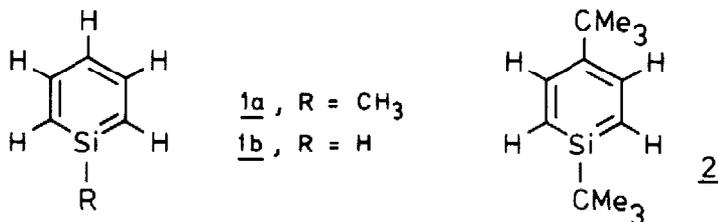


1.4-DI-TERT.BUTYL-GERMABENZOL-ERZEUGUNG UND ABFANGREAKTIONEN  
GERMABENZOL- UND 1.2-DIHYDROGERMABENZOL-DIMERE

Von G. Märkl und D. Rudnick  
Institut für Chemie der Universität Regensburg

Summary: Dehydrobromination of 1.4-di-tert.butyl-1-bromo-1-germa-cyclohexa-2.4-diene forms 1.4-di-tert.butyl-1-germabenzene, which dimerizes or can be intercepted by Diels-Alder-reaction with dienes.

Silabenzole konnten bislang nur als reaktive Zwischenstufen nachgewiesen werden. Die bei der Dehydrochlorierung von 1-Methyl-1-chlor-1-silacyclohexa-2.4-dien in Gegenwart von Hexafluorbutin [1] bzw. bei der Thermolyse von 1-Methyl-1-allyl-1-silacyclohexa-2.4-dien in Gegenwart von Hexafluorbutin bzw. Acetylen [2] isolierten 1-Silabarrelene lassen auf intermediär gebildetes 1-Methyl-1-silabenzol 1a schließen. Das thermolytisch erzeugte 1-Methyl-1-silabenzol [3] und das analog erhaltene 1H-1-Silabenzol 1b [4] konnten inzwischen auch durch ihre PE-Spektren nachgewiesen werden, von dem bei 10<sup>0</sup>K auf einer Matrix eingefrorenem 1b gelang es, die UV- und IR-Spektren aufzunehmen:



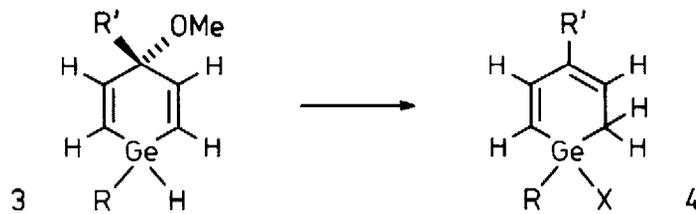
Wir konnten zeigen, daß das durch Dehydrochlorierung von 1.4-Di-tert.butyl-1-chlor-1-silacyclohexa-2.4-dien mit LiN(iProp)<sub>2</sub> gebildete 1.4-Di-tert.butyl-1-silabenzol 2 sich glatt mit 1.3-Dienen in einer Diels-Alder-Reaktion an der Si=C-Doppelbindung als Dienophil abfangen läßt und daß es - in Abwesenheit von Abfangreagentien - zum 1.3-Disilacyclobutanderivat dimerisiert [5].

Die Ursache für die hohe Reaktivität des Silabenzols liegt in der durch die geringe Elektronegativität des Siliziums ( $\chi_{\text{Si}} = 1.74$  (1.90);  $\chi_{\text{C}} = 2.50$  (2.55)) bewirkten starken Polarisierung der Si=C-Doppelbindung; diese Situation wird durch mehrere theoretische Berechnungen des Silabenzols [6] bestätigt.

Bei der gegenüber Silizium deutlich größeren Elektronegativität des Germaniums ( $\chi_{\text{Ge}} = 2.02$ ) war es interessant, zu prüfen, ob das Germabenzol eine

gegenüber Silabenzol verringerte Reaktivität als Ergebnis einer elektronischen und thermodynamischen Stabilisierung besitzt.

Die Darstellung der 1R, 4R'-1-Halogen-1-germacyclohexa-2.4-diene 4 gelingt, wie kürzlich beschrieben [7], aus den entsprechenden 1H-4-Methoxy-1-germacyclohexa-2.5-dienen 3 [8] durch reduzierende Etherspaltung mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu den 1H-1-Germacyclohexa-2.4-dienen und anschließende Ge-H → GeCl bzw. GeBr-Halogenierung mit PCl<sub>5</sub> bzw. N-Bromsuccinimid:



Die Umsetzung von 4a, R = CH<sub>3</sub>, R' = CMe<sub>3</sub>, X = Br mit <sup>t</sup>BuLi, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li bzw. LiN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> führt nicht zur HBr-Eliminierung, sondern zur direkten Substitution am Germanium; die Umsetzung von 4a mit der sterisch gehinderten Base LiN(iProp)<sub>2</sub> liefert ebenfalls praktisch ausschließlich das Substitutionsprodukt.

Im 1.4-Di-tert.butyl-1-chlor-1-germacyclohexa-2.4-dien 4b (R, R' = <sup>t</sup>Bu, X = Cl) wird bei der Umsetzung mit sterisch gehinderten Basen (<sup>t</sup>BuLi, LiN(iProp)<sub>2</sub>) die S<sub>N</sub>-Reaktion am Germanium aus sterischen Gründen unterbunden. Die Umsetzung von 4b mit diesen Basen bleibt auf der Metallierungsstufe stehen, das Ge-Cl-Chlor ist eine zu schwache nucleofuge Abgangsgruppe.

Erst im 1.4-Di-tert.butyl-1-brom-1-germacyclohexa-2.4-dien 4c (R, R' = <sup>t</sup>Bu, X = Br) ist die HHal-Eliminierung möglich, Substitutionsprodukte werden nicht beobachtet.

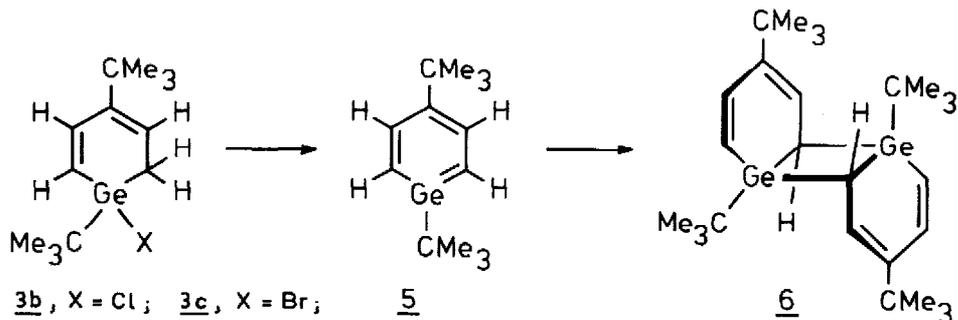
Die Umsetzung von 4c mit äquimolaren Mengen <sup>t</sup>BuLi in n-Pentan (30 min bei 0 °C, 24h bei 20 °C) liefert nach der chromatographischen Aufarbeitung (Kieselgel 60, Petrolether 50-70 °C) ein schwach gelbes, kristallines Produkt, bei dem es sich um das 1.3-Digermacyclobutan-Dimere 6 des 1.4-Di-<sup>t</sup>butyl-1-germa-benzols 5 handelt, das unter den obigen Reaktionsbedingungen nicht stabil ist.

6, Ausb. 56 %; Schmp. 186-188 °C (aus wenig Isopropanol);

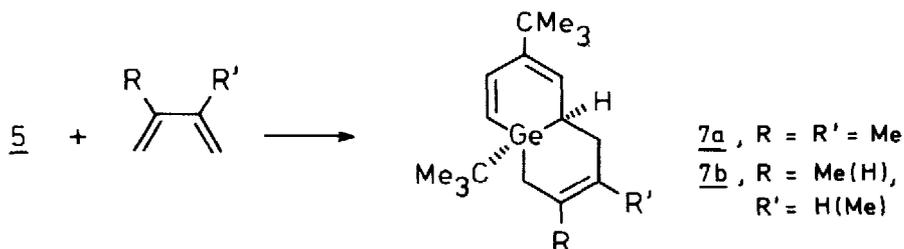
MS (CH<sub>5</sub>, 70 eV): M<sup>+</sup>, m/e = 504 (6 %); [M-<sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 447 (16 %); M/2<sup>+</sup> (Germabenzolradikalkation), 252 (78 %); [252-<sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 195 (100 %).

Modellbetrachtungen und spektroskopische Daten sprechen für die anti-Anordnung in 6. Das chemische Verhalten der Ge=C-Bindung ist demnach

dem des 1,1-Dimethylgermaethens vergleichbar [9], das ebenfalls spontan zum 1,3-Digermacyclobutan dimerisiert:



Das intermediäre Auftreten des Germabenzols 5 läßt sich durch Abfangreaktionen mit 1,3-Dienen weiter erhärten. Die Umsetzung von 4c in n-Pentan mit einer äquimolaren Menge  $LiN(iProp)_2$  in THF in Gegenwart von überschüssigem 2,3-Dimethyl-but-1,3-dien (THF/Dien v:v = 1:1) liefert nach der chromatographischen und destillativen Aufarbeitung das Diels-Alder-Addukt 7a:



7a, Sdp. (Mikrodestillation, Badtemp.)  $90-100^\circ C/10^{-2}$  Torr, Ausb. 20 %, farblose Flüssigkeit;

MS (CH<sub>5</sub>, 70 eV):  $M^+$ ,  $m/e = 334$  (14 %);  $[M-\cdot C_4H_9]^+$ , 227 (30 %);  $[M-\cdot C_6H_{10}]^+$  (Germabenzolradikalkation), 252 (100 %);  $[252-\cdot C_4H_9]^+$ , 195 (38 %).

Damit ist es erstmals gelungen, ein Germabenzolderivat zu synthetisieren und als reaktive Zwischenstufe nachzuweisen.

Die analoge Umsetzung von 4c mit Isopren (30 min bei  $0^\circ C$ , 3h bei  $25^\circ C$ ) liefert das Dienaddukt 7b in 35-proz. Ausbeute als schwach gelbe Flüssigkeit, bei dem ein Isomerengemisch ( $R = Me(H), R' = H(Me)$ ) vorliegt.

7b, Sdp. (Luftbadtemp.)  $95-100^\circ C/10^{-2}$  Torr;

MS (CH<sub>5</sub>, 70 eV):  $M^+$ ,  $m/e = 320$  (9 %);  $[M-\cdot C_4H_9]^+$ , 263 (70 %);  $[M-\cdot C_5H_8]^+$  (Germabenzolradikalkation), 252 (100 %);  $[252-\cdot C_4H_9]^+$ , 195 (45 %).

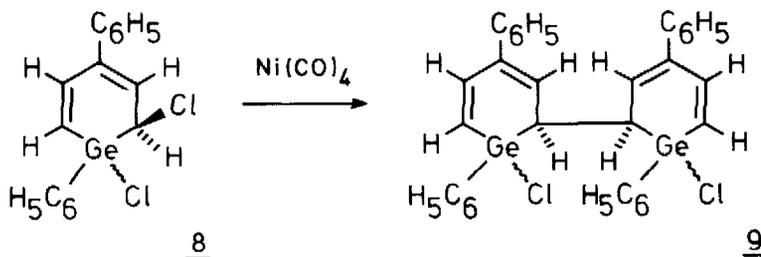
Die Darstellung von 5 aus 4c mit  $t\text{BuLi}$  als Base in Gegenwart von Isopren liefert das analoge Addukt 7b (62 %), als Nebenprodukt tritt eine Verbindung auf, die formal durch Addition von 1 Mol  $t\text{BuLi}$  an 7b entstanden ist.

Die Verbesserung der Qualität der Abgangsgruppe X am Germanium in 4 durch Ersatz des Bromids durch den Phosphonat- bzw. Tosylat-Rest ( $R=R'=C(\text{CH}_3)_3$ ; 4d,  $X=OP(O)(OC_6H_5)_2$ ; 4e,  $X=OTos$ ) gelingt durch Umsetzung mit den entsprechenden Silbersalzen.

Überraschenderweise entsteht bei der Einwirkung von  $t\text{BuLi}$  auf 4d das Substitutionsprodukt 1.1.4-Tri- $t$ -butyl-1-germacyclohexa-2.4-dien, es bedarf der weiteren Prüfung, ob hierbei 5 als Zwischenstufe auftritt.

Versuche, durch Dechlorierung von 1.2-Dichlor-1-germacyclohexa-2.4-dienen zu Germabenzolen zu gelangen, verlaufen unerwartet. 1.4-Diphenyl-1.6-dichlor-1-germacyclohexa-2.4-dien 8, aus 1.4-Diphenyl-1-chlor-4-methoxy-1-germacyclohexa-2.5-dien mit  $\text{BCl}_3$  zugänglich, reagiert mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in abs. Benzol ( $25^\circ\text{C}$ , 16h) nicht unter Halogen-Eliminierung zum Germabenzol; bei der chromatographischen Aufarbeitung (scharf getrocknetes Kieselgel 60, Ether) wird ein Dimeres 9 isoliert, dessen Bildung wohl über einen Bis-( $\pi$ -pentadienyl) $\text{Ni}^0$ -Komplex erfolgt ist.

9, schwach bräunliche Kristalle, Schmp.  $220-221^\circ\text{C}$  (aus Benzol/Petrol-ether), Ausb. 18 %; MS (70 eV):  $M^+$ ,  $m/e = 646$  (4 %).



#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Th.J. Barton, D.S. Banasiak, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5199 (1977);
- [2] Th.J. Barton, G.T. Burns, *ibid.* 100, 5246 (1978);
- [3] B. Solouki, A. Bowling, H. Bock, Th.J. Barton, *ibid.*, im Druck;
- [4] H. Bock, G. Maier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27, 689 (1979);
- [5] G. Märkl, P. Hofmeister, *Angew. Chem.* 91, 863 (1979);
- [6] M.J.S. Dewar, D.H. Lo, Ch.A. Ramsden, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1311 (1975); H.B. Schlegel, B. Coleman, M. Jones, Jr.; *ibid.* 100, 6499 (1978);
- [7] G. Märkl, D. Rudnick, *J. Organometal. Chem.*, im Druck;
- [8] G. Märkl, D. Rudnick, *ibid.* 181, 305 (1979);
- [9] Th.J. Barton, E.A. Kline, P.M. Gervy, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3078 (1973).

(Received in Germany 28 January 1980)