

TRIMETHYLSILYL-1,2-VERSCHIEBUNG VON GERMANIUM ZU KOHLENSTOFF  
 BEI DER SPALTUNG VON [(TRIMETHYLSILYL)-GERMYL]METHYL-ETHERN

G. Märkl und R. Wagner

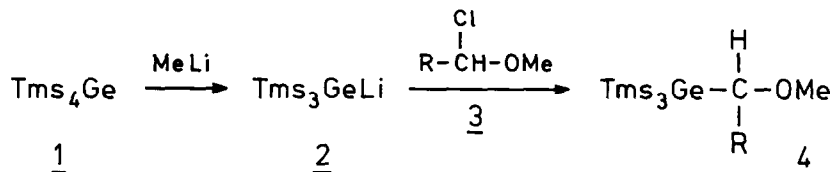
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg  
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Summary: The ether-cleavage of all investigated [(tristrimethylsilyl)-germyl]ether and aryl(alkyl)-[(bisdimethylsilyl)-germyl]ether by  $\text{BCl}_3$  is accompanied by the title-rearrangement.

Eine kürzlich erschienene Arbeit über [Tris(trimethylsilyl)-germyl]-Verbindungen von A.G. Brook u. Mitarb. [1] veranlaßt uns, über eigene Ergebnisse zur Chemie von Tetrakis(trimethylsilyl)german 1 zu berichten.

Das German 1 [2], durch Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und  $\text{GeCl}_4$  mit geraspeltem Lithium in THF bei  $-40^\circ\text{C}$  zugänglich (farblose, im Hochvakuum sublimierbare Verb., Schmp.  $270^\circ\text{C}$ ), läßt sich analog dem [Tetrakis(trimethylsilyl)]-silan [3] durch Umsetzung mit  $\text{MeLi}$  in THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  (0.2 m Lösung, Rkt.-zeit 48 h,  $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle zum [Tris(trimethylsilyl)-germyl]lithium 2 spalten [4].

Bei der Umsetzung von 2 mit den (Alkyl, Aryl)-halogenmethylethern 3 in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  bis  $25^\circ\text{C}$  werden die (Alkyl, Aryl)-[tris(trimethylsilyl)-germyl]-methylether 4 als farblose, wachsartig kristalline Verbindungen in 57-89-proz. Ausb. erhalten (Tab. 1):



a, R= H; b, R=  $\text{Me}_3\text{C}$ ; c, R=  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; d, R= Mesityl;  $\text{Me}_3\text{Si} \equiv \text{Tms}$ .

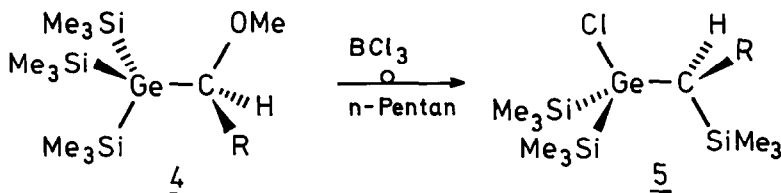
Bei der Umsetzung der [Tris(trimethylsilyl)-germyl]ether 4 mit äquimolaren Mengen  $\text{BCl}_3$  in abs. n-Pentan/Hexan (Rkt.zeit 30 min bei  $0^\circ\text{C}$ , dann 30 min bei  $25^\circ\text{C}$ ) erhält man nach der destillativen Aufarbeitung farblose Öle,

Tab. 1: Physikalische und spektroskopische Daten von 4

Verb. R <sup>a)</sup>	Ausb. [%]	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren (CDCl <sub>3</sub> , δ(ppm)); SiMe <sub>3</sub> ; CHR; OMe; R. MS (70 eV), m/z (rel. Int. %)
<u>4a</u> <u>H</u>	89	0.23 (s); 3.66 (s); 3.24 (s); M <sup>+</sup> , 334 (< 1); [(Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> Ge] <sup>+</sup> , 289 (14); [Me-SiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 261 (14); [M-MeOSiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 230 (73); 215 (100) b)
<u>4b</u> <u>CMe<sub>3</sub></u>	76	0.25 (s); 3.46 (s); 3.32 (s); 0.93 (s);
<u>4c</u> <u>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></u>	57	0.14 (s); 4.67 (s); 3.22 (s); 7.15-7.37 (m); M <sup>+</sup> , 410 (< 1); [M-MeOSiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 306 (60); [(Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> Ge] <sup>+</sup> , 289 (71); 215 (100) b)
<u>4d</u> <u>Mesityl</u>		0.15 (s); 3.84 (s); 3.07 (s); Phenyl-H: 6.77 (s); o-CH <sub>3</sub> : 2.25 (s); p-CH <sub>3</sub> : 2.44 (s); [Ge(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 289 (< 1); [Mesityl-CHOCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 163 (100).

a) Sdp. [°C]/10<sup>-2</sup> Torr; 4a: 100, Schmp. 56-58; 4b: Subl. 110, wachsartig; 4c: Subl. 130, wachsartig; 4d: Subl. 110, Schmp. 119-121; b) in allen Massenspektren tritt das Signal [Me<sub>2</sub>Si-Si(SiMe<sub>3</sub>) = CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> als base-peak auf.

bei denen es sich um die Umlagerungsprodukte 5 einer durch die Ether-spaltung ausgelösten 1,2-Verschiebung eines SiMe<sub>3</sub>-Restes vom Germanium zum benachbarten Kohlenstoffatom handelt (Tab. 2):

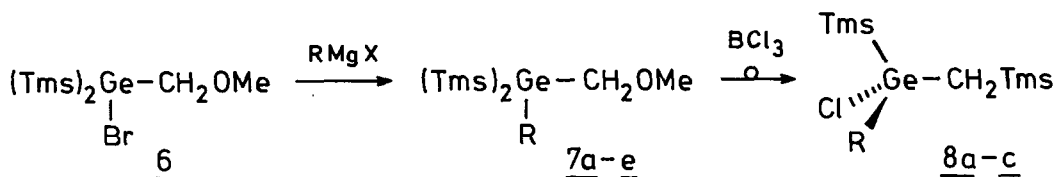
Tab. 2: Physikalische und spektroskopische Daten der 1-[Chlor-bis-(trimethylsilyl)-germyl]-1-trimethylsilyl-alkane 5

Verb. R <sup>a)</sup>	Ausb. [%]	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ(ppm), Ge-SiMe <sub>3</sub> ; C-SiMe <sub>3</sub> , -CHR, R; MS (70 eV); m/z (rel. Int. %)
<u>5a</u> <u>H</u>	99	0.30 (s); 0.09 (s); 0.50 (s); M <sup>+</sup> , 338 (< 1); [M- ·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 323 (18); [M- ·Cl] <sup>+</sup> , 303 (6); [M- ClSiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 230 (100); 215 (13)
<u>5b</u> <u>CMe<sub>3</sub></u>	71	0.31 (s, 9 H); 0.22 (s, 9 H); 0.14 (s, 9 H); 1.50 (s); 1.05 (s);
<u>5c</u> <u>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></u>	99	0.34 (s); 0.19 (s); 2.38 (s); 6.81-7.28 (m); M <sup>+</sup> , 414 (< 1); [M- ·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 399 (18); [M- ·Cl] <sup>+</sup> , 379 (9); [M- ClSiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 306 (100); [306- ·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 291 (27)
<u>5d</u> <u>Mesityl</u>		0.35 (s); 0.12 (s); 0.06 (s); 2.78 (s); 6.85 (s); o-CH <sub>3</sub> : 2.25 (s); p-CH <sub>3</sub> : 2.28 (s); M <sup>+</sup> , 456 (< 1); [M- ·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 441 (12); [M- ClSiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 348 (83); [348- ·CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 333 (8); [348- ·SiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 275 (96); [Me <sub>3</sub> Si-Ge=C-Mesityl] <sup>+</sup> , 274 (100)

a) Sdp. °C /10<sup>-2</sup> Torr; 5a: 120; 5b: 130; 5c: 140; 5d: 160; farblose, nicht kristallisierende Öle.

Die Umlagerung 4 → 5 ist unseres Wissens die erste 1,2-Verschiebung eines Silylrestes vom Germanium zu Kohlenstoff und stellt formal ein elementorganisches Analogon der Wagner-Meerwein-Umlagerung dar. Die intermediäre Bildung eines Carbeniumions ist hierbei ebenso wie die einer kationischen Germaniumspezies wenig wahrscheinlich [5]. Plausibel ist ein synchroner Ablauf von Etherspaltung und Silylwanderung, letztere wird wahrscheinlich durch den nucleophilen Angriff von  $\text{Cl}^-$  oder  $[(\text{MeO})\text{BCl}_3]^-$  am Germanium zusätzlich begünstigt [6].

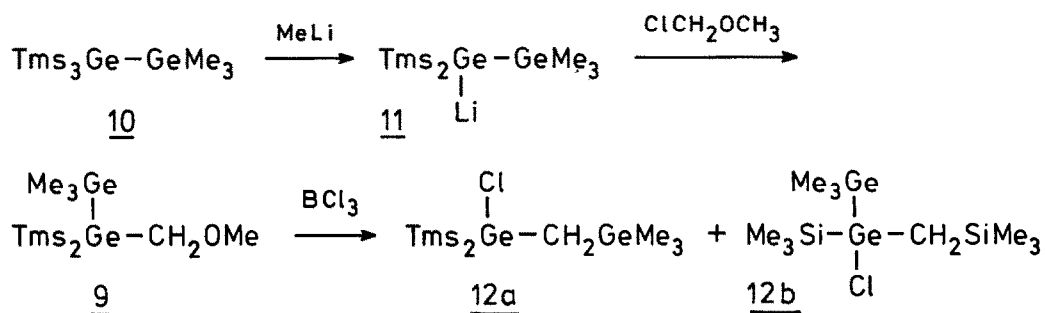
Die sehr viel höhere Wanderungstendenz des  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Restes vom Germanium zum benachbarten Kohlenstoff gegenüber Aryl- und Alkylsubstituenten am Heteroatom kann durch die Etherspaltung der Aryl(Alkyl)-[(bistrimethylsilyl)-germyllether 7 belegt werden. Das aus 4a durch Spaltung mit 1 Mol-äquivalent Brom in 91-proz. Ausb. erhältliche Bromgerman 6 (Sdp.  $80^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\text{SiMe}_3$ : 0.30 ppm (s);  $\text{OCH}_3$ : 3.38 (s);  $-\text{CH}_2\text{O}-$ : 3.98 (s)) läßt sich durch Umsetzung mit den entsprechenden Grignard- bzw. Lithium-Verbindungen glatt in die Germylether 7 (Tab. 3) überführen:



a, R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; b, R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; c, R =  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ; d, R = 4-MeO- $\text{C}_6\text{H}_4$ ; e, R =  $\text{C}\equiv\text{C-Ph}$ .

Bei der Umsetzung von 7 mit  $\text{BCl}_3$  unter den für 4 beschriebenen Bedingungen entstehen aus den Germylethern 7a - 7c ausschließlich die Produkte 8a - 8c der 1,2- $\text{Me}_3\text{Si}$ -Verschiebung vom Germanium zum Kohlenstoff, während 7e und überraschenderweise auch die p-Anisylverbindung 7d unter Eliminierung von R und normaler Etherspaltung in das Chlorgerman  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$  übergehen. Die einfache Etherspaltung auch von 6 zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Ge}(\text{Br})\text{CH}_2\text{Cl}$  läßt annehmen, daß die Umsetzung von 7d,e mit  $\text{BCl}_3$  durch einen  $\text{Ge-R} \rightarrow \text{Ge-Cl}$ -Austausch eingeleitet wird.

Die  $\text{BCl}_3$ -Etherspaltung des Trimethylgermyl-germyl-ethers 9 (Schmp.  $69-71^\circ\text{C}$ , farblose Kristalle) [Synthese aus 10, Schmp.  $277-280^\circ\text{C}$  über die zu 2 analoge Germyllithiumverbindung 11 durch Umsetzung mit Chlormethylether] zeigt mit der Bildung eines nicht-trennbaren Gemisches von 12a und 12b (Ausb. 89 %), daß die Wanderungsfähigkeit von  $\text{Me}_3\text{Si}$ - und  $\text{Me}_3\text{Ge}$  vergleichbar ist:

Tab. 3: Physikalische und spektroskopische Daten von 7 und 8

Verb.	Ausb. [%]	<sup>1</sup> H-NMR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , δ(ppm)); Ge-SiMe <sub>3</sub> ; C-SiMe <sub>3</sub> ; -CH <sub>2</sub> -; OCH <sub>3</sub> ; R MS (70 eV); m/z (rel. Int. %)
<u>7a</u>	81	0.28 (s); 3.95 (s); 3.40 (s); 7.26-7.61 (m); [M- <sup>•</sup> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 323 (2); [M- <sup>•</sup> CH <sub>2</sub> OMe] <sup>+</sup> , 293 (29); [M- MeOSiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 234 (22); [234- <sup>•</sup> CH <sub>3</sub> ], 219 (100)
<u>7b</u>	62	0.16 (s); 3.63 (s); 3.27 (s); 0.85-1.25 (m)
<u>7c</u>	65	0.15 (s); 3.55 (s); 3.18 (s); 5.30-5.94 (AB-System)
<u>7d</u>	57	0.35 (s); 3.99 (s); 3.46 (s); 7.24 (AB-System), OCH <sub>3</sub> : 3.46 (s); [M- <sup>•</sup> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 323 (12); [M- MeOSiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 264 (12)
<u>7e</u>	82	0.36 (s); 3.83 (s); 7.23-7.51 (m); M <sup>+</sup> , 362 (7); [M- <sup>•</sup> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 343 (3); [M- MeOSiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 258 (17); [258- <sup>•</sup> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 243 (43); 173 (100)
<u>8a</u>	56	0.36 (s); 0.06 (s); 0.68 (s); 7.36-7.74 (m); [M- <sup>•</sup> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 327 (7); [M- ClSiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 234 (57); [234- <sup>•</sup> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 219 (100)
<u>8b</u>	75	0.32 (s); 0.07 (s); 0.39 (s); 1.17 (breite Bande); M <sup>+</sup> , 294 (2); 245 (14); [M- ClSiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 186 (100); [M- <sup>•</sup> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , 157 (43)
<u>8c</u>	71	0.29 (s); 0.10 (s); 0.48 (s); 5.59-6.12 (AB-System); M <sup>+</sup> , 292 (8); [M- <sup>•</sup> CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 277 (1); [M- ClSiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 184 (89); [184- <sup>•</sup> CH <sub>3</sub> ], 169 (100)

a) Sdp. [°Cl/10<sup>-2</sup> Torr; 7a: 90; 7b: 75; 7c: 65; 7d: 150; 7e: 130; 8a: 100; 8b: 70; 8c: 70; farblose Öle.

## LITERATUR

- [1] A.G. Brook, F. Abdesaken, H. Söllradl, J. Organomet. Chem., 299, 9 (1986).  
 [2] H. Burger, V. Goetze, Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 7, 272 (1968); die von diesen Autoren beobachtete Reaktion des GeCl<sub>4</sub> zu elementarem Germanium läßt sich bei -40 °C weitgehend unterdrücken.  
 [3] H. Gilman, J.M. Holmes, C.L. Smith, Chem.Ind. (London), 1965, 848; siehe auch G. Gutekunst, A.G. Brook, J. Organomet. Chem. 225, 1 (1982).  
 [4] O.W. Steward, J. Organomet. Chem. 168, 33 (1979); die hier beobachteten mäßigen Ausbeuten an 2 sind auf zu kurze Reaktionszeiten zurückzuführen.  
 [5] Über einige Tms-Si-CH<sub>2</sub>-Cl → Cl-Si-CH<sub>2</sub>Tms-Umlagerungen mit AlCl<sub>3</sub> wurde von M. Kumada und Mitärb. berichtet (K. Tamao, M. Kumada, J. Organomet. Chem. 30, 339 (1971), daselbst weitere Lit.).  
 [6] Siehe z.B. O.W. Steward, W.L. Uhl, B.W. Sands, J. Organomet. Chem. 15, 329 (1968); T.J. Hairston, D.H. O'Brien, ibid. 23, C41 (1970).

(Received in Germany 4 June 1986)