Reaktion 1. Ordnung) unabhängig von der Wahl des Solvens und der Anwesenheit von Germylenfängern in freies Singulett-Dimethylgermylen Me_2Ge und 1,2,3,4-Tetraphenylnaphthalin. Ersteres geht eine Vielzahl von Insertionen und stereospezifische Cycloadditionen ein [3]. Längere Zeit

wurde diskutiert, ob die hierzu nötige Spaltung zweier Ge–C-Bindungen stufenweise eintritt, also über ein Zwischenprodukt führt, in dem die Ringspannung des Norbornadien-Systems aufgehoben ist [3].

In Konkurrenz zu dieser Cycloreversion wurde nun mit HCl erstmals eine Reaktion beobachtet, in der nur eine Ge–C-Bindung in **1** gespalten wird. Das entstehende Produkt **3** ist stabil und steht demnach nicht im Zusammenhang mit der Bildung von Me_2Ge . Hierüber berichten wir nachfolgend.

2. Ergebnisse und Diskussion

Wird eine Lösung von **1** in Chlorbenzol in Gegenwart eines Überschusses konzentrierter Salzsäure bei

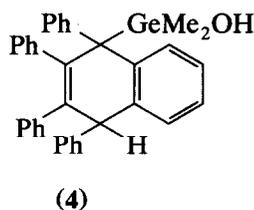
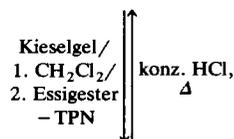
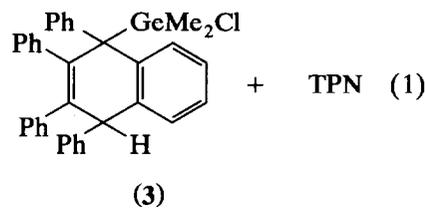
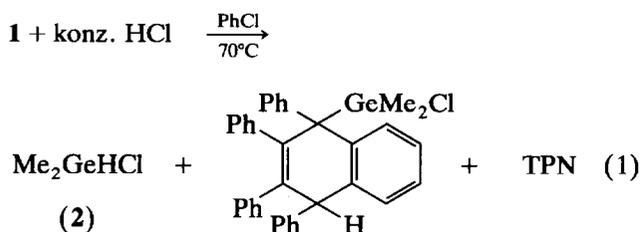
Correspondence to: Prof. Dr. W.P. Neumann.

* Für XVIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Teil der Dissertation, siehe Lit. 2.

70°C unter lebhaftem Rühren thermolysiert, so erhält man zu 65% Dimethylchlorgerman **2** [1], das Produkt einer Insertion von freiem Germylem Me_2Ge in die Wasserstoff-Chlor-Bindung. Als Nebenprodukt entsteht überraschenderweise in 35%iger Ausbeute 1-(Chlordimethylgermyl)-1,2,3,4-tetraphenyl-1,4-dihydronaphthalin (**3**). Die Identifizierung ist nach Abtrennung der leichtflüchtigen Bestandteile im Gemisch mit 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalin (TPN) möglich. Eine Abtrennung des TPN gelingt säulenchromatographisch, wobei jedoch ein Austausch des Chlorids am Ge gegen eine Hydroxylgruppe (**4**) stattfindet. Außerdem ist diese Reinigungsoperation sehr verlustreich, denn auf der Säule tritt schnell die Spaltung von **3** bzw. **4** in Germanium-haltige Polymere unter Rearomatisierung des Ringsystems zu TPN ein.

Das Hydroxid **4** kann mit konzentrierter Salzsäure wieder in das Chlorid **3** übergeführt werden (Gl. (1)).

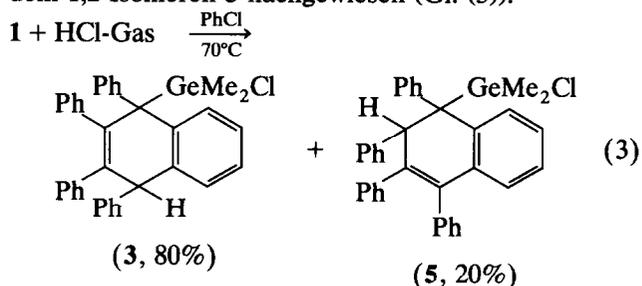


Bei Raumtemperatur findet der Zerfall des 7-Germanorbornadiens **1** in Me_2Ge und TPN nicht statt [3]. Stattdessen beobachtet man bei einer Reaktion von **1** mit konzentrierter Salzsäure bei dieser Temperatur ausschließlich die Umsetzung zu **3**, die nach 18 Tagen abgeschlossen ist (Gl. (2)). Das Produkt wird quantitativ gebildet und ist nicht mit TPN verunreinigt (Gl. (2)).



Leitet man bei 70°C HCl-Gas durch eine Lösung von **1** in PhCl, wird kein Produkt **2** einer Germylen-Reaktion mit HCl gefunden. Als Hauptprodukt wird

das 1,4-Dihydronaphthalin-Derivat **3** im Gemisch mit dem 1,2-Isomeren **5** nachgewiesen (Gl. (3)).



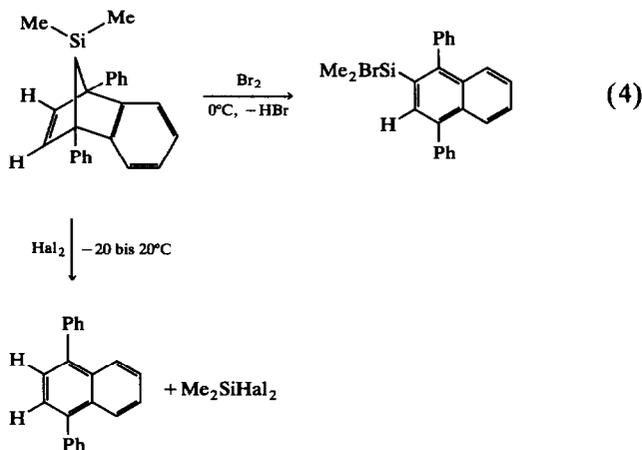
Der unterschiedliche Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von **1** mit konzentrierter Salzsäure und HCl-Gas wird auf die Abhängigkeit der Säurestärke vom Solvens zurückgeführt (HCl ist in PhCl eine stärkere Säure als in $\text{H}_2\text{O}/\text{PhCl}$).

Die Umsetzungen des 7-Germanorbornadiens **1** mit konzentrierter Salzsäure und HCl-Gas zeigen erstmals, daß bei 70°C Reaktionen auftreten können, die mit der Cycloreversion von **1** zu Me_2Ge und TPN konkurrieren. Dabei kann die Germylen-Bildung teilweise (konz. HCl) oder vollständig (HCl-Gas) unterdrückt werden. Die Produkte **3** und **5** sind die einzigen Verbindungen, die aus **1** durch Spaltung nur einer Ge-C-Bindung hervorgegangen sind, wobei **3** wahrscheinlich durch den direkten Angriff eines Protons auf C-1 unter Öffnung der Brücke und **5** durch eine elektrophile Addition an die C-C-Doppelbindung im 7-Germanorbornadiengerüst und anschließende Umlagerung zum Germylkation gebildet wird. Die isomeren Germylkationen reagieren unter Abstraktion von Chloridionen zu **3** bzw. **5**. Ein Zerfall in TPN und Me_2GeH^+ bzw. Me_2GeHCl (**2**) tritt nicht ein. Auch die Reaktionsprodukte **3** und **5** sind gegenüber einer solchen Reaktion inert; es handelt sich um farblose Feststoffe, die unbegrenzt an der Luft bei Raumtemperatur haltbar sind. Damit wird die hier erstmalig beschriebene Ge-C-Spaltung (Gln. (1), (2)), bereits klar von der bekannten Germylen-Bildung [3] abgegrenzt.

Die beobachtete Stabilität der Verbindungen **3-5** macht auch die Hypothese, daß bei der Palladium-katalysierten Erzeugung von Me_2Ge aus **1** intermediär die 4-Chlor-Derivate der Verbindungen **3** und **5** auftreten, die dann unter Bildung von Me_2GeCl_2 und TPN zerfallen [4], zumindest unwahrscheinlich.

In diesem Zusammenhang ist auch die angekündigte Veröffentlichung der Röntgenstrukturanalyse von **1** sehr interessant [5]. Diese würde Informationen über die Länge der beiden Ring-Ge-C-Bindungen bringen, was Vergleiche mit dem Verhalten der 7-Silanorbornadiene ermöglicht. Bei diesen wird eine Abhängigkeit des Verhaltens gegenüber Halogenen von den Si-C-Bindungslängen vermutet. Sind beide Bindungen gleich lang, so tritt keine Spaltung durch Hal_2 ein, sind sie

jedoch unterschiedlich wie im Falle des 1,4-Diphenyl-derivates, so werden zwei alternative Reaktionswege beobachtet [6], zum einen die Abspaltung von Dimethylsilylen, zum anderen eine "gewöhnliche" Silicium-organische Reaktion (Gl. (4)).



Die Tatsache, daß das 7-Germanorbornadien **1** bei 70°C mit HCl die Verbindungen **3** und **5** bildet, steht nicht im Widerspruch mit seiner Fähigkeit, unter denselben Bedingungen spontan, also in Abwesenheit von HCl, freies Dimethylgermylen zu erzeugen. Um keinen Zweifel an der weithin bevorzugten Qualität von **1** als Quelle für Me₂Ge [3] aufkommen zu lassen, wird der Reaktionsverlauf in Gegenwart von Salzsäure kinetisch mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bei +53°C verfolgt. Bei dieser Temperatur sollte die Halbwertszeit des spontanen Zerfalls des Germanorbornadiens in Me₂Ge und TPN mehr als 4 h betragen [7,8], die Reaktion ist dann strikt erster Ordnung.

Die Konzentrationsverläufe sind für das Edukt **1** (Kurve a) und das Produkt **3** (Kurve b) in Gegenwart überschüssiger Salzsäure und in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Abb. 1 aufgetragen. Bereits nach 3 h ist das 7-Germanorbornadien **1** vollständig verbraucht, wobei 78% 1,4-Dihydronaphthalinderivat **3** entstehen (Rest Polygerman). Die Reaktion gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung mit einer Halbwertszeit $t_{1/2} = 20$ min bei 53°C. Die Geschwindigkeitskonstante hat den Wert: $k = 0.22 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

In Abb. 2 sind die Konzentrationen von **1** in Gegenwart konzentrierter Salzsäure (Kurve a) und ohne HCl (Blindprobe, Kurve b) gegen die Zeit aufgetragen. Die Halbwertszeit des Zerfalls von **1** in Abwesenheit von HCl zu Me₂Ge und TPN beträgt bei 53°C 6 h 45 min ($k = 1.71 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), wobei ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung zugrunde liegt, in Übereinstimmung mit unseren früheren Messungen [3,7–9]. Die Reaktion von **1** mit HCl zu **3** ist dagegen bei 53°C folglich ca. 20-mal schneller als die Cycloreversion zum Germylen Me₂Ge und TPN.

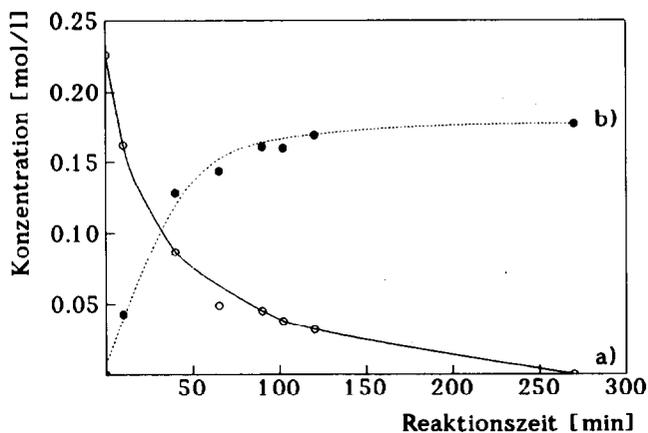


Abb. 1. Konzentrationsverläufe für **1** (Kurve a) und **3** (Kurve b) bei 53°C in Gegenwart von konz. Salzsäure nach Gl. (1) in Chlorbenzol.

Diese Ergebnisse bestätigen klar, daß es sich bei der Bildung der Dihydronaphthalinderivate **3** und **5** um eine völlig neue Reaktion von **1** handelt, die bei 70°C in Konkurrenz zur bekannten Bildung von freiem Dimethylgermylen [3] steht. Die Germylkationen, die als Vorstufen zu **3** und **5** angesehen werden können, sind keine Intermediate bei der Bildung von Me₂Ge, der Germylrest verbleibt vielmehr am Ring, wenn einmal die Ringspannung im 7-Germanorbornadien aufgehoben ist. Auch handelt es sich nicht um ein weiteres Beispiel für einen raschen, induzierten Zerfall, wie er in Gegenwart eines Thiacycloheptinderivates unter Germirenbildung stattfindet [10,11]. Es liegt dort zwar auch eine Reaktion 2. Ordnung vor, jedoch wird dort die Me₂Ge-Einheit aus **1** in das Produkt (das Germiren) übertragen [3,10,11]. Die bekannten Reaktionen des 7-Germanorbornadiens **1** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

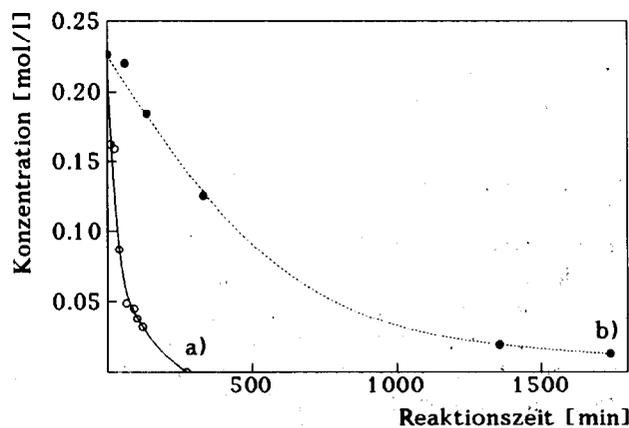


Abb. 2. Konzentrationsverläufe für **1** in Chlorobenzol (Spontanzerfall, Kurve b) und in Chlorobenzol bei Anwesenheit von konz. Salzsäure, beides bei 53°C.

TABELLE 1. Kinetik der Reaktionen von 7-Germanorbornadien 1

Reaktionstypen von 1	Kinetische Daten
(1) Nicht-induzierter Zerfall in freies Me ₂ Ge und TPN	Reaktion 1. Ordnung [3,7,9]: t _{1/2} (79°C) = 40 min, k = 1.73 · 10 ⁻² t _{1/2} (53°C) = 6 h 40 min, k = 1.71 · 10 ⁻¹
(2) Induzierter Zerfall in Gegenwart von Thiacycloheptin, Bildung eines Germirens	Reaktion 2. Ordnung [11]: t _{1/2} (40°C) = 35 min
(3) Spaltung nur einer Ge-C-Bindung durch HCl, Bildung von 3	Reaktion 2. Ordnung: t _{1/2} (53°C) = 20 min, k = 0.22 l mol ⁻¹ min ⁻¹

Im Vergleich mit anderen, ungespannten Tetraorganogermanium-Verbindungen fällt auf, daß dort aufgrund der hohen Stabilität der Ge-C-Bindung Funktionalisierungen oder Abwandlungen bereits vorhandener funktioneller Gruppen am organischen Rest ohne eine Spaltung der Ge-C-Bindung durchgeführt werden können. Ein gezielter Austausch organischer Liganden am Germanium ist dagegen lediglich durch Halogene oder Alkalimetalle möglich [12]. Das Auftreten der hier beobachteten neuen Reaktion wird aufgrund der Ringspannung im Bicyclus 1 möglich, hängt aber auch von der Acidität des Reagenzes ab. Mit Essigsäure (pK_A = 4.75) wird unter vergleichbaren Bedingungen ausschließlich die Entstehung von Me₂Ge mit dessen anschließender Insertion in die acide O-H-Bindung unter Bildung von CH₃COOGeMe₂H beobachtet (zum Vergleich: pK_A(HCl) = -7.0).

3. Experimenteller Teil

Bezüglich der Darstellung von 1 siehe Lit. [9]; alle anderen eingesetzten Verbindungen sind handelsüblich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Bezüglich der instrumentellen Analytik siehe Lit. [1].

3.1. Thermolyse von 1 bei 70°C in Gegenwart von konz. HCl

Eine Suspension aus 1.0 g (2.0 mmol) 1 gelöst in 10 ml Chlorbenzol und 5 ml konz. Salzsäure wird 4 h unter Argon bei 70°C kräftig magnetisch gerührt. Nachdem die Phasen getrennt worden sind, wird die organische Phase getrocknet. Sie enthält (neben TPN) 2 Produkte im Verhältnis 2/1 (¹H-NMR, Gesamtröhenausbeute 100%). Die GC-MS-Analyse der flüchtigen Bestandteile (20°C/0.001 Torr) weist das Hauptprodukt als Me₂GeHCl (2) [1] aus. In Spuren wird hierbei

auch Tetramethyldigermoxan (Me₂HGe)₂O, das Insertionsprodukt von Me₂Ge in H₂O, gefunden [1]. Der Rückstand, bestehend aus TPN und Nebenprodukt, läßt sich durch Digerieren mit n-Pentan nicht auftrennen. Durch Spektrenvergleich (NMR, IR) kann das Nebenprodukt als 3 identifiziert werden (spektroskopische Daten s. u.). Bei einer säulenchromatographischen Trennung der benzolischen Lösung über Kieselgel 60 (Macherey-Nagel, G/UV₂₅₄) wird mit CH₂Cl₂ als Laufmittel zunächst TPN eluiert, dann mit Essigester 4 als farbloser Feststoff (Austausch Cl gegen OH auf der Säule), wobei eine möglichst kurze Verweildauer auf der Säule essentiell ist (Flash-Chromatographie, Gesamtdauer 0.5 h), um eine vollständige Zersetzung zu TPN und polymeren Ge-haltigen Verbindungen zu vermeiden: 0.05 g (5% d. Th.) 1-(Hydroxy-dimethylgermyl)-1,2,3,4-tetraphenyl-1,4-dihydronaphthalin (4), Smp. 96°C. ¹H-NMR (C₆D₆): 0.31 (s, 3H, GeMe); 0.36 (s, 3H, GeMe); 4.45 (s, 1H, CH); 6.39–7.58 (m, 25H, Ar-H, OH). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.88 (s, 6H, GeMe); 4.67 (s, 1H, CH); 6.98–7.91 (m, 25H, Ar-H, OH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 3.51, 5.38 (GeCH₃); 55.90 (CHPh); 56.19 (C_q, C(GeMe₂OH)Ph); 125.3–140.7 (Ar-C, Vinyl-C). MS (70 eV): 554 (12%, M⁺); 536 (2%, M⁺ - H₂O); 443 (100%, M⁺ - Me₂GeOH); 355 (68%, M⁺ - Me₂GeOH-PhH); 278 (22%, M⁺ - Me₂GeOH-PhH-Ph); 121 (19%, Me₂GeOH⁺). IR (KBr): 3590, 3420 (br. OH); 708, 698 (s, Ge-O). Gef.: C, 78.4; H, 5.9. C₃₆H₃₂GeO (553.2) ber.: C, 78.2; H, 5.8%. Wird 4 mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und diese dann bei 0.001 torr durch Erhitzen mit der entleuchteten Flamme des Bunsenbrenners wieder ausgetrieben, wobei 4 schmilzt, wird das Chlorid 3 zurückgebildet (Smp., Misch-Smp.). Thermolysiert man 1 in Gegenwart von Eisessig (17 M) statt konzentrierter Salzsäure (Ansatzverhältnis wie oben), wird quantitativ CH₃COOGeMe₂H gebildet (GC, ¹H-NMR).

3.2. Reaktion von 1 mit konz. Salzsäure bei Raumtemperatur

Nach 18 Tagen bei 20°C hat sich eine Suspension 0.15 g (0.3 mmol) 1, 5 ml PhCl und 2.5 ml konz. HCl unter Rühren vollständig zu einem Produkt umgesetzt (Reaktionskontrolle mittels NMR), das nach der Trennung der Phasen, Trocknen der organischen Phase über CaCl₂, Einengen bis zum Trocknen und Waschen mit n-Pentan als kristalliner, farbloser Festkörper erhalten wird: 0.12 g (75%) 1-(Chlordimethylgermyl)-1,2,3,4-tetraphenyl-1,4-dihydronaphthalin 3, Smp. 78°C, 2 ist abwesend. ¹H-NMR (C₆D₆, 60 MHz): 0.65, 0.70 (s, 3H, GeMe); 4.8 (s, 1H, CH); 6.8–7.7 (m, 24H, Ar-H). IR (KI): 364 (w, Ge-Cl). Gef.: C, 75.5; H, 5.5. C₃₆H₃₁ClGe (571.7) ber.: C, 75.6; H, 5.5%.

3.3. Thermolyse von **1** bei 70°C in Gegenwart von HCl-Gas

Durch eine Lösung von 1.0 g (2.0 mmol) **1** in 10 ml Chlorbenzol wird bei 70°C für 4 h ein kräftiger HCl-Gas-Strom geleitet. Überschüssiges Gas wird durch einen Argon-Strom ausgetrieben. Es sind 2 Produkte (Verhältnis 4/1) in einer Gesamtausbeute von 100% entstanden. Nach der Entfernung des Lösungsmittels und Digerieren mit n-Pentan liegen sie als Feststoffgemisch vor: 0.7 g (65% d. Th.), 1-(Chlordimethylgermyl)-1,2,3,4-tetraphenyl-1,4-dihydronaphthalin (**3**) (80% Rohausb.) und 1-(Chlordimethylgermyl)-1,2,3,4-tetraphenyl-1,2-dihydronaphthalin (**5**) (20% Rohausb.), Smp. 134–142°C, das in dieser Form analysiert wird. Me₂GeHCl und polymere Ge-haltige Verbindungen wurden nicht gebildet. ¹H-NMR (C₆D₆): 0.32, 0.35 (s, 3H, GeMe **5**); 0.65, 0.70 (s, 3H, GeMe **3**); 4.78 (s, CH); 6.84–7.70 (m, Ar-H). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.33 (s, 6H, GeMe **5**); 0.70 (s, 6H, GeMe **3**); 4.43 (s, 1H, CH **3**); 4.77 (s, 1H, CH **5**); 6.57–7.47 (m, Ar-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): **3**: 3.50, 5.38 (GeCH₃); 55.87 (CHPh); 56.19 (C_q, C(GeMe₂Cl)Ph); 125.2–143.1 (Ar-C, Vinyl-C). **5**: 4.56, 6.15 (GeCH₃); 52.67 (C_q, C(GeMe₂Cl)Ph); 53.47 (CHPh); 125.2–143.1 (Ar-C, Vinyl-C). MS (70 eV): 572 (1.2%, M⁺); 433 (100%, M⁺ – Me₂GeCl); 355 (21%, M⁺ – Me₂GeCl-C₆H₆).

3.4. Kinetische Untersuchung

Einer Lösung aus 1.00 g (1.87 mmol) **1**, 0.28 ml (2.0 mmol) 1-Methylnaphthalin (als Standard) und 8.00 ml Chlorbenzol wird 1 ml zur ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung entnommen (NMR für t = 0 min, [**1**] = 0.226 mol/l). Der Rest wird mit 4 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und neben der NMR-Probe (Blind-

probe) auf 53°C unter Rühren erhitzt. In gewissen Zeitabständen, siehe Abbn. 1, 2, werden von der organischen Phase des Reaktionsgemisches NMR-Spektren aufgenommen. Die Konzentrationen an Edukt **1** und Produkt **3** werden aus der Integration bezogen auf 1-Methylnaphthalin bestimmt und sind in den Abbn. 1 und 2 gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Förderung.

Literatur

- 1 B. Klein, W. P. Neumann, M. Weisbeck und S. Wienken, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 B. Klein, Dissertation Universität Dortmund 1992.
- 3 W. P. Neumann, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 311. Dort zahlreiche weitere Zitate.
- 4 M. P. Egorov, A. M. Galminas, M. B. Ezhova, S. P. Kolesnikov und O. M. Nefedov, *Main Group Met. Chem.*, 13 (1990) 269.
- 5 M. P. Egorov, M. B. Ezhova, S. P. Kolesnikov, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov und O. M. Nefedov, *Main Group Met. Chem.*, im Druck.
- 6 H. Appler und W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 247.
- 7 G. Billeb, H. Brauer, S. Maslov und W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 11.
- 8 G. Billeb, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1990.
- 9 W. P. Neumann und M. Schriewer, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 3273.
- 10 A. Krebs und J. Berndt, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 4083.
- 11 M. P. Egorov, Vortrag und persönliche Mitteilung, Dortmund, 15. Juni 1989.
- 12 G. Bähr und H.-O. Kalinowski, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl, Band XIII/6, Thieme, Stuttgart 1978.