

## Synthesen einiger organofunktioneller Methylgermaniumverbindungen

Von

**M. Wieber und G. Schwarzmann**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 1. September 1967)

Chloromethyldimethylchlorogerman reagiert mit Wasser,  $H_2S$  und  $NH_3$  bei milden Reaktionsbedingungen unter Substitution des am Ge gebundenen Chloratoms zu 1,3-Bischlormethyltetramethyl-digermoxan, -digermathian bzw. -digermazan. In zweiter Stufe lassen sich dann aber auch die beiden am Kohlenstoff gebundenen Chloratome durch ein Schwefelatom unter Bildung germaniumhaltiger Heterocyclen substituieren.

Chloromethyldimethylchlorogermane reacts with  $H_2O$ ,  $H_2S$ , and  $NH_3$  at mild conditions under substitution of the Ge-Cl to give 1,3-bischloromethyltetramethyl-digermoxane, -digermathiane, and -digermazane, resp. in a second step the two carbon-bound chlorine atoms of these compounds may be substituted by sulfur yielding germanium-containing heterocycles.

Organofunktionelle Siloxane, Silazane und Silthiane stellen in letzter Zeit immer bedeutungsvoller werdende Substanzklassen dar<sup>1</sup>. Entsprechende Germaniumverbindungen sind bisher, von einigen Ausnahmen abgesehen<sup>2, 3</sup>, nicht bekannt. Mit der Synthese von Chlormethyldimethylchlorogerman  $(ClCH_2)(CH_3)_2GeCl$  auf zwei verschiedenen Wegen<sup>2, 3</sup> gelang es, ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Synthese organofunktioneller Methylgermaniumverbindungen darzustellen.

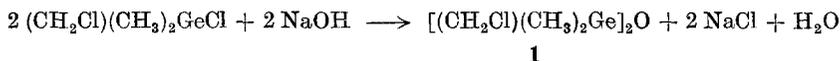
<sup>1</sup> W. Noll, Chemie u. Technologie der Silikone, Verl. Chemie, Weinheim 1960.

<sup>2</sup> M. Wieber und C. D. Frohning, Z. Naturforsch. **21 b**, 492 (1966).

<sup>3</sup> M. Wieber, C. D. Frohning und G. Schwarzmann, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

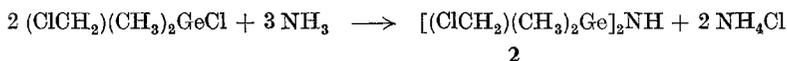
## 1. Solvolyse von Chlormethyldimethylchlorgerman

Nach der Gleichung



erhält man bei alkalischer Hydrolyse in 88% Ausbeute 1,3-Bischlormethyltetramethyldigermoxan (**1**) als einfachsten Vertreter organofunktioneller Germoxane. Um bei dieser Darstellung eine alkalische Spaltung der Germanium—Kohlenstoffbindung zu vermeiden, läßt man zweckmäßig unter Eiskühlung verd. Natronlauge zur ätherischen Lösung von Chlormethyldimethylchlorgerman tropfen. Das nach der Aufarbeitung der Ätherauszüge verbleibende Produkt destilliert im Vak. als farblose Flüssigkeit.

Verwendet man an Stelle von Wasser Ammoniak zur Solvolyse des Chlormethyldimethylchlorgermans, so erhält man nach dem Schema



den einfachsten Vertreter organofunktioneller Germazane, das 1,3-Bischlormethyltetramethyldigermazan (**2**) in etwa 70% Ausbeute. Die Substanz stellt, ebenso wie die entsprechende Siliciumverbindung<sup>4</sup>, eine sehr hygroskopische Flüssigkeit (Sdp.<sub>0,1</sub> 72—74°) dar, was bei der Darstellung und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zu berücksichtigen ist.

Die Solvolyse des Chlormethyldimethylchlorgermans mit Schwefelwasserstoff, die nach der Gleichung



zum einfachsten organofunktionellen Germathian führen sollte, ist nicht durchführbar. Es findet nämlich weder in der Kälte noch in siedendem Benzol eine Reaktion nach dieser Gleichung statt. Gibt man jedoch zur Reaktionsmischung zum Abfangen des Chlorwasserstoffs eine äquivalente Menge Triäthylamin zu, so wird nicht nur das am Germanium gebundene Chloratom, sondern auch das „Kohlenstoffchlor“ durch Schwefel bzw. die —SH-Gruppe zumindest teilweise substituiert.

1,3-Bischlormethyltetramethyldigermathian (**3**) kann jedoch leicht aus der Verbindung **1** nach



dargestellt werden, was für eine größere Stabilität der Ge—S—Ge-Bindung gegenüber der Ge—O—Ge-Bindung spricht<sup>5</sup>. Man erhält **3** in guter

<sup>4</sup> M. Schmidt und M. Wieber, Inorg. Chem. **1**, 909 (1962).

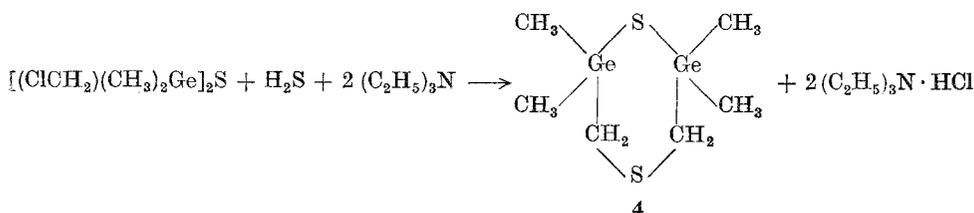
<sup>5</sup> K. A. Hooton und A. L. Allred, Inorg. Chem. **4**, 671 (1965).

Ausbeute (75% d. Th.), wenn man in eine durch Rühren emulgierte Mischung von **1** und  $\text{H}_2\text{O}$  5 Stdn. Schwefelwasserstoff einleitet und nach dem Ausäthern destilliert, als farblose, übelriechende Flüssigkeit.

Vergleicht man **2**, **1** und **3**, so kann man feststellen, daß auch hier im Falle des einfachsten organofunktionellen Germazans bzw. -oxans bzw. -thians die Beständigkeit der Bindung in der Reihenfolge  $\text{Ge—NH—Ge}$ ,  $\text{Ge—O—Ge}$ ,  $\text{Ge—S—Ge}$  zunimmt<sup>5, 6</sup>. Dies folgt zwangsläufig aus der Hydrolyse des Germazans, das dabei in Germoxan umgewandelt wird, und aus der Thiolyse des letzteren, die zur Darstellung des Germathians ausgenützt werden kann. Dies steht bemerkenswerterweise im Gegensatz zu den entsprechenden Siliciumverbindungen<sup>4</sup>, bei welchen die Beständigkeit in der Reihenfolge  $\text{NH} < \text{S} \ll \text{O}$  zunimmt.

## 2. Reaktionen von **1**, **2** und **3** mit $\text{H}_2\text{S}$ bzw. $\text{Na}_2\text{S}$

Wie schon bei den Versuchen zur Darstellung der Verbindung **3** aus Chlormethyltrimethylchlorgerman, Schwefelwasserstoff und Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor bemerkt wurde, ist auch das Chloratom am Kohlenstoff unter schärferen Reaktionsbedingungen substituierbar. Man erhält nach dem Schema



2,2,6,6-Tetramethyl-2,6-digerma-1,4-dithian (**4**) in präparativen Mengen, wenn man in eine benzolische Lösung des Digermathians (**3**) und äquivalenten Mengen Triäthylamin bei  $70^\circ$  Schwefelwasserstoff einleitet. Der entstehende Heterocyclus ist bei  $69\text{—}71^\circ/0,1$  Torr destillierbar und das im Kühler erstarrende Destillat kann aus Pentan umkristallisiert werden (Schmp.  $76^\circ$ ).

Daß tatsächlich die Verbindung **4** in der Struktur, wie in der Gleichung beschrieben, vorliegt — und nicht etwa das 2,5-Digerma-Isomere, wie dies bei der entsprechenden Siliciumverbindung<sup>4</sup> der Fall ist — zeigt neben dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum\* ( $\delta_{\text{CH}_2} = 122$  Hz,  $\delta_{\text{CH}_3} = 35$  Hz; Flächenverhältnis 1 : 3) die Spaltung mit Lithiummethyl, die nach folgender Reaktionsgleichung abläuft:

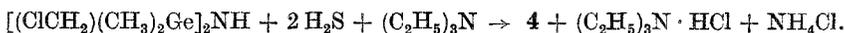


\* Aufgenommen in 5proz.  $\text{CCl}_4$ -Lösung gegen *TMS* (int.); Varian A 60 (60 Mc).

<sup>6</sup> J. Ruidisch und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **76**, 229 (1964).



Methode a entsteht wiederum unter Substitution der Ge—NH—Ge-Bindung durch Schwefel die Substanz 4 in 85% Ausbeute:



Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *Max Schmidt*, danken wir ebenso für finanzielle Unterstützung der Arbeit, wie dem Fonds der Chemischen Industrie.

### Experimenteller Teil

#### 1. 1,3-Bischlormethyltetramethyldigermoxan

18,7 g  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{GeCl}$ , in 150 ml *Et*<sub>2</sub>O gelöst, werden zu einer mit Eis gekühlten Mischung von 180 ml Äther und 55 ml 2*n*-NaOH unter kräftigem Rühren langsam zugetropft. Anschließend wird die äther. Phase von der wäbr. im Scheidetrichter abgetrennt und letztere 3mal mit etwa 20 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten äther. Lösungen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, der Äther abgezogen und das zurückbleibende Produkt (1) fraktioniert.

Sdp.<sub>13</sub> 113—115°, Ausb. 14 g (88% d. Th.).

C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O. Ber. C 22,5, H 5,04, Cl 22,1.

Gef. C 22,1, H 4,92, Cl 21,9.

Das H<sup>1</sup>-NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß 2 Signale im Flächenverhältnis 1 : 3 bei den chem. shift-Werten

$\delta_{\text{CH}_2}$  — 177 Hz,  $\delta_{\text{CH}_3}$  — 27 Hz.

#### 2. 1,3-Bischlormethyltetramethyldigermazan

In einem 500-ml-Dreihalskolben werden 18,76 g  $(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}$ , gelöst in 150 ml *Et*<sub>2</sub>O, in einem MeOH/CO<sub>2</sub>-Bad auf — 70° gekühlt. Die zur Umsetzung benötigte Menge NH<sub>3</sub> wird vorher in eine Falle einkondensiert. Nun wird dieser Ammoniak durch eine mit MeOH/CO<sub>2</sub> gekühlte Kühlschlange geleitet, wobei NH<sub>3</sub> kondensiert und zum Reaktionsgemisch tropft. Danach wird das Kühlbad entfernt und 3 Stdn. nachgerührt. Während dieser Zeit erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. Schon zu Beginn der Reaktion fällt NH<sub>4</sub>Cl aus. Über das Reaktionsgemisch wird ständig trockener Stickstoff geleitet. Danach wird das NH<sub>4</sub>Cl (5,4 g) in einer Umkehrfritte abgetrennt. Nach Abziehen des Äthers wird 2 destilliert. Sdp.<sub>0,1</sub> 72—74°, Ausb. 11 g (69% d. Th.).

C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>N. Ber. C 22,6, H 5,37, N 4,39.

Gef. C 23,2, H 5,68, N 4,30.

H<sup>1</sup>-NMR-Spektrum:  $\delta_{\text{CH}_2}$  — 183 Hz,  $\delta_{\text{CH}_3}$  — 23 Hz.

#### 3. 1,3-Bischlormethyltetramethyldigermathian (3)

14 g  $[(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{Ge}]_2\text{O}$  werden mit 50 ml Wasser durch kräftiges Rühren emulgiert. In diese Emulsion leitet man bei 80° 5 Stdn. H<sub>2</sub>S. Dann werden die beiden Phasen getrennt und die wäbr. Phase 3mal mit 25 ml Äther

ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 139—141°, Ausb. 11 g (75% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{GeS}$ . Ber. C 21,4, H 4,79, Cl 21,1, S 9,53.  
Gef. C 21,4, H 4,84, Cl 20,7, S 9,80.

$\text{H}^1$ -NMR-Spektrum:  $\delta_{\text{CH}_2}$  — 185 Hz,  $\delta_{\text{CH}_3}$  — 39 Hz.

#### 4. Methode a

0,05 Mol **3** und 0,1 Mol Triäthylamin, gelöst in etwa 100 ml Benzol, werden auf etwa 70° erhitzt. Dann wird unter Rühren etwa 10 Stdn.  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Das ausgeschiedene  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$  (0,1 Mol) in einer Umkehrfritte abfiltriert und die benzol. Lösung fraktioniert. Sdp.<sub>0,1</sub> 71—72°; **4** kristallisiert aus Pentan, Schmp. 76°, Ausb. 78%.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Ge}_2\text{S}_2$  (297,5). Ber. C 24,2, H 5,42, S 21,6, S 10,8.  
Gef. C 24,4, H 5,53, S 21,8, S 10,2.

Mol.-Gew. (Kryosk., Benzol) Gef. 299.

#### Spaltung von **4** mit $\text{Li}-\text{CH}_3$

1 g **4**, gelöst in 50 ml Äther, wird mit 10 ml 0,62*m*- $\text{LiCH}_3$ -Lösung (= 30% Überschuß) unter Eiskühlung versetzt und dann 5 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des entstandenen  $\text{Li}_2\text{S}$  in der Umkehrfritte wird destilliert: Sdp.<sub>0,1</sub> 80°.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{Ge}_2\text{S}$ . Ber. C 32,5, H 7,45, S 10,8.  
Gef. C 31,7, H 6,98, S 11,6.

$\text{H}^1$ -NMR-Spektrum:  $\delta_{\text{CH}_3}$  — 15 Hz,  $\delta_{\text{CH}_2}$  — 138 Hz.  
Flächenintegral: 9 : 2.

#### 4., 5., 6. Methode b

0,05 Mol des Germathians, -oxans, -azans werden mit 0,05 Mol trockenem  $\text{Na}_2\text{S}$  (dargestellt aus Na und S in flüss.  $\text{NH}_3$ ) in etwa 80 ml trockenem Äther unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre etwa 8 Tage gerührt. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen NaCl in einer Umkehrfritte wird fraktioniert; **4**: Sdp.<sub>0,1</sub> 72—73°, Ausb. 67% d. Th. laut NMR-Spektrum identisch mit der nach Methode a dargestellten Substanz. **5**: Sdp.<sub>0,1</sub> 79—81°, Ausb. 61% d. Th.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Ge}_2\text{OS}$ . Ber. C 25,6, H 5,73, S 11,4.  
Gef. C 25,4, H 5,40, S 11,0.

**6**: Schmp. (aus Pentan): 170—172°, Ausb. 74% d. Th.

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{Ge}_2\text{NS}$ . Ber. C 25,7, H 6,08, N 4,99, S 11,4.  
Gef. C 24,7, H 6,07, N 4,59, S 11,1.