

Die Synthese von Tetra-tert.-butoxygerman^{*}

Von

P. Stipanits und F. Hecht

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut in Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 20. August 1957)

Es wird die Synthese des Tetra-tert.-butoxygermans über Germaniumtetrachlorid und Natrium-tert.-butylat in tert.-Butanol als Lösungsmittel beschrieben und anderen Darstellungsmethoden gegenübergestellt.

Im Rahmen analytischer Arbeiten am hiesigen Institut, die sich zum Zwecke geochemischer Untersuchungen mit der quantitativen Bestimmung von Germaniumspuren in Kohlenaschen, Flugaschen und Mineralen befaßten, wurde unter anderem auch die von *J. Gillis*, *J. Hoste* und *A. Claeys*¹ entdeckte, als Tüpfelreaktion angewandte² und zu einer quantitativen photometrischen Bestimmung^{3,4} ausgestaltete Reaktion des Germaniums mit Phenylfluoron in saurer Lösung von *O. Slama*⁵ erneut bearbeitet. *P. Stipanits* und *F. Hecht*⁶ konnten durch Anreicherung der Verbindung an der Grenzfläche zweier flüssiger Phasen die Empfindlichkeit der Reaktion für einen qualitativen Germaniumnachweis bis auf 0,02 µg Ge/ml steigern und die in diesem Zusammenhang auftauchende Frage nach der Konstitution der entstehenden Komplexverbindung

* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* in Verehrung zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *J. Gillis*, *J. Hoste* und *A. Claeys*, *Analyt. Chim. Acta* (Amsterdam) **1**, 302 (1947).

² *F. Feigl*, *Spot Tests*, Vol. I: *Inorganic Applications*, S. 110. Amsterdam: Elsevier Publ. Comp. 1954.

³ *H. J. Cluley*, *Analyst* **76**, 523 (1951).

⁴ *W. A. Schneider jr.* und *E. B. Sandell*, *Mikrochim. Acta* (Wien) 1954, 263.

⁵ *O. Slama*, Dissertation Universität Wien (1956).

⁶ *P. Stipanits* und *F. Hecht*, *Z. analyt. Chem.* **152**, 185 (1956). — *P. Stipanits*, Dissertation Universität Wien (1956).

durch Analyse und IR-Spektrum lösen. Weiters schien es schließlich zweckmäßig, das erhaltene IR-Spektrum des Germaniumphenylfluoronkomplexes mit den Spektren anderer Germaniumverbindungen zu vergleichen, wobei unter anderem zunächst die Orthoester beachtenswert schienen. Wir begannen dabei mit der Synthese des räumlich interessant gebauten Tetra-tert.-butoxygermans.

Die ersten Arbeiten über Verbindungen dieser Klasse stammen von *D. L. Tabern*, *W. H. Orndorff* und *L. M. Dennis*⁷, die das Tetraäthoxygerman aus Germaniumtetrachlorid und Natriumäthylat darstellten. Auf prinzipiell gleichem Weg erhielten *R. Schwarz* und *W. Reinhard*⁸ die entsprechende Tetraphenoxyverbindung sowie *R. Schwarz* und *K. G. Knauff*⁹ das Tetramethoxygerman. Ferner gelang es den letztgenannten Autoren, durch eine Umesterungsreaktion aus Tetramethoxygerman und Isopropanol Tetra-isopropoxygerman zu gewinnen. In jüngster Zeit beschäftigte sich die britische Forschergruppe *D. C. Bradley*, *L. J. Kay* und *W. Wardlaw*¹⁰ mit den Germaniumorthoestern im Hinblick auf die Molekularstruktur; die Autoren verglichen sie mit den entsprechenden Daten der Orthocarbonate und Orthosilikate, wobei sie zu überraschenden Ergebnissen gelangten. Sie fanden mit Hilfe von Parachorbestimmungen, daß das Molekülvolumen einiger Ester zum Teil ziemlich bedeutend geringer ist, als theoretisch auf Grund der Atomradien zu erwarten wäre, und führten diese Tatsache auf Besonderheiten in der räumlichen Verteilung der Alkoxygruppen im Germaniumestermolekül zurück. Übereinstimmend mit unseren eigenen Versuchen ergaben ihre Forschungen, daß z. B. für die Synthese des Tetra-tert.-butoxygermans das Verfahren der Umesterung, wie es von *R. Schwarz* und *K. G. Knauff*⁹ für die Herstellung von Tetra-isopropoxygerman angewandt wurde, nicht zum Ziel führt, weil die analoge Reaktion



nur bis zum Tri-tert.-butoxy-äthoxygerman führt. Die zuerst eingeführten drei Tertiärbutoxygruppen verhindern den Austausch der vierten Äthoxygruppe mit einem tert.-Butoxyrest.

Um trotzdem zum Tetra-tert.-butoxygerman zu kommen, sind grundsätzlich zwei Wege möglich. Man kann nach dem ersten Verfahren das Germaniumtetrachlorid und tert. Butanol in absolutem Benzol lösen und in diese Lösung trockenes Ammoniakgas einleiten. Es fällt Ammoniumchlorid aus, das abfiltriert werden kann. Aus der benzolischen

⁷ *D. L. Tabern*, *W. H. Orndorff* und *L. M. Dennis*, *J. Amer. Chem. Soc.* **47**, 2039 (1925).

⁸ *R. Schwarz* und *W. Reinhard*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **65**, 1743 (1932).

⁹ *R. Schwarz* und *K. G. Knauff*, *Z. anorg. Chem.* **275**, 193 (1954).

¹⁰ *D. C. Bradley*, *L. J. Kay* und *W. Wardlaw*, *J. Chem. Soc. London* **1956**, 4916.

Lösung erhält man durch fraktionierte Destillation die Komponenten getrennt. Diesen grundsätzlichen Weg wählten *D. C. Bradley*, *L. J. Kay* und *W. Wardlaw*¹⁰ und veränderten ihn nur insofern, als sie es zweckmäßiger fanden, bei der Darstellung des Tetra-tert.-butoxygermans den tert. Butylalkohol in absolutem Benzol zu lösen, mit absolutem Pyridin zu versetzen, zu dieser Lösung unter heftigem Rühren das GeCl_4 zutropfen zu lassen und erst gegen Ende der Reaktion diese durch Einleiten von trockenem Ammoniak zu vervollständigen. Die Methode der Isolierung selbst wurde nicht verändert.

Der zweite prinzipielle Weg vermeidet jedes an der Reaktion selbst nicht beteiligte Lösungsmittel und führt in glatter Reaktion zum gewünschten Produkt. Germaniumtetrachlorid wird unmittelbar mit tert. Natriumbutylat in tert. Butanol (als Lösungsmittel sowohl für das GeCl_4 als auch für das tert. Natriumbutylat) umgesetzt. Die Trennung der Komponenten erfolgt auch hier durch fraktionierte Destillation im Stickstoffstrom und unter vermindertem Druck, ohne das Reaktionsgemisch vorher vom ausgefallenen Natriumchlorid zu trennen.

Experimenteller Teil

Die Empfindlichkeit der Germaniumester gegen Hydrolyse bestimmt die Arbeitstechnik besonders im Stadium der fraktionierten Destillation. Die

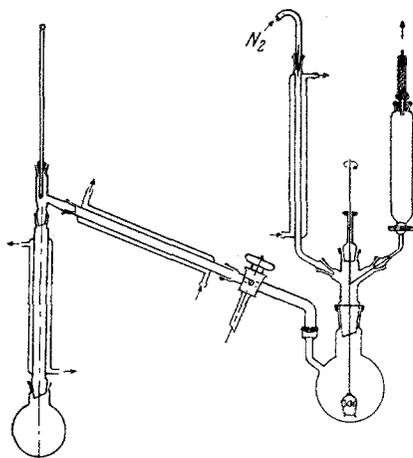


Abb. 1

Reaktion muß unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit erfolgen und wird in einer dazu geeigneten Apparatur (Abb. 1) ausgeführt. Zur Vorreinigung werden 250 ml tert. Butanol über 50 g frisch gebranntem Kalk in einem 500-ml-Rundkolben 4 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt. Anschließend werden daraus etwa 200 ml in einen vorbereiteten zweiten Kolben auf Natrium destilliert und über diesem eine weitere Stunde unter Rückflußkühlung erhitzt. In der Zwischenzeit wird die für die Reaktion bestimmte Apparatur vorbereitet, mit trockenem Stickstoff gefüllt und im Reaktionskolben mit 3,58 g Natrium beschickt. Sie besteht aus einem 500-ml-Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, Rührwerk und Tropftrichter und

ist gegen das Eindringen von Feuchtigkeit mit Magnesiumperchloratröhrchen geschützt. Der Rundkolben hat außerdem einen seitlichen Ansatz mit einem Kugelschliff, durch den über einen Zweiweghahn das über Natrium absolute tert. Butanol in den Kolben destilliert werden kann, ohne daß die Apparatur an irgendeiner Stelle geöffnet werden muß. Außerdem kann

man auf diese Weise von dem absol. tert. Butanol eine Mittelfraktion heraus-schneiden (etwa 150 ml), in der die 3,58 g Natrium unter Erwärmen gelöst werden. Die für die Reaktion vorbereitete Germaniumtetrachloridmenge wird in 50 ml absol. tert. Butanol gelöst und in den Tropftrichter gebracht. Um ein Erstarren zu verhindern, wird die Lösung mit einer Infrarotlampe bestrahlt. Man läßt sie zu der am Rückflußkühler kochenden Natrium-butylatlösung unter Rühren langsam zutropfen.

Das entstandene Natriumchlorid fällt in so feiner Form aus, daß eine Filtration unmöglich ist. Der Kolbeninhalt läßt sich jedoch ohne Schwierig-keit in der üblichen Art durch fraktionierte Destillation im Stickstoffstrom in seine Komponenten zerlegen. Als Kolonne eignet sich ein glattes, mit einem verspiegelten Vakuummantel versehenes Steigrohr von 60 cm Länge. Die Trennwirkung ist ausreichend. Das tert. Butanol wird sodann im Vak. abgedampft und der im Kolben verbliebene Rest einer Sublimation unter-worfen. Der Tetra-tert.-butoxygerman setzt sich als weiße Kristallmasse am Kühlfinger ab und wird durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation gereinigt. Der Schmp. im zugeschmolzenen Röhrchen lag bei 44°.

Die Analysen wurden nach einem von *P. Stipanits* und *F. Hecht*⁶ an-gegebenen Halbmikroverfahren ausgeführt. Die Einwaagen bewegten sich zwischen 50 und 60 mg. Die Substanz wurde in einem Mikro-*Kjeldahl*-Kölbchen mit konz. Schwefelsäure zersetzt; das Germanium wurde schließ-lich als GeO₂ ausgewogen. Dabei wurde in zwei Bestimmungen ein Mittel-wert von 20,0% Ge gefunden, während der theoretische Germaniumgehalt von Tetra-tert.-butoxygerman 19,9% Ge beträgt.