

ÜBER CYCLISCHE PHENYLGERMANIUM-VERBINDUNGEN $[(C_6H_5)_2Ge]_n$

Wilhelm P. Neumann und Klaus Kühlein

Chemisches Institut der Universität Giessen

(Received 7 July 1963)

Sowohl für das Diphenylsilicium $[(C_6H_5)_2Si]_n$ ¹⁻³ wie für das Diphenylzinn $[(C_6H_5)_2Sn]_n$ ⁴ wurde bewiesen, daß phenylsubstituierte Ringe vorliegen, deren Gliederzahl je nach den Bedingungen bei der Darstellung verschieden sein kann. Über das Diphenylgermanium war jedoch bisher nur sehr wenig bekannt^{5,6}.

Vor kurzem konnten wir über die Synthese des Octaphenyl-cyclo-tetragermans $[(C_6H_5)_2Ge]_4$ (A) aus Diphenylgermanium-dihydrid und Diäthylquecksilber berichten⁷. Unsere Suche nach dem entsprechenden Pentameren (B) und dem Hexameren (C) führte nun zum Erfolg, als wir Diphenylgermanium-dichlorid bei Raumtemperatur mit Naphthalin-natrium in Dimethoxy-äthan⁸ behandelten.

¹ H. Gilman und G.L. Schwebke, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1016 (1963). Dort weitere Literatur.

² H. Gilman, Angew. Chem. **74**, 951 (1962)

³ A.W.P. Jarvie, H.J.S. Winkler, D.J. Peterson und H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1921 (1961). Dort weitere Literatur.

⁴ W.P. Neumann und K. König, Angew. Chem. **74**, 215 (1962); Internat. Ed. **1**, 212 (1962).

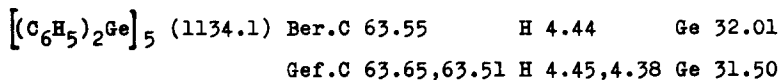
⁵ C.A. Kraus und C.L. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 4031 (1930)

⁶ F. Rijkens: Organogermanium Compounds. A Survey of The Literature from January 1950 to July 1960. Schotanus u. Jens, Utrecht 1960.

⁷ W.P. Neumann, Vortrag Chemiedozententagung Braunschweig, 18.4.1963, ref. in Angew. Chem. **75** (1963) im Druck.

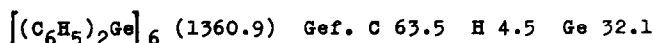
⁸ Dargestellt nach L. Horner und H. Güsten, Liebigs Ann. Chem. **622**, 99 (1962).

Nach Eindampfen der farblosen Mischung und Entfernung von Naphthalin mittels Wasserdampf und von gelben Harzen (polymerem Diphenylgermanium) mittels Äther lösten wir mit wenig kaltem Benzol Substanz B, die mit Äther gut kristallin gefällt wird. Reinausbeute 37% d. Th. Eine weitere Fraktion erhält man beim Eindampfen der Mutterlauge.



Molekulargewichtsbestimmung⁹: 1090, 1098, 1165, 1090.

Das in kaltem Benzol Unlösliche extrahiert man in einer Hülse 8 Stdn. mit siedendem Benzol, aus dem 7% d. Th. an Substanz C einheitlich kristallisieren.

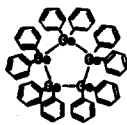


Molekulargewichtsbestimmung⁹: 1320, 1400.

Aus den Eigenschaften von B und C (s. auch TAB. 1 und FIG. 1) und den engen Beziehungen zum Vierring A sowie den analogen Si-Verbindungen¹⁻³ schlossen wir auf das Vorliegen der Ringstrukturen B und C. - Mit Lithium in Tetrahydrofuran erhält man ein ähnliches Ergebnis, jedoch sind die Ausbeuten geringer und die Aufarbeitung langwieriger.



A



B



C

⁹ Alle Molekulargewichte wurden mit dem Thermistor-Dampfdruck-Osmometer Mechrolab Modell 301 A ermittelt.

Interessant ist, daß einige Eigenschaften unserer Organogermaniumverbindungen A, B und C sehr gut mit denen der analogen Siliciumderivate¹⁻³ übereinstimmen, siehe TAB. 1.

TABELLE 1

Parallelität einiger Eigenschaften der Ge-Ringe $[(C_6H_5)_2Ge]_n$ A, B, C mit denen der analogen Si-Ringe¹⁻³.

	n = 4	n = 5	n = 6 ¹¹
Löslichkeit in Benzol	gering	sehr gut	sehr gering
Kristallform	Prismen	rechteckige Prismen	monokline Prismen
Schmelzpunkt	238 ^o 10 321-3 ^o 3 bzw.	360 ^o	360 ^o
Spaltung durch J ₂ in Benzol 20 ^o	rasch	keine	keine

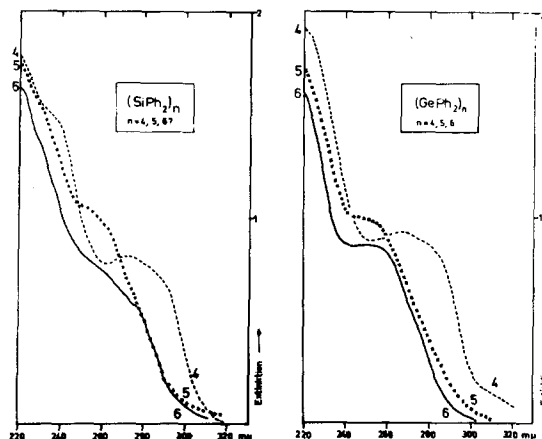
Auch die UV-Spektren, die wir zu diesem Zweck gemessen haben, sind sehr ähnlich (siehe FIG. 1). Die hierfür benötigten Verbindungen $(C_6H_5)_{10}Si_5$ und $(C_6H_5)_{12}Si_6$ haben wir analog zu obiger Vorschrift aus Diphenylsilicium-dichlorid und Naphthalin-natrium mit Reinausbeuten von 40 bzw. 4.4% hergestellt. Die Eigenschaften stimmen mit den angegebenen¹⁻³ überein. Angaben über Kristallformen (TAB. 1) entstammen eigenen Beobachtungen.

Der Vierring A wird durch ein Mol Jod in Benzol schon bei Raumtemperatur so rasch gespalten, daß man ihn gut titrieren kann. Das entstehende Dijodid (siehe Formelschema, Molekulargewicht ber. 1161.1, gef. 1152) geht mit Natron-

¹⁰ Mittels Mikro-Schmelzpunktsapparat nach Kofler bestimmt.

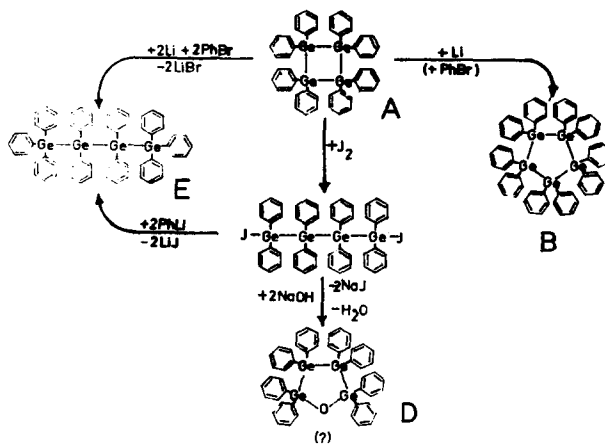
¹¹ Die Ringstruktur des Dodecaphenyl-hexasilans ist sehr wahrscheinlich².

FIGUR 1



lauge in eine rhombisch kristalline Substanz mit der wahrscheinlichen Struktur D über (Schmp. $206 - 207^{\circ}$, Ge-O-Bande bei 855 cm^{-1} , keine OH-Bande). Mit Lithiumphenyl entsteht aus dem Dijodid das kristalline, bei $274 - 276^{\circ}$

FIGUR 2



schmelzende, in Benzol gut lösliche Decaphenyl-tetragerman E (Molekulargewicht ber. 1061.5, gef. 1074). Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man A in Tetrahydrofuran erst mit Lithium und dann mit Brombenzol behandelt. Der Mischschmelzpunkt beider Präparate zeigt keine Depression. Außer E entsteht dabei - besonders mit überschüssigem Lithium - überraschenderweise auch der Fünfring B. Anscheinend lagern sich unter Einwirkung des Brombenzols¹² kleinere Bruchstücke (evtl. monomeres Diphenylgermanium, entstanden aus dem Dilithiumderivat) zum Fünfring B zusammen.

Kraus und Brown⁵ haben 1930 ein tetrameres Diphenylgermanium in 10 - 20-proz. Ausbeute erhalten, ohne jedoch auf die mögliche Struktur einzugehen. Wir konnten jetzt klären, daß diese Verbindung mit unserem Vierring A identisch ist. Statt des früher angegebenen Schmelzpunkts von 294° fanden wir - genau wie bei unserem Präparat⁷ 238 - 239°¹⁰ (geringe Zersetzung). Wir konnten die Reinausbeute auf 33% d. Th. (neben polymerem Harz) erhöhen, indem wir das in Xylol gelöste Diphenylgermanium-dichlorid langsam zur heftig gerührten Emulsion von Natrium in siedendem Xylol tropften. Der Mischschmelzpunkt dieses Präparates mit dem aus Diphenylgermanium-dihydrid gewonnenen⁷ zeigte keine Depression.

¹² Dies ist vielleicht eine Parallele zur Einwirkung gewisser Alkali-aryle auf Alkylhalogenide, siehe z.B. G.E. Coates: *Organo-Metallic Compounds*, 2. Aufl., Methuen a.Co., London 1960.