

Synthese und Eigenschaften von (Hydroxymethyl)dimethylgerman und (Hydroxymethyl)diphenylgerman

Reinhold Tacke * und Beate Becker

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig (B.R.D.)

(Eingegangen den 21. April 1988)

Abstract

Starting from GeCl_4 , the (hydroxymethyl)diorganylgermanes $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$ were prepared by a four-step synthesis in total yields of 15 and 32%, respectively ($\text{GeCl}_4 \rightarrow \text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{R}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{R}_2\text{Ge}(\text{OAc})\text{CH}_2\text{OAc} \rightarrow \text{R}_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{R} = \text{CH}_3$ or C_6H_5). The chemical reactivity of $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$ was found to be determined by their Ge–H and O–H bonds.

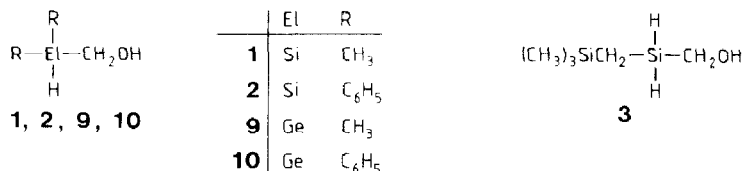
Zusammenfassung

Die (Hydroxymethyl)diorganylgermane $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$ wurden – ausgehend von GeCl_4 – durch eine jeweils vierstufige Synthese mit einer Gesamtausbeute von 15 bzw. 32% dargestellt ($\text{GeCl}_4 \rightarrow \text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{R}_2\text{Ge}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{R}_2\text{Ge}(\text{OAc})\text{CH}_2\text{OAc} \rightarrow \text{R}_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{R} = \text{CH}_3$ bzw. C_6H_5). Die chemische Reaktivität der Germane $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$ wird durch deren Ge–H- und O–H-Bindung bestimmt.

Einleitung

In früheren Mitteilungen haben wir über die Synthese der difunktionellen (Hydroxymethyl)diorganylsilane **1** und **2** [1] sowie des trifunktionellen (Hydroxymethyl)organylsilans **3** [2] berichtet. Die genannten Verbindungen eignen sich als Bausteine für die Darstellung von umlagerungsfähigen Estern des Typs $\text{R}^1_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_2\text{OR}^2$ und $\text{R}^1\text{Si}(\text{H})_2\text{CH}_2\text{OR}^2$ ($\text{R}^1 = \text{Organyl}$; $\text{OR}^2 = \text{Säurerest einer Elementsauerstoffsäure } \text{HOR}^2$), die bei thermischer Belastung durch eine 1,2-H- und eine 1,2- OR^2 -Verschiebung in die entsprechenden Silane $\text{R}^1_2\text{Si}(\text{OR}^2)\text{CH}_3$ bzw. $\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^2)(\text{H})\text{CH}_3$ übergehen (vgl. hierzu Lit. [2] und die dort zitierte Literatur). Hier berichten wir nun über die Synthese der von den Silanen **1** und **2** abzuleitenden Germanium-Analoga

(Hydroxymethyl)dimethylgerman (**9**) and (Hydroxymethyl)diphenylgerman (**10**) – die unseres Wissens ersten Vertreter der bisher noch nicht beschriebenen Stoffklasse der (Hydroxymethyl)diorganylgermane $R_2Ge(H)CH_2OH$ ($R = \text{Organyl}$) [3*].



Ergebnisse und Diskussion

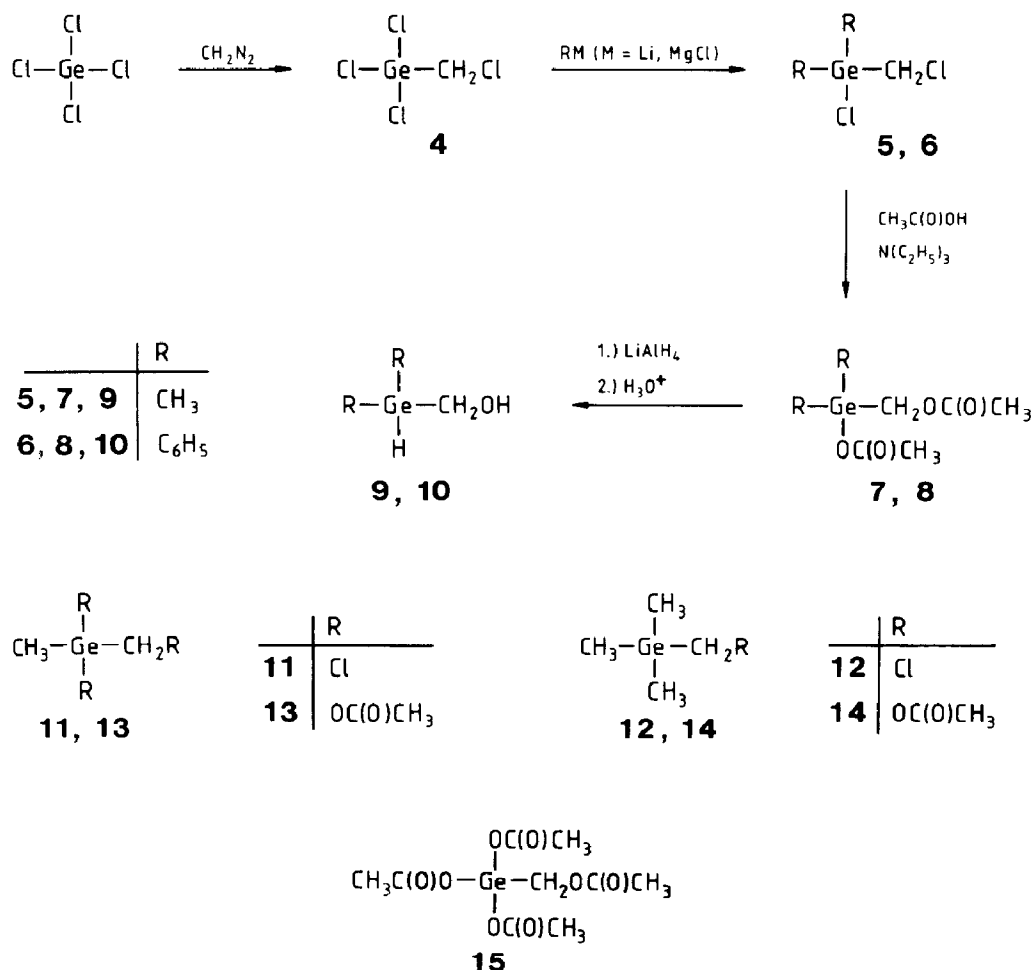
Die Darstellung der (Hydroxymethyl)diorganylgermane **9** und **10** gelang – ausgehend von Tetrachlorgerman – durch eine jeweils vierstufige Synthese, wobei Gesamtausbeuten von 15 bzw. 32% erzielt wurden. Im ersten Schritt wurde zunächst nach bekanntem Verfahren [4] durch Umsetzung von $GeCl_4$ mit Diazomethan das Trichlor(chlormethyl)german (**4**) hergestellt, dessen weitere Umsetzung mit zwei Äquivalenten Methyllithium bzw. Phenylmagnesiumchlorid das entsprechende Dimethylgerman **5** und das Diphenylgerman **6** ergab (**5** [5,6] und **6** [7] waren bereits bekannt, wurden jedoch auf anderen Wegen als hier beschrieben dargestellt). Während **6** rein isoliert werden konnte (Ausb. 68%), wurde **5** in Form eines Gemisches erhalten, das aus dem Edukt **4** (7 Mol-%), der gewünschten Verbindung **5** (32,5 Mol-%), dem Monosubstitutionsprodukt **11** (38,5 Mol-%) und dem Trisubstitutionsprodukt **12** (22 Mol-%) bestand. Die nachfolgende Umsetzung des Gemisches **4/5/11/12** bzw. des reinen Germans **6** mit Eisessig/Triethylamin in siedendem Toluol führte dann durch einen vollständigen $Cl/OC(O)CH_3$ -Austausch zu einem Gemisch aus den entsprechenden Germanen **15**, **7**, **13** und **14** bzw. zu Acetoxy(acetoxymethyl)diphenylgerman (**8**). Das gewünschte Acetoxy(acetoxymethyl)dimethylgerman (**7**) konnte von den Nebenprodukten **13–15** durch Destillation problemlos abgetrennt und in reiner Form isoliert werden (Ausb. 30%, bezogen auf eingesetztes **4**). Die weitere Umsetzung von **7** bzw. **8** mit Lithiumaluminiumhydrid – gefolgt von einer sauren wässrigen Aufarbeitung – führte dann zu den Zielverbindungen **9** (Ausb. 79%) und **10** (90%) (Schema 1).

Die erstmalig dargestellten, in reiner Form (1H - und ^{13}C -NMR) erhaltenen Germane **7–10** sind farblose, im Vakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten. Die Struktur dieser Verbindungen wurde durch Elementaranalysen sowie durch 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen (einschließlich MS-Hochauflösung) sichergestellt.

Das reaktive Verhalten der (Hydroxymethyl)diorganylgermane **9** und **10** wird durch deren OH- und GeH-Funktion bestimmt. So lassen sich beide Verbindungen z. B. analog zu den (Hydroxymethyl)diorganylsilanen **1** und **2** durch Umsetzung mit Säureanhydriden in entsprechende Ester-Derivate überführen [8], die sich jedoch bezüglich ihres thermischen Verhaltens stark von den Silicium-analogen [(Diorganylsilyl)methyl]estern unterscheiden [8,9*].

Abweichend von dem sehr ähnlichen reaktiven Verhalten ihrer OH-Gruppe

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Schema 1

unterscheiden sich die Germane **9** und **10** von den analogen Silanen **1** und **2** sehr stark bezüglich der Reaktivität ihrer entsprechenden ElH-Funktion (El = Ge, Si): Während die SiH-Bindung von **1** und **2** z. B. sehr leicht mit Alkoholen einer basenkatalysierten heterolytischen Spaltung unterliegt ($\equiv\text{Si}-\text{H} + \text{RO}^- \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OR} + \text{H}^-$; vgl. hierzu z. B. Lit. [10]), ist die GeH-Bindung in **9** und **10** diesbezüglich wesentlich stabiler. Dagegen zeigt letztere im Vergleich zur SiH-Bindung eine deutlich größere Tendenz zur homolytischen Spaltung, wie z. B. aus dem Verhalten gegenüber Tetrachlormethan deutlich wird: Während sich die Silane **1** und **2** in CCl_4 unersetzt lösen, reagieren die beiden strukturanalogen Germane **9** und **10** bei Raumtemperatur mit CCl_4 unter H/Cl-Austausch zu den entsprechenden Chlor(hydroxymethyl)diorganylgermanen und Trichlormethan (ca. 60% Umsatz innerhalb von 24 h, ^1H -NMR-Analyse) [8].

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei. Der

Siedebereich des verwendeten Petrolethers betrug 40–65 °C. Schmelzpunkte (unkorrigiert): Gerät 530 der Fa. Büchi (Ölbad). ^1H -NMR-Spektren [Lösungsmittel CDCl_3 bzw. CD_3CN ; int. Standard CHCl_3 (δ 7.25) bzw. CD_2HCN (δ 1.95)]: AM-300-Gerät (300.1 MHz) bzw. WM-400-Gerät (400.1 MHz) der Fa. Bruker. ^{13}C -NMR-Spektren [Lösungsmittel und int. Standard CDCl_3 (δ 77.05) bzw. CD_3CN (δ 1.3)]: AM-300-Gerät (75.5 MHz) bzw. WM-400-Gerät (100.6 MHz) der Fa. Bruker. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-Experimente unterstützt. Massenspektren [70 eV; die angegebenen m/z -Werte (registriert ab $m/z \geq 40$) basieren auf den Massenzahlen der jeweiligen Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit]: CH-7-Gerät der Fa. Varian MAT bzw. 8222-Gerät der Fa. Finnigan MAT. MS-Hochauflösung (Peak-Matching): 731-Gerät der Fa. Varian MAT. IR-Spektren: AccuLab-9-Gerät der Fa. Beckman bzw. IR-1420-Gerät der Fa. Perkin-Elmer.

Trichlor(chlormethyl)german (4)

In Anlehnung an Lit. 4: Zu einer Lösung von 26.0 g (121 mmol) Tetrachlorgerman in 100 ml Diethylether, in der 2.5 g Kupferpulver suspendiert waren, wurde bei –70 °C (Innenthermometer) innerhalb von 1.5 h unter Rühren eine gemäß Lit. 11 aus 40.0 g (333 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid hergestellte etherische Diazomethan-Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe ließ man das Reaktionsgemisch innerhalb von ca. 15 h auf Raumtemperatur erwärmen, befreite durch Dekantieren von dem Kupferpulver und destillierte dann bei Normaldruck das Lösungsmittel ab. Die fraktionierende Vakuumdestillation des Rückstandes über eine Vigreux-Kolonne ergab 17.5 g (63%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 72 °C/65 Torr (Lit. [4]: 60–65 °C/35 Torr). ^1H - und ^{13}C -NMR: siehe unter 4. MS: m/z 228 (15%, M^+), 193 (9%, $M^+ - \text{Cl}$), 179 (100%, $M^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$) u. a. Fragmente.

Chlor(chlormethyl)dimethylgerman (5)

Zu einer Lösung von 57.1 g (250 mmol) 4 in 1800 ml Diethylether wurden bei –70 °C (Innenthermometer) unter kräftigem Rühren im Verlauf von 1 h 281 ml einer 1.78 *N* etherischen Methyllithium-Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde 1.5 h bei –70 °C gerührt und danach allmählich auf Raumtemperatur erwärmt. Man rührte weitere 16 h bei Raumtemperatur, filtrierte den Niederschlag ab, befreite das Filtrat durch Destillation bei Normaldruck vom Lösungsmittel und destillierte dann den Rückstand unter vermindertem Druck über eine Vigreux-Kolonne (Siedebereich 40–85 °C/95 Torr). Es wurden 45.8 g eines Produktgemisch erhalten, das wie folgt zusammengesetzt war (^1H -NMR-Analyse): 7 Mol-% 4, 38.5 Mol-% 5, 32.5 Mol-% 11 und 22 Mol-% 12. ^1H -NMR-Daten (CDCl_3) der einzelnen Komponenten: 4: δ 3.76 (s, 2H; GeCH_2Cl); 5: δ 0.81 (s, 6H; GeCH_3), 3.22 (s, 2H; GeCH_2Cl); 11: δ 1.30 (s, 3H; GeCH_3), 3.50 (s, 2H; GeCH_2Cl); 12: δ 0.24 (s, 9H; GeCH_3), 2.91 (s, 2H; GeCH_2Cl). ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3) der einzelnen Komponenten: 4: δ 37.6 (GeCH_2Cl); 5: δ 1.8 (GeCH_3), 32.3 (GeCH_2Cl); 11: δ 2.0 (GeCH_3), 34.9 (GeCH_2Cl); 12: δ –3.2 (GeCH_3), 31.4 (GeCH_2Cl).

Chlor(chlormethyl)diphenylgerman (6)

Zu einer Lösung von 18.25 g (79.9 mmol) 4 in 150 ml Diethylether wurde im Verlauf von 1 h unter Rühren eine aus 4.38 g (180 mmol) Magnesium und 20.26 g (180 mmol) Chlorbenzol in 30 ml Tetrahydrofuran hergestellte Phenylmag-

nesiumchlorid-Lösung so zugetropft, daß das Reaktionsgemisch nicht siedete (Wasserkühlung). Nach beendeter Zugabe wurde 3 h bei Raumtemperatur und 1.5 h unter Rückfluß gerührt. Man filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen mit 200 ml Petrolether, vereinigte Filtrat und Waschlösung, verdampfte das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und destillierte den Rückstand i. Vak. fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne. Ausb. 16.9 g (68%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 124–128°C/0.01 Torr (Lit. [7]: 100°C/0.004 Torr). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.64 (s, 2H; GeCH_2Cl), 7.4–7.5 (m, 10H; GeC_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 30.2 (GeCH_2Cl), 128.7 (*m*-C), 130.9 (*p*-C), 132.8 (*i*-C), 133.8 (*o*-C). MS: m/z 263 (100%, $M^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$), 151 (41%, GeC_6H_5^+), 109 (39%, GeCl^+), 77 (42%, C_6H_5^+) u. a. Fragmente. MS-Hochauflösung: 258.971 ± 2 ppm für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}^{70}\text{Ge}$ ($M^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$).

Acetoxy(acetoxymethyl)dimethylgerman (7)

Zu einer Lösung von 45.8 g des oben beschriebenen Produktgemisches aus **4**, **5**, **11** und **12** sowie 200 ml Triethylamin in 500 ml Toluol wurden unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 30 min 45 g (0.75 mol) Eisessig getropft. Man rührte 8 h unter Rückfluß, filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen mit 800 ml Petrolether, vereinigte Filtrat und Waschlösung und destillierte das Lösungsmittel und das überschüssige Triethylamin unter Normaldruck ab. Dann wurde der Rückstand mit 1.5 l Petrolether versetzt, worauf sich im Verlauf einiger h ein öliges Produkt (Triethylammoniumsalze) abschied, von dem die klare Petrolether-Phase durch vorsichtiges Dekantieren abgetrennt wurde. Man wusch den öligen Rückstand mehrfach mit Petrolether, vereinigte die Waschlösungen mit der zuvor abgetrennten Petrolether-Phase und destillierte bei Normaldruck das Lösungsmittel ab. Die fraktionierende Vakuumdestillation des Rückstandes über eine Vigreux-Kolonne ergab 17.7 g (Ausbeute 30%, bezogen auf eingesetztes **4**) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 94°C/22 Torr (als Nebenprodukt wurden bei der Destillation 11.9 g **13** (Sdp. 110°C/11 Torr) erhalten, das durch Vergleich mit einer authentischen Referenzsubstanz [8] identifiziert wurde; die Nebenprodukte **14** und **15** wurden nicht isoliert). $^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3 ; die Zuordnung der an C und Ge gebundenen $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ -Reste erfolgte auf der Grundlage von Vergleichsdaten (strukturverwandte Verbindungen), kann jedoch nicht als völlig gesichert gelten]: δ 0.66 (s, 6H; GeCH_3), 2.01 (s, 3H; $\text{GeOC}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.09 (s, 3H; $\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3$), 4.02 (s, 2H; GeCH_2O). $^{13}\text{C-NMR}$ [CDCl_3 ; die Zuordnung der an C und Ge gebundenen $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ -Reste erfolgte auf der Grundlage von Vergleichsdaten (strukturverwandte Verbindungen), kann jedoch nicht als völlig gesichert gelten]: δ 0.3 (GeCH_3), 20.0 ($\text{GeOC}(\text{O})\text{CH}_3$), 22.3 ($\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3$), 60.8 (GeCH_2O), 173.6 ($\text{GeOC}(\text{O})\text{CH}_3$), 174.9 ($\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3$). MS: m/z 221 (33%, $M^+ - \text{CH}_3$), 177 (63%, $M^+ - \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 163 (77%, $M^+ - \text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 89 (16%, GeCH_3^+), 43 (100%, CH_3CO^+) u. a. Fragmente. MS-Hochauflösung: 216.990 ± 2 ppm für $\text{C}_6\text{H}_{11}^{70}\text{GeO}_4$ ($M^+ - \text{CH}_3$). Gef.: C, 35.9; H, 6.0. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{GeO}_4$ (234.8) ber.: C, 35.81; H, 6.01%.

Acetoxy(acetoxymethyl)diphenylgerman (8)

Analog zur Darstellung von **7** durch Umsetzung einer Lösung von 17.0 g (54.5 mmol) **6** und 35 ml Triethylamin in 160 ml Toluol mit 7.2 g (120 mmol) Eisessig. Die fraktionierende Vakuumdestillation über eine Vigreux-Kolonne ergab 16.0 g (82%) einer farblosen Flüssigkeit, die bei -20°C kristallisierte. Der Feststoff ließ sich aus Diethylether/Petrolether (1/2.5) umkristallisieren. Sdp. $142^\circ\text{C}/0.03$ Torr,

Schmp. 53–54° C. $^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3 ; die Zuordnung der an C und Ge gebundenen $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ -Reste erfolgte auf der Grundlage von Vergleichsdaten (strukturverwandte Verbindungen), kann jedoch nicht als völlig gesichert gelten]: δ 1.81 (s, 3H; $\text{GeOC}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.06 (s, 3H; $\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3$), 4.58 (s, 2H; GeCH_2O), 7.4–7.7 (m, 10H; GeC_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ [CDCl_3 ; die Zuordnung der an C und Ge gebundenen $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ -Reste erfolgte auf der Grundlage von Vergleichsdaten (strukturverwandte Verbindungen), kann jedoch nicht als völlig gesichert gelten]: δ 19.9 ($\text{GeOC}(\text{O})\text{CH}_3$), 22.2 ($\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3$), 58.2 (GeCH_2O), 128.3 (*m*-C), 130.1 (*p*-C), 133.6 (*i*-C), 134.2 (*o*-C), 172.7 ($\text{GeOC}(\text{O})\text{CH}_3$), 174.6 ($\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3$). MS: m/z 301 (19%, $M^+ - \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 287 (100%, $M^+ - \text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 151 (22%, GeC_6H_5^+), 77 (21%, C_6H_5^+), 43 (5%, CH_3CO^+) u. a. Fragmente. MS-Hochauflösung: 297.0315 ± 2 ppm für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}^{70}\text{GeO}_2$ ($M^+ - \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$). Gef.: C, 56.5; H, 5.0. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{GeO}_4$ (358.9) ber.: C, 56.89; H, 5.06%.

(Hydroxymethyl)dimethylgerman (9)

Zu einer Suspension von 6.3 g (166 mmol) LiAlH_4 in 240 ml Diethylether wurde unter Rühren und Eiskühlung im Verlauf von 30 min eine Lösung von 16.4 g (69.9 mmol) **7** in 75 ml Diethylether getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man 3 h unter Rückfluß und weitere 15 h bei Raumtemperatur. Dann versetzte man das Reaktionsgemisch bei 0° C vorsichtig mit 230 ml 12.5%iger Salzsäure, trennte die wässrige Phase ab, extrahierte diese dreimal mit je 50 ml Diethylether, wusch die vereinigten etherischen Extrakte mit 30 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung, trocknete über Na_2SO_4 und befreite durch Destillation bei Normaldruck vom Lösungsmittel. Die fraktionierende Vakuumdestillation des Rückstandes ergab 7.4 g (79%) einer farblosen, angenehm riechenden Flüssigkeit, Sdp. 52° C/35 Torr. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.27 (d, J 3.5 Hz, 6H; GeCH_3), 2.6 (s, verbreitert, nicht lagekonstant, 1H; OH), 3.73 (d, J 2.4 Hz, 2H; GeCH_2O), 3.91 (tsept, J 3.5 Hz, J 2.4 Hz, 1H; GeH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ -6.7 (GeCH_3), 54.9 (GeCH_2O). IR (CCl_4): 3620 (OH, nicht assoziiert), 3320 (Maximum einer breiten Bande; OH, assoziiert), 2030 cm^{-1} (GeH). MS: m/z 136 (1%, M^+), 135 (4%, $M^+ - \text{H}$), 121 (26%, $M^+ - \text{CH}_3$), 105 (100%, $M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$), 89 (56%, GeCH_3^+) u. a. Fragmente. MS-Hochauflösung: 100.979 ± 2 ppm für $\text{C}_2\text{H}_7^{70}\text{Ge}$ ($M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$). Gef.: C, 26.8; H, 7.4. $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{GeO}$ (134.7) ber.: C, 26.75; H, 7.48%.

(Hydroxymethyl)diphenylgerman (10)

Zu einer Suspension von 1.29 g (34 mmol) LiAlH_4 in 55 ml Diethylether wurde unter Rühren und Eiskühlung im Verlauf von 30 min eine Lösung von 8.0 g (22.3 mmol) **8** in 35 ml Diethylether getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man 6 h unter Rückfluß und 15 h bei Raumtemperatur, verdünnte das Reaktionsgemisch mit 60 ml Petrolether, versetzte dann bei 0° C vorsichtig mit 50 ml 6%iger Salzsäure, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wässrige Phase zweimal mit je 40 ml Petrolether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 90 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen (im Verlauf der Aufarbeitung zügige Arbeitsweise; Vermeidung längerer Kontaktzeiten des Produktes mit HCl), über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Die Vakuumdestillation des Rückstandes in einem Kugelrohrverdampfer (100–150° C/0.01 Torr) ergab 5.2 g (90%) einer farblosen Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 2.8 (s, verbreitert, nicht lagekonstant, 1H; OH), 4.17 (d, J 2.6 Hz, 2H; GeCH_2O), 5.12 (t,

J 2.6 Hz, 1H; GeH), 7.3–7.6 (m, 10H; GeC_6H_5). ^{13}C -NMR (CD_3CN): δ 53.9 (GeCH_2O), 129.3 (*m*-C), 130.1 (*p*-C), 135.9 (*o*-C), 136.7 (*i*-C). IR (CCl_4): 3610 (OH, nicht assoziiert), 3400 (Maximum einer breiten Bande; OH, assoziiert), 2045 cm^{-1} (GeH). MS: m/z 260 (< 1%, M^+), 229 (100%, $M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$), 151 (57%, GeC_6H_5^+) u. a. Fragmente. MS-Hochauflösung: 256.0287 ± 2 ppm für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}^{70}\text{GeO}$ (M^+). Gef.; C, 60.4; H, 5.5. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{GeO}$ (258.8) ber.: C, 60.32; H, 5.45%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Bayer AG, Leverkusen und Wuppertal-Elberfeld, der Metallgesellschaft AG, Langelsheim, sowie der Preussag AG, Goslar, gilt unser Dank für großzügige Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 R. Tacke, H. Lange und A. Bentlage, Chem. Ber., 115 (1982) 3673.
- 2 R. Tacke und R. Rohr-Aehle, J. Organomet. Chem., 354 (1988) 139.
- 3 Derivate dieses Verbindungstyps mit Substituenten am C-Atom der (Hydroxymethyl)-Gruppe sind dagegen bekannt, wurden jedoch auf ganz anderem Wege dargestellt: (a) P. Rivière und J. Satgé, J. Organomet. Chem., 49 (1973) 157; (b) P. Rivière und J. Satgé, J. Organomet. Chem., 49 (1973) 173; (c) P. Rivière, J. Satgé und A. Castel, C. R. Acad. Sc. Paris, Série C, 282 (1976) 971; (d) P. Rivière, J. Satgé und A. Castel, C. R. Acad. Sc. Paris, Série C, 284 (1977) 395.
- 4 D. Seyferth und E.G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 907.
- 5 M. Wieber und C.D. Frohning, Z. Naturforsch. B, 21 (1966) 492.
- 6 V.F. Mironov, S.A. Mikhailyants und T.K. Gar, Zh. Obshch. Khim., 39 (1969) 397; J. Gen. Chem., 39 (1969) 375.
- 7 K. Kramer und N. Wright, Chem. Ber., 96 (1963) 1877.
- 8 R. Tacke und B. Becker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 Während das German $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{OAc}$ [$\text{Ac} = \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$] thermisch beständig ist (160 °C, 70 h), wurde im Falle des analogen Silans bei 135 °C eine Umlagerung beobachtet [$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_2\text{OAc} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OAc})\text{CH}_3$]; das German $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$ läßt sich dagegen in Analogie zu dem entsprechenden Silan bereits unter milden Bedingungen umlagern [$\rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{ElOS}(\text{O})_2\text{CF}_3$; El = Si, Ge], wobei diesen formal analogen Reaktionen jedoch völlig unterschiedliche Reaktionsmechanismen zugrunde liegen: Vorgestellt auf der 21. GDCh-Hauptversammlung, Berlin 1987; R. Tacke, B. Becker, R. Rohr-Aehle, S. Sarge und H.K. Cammenga, Programm und Kurzreferate, S. 131.
- 10 R. Tacke, H. Lange, A. Bentlage, W.S. Sheldrick und L. Ernst, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 190.
- 11 Th. J. De Boer und H.J. Backer, Org. Synth., Coll. Vol. 4 (1963) 250.