

INGEBORG RUIDISCH und MAX SCHMIDT

Lithiumtrimethylgermanolat

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 12. Oktober 1962)

Hexamethyldigermoxan wird von Methylolithium heterolytisch gespalten unter Bildung von Tetramethylgerman und Lithiumtrimethylgermanolat. Quantitativ entsteht das Alkaligermanolat aus Octamethylcyclotetragermoxan und Methylolithium. Versuche zur Spaltung von Hexamethyldigermoxan durch Lithium-oxid verliefen erfolglos.

Die schon länger bekannten Alkalitrialkylsilanolate¹⁾ haben als präparative Ausgangsstoffe in letzter Zeit immer größere Bedeutung erlangt, so etwa zur Gewinnung definierter Polysiloxane²⁾ und Heterosiloxane³⁾. Sie werden in der Regel, entsprechend den Alkoholaten, aus freiem Silanol und Alkalimetall erhalten.

Vom theoretischen Standpunkt aus gleichermaßen wie von praktischen Bedürfnissen her erscheint die präparative Erschließung der Germaniumanaloga vieler bekannter Siliciumverbindungen sehr interessant. Ein wertvolles Hilfsmittel zu deren Synthese stellen die den Silanolaten entsprechenden Alkalitrialkylgermanolate dar, die in doppelten Umsetzungen, vornehmlich etwa mit Halogenverbindungen wie Säurehalogeniden usw., eine Vielzahl neuer germaniumorganischer Verbindungen liefern müssen. Bis jetzt sind solche Germanolate, mit Ausnahme des von H. H. ANDERSON⁴⁾ dargestellten Natriumtriisopropylgermanolats, unbekannt, hauptsächlich wohl deshalb, weil die für die Umsetzung mit Alkalimetallen erforderlichen, den Silanolen entsprechenden freien Germanole bisher in Substanz nicht faßbar sind^{5, 6)}. Wir berichten hier über zwei Verfahren zur Darstellung von Lithiumtrimethylgermanolat als erstem Vertreter der Alkalosalze von Trimethylgermanol.

SPALTUNG VON HEXAMETHYLDIGERMOXAN MIT METHYLLITHIUM

Die Umsetzung von sorgfältig getrocknetem Hexamethyldigermoxan^{5, 7)} mit Methylolithium führt in absolutem Diäthyläther in glatter, schwach exothermer Reaktion zu Lithiumtrimethylgermanolat und Tetramethylgerman:



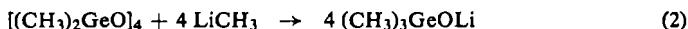
- 1) z. B. L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSJA und F. C. WHITENOKE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2282 [1946]; W. S. TATLOCK und E. G. ROCHOW, ebenda **72**, 528 [1950]; J. org. Chemistry **17**, 1555 [1952]; J. F. HEJDE, O. K. JOHANSSON, W. H. DAUDT, R. F. FLEMING, H. B. LAUDENSLAGER und M. P. ROCHE, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5615 [1953].
- 2) C. EABORN „Organosilicon Compounds“, S. 271, Butterworth Scientific Publications, London 1960.
- 3) H. SCHMIDBAUER und M. SCHMIDT, Chem. Ber. **94**, 1138, 1349, 2137 [1961]; J. Amer. chem. Soc. **83**, 2963 [1961]; Angew. Chem. **73**, 655 [1961]; J. Amer. chem. Soc. **84**, 1069 [1962]; Angew. Chem. intern. Edit. **1**, 327 [1962]; Angew. Chem. **74**, 328 [1962]; Angew. Chem. **74**, 589 [1962].
- 4) J. Amer. chem. Soc. **75**, 814 [1953].
- 5) M. SCHMIDT und J. RUIDISCH, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 331 [1961].
- 6) O. H. JOHNSON, Chem. Reviews **48**, 259 [1951].
- 7) E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1801 [1948].

Die extreme Hydrolysenempfindlichkeit von Methylolithium und Lithiumtrimethylgermanolat erfordert vollständigen Feuchtigkeitsausschluß, die Sauerstoffempfindlichkeit des ersten Arbeiten in Stickstoffatmosphäre. Beide Reaktionsprodukte sind in Diäthyläther löslich. Das bei 42° siedende Tetramethylgerman geht beim Abdestillieren des Lösungsmittels mit diesem zusammen als Azeotrop über. Entfernt man nun noch das in die Reaktion in geringem Überschuß eingesetzte Hexamethyldigermoxan bei 40–45° im Ölumpenvakuum, so bleibt nahezu analysenreines Lithiumtrimethylgermanolat als leicht gelbstichiger Festkörper zurück. Die Mengen an trockenem Germanolatrückstand entsprechen, bezogen auf eingesetztes Methylolithium, einer Rohausbeute von 98 % d. Th. Ist man gezwungen, wie dies in den überwiegenden Fällen zutreffen wird, die Verbindung ausgehend von elementarem Germanium über die Stufen von Dimethyldichlorgerman, Trimethylchlorgerman und Hexamethyldigermoxan zu synthetisieren, so reduziert sich allerdings die auf elementares Germanium bezogene Ausbeute an Lithiumtrimethylgermanolat auf 4 % d. Th. Eine wesentliche Verbesserung in dieser Hinsicht brachte das im folgenden beschriebene Verfahren.

SPALTUNG VON OCTAMETHYLCYCLOTETRAGERMOXAN MIT METHYLLITHIUM

Noch bis vor kurzer Zeit war das für diese Spaltungsreaktion als Ausgangssubstanz benötigte tetramere Dimethylgermaniumoxid nur durch saure Hydrolyse von aus Dimethyldichlorgerman dargestelltem Dimethylgermaniumsulfid zugänglich⁷⁾. Neuerdings gelang die Synthese des Polygermoxans auf einfacherem Wege durch alkalische Hydrolyse von Dimethyldichlorgerman, gefolgt von einer Extraktion mit Petroläther⁸⁾. Wir konnten Octamethylcyclotetragermoxan in besseren Ausbeuten durch Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Silbercarbonat erhalten (s. Versuchsteil).

Tetraeres Dimethylgermaniumoxid wird von Methylolithium nach



unter ausschließlicher Bildung von Lithiumtrimethylgermanolat heterolytisch gespalten. Absoluter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß sind auch bei dieser Umsetzung Bedingung für einen quantitativen Reaktionsablauf in der angegebenen Richtung. Als best geeignetes Lösungsmittel erwies sich Diäthyläther. Es empfiehlt sich, die beiden Reaktionskomponenten in genau stöchiometrischem Verhältnis einzusetzen, da eine Entfernung von überschüssigem Germaniumoxid bei 86–90°/1 Torr mit einer teilweisen Zersetzung des Germanolats verbunden ist. Beachtet man diesen Umstand, so bleibt nach Beendigung der Zugabe von Methylolithium und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum nur unmerklich verunreinigtes Lithiumtrimethylgermanolat in 100-proz. Ausbeute als blaßgelber Festkörper zurück.

VERSUCHE ZUR SPALTUNG VON HEXAMETHYLDIGERMOXAN MIT LITHIUMOXID

Wie aus der unten folgenden Beschreibung der Eigenschaften des Lithiumtrimethylgermanolats hervorgeht, zersetzt sich diese Verbindung beim Erhitzen oberhalb von 100° nach Gleichung (3) unter Bildung von Hexamethyldigermoxan und Lithiumoxid. Wir haben versucht, bei Temperaturen unterhalb von 100° eine Aufspaltung

⁸⁾ M. P. BROWN und E. G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. 82, 4166 [1960].

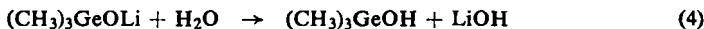
von Hexamethyldigermoxan durch Lithiumoxid in Umkehrung von Gleichung (3) zu erreichen. Dazu wurden die beiden Komponenten mehrere Tage bei 75° intensiv gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte jedoch die beiden Ausgangssubstanzen unverändert und quantitativ zurück.

EIGENSCHAFTEN VON LITHIUMTRIMETHYLGEMANOLAT

Das aus den oben beschriebenen Spaltungsreaktionen erhaltene rohe Lithiumtrimethylgermanolat kann durch Sublimation bei 235°/1 Torr gereinigt werden. Diese Sublimation, die für weitere Umsetzungen der Verbindung nicht erforderlich ist, ist jedoch mit erheblichen Verlusten verbunden, da sich etwa 2/3 des Germanolats unter diesen Bedingungen zu Hexamethyldigermoxan und Lithiumoxid zersetzen:



Unter Normaldruck findet diese Zersetzung langsam schon ab 100° statt, ohne daß vorher ein Schmelzen der Verbindung beobachtet wird. Durch Sublimation gereinigtes Lithiumtrimethylgermanolat stellt eine farblose, kristalline und hygroskopische Substanz dar, welche in inerten organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan und Diäthyläther in hohem Maße löslich ist. Unter Feuchtigkeitsausschluß und Lichtausschluß ist das Germanolat unverändert haltbar. Von protonenaktiven Agentien wird die Substanz augenblicklich angegriffen. So findet bei Zugabe zu Wasser sehr schnelle und quantitative Hydrolyse statt, wobei es nach



zur Bildung von Trimethylgermanol und Lithiumhydroxid kommt. Die acidimetrische Titration der bei der Solvolyse freigesetzten Lauge stellt eine einfache Methode zur quantitativen Analyse des Germanolats dar.

Das Infrarotspektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{GeOLi}$ wurde mit einem PERKIN-ELMER-, „infra-cord“-Spektrophotometer, Modell 137, in Nujol mit einer Schichtdicke von 0.1 cm zwischen NaCl-Fenstern im Bereich von 7.5 bis 15 μ gemessen. Die Verbindung zeigt folgende Banden: 749 (sst), 813 (st), 1230 (m) und 1238 (sch). (Die Daten sind in Wellenzahlen angegeben mit einem durchschnittlichen Fehler von 4/cm bei 650/cm bis zu einem Fehler von 15/cm bei 3500/cm. Intensitätsangaben: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, sch = Schulter.)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, aufgenommen von einer 5-proz. Lösung von Lithiumtrimethylgermanolat in CCl_4 mit einem Varian A 60 (60 MHz) Spektrophotometer, zeigt erwartungsgemäß nur ein Protonenresonanzsignal bei -0.366 ppm gegen Tetramethylsilan als externen Standard.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die finanzielle Unterstützung ebenso herzlich wie der UNION MINIÈRE DU HAUT-KATANGA, Brüssel, für die kostenlose Überlassung von Germaniummetall.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Methylolithium^{9,10)}: Die Darstellung äther. Methylolithiumlösung erfolgt durch Einwirkung von trockenem, HCl-freiem *Methylchlorid* auf blanke *Lithiumbandschnitzel* bei 0° unter Stickstoffatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluß. Die Gehaltsbestimmung der durch Filtration vom ausgeschiedenen Lithiumchlorid befreiten Methylolithiumlösung erfolgt durch Zugabe einer Probe zu überschüss. Wasser und acidimetrische Titration des bei der Hydrolyse von Methylolithium entstehenden Lithiumhydroxids.

Hexamethyldigermoxan: Zu einer Suspension von 5.36 g (15 mMol) *Silbercarbonat* in 80 ccm trockenem Benzol, Cyclohexan oder Petroläther werden 4.6 g (30 mMol) *Trimethylchlorgerman* und als Katalysator 0.02 ccm Wasser gegeben. Unter kräftigem Rühren und Ausschluß von Licht beginnt bei 60—80° lebhafte CO₂-Entwicklung, wobei sich in zunehmendem Maße das Silbercarbonat in an seiner flockigen Struktur erkennbares Silberchlorid umwandelt. Nach 1—2 stdg. Rückflußkochen ist die Gasentwicklung beendet und das organische Lösungsmittel frei von Trimethylchlorgerman. Fraktionierte Destillation der vom Silbersalz abfiltrierten klaren Lösung liefert bei 80° das Lösungsmittel, bei 137—138°/735 Torr reines *Hexamethyldigermoxan* (2.76 g = 73.2% d. Th.).

Octamethylcyclotetragermoxan gewinnt man analog durch Umsetzung von 5.2 g (30 mMol) *Dimethyldichlorgerman* mit 5.36 g (30 mMol) *Silbercarbonat* in inerten organischen Lösungsmitteln. Auch hier sind für ein Anspringen der Reaktion unter CO₂-Entwicklung katalyt. Mengen Wasser nötig. Die Aufarbeitung der nach 2 stdg. Extraktion des Silberchloridniederschlages erhaltenen Lösung liefert neben dem Lösungsmittel bei 86—96°/1 Torr reines *Octamethylcyclotetragermoxan* in Ausbeuten von 70% d. Th. (2.5 g).

Reaktion von Methylolithium mit Hexamethyldigermoxan bzw. Octamethylcyclotetragermoxan: Die folgende allgemeine Vorschrift ermöglicht zusammen mit nachfolgender Tabelle die Darstellung von Lithiumtrimethylgermanolat.

Ansätze zur Darstellung von Lithiumtrimethylgermanolat aus Methylolithium und Hexamethyldigermoxan bzw. Octamethylcyclotetragermoxan

Versuch	Methylgermoxan g	Methylgermoxan mMol	äther. LiCH ₃ -Lsg. ccm	Lösungsmittel (C ₂ H ₅) ₂ O ccm	Reakt.- Temp. °C	(CH ₃) ₃ GeOLi Rohausb. g	(CH ₃) ₃ GeOLi % d. Th.	
	<i>/(CH₃)₃Ge)₂O</i>		0.5 molar					
1	3.77	15	26	13	30	20	1.80	97.9
2	2.51	10	18	9	25	20—34.5	1.05	87.7
	<i>/(CH₃)₂GeO)₄</i>		0.65 molar					
3	2.55	$\frac{21.5}{4}$	33.1	21.5	30	20—34.5	2.97	98.2
4	1.93	$\frac{16.25}{4}$	25.0	16.25	30	20—34.5	2.17	95.0

Die Apparatur besteht aus einem 100-ccm-Zweihalskolben, dessen NS 14.5-Schliffe mit einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter versehen sind. Ein am Kolben angesetzter Einweghahn erlaubt die Zuführung von trockenem Stickstoff. Dem Eindringen von Feuchtigkeit und Sauerstoff wird mit einem am Rückflußkühler angebrachten Quecksilberrückschlagventil begegnet. Für die intensive Durchmischung des Reaktionsgutes sorgt ein Magnet-

⁹⁾ K. ZIEGLER, K. NAGEL und M. PATHEIGER, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 345 [1955].

¹⁰⁾ K. ZIEGLER und H. COLONICIS, Liebigs Ann. Chem. **479**, 135 [1930].

rührer. Die Umsetzungen selbst werden wie folgt durchgeführt: Die genau gewogene Menge des jeweiligen *Germoxans* wird in stickstoffgesättigtem Diäthyläther gelöst. Unter intensivem Rühren tropft man nun langsam die entsprechende Menge einer äther. Methyllithiumlösung zu, deren Gehalt vorher durch Hydrolyse einer Probe und anschließende Titration des dabei entstehenden Lithiumhydroxids bestimmt werden muß. Trübt sich die Reaktionslösung geringfügig und irreversibel durch Abscheidung von Lithiumhydroxid, verursacht durch Spuren von Feuchtigkeit, so wird nach Beendigung der Reaktion unter Anwendung von Stickstoffüberdruck durch eine G 3-Umkehrfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird nun i. Wasserstrahlvak. entfernt und das zurückbleibende *Lithiumtrimethylgermanolat* bei 50°/1 Torr getrocknet. Das nur geringfügig verunreinigte Rohprodukt kann durch Sublimation in reiner Form erhalten werden.

$(CH_3)_3GeOLi$ (140.6) Ber. C 25.62 H 6.40 Li 4.93 Gef. C 25.10 H 6.38 Li 4.96, 4.98