

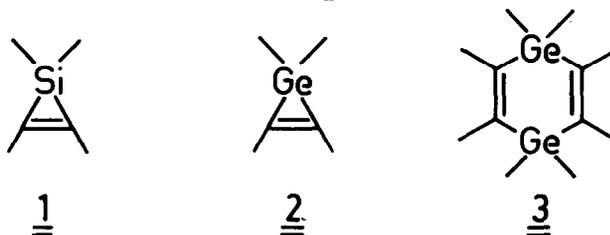
SYNTHESE ZWEIER GERMIRENE

Adolf Krebs\* und Jürgen Berndt

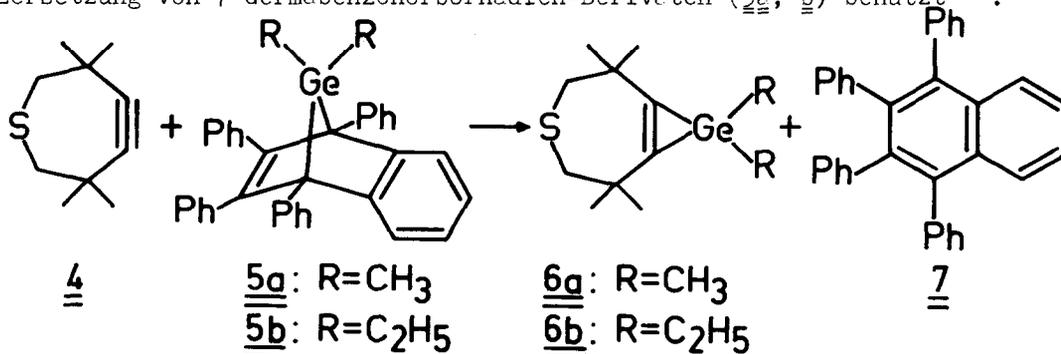
Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg,  
 Martin-Luther-King-Platz 5, 2000 Hamburg 13, Germany

Summary: The first isolable germirenes, 6a and 6b, were prepared by addition of dimethyl- and diethylgermylene, resp., to the seven-membered thiacycloalkyne 4.

Eine Reihe von Silirenen (1) wurden in den letzten Jahren dargestellt und ihre Reaktionen untersucht <sup>1,2</sup>). Dagegen sind bisher alle Versuche, Germirene (2) herzustellen, gescheitert <sup>3-5</sup>); meistens wurden bei diesen Additionsreaktionen von Germylenen an Alkine an Stelle der erwarteten Germirene 1,4-Digermacyclohexadiene (3) isoliert.

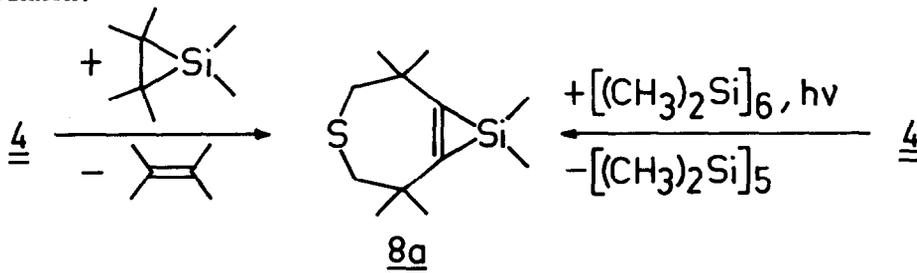


Eine kinetische Stabilisierung des Germiren-Systems sollte durch Einführung großer Substituenten in den Ausgangsverbindungen sowohl an der C≡C-Dreifachbindung als auch am Germanium möglich sein. Als Acetylen-Komponente hat sich hierbei das 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacycloheptin (4) <sup>6</sup>) bewährt, das hohe Reaktivität mit effektiver sterischer Abschirmung des entstehenden Produkts verbindet. Zur Erzeugung der Germylene haben wir die thermische Zersetzung von 7-Germabenzonorbornadien-Derivaten (5a, b) benutzt <sup>5</sup>).



Bei der thermischen Zersetzung einer etwa 2 molaren Lösung von 5a in Benzol (3 h, 70° C) in Gegenwart eines 15 molaren Überschusses an 4 wurde nach Entfernen des Lösungsmittels und der Hauptmenge von 4 im Vakuum und Ausfällen des 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalins (7) mit n-Pentan ein Produktgemisch von 4 und 6a im ungefähren Verhältnis 1:1 erhalten (Bestimmung durch gaschromatographische Analyse). Die Umsetzung von 5b mit 4 wurde unter analogen Bedingungen durchgeführt; hierbei trat allerdings bereits bei 25° C Reaktion ein. Die Aufarbeitung wurde wie oben durchgeführt; wegen des größeren Unterschieds im Siedepunkt von 4 und 6b läßt sich aber hier überschüssiges 4 im Vakuum vollständig entfernen und das Germiren 6b in mehr als 95 %iger Reinheit gewinnen. Bei Versuchen, durch präparative Gaschromatographie 6a und 6b weiter zu reinigen, trat im Gegensatz zum Siliren 8a Zersetzung ein.

Der Beweis für die Germiren-Strukturen von 6a und 6b beruht auf den Massenspektren, den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (s. Tabelle) und den Reaktionsprodukten mit Methanol. Weiterhin war der Vergleich mit den spektroskopischen Daten des 6a entsprechenden Silirens 8a, das aus 4 und Hexamethylsiliran gewonnen wurde, bei der Strukturaufklärung von 6a hilfreich. Außerdem war es möglich, Dimethylsilylen durch Photolyse von Dodecamethylcyclohexasilan in Gegenwart von 4 zu erzeugen und auf diese Weise 8a zu gewinnen.



Das Germiren 6a zersetzte sich bei Luftkontakt sofort, während unter den gleichen Bedingungen 6b nach 30 min gaschromatographisch noch eindeutig nachzuweisen war. Bei dieser Reaktion bildete sich aus 6b ein Produkt der Molmasse 332 (bez. auf <sup>74</sup>Ge); dies entspricht 6b + O<sub>2</sub>. Auch bei der Reaktion mit Methanol zeigte sich die höhere kinetische Stabilisierung durch die Ethylgruppen von 6b im Vergleich zu 6a: die Methanolyse zu 9a erfolgt mindestens 5 mal so schnell wie die zu 9b <sup>7)</sup>.

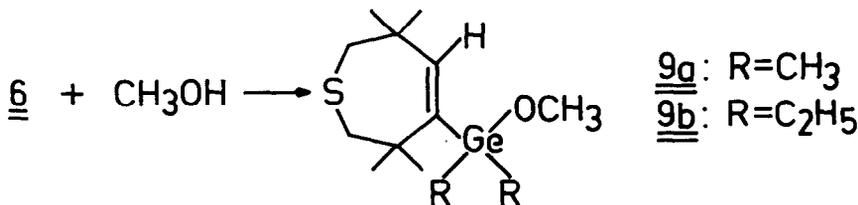


Tabelle: Spektroskopische Eigenschaften von 3a, 6a und 6b.

	<u>3a</u>	<u>6a</u>	<u>6b</u>
MS <sup>a)</sup>	226(49,64%; M <sup>+</sup> ) 211(76,98%; M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> ) 170(7,84%; M <sup>+</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) 155(100%; M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) 124(76,03%; M <sup>+</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S) 73(71,38%; SiMe <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) 91(42,25%; H <sub>2</sub> <sup>†</sup> SCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	272(0,73%; M <sup>+</sup> ) 257(23,42%; M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> ) ./. 201(40,66%; M <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) 170(20,80%; M <sup>+</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S) 119(33,84%; GeMe <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) 91(100%; H <sub>2</sub> <sup>†</sup> SCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	300(2,41%; M <sup>+</sup> ) 271(70,64%; M <sup>+</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) ./. 215(6,83%; M <sup>+</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) 198(19,45%; M <sup>+</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S) 147(7,31%; GeEt <sub>2</sub> Me <sup>+</sup> ) 91(100%; H <sub>2</sub> <sup>†</sup> SCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
<sup>1</sup> H-NMR <sup>b)</sup>	δ=0.11(s, 6H, Si-CH <sub>3</sub> ) δ=1.12(s, 12H, C-CH <sub>3</sub> ) δ=2.55(s, 4H, CH <sub>2</sub> )	δ=0.40(s, 6H, Ge-CH <sub>3</sub> ) δ=1.12(s, 12H, C-CH <sub>3</sub> ) δ=2.59(s, 4H, CH <sub>2</sub> )	δ=0.92-1,05(A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> , 10H, Ge-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) δ=1.12(s, 12H, C-CH <sub>3</sub> ) δ=2.60(s, 4H, CH <sub>2</sub> )
<sup>13</sup> C-NMR <sup>c)</sup>	δ=-2.15(q, Si-CH <sub>3</sub> ) δ=28.11(q, C-CH <sub>3</sub> ) δ=43.44(s, C-CH <sub>3</sub> ) δ=50.63(t, CH <sub>2</sub> ) δ=158.44(s, C=C)	δ=-1.41(q, Ge-CH <sub>3</sub> ) δ=28.20(q, C-CH <sub>3</sub> ) δ=42.84(s, C-CH <sub>3</sub> ) δ=50.45(t, CH <sub>2</sub> ) δ=154.05(s, C=C)	δ=7.30(t, Ge-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) δ=10.84(q, Ge-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) δ=28.72(q, C-CH <sub>3</sub> ) δ=42.38(s, C-CH <sub>3</sub> ) δ=50.60(t, CH <sub>2</sub> ) δ=151.53(s, C=C)

a) 70eV-Spektren; die Daten von 6a und 6b beziehen sich auf <sup>74</sup>Ge.

b) 270MHz-Spektren; MH 270 (Bruker); Chem.Versch. in ppm bez. auf TMS; Lösungen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

c) 67,91 MHz-Spektren; MH 270 (Bruker); Chem.Versch. in ppm bez. auf TMS; Lösungen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; CW und BB.

Diese Ergebnisse zeigen, daß Germirene sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Substanzen sind, aber mit ausreichend großen Substituenten bei Raumtemperatur isoliert werden können. Unsere Bemühungen zielen darauf ab, die Beständigkeit von Germirenen durch Einführung noch größerer Substituenten weiter zu erhöhen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1) P.P. Gaspar, "Silylenes" in "Reactive Intermediates", Vol. 2, 335, J.Wiley & Sons. New York, 1981 und dort zitierte Arbeiten.
- 2) M. Ishikawa, H. Sugisawa, O. Harata und M. Kumada, J.Organomet.Chem., 217, 43 (1981).
- 3) M.E. Volpin, Yu. D. Koreshkov, V.G. Dulova und D.N. Kursanov, Tetrahedron 18, 107 (1962).
- 4) F. Johnson, R.S. Gohlke und W.H. Nasutavicus, J.Organomet.Chem. 3, 233 (1965); R. West und R.E. Bailey, J.Am.Chem.Soc. 85, 2871 (1963).  
N.G. Bokii und Yu.T. Stuchkow, J.Struct.Chem. 6, 543 (1965).
- 5) W.F. Neumann und M. Schriewer, Tetrahedron Lett. 1980, 3273; wir danken Herrn Prof. Dr. W.F. Neumann für die Überlassung der Dissertation von M. Schriewer, Dortmund.
- 6) A. Krebs und J. Wilke, Topics in Current Chemistry, 109, 189, Springer-Verlag, Berlin 1983.
- 7) Die Strukturen von 2a und 2b wurden durch spektroskopische Daten gesichert.

(Received in Germany 28 June 1983)