

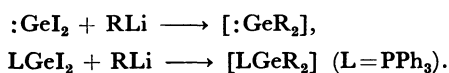
Untersuchungen von Diiodogermynen und Triphenylphosphindiodogermynen und die Kristallstruktur von Triphenylphosphindiodogermynen

Yoshio INOBUCHI, Shuko OKUI, Kunio MOCHIDA,* und Akiko ITAI†
 Chemisches Departement, Naturwissenschaftliche Fakultät, Gakushuin Universität,
 1-5-1 Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171

†Pharmazeutische Fakultät, Tokyo Universität, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113
 (Eingegangen am August 2, 1984)

Reaktivitäten und chemische Eigenschaften von Diiodogermynen und Triphenylphosphindiodogermynen wurden durch ihre Reaktionen mit Organolithium-Verbindungen oder Butadienen untersucht. Die Kristallstruktur von Triphenylphosphindiodogermynen wurde röntgenographisch aufgeklärt.

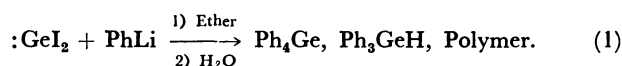
Diorganogermylene, GeR_2 , sind für metallorganische Synthesen als Carbenanalogue ebenso wie die homologen Silylene und Stannylene von großem Interesse; zahlreiche Arbeiten über diese Verbindungsklasse wurden in den letzten Jahren publiziert.¹⁾ Diorganogermylene sind sehr instabil und konnten mit wenigen Ausnahmen nicht isoliert werden.²⁾ Wir haben durch Umsetzung von Diiodogermynen bzw. Triphenylphosphindiodogermynen mit Organolithium-Verbindung untersucht, ob Diorganogermynen als Zwischenprodukt entsteht und eventuell durch das phosphankoordination stabilisiert werden kann:



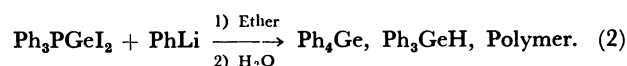
Durch röntgenographische Aufklärung der Struktur von Triphenylphosphindiodogermynen sollte es untersucht werden, wie Triphenylphosphan an Diiodogermynen koordiniert ist. Sie sollte außerdem Anhaltspunkte für die Reaktivität dieser Verbindung geben.

Ergebnisse und Diskussion

Diiodogermynen, GeI_2 , reagiert mit Phenyllithium in Ether zu Tetraphenylgerman, Ph_4Ge , Triphenylgerman, Ph_3GeH , und polymeren Produkten³⁾:



Die Umsetzung von Triphenylphosphindiodogermynen, Ph_3PGeI_2 , mit Phenyllithium in Ether nach anschließender Hydrolyse ergibt Ph_4Ge , Ph_3GeH und Polymer:



In Tabelle 1 sind die Einzelheiten der durchgeführten Reaktionen zusammengestellt. Phenyllithium wurde bezogen auf zu GeI_2 bzw. Ph_3PGeI_2 in den Stöchiometrien 1:1, 2:1 und 4:1 verwendet. Je größer das Molarverhältnis von Phenyllithium zu GeI_2 ist, desto höher sind die Ausbeuten an Ph_4Ge . Ph_3GeH entsteht durch Hydrolyse von Triphenylgermyllithium, das als Zwischenprodukt der dritten Stufe über PhGeI und Ph_2Ge aus GeI_2 und Phenyllithium gebildet wird.³⁾ Andere germaniumhaltige Produkte zersetzen sich wahrscheinlich zu den aufgefundenen Polymeren. Die Ausbeute an Ph_4Ge bei der Reaktion von Ph_3PGeI_2 mit Phenyllithium ist vom zugegebenen Phenyllithium abhängig. Auch freies Triphenylphosphan fiel in größeren Mengen an. Bei 1:1 und 1:2 in den beiden Reaktionen erschien kein Unterschied der Ausbeuten. Nur bei 1:4 trat ein Unterschied auf. Die hohe Ausbeute von 39% an Ph_3GeH

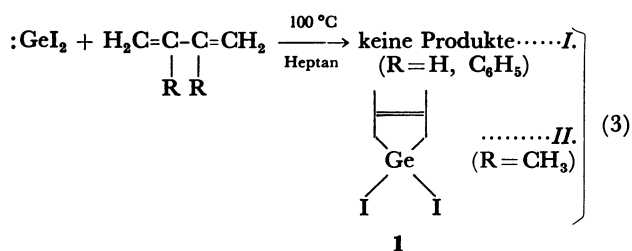
TABELLE 1. REAKTIONEN VON GeI_2 ODER Ph_3PGeI_2 MIT PHENYLLITHIUM

Verbindung ^{a)}	Bedingungen	Produkte/% ^{b)}				
		PhI	Ph-Ph	Ph_3GeH	Ph_4Ge	
$\text{GeI}_2 : \text{PhLi}$						
1 : 1	5 d, Ether	4.9	3.8	1.9	1.6	
1 : 2	5 d, Ether	7.3	13	0.6	11	
1 : 4	5 d, Ether	40	62	0.7	32	
Verbindung ^{a)}	Bedingungen	Produkte/% ^{b)}				
		PhI	Ph-Ph	Ph_3GeH	Ph_4Ge	Ph_3P
$\text{Ph}_3\text{PGeI}_2 : \text{PhLi}$						
1 : 1	5 d, Ether	2.9	2.9	1.9	14	82
1 : 2	5 d, Ether	7.7	9.6	1.3	19	79
1 : 4	5 d, Ether	10	13	39	36	100

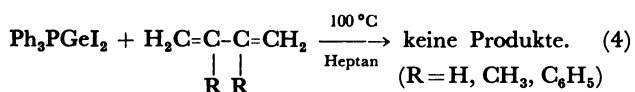
a) Molarverhältnisse. b) Gerechnet aus der Konzentration von GeI_2 bzw. Ph_3PGeI_2 .

in der Reaktion von Ph_3PGeI_2 mit PhLi bedeutet, daß Ph_3GeLi in größeren Mengen entsteht, das mit PhI zu Ph_4Ge nicht umgesetzt wird. Daher könnte Ph_3GeLi oder GeR_2 bei Triphenylphosphan in dieser Reaktion stabilisiert werden.

Umsetzungen von GeI_2 mit Butadienen in Heptan sollte eigentlich die entsprechenden Addukte ergeben:⁴⁾

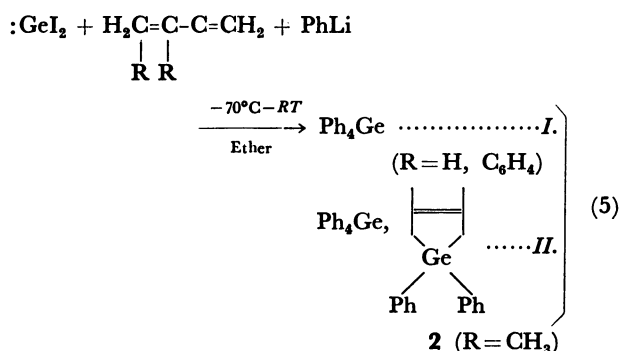


In dieser Untersuchung gelang nur *3II*, das Addukt 1,1-diodo-3,4-dimethylgermacyclopent-3-en **1** zu ergeben. Dieser Unterschied der Addition hängt vielleicht von der Donatoreigenschaft der Doppelbindung von Butadien gegen Germanium ab. Im Fall *3I* wird die Doppelbindung wegen Wasserstoff bzw. Phenylgruppe nicht genug aktiviert, um an Germanium zu addieren. Nur die Methylgruppe bei *3II* gelang, die Elektronendichte an der Doppelbindung für Addition zu aktivieren. Umsetzungen von Ph_3PGeI_2 mit Butadienen unter denselben Bedingungen wie für GeI_2 ergeben keine Addukte:



Bei GeI_2 ist die Donatorfunktion der Doppelbindung zu leerem Orbital an Germanium möglich. Im Gegensatz dazu, kann die Doppelbindung bei Ph_3PGeI_2 wegen der Besetzung desselben Orbitals an Germanium durch Koordination von Triphenylphosphan keine Donatorfunktion ausüben.

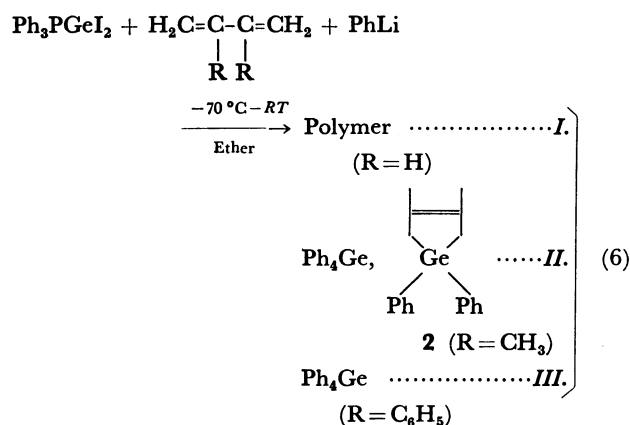
Die Umsetzungen von GeI_2 mit Phenyllithium in Gegenwart von Butadienen ergeben Ph_4Ge und erst bei *5II* ein zweites Produkt, das von der Phenylgruppe substituierte Addukt 3,4-Dimethyl-1,1-diphenylgermacyclopent-3-en **2**:



Ph_4Ge entsteht in dieser Reaktion aus der direkten Umsetzung von GeI_2 mit Phenyllithium wie *Gl. 1*.

2 entsteht aus der Reaktion von Phenyllithium und **1**, das nach *3II* aus GeI_2 und Butadien ergeben wird.

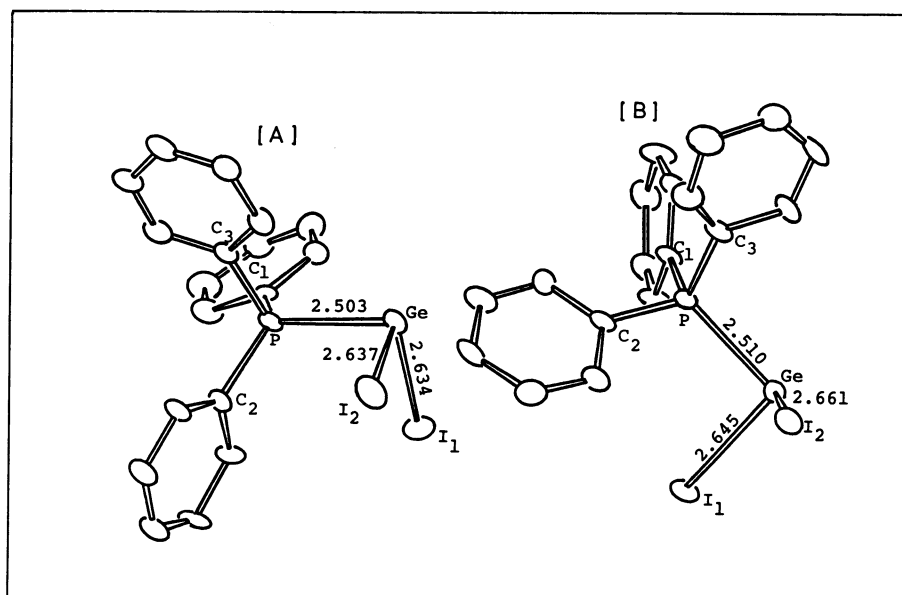
Die Reaktionen von Ph_3PGeI_2 mit Phenyllithium und Butadienen wurden auch für Vergleich mit *Gl. 5* durchgeführt:



Die Polymerisation bei *6I* kommt aus Butadien mit Phenyllithium, weil es kein Produkt aus Ph_3PGeI_2 mit Butadien ergibt (s. *3II*) und weil Ph_4Ge aus Ph_3PGeI_2 mit Phenyllithium entstehen soll (s. *Gl. 2*). Bei *6II* ergab es zwei Produkte, Ph_4Ge und Addukt **2**. Ph_4Ge entsteht aus der direkten Reaktion von Ph_3PGeI_2 mit Phenyllithium. Aber die Bildung von **2** erregte uns eine große Interesse. Die Umsetzung von Ph_3PGeI_2 mit Butadien (*Gl. 4*) ergibt Produkt **1** nicht, das sich mit Phenyllithium zu der Verbindung **2** überführen läßt. Mit anderen Worten entsteht die Verbindung **2** nicht über **1**. Ein möglicher Weg zu **2** in der Reaktion *6II* ist die Umsetzung von Butadien mit Ph_2Ge , das letzte Germolen, das als Zwischenprodukt in der Reaktion von Ph_3PGeI_2 mit Phenyllithium entstehen soll. Die Bildung von **2** bei *6II* ist ein Beweis für das Auftreten von Diphenylgermolen Ph_2Ge . Bei *6III* wird nur Ph_4Ge wie bei *5I* gegeben und das Butadien hat keinen Einfluß auf die Umsetzung von Ph_3PGeI_2 mit Phenyllithium.

Röntgenkristallstrukturanalyse von Ph_3PGeI_2 .

Die Kristallstruktur von Ph_3PGeI_2 wurde röntgenographisch untersucht. Ph_3PGeI_2 kristallisiert aus Xylol in monoklinen Würfeln in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$, $Z=8$, $a=11.858$ (3), $b=38.569$ (8), $c=9.304$ (2) Å, $\beta=111.217$ (4)°, $R=10.0$ (Abb. 1, Tabelle. 2). Zwei verschiedene Strukturen von Ph_3PGeI_2 wurden gegeben. Jeder Bindungswinkel (P-Ge-I, I-Ge-I) von 90–99° an dem Germaniumatom ist kleiner als der von 109° in allgemeinem sp^3 -Orbital. Die zwei Elektronen des Germaniums lokalisieren sich als ein Elektronenpaar an dem Germaniumatom in gegenseitigem Lappen von den zwei Iodatomen und dem Phosphoratom. Triphenylphosphan ist an dem Germaniumatom einfach koordiniert und darum erscheint keine Rückbindung aus Germaniumatom zu Phosphoratom. Aus dieser Lokalisierung der Elektronen an Germaniumatom und dem Abstand von 2.503 bzw. 2.510 Å zwischen

Abb. 1. Kristallstruktur von Ph_3PGeI_2 .TABELLE 2. ABSTÄNDE/Å UND WINKEL/° IN Ph_3PGeI_2

	[A]	[B]
Ge-I ₁	2.634(2)	2.645(2)
Ge-I ₂	2.637(3)	2.661(3)
Ge-P	2.503(4)	2.510(5)
P-C ₁	1.811(19)	1.813(19)
P-C ₂	1.813(17)	1.777(17)
P-C ₃	1.824(19)	1.813(15)
I ₁ -Ge-I ₂	99.0(1)	99.0(1)
I ₁ -Ge-P	90.4(1)	94.5(1)
I ₂ -Ge-P	93.0(1)	93.8(1)
Ge-P-C ₁	108.8(6)	108.2(6)
Ge-P-C ₂	118.7(6)	120.6(6)
Ge-P-C ₃	108.6(6)	112.0(6)
C ₁ -P-C ₂	109.4(8)	104.8(8)
C ₂ -P-C ₃	105.5(8)	105.5(8)
C ₁ -P-C ₃	104.9(8)	104.5(8)

dem Germaniumatom und Phosphoratom ist es deutlich, daß die Phosphor-Germanium Bindung keinen Doppelbindungscharakter hat.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden zum Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Glasgeräte waren entsprechend vorbehandelt. GeI_2 wurde aus GeO_2 und HI nach dem Verfahren in Lef. 6 hergestellt. Ph_3PGeI_2 wurde aus GeI_2 mit Triphenylphosphan nach der Methode von King⁷⁾ dargestellt. NMR Spektren wurden mit einem Varian FT-80 und einem Jeol FX-90Q aufgenommen.

Spektroskopische Daten von Ph_3PGeI_2 . ^{13}C NMR (CDCl_3) δ =126.12 (d, 1J (PC)=40.9 Hz, C-1), 133.47 (d, 2J (PC)=8.8 Hz, C-2,6), 129.34 (d, 3J (PC)=10.3 Hz, C-3,5) und

132.17 (s, C-4); ^{31}P NMR (CDCl_3) δ =10.89 (br).

Reaktionen von GeI_2 mit Phenyllithium (Gl. 1). Zu einer Suspension von 0.40 g (1.23 mmol) GeI_2 in 5 cm³ Ether wurde bei Raumtemperatur 2.8 cm³ (1.23 mmol) Phenyllithium (0.44 M[†] Lösung in Ether) langsam zugetropft. Nach einem Rühren im Lauf von 5 Tagen beim Erwärmen unter Rückfluß wurde die Reaktionlösung hydrolysiert. Die Produkte wurden mit GLC untersucht. Zwei- und vierfach Phenyllithium wurden auch mit GeI_2 umgesetzt. Die Ausbeuten der Produkte sind in Tabelle 1 aufgenommen.

Reaktionen von Ph_3PGeI_2 mit Phenyllithium (Gl. 2). Zu einer Suspension von 1.16 g (1.97 mmol) Ph_3PGeI_2 in 5 cm³ Ether wurde 1.97 mmol Phenyllithium bei RT zugetropft (zwei- und vierfach Phenyllithium wurden auch verwendet). Nach einem fünf täglichen Rühren beim Erwärmen unter Rückfluß wurde die Lösung hydrolysiert und getrocknet. Die erzeugte Verbindungen wurden mit GLC untersucht. Die Daten der Ausbeuten sind in Tabelle 1 dargestellt.

Reaktionen von GeI_2 mit Butadienen (Gl. 3). 3I: Die Umsetzung von 3.0 g (9.2 mmol) GeI_2 mit 1.0 g (18.5 mmol) 1,3-Butadien bzw. 18.5 mmol 2,3-Diphenyl-1,3-butadien in 5 cm³ Heptan nach dreitägigem Erwärmen bei 100 °C in einer Druckflasche ergab kein Produkt.^{4,8)}

3II: Die Umsetzung von 2.0 g (6.13 mmol) mit 0.51 g (6.21 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in 5 cm³ Heptan bei 110 °C ergab nach 1 Tag 0.2 g (0.49 mmol) 1,1-Diiodo-3,4-dimethylgermacyclopent-3-en 1. Ausbeute 8%.

Reaktionen von Ph_3PGeI_2 mit Butadienen (Gl. 4). Die Reaktionen von Ph_3PGeI_2 mit den Butadienen in Heptan unter den in Gl. 3 bezeichnet Bedingungen ergaben keine Produkte.

Reaktionen von GeI_2 mit Phenyllithium und Butadienen (Gl. 5). 5II: Zu einer Suspension von 2.0 g (6.13 mmol) GeI_2 und 0.51 g (6.21 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in 10 cm³ Ether wurde bei -70 °C 25 cm³ (12.3 mmol) Phenyllithium (0.49 M Lösung in Ether) zugetropft. Nach 1 Stunde wurde die Reaktionlösung bis Zimmertem-

[†]1 M=1 mol dm⁻³

peratur langsam erwärmt, wobei sie sich von gelb zu braun änderte. Die Lösung wurde nach dem Rühren im Lauf von 2 Tagen bei RT hydrolysiert und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Produkt wurde mit GLC isoliert. 3,4-Dimethyl-1,1-diphenylgermacyclopent-3-en **2** ist ein farbloser Kristall mit einem Schmelzpunkt von 46–49 °C (Lit.^{4,9} 40–41 °C). Ausbeute 19%. Spektroskopische Daten von **2**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta=1.78$ (s, CH_3), 2.00 (s, CH_2) und 7.37 (m, C_6H_5). Ph_4Ge wurde mit einer Ausbeute von 3% ergeben.

5I: Umsetzung von 2.0 g (6.13 mmol) GeI_2 und 1.0 g (18.5 mmol) 1,3-Butadien mit 12.3 mmol Phenyllithium in Ether bei –70 °C ergab Ph_4Ge 5%. Reaktion von 0.65 g (1.99 mmol) GeI_2 und 0.41 g (1.99 mmol) 2,3-Diphenyl-1,3-butadien mit 4 mmol Phenyllithium ergab Ph_4Ge 6%.

Reaktionen von Ph_3PGeI_2 mit Phenyllithium und Butadienen (Gl. 6). 6I: Die Reaktion von 2.6 g (4.42 mmol) Ph_3PGeI_2 und 1.0 g (18.5 mmol) 1,3-Butadien mit 8.87 mmol Phenyllithium in Ether bei –70 °C polymerisierte nach Erwärmen bis 0 °C.

6II: Zu einer Suspension von 0.85 g (1.45 mmol) Ph_3PGeI_2 und 0.12 g (1.46 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in 5 cm^3 Ether wurde bei –70 °C 6.5 cm^3 (2.95 mmol) Phenyllithium (0.45 M Lösung in Ether) zugetropft. Nach 1 Stunde wurde die Lösung bis RT erwärmt. Nach Hydrolyse und Vertrocknen wurden die Produkte mit GLC untersucht. Es ergab 3,4-Dimethyl-1,1-diphenylgermacyclopent-3-en **2** 14% und Ph_4Ge 5%.

6III: Die Umsetzung von 0.75 g (0.93 mmol) Ph_3PGeI_2 und 0.19 g (0.92 mmol) 2,3-Diphenyl-1,3-butadien mit 18.5 mmol Phenyllithium in Ether bei –70 °C ergab Ph_4Ge 5%.

Röntgenstrukturanalyse von Ph_3PGeI_2 . Einkristall mit der Größe von ca. 0.2×0.3×0.3 mm wurde aus einer langsamen Kühlung von warmem Xylol dargestellt. Der gelbe Kristall wurde in der abgeschmolzenen Kapillare unter

Stickstoff röntgenographisch aufgenommen.

Wir danken dem Kultusministerium für finanzielle Unterstützung für naturwissenschaftliche Forschung (Nr. 58740286).

Literatur

- 1) K. H. Scherping und W. P. Neuman, *Organometallics*, **1**, 1017 (1982); A. Bacceiredo, G. Bertrand, und P. Mazerolles, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2553 (1981); G. Dousse und J. Sätge, *Helv. Chim. Acta*, **60**, 1381 (1977); J. Sätge, M. Massol, und P. Riviere, *J. Organomet. Chem.*, **56**, 1 (1973).
- 2) D. H. Harris und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 895 D. E. Goldberg, D. H. Harris, und M. F. Lappert, *ibid.*, **1976**, 261 P. J. Davidson, D. H. Harris, und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2268.
- 3) F. Glockling und K. A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, **1973**, 1849.
- 4) P. Mazerolles, G. Manuel, und F. Thoumas, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **267**, 619 (1968); P. Mazerolles und G. Manuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 327 (1966); G. Manuel und P. Mazerolles, *ibid.*, 2447 (1965).
- 5) N. G. Bokii, Y. T. Struchkov, S. P. Kolesnikov, I. S. Rogozhin, und O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1975**, 812.
- 6) L. S. Foster und A. F. Williston, *Inorg. Synth.*, **2**, 112 (1946); L. S. Foster, *ibid.*, **3**, 63 (1950).
- 7) R. B. King, *Inorg. Chem.*, **2**, 199 (1963).
- 8) P. Mazerolles, G. Manuel und F. Thoumas, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1968**, 619.
- 9) G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre, und J. P. Pradel, *J. Organomet. Chem.*, **61**, 147 (1973); P. Mazerolles und G. Manuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 327.