nennenswerte Erhöhung der Löslichkeit von RbCl in flüssigem SO₂ auf. Nach drei Tagen wurde die Ampulle geöffnet, und das Solvens und der Überschuß des GeCl₄ wurden bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz des Rückstandes (455 mg) abgepumpt.

Rb₂GeCl₆ Ber. Rb 37,5 Ge 15,9 Cl 46,6,
Gef. Rb 37,8 Ge 16,0 Cl 45,9.

Die Gitterkonstante von Rb₂GeCl₆ wurde aus Debye-Scherrer-Aufnahmen (CuK_α-Strahlung) durch Auftragen von cos² θ gegen a₀ der letzten zwanzig Reflexe ermittelt.

Umsatz von (CH₃)₄NCl mit GeCl₄: 3,1 mMol (CH₃)₄NCl und 3,2 mMol GeCl₄ wurden in einer Ampulle vorgelegt und 6 ml flüssiges SO₂ hinzukondensiert. Es entstand eine klare Lösung. Nach drei Tagen wurden alle flüchtigen Komponenten aus der geöffneten Ampulle abdestilliert. Es hinterblieb ein fester Rückstand, der ungefähr die Zusammensetzung (CH₃)₄NCl · 1,5 SO₂ hatte. Ge war analytisch nicht nachweisbar.

Umsatz von CsCl mit GeF₄: 4 mMol CsCl wurden in 6 ml flüssigen SO₂ suspendiert und 4,1 mMol GeF₄ hinzugefügt. Nach 24 Stdn. wurde die Ampulle geöffnet und bei Zimmertemperatur abgepumpt. Es hinterblieben 930 mg eines festen weißen Rückstandes, der praktisch reines Cäsiumhexafluorogermanat war.

Cs₂GeF₆ Ber. Ge 16,1 F 25,2,
Gef. Ge 15,6 F 24,4 Cl 0,6.

Cs₂GeF₆ ist in kaltem Wasser nur schwer, in heißem Wasser leicht löslich.

Umsatz von (CH₃)₄NCl mit GeF₄: 3,2 mMol (CH₃)₄NCl wurden in 5,5 ml flüssigem SO₂ gelöst und in die klare Lösung 4,4 mMol GeF₄ hineinkondensiert. Bereits am Schmelzpunkt des SO₂ bildete sich unmittelbar nach dem Auftauen ein feinteiliger weißer Niederschlag. Der Chlorid-Fluorid-Austausch muß also auch bei dieser Temperatur mit großer Geschwindigkeit ablaufen. Der Niederschlag hat bei Zimmertemperatur die Zusammensetzung [(CH₃)₄N]₂GeF₆ · SO₂, bei höherer Temperatur wird SO₂ vollständig abgespalten und man erhält Tetramethylammoniumhexafluorogermanat.

[(CH₃)₄N]₂GeF₆ Ber. Ge 21,7 F 34,0,
Gef. Ge 21,1 F 34,0.

Messung des Dissoziationsdruckes: Der Zersetzungsdruck von Cs₂GeCl₆ und von Rb₂GeCl₆ wurde mit Hilfe einer Isoteniskopmethode gemessen. Kernstück der relativ einfachen Meßanordnung war ein mit Quecksilber gefülltes U-Rohr; dieses als Nullpunktmanometer fungierende U-Rohr war in einem Thermostatenmantel eingeschmolzen, der während der Messungen auf 90 °C gehalten wurde. Das Isoteniskop war an eine konventionelle Vakuumapparatur angeschlossen. Der Zeitbedarf für eine Meßreihe war relativ gering (8 bis 10 Stdn.), der mittlere Fehler wurde aus der Reproduzierbarkeit der Meßwerte zu etwa 10% abgeschätzt.

2.2-Dimethyl-2-sila (bzw. germa- bzw. stanna-), 1.3-dithia-cyclopentan

Von MARKUS WIEBER und MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg
(Z. Naturforsch., 18 b, 846–847 [1963]; eingegangen am 1. August 1963)

Vor kurzem konnten wir Si- bzw. Ge- bzw. Sn-haltige sechsgliedrige Heterocyclen mit zwei Schwefelatomen im Ring herstellen¹. Inzwischen haben wir auch entsprechende Cyclopentan-Derivate synthetisiert.

Nach

(X = Si, Ge, Sn) reagiert Dithioglykol mit äquivalenten Mengen Triäthylamin und Dimethyldichlorsilan bzw. Dimethyldichlorgerman bzw. Dimethyldichlorstannan in siedendem Benzol unter Bildung von 2.2-Dimethyl-2-sila-1.3-dithia-cyclopentan (I), 2.2-Dimethyl-2-

germa-1.3-dithia-cyclopentan (II) und 2.2-Dimethyl-2-stanna-1.3-dithia-cyclopentan (III) in guten Ausbeuten.

I stellt eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 75–77°/12 mm und Schmp. 8–10° dar. Das ¹H-NMR-Spektrum² zeigt erwartungsgemäß zwei Singulets vom Integralverhältnis 2 : 3 (Methylenprotonen – 3,1 ppm, Methylprotonen – 0,61 ppm). Im IR-Spektrum³ treten folgende Banden auf: 2950 (st), 1930 (schw), 1400 (st), 1380 (m), 1260 (st), 1240 (st), 1100 (schw), 975 (m), 930 (m), 840 (sst), 790 (sst), 775 (sst), 680 (sst).

II ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 87–93°/12 mm und Schmp. 13°. Die beiden Singulets (Flächenverhältnis 2 : 3) im ¹H-NMR-Spektrum² erscheinen bei –3,06 ppm (–CH₂–) und –0,9 ppm (–CH₃). Das IR-Spektrum³ zeigt folgende Banden: 2950 (m), 1730 (schw), 1410 (st), 1280 (m), 1240 (m), 1230 (m), 1110 (schw), 990 (schw), 930 (st), 850 (sst), 805 (sst), 760 (m), 680 (m).

III bildet unter Normalbedingungen farblose Kristalle vom Schmp. 82–83° und Sdp. 113–115°/5 mm. Die beiden Singulets (Flächenverhältnis 2 : 3) im ¹H-NMR-Spektrum² erscheinen bei –2,98 ppm (–CH₂–) und –0,84 ppm (–CH₃).

¹ M. WIEBER u. M. SCHMIDT, J. metallorg. Chem., im Druck.

² Aufgenommen von einer 5-proz. Lösung in CCl₄ mit einem Varian A 60 (60 MHz) Spektrophotometer gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.

³ Aufgenommen mit einem Perkin-Elmer „infracord“-Spektrophotometer, Modell 137, zwischen NaCl-Fenstern im Bereich von 7,5 bis 15 μ.

I, II und III sind in nicht protonenaktiven organischen Lösungsmitteln gut löslich. Sie riechen äußerst unangenehm und werden von kaltem Wasser nicht benetzt. Heißes Wasser führt erwartungsgemäß zu rascher Zersetzung.

Experimentelles

Zu einer Mischung von 200 ml trockenem Benzol, 15,6 g (0,15 Mol) Dithioglykol und 30,3 g (0,3 Mol) Triäthylamin tropft man in einem mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehenen 500-cm³-Dreihalskolben unter gutem Rühren langsam 19,3 g (0,15 Mol) Dimethyldichlorsilan bzw. 26 g Dimethyldichlorgerman bzw. die benzolische Lösung von 33 g Dimethyldichlorstannan. Nach einstündigem Rückflußkochen wird vom ausgefallenen Niederschlag (Triäthylammoniumhydrochlorid) abfiltriert, mit Benzol nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert.

Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Glykol und Monothioglykol

VON MARKUS WIEBER und MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg
(Z. Naturforsch. **18 b**, 847–848 [1963]; eingegangen am 1. August 1963)

Die Umsetzung von Äthylenglykol mit Dimethyldichlorsilan liefert einen 10-gliedrigen Ring im Gleichgewicht mit Polymeren gleicher Zusammensetzung¹

aber keine niedriger molekularen Verbindungen. Demgegenüber erhält man aus Dithioglykol und Dimethyldichlorsilan bzw. der entsprechenden Ge- und Sn-Verbindung in guten Ausbeuten definierte Cyclopentan-Derivate, also Fünfringe². Danach schien die Frage interessant, zu welchen Produkten die Reaktion von Dimethyldichlorgerman mit Glykol und Monothioglykol führt.

Nach

I

Ausbeute an I: 18 g (80% d. Th.)

C₄H₁₀S₂Si (150,3)

Gef. C 31,7 H 6,85 S 42,8,

Ber. C 31,9 H 6,70 S 42,6,

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 140.

Ausbeute an II: 22 g (75% d. Th.)

C₄H₁₀S₂Ge (194,8)

Gef. C 25,4 H 5,36 S 33,4,

Ber. C 24,7 H 5,17 S 32,9,

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 192.

Ausbeute an III: 28 g (78% d. Th.)

C₄H₁₀S₂Sn (240,9)

Gef. C 20,0 H 4,50 S 26,6,

Ber. C 20,2 H 4,32 S 27,5,

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 223.

erhält man aus stöchiometrischen Mengen an Glykol, Dimethyldichlorgerman und Triäthylamin (als Chlorwasserstoffacceptor) in benzolischer Lösung nach dem Aufarbeiten I als sehr zähes, farbloses Öl, das seine honigartige Konsistenz auch nach der Destillation wieder annimmt (Sdp. 74°/9 mm). Eine kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung des frisch destillierten Produktes spricht für das Vorliegen eines 10-gliedrigen Ringes (Gef.: 302, Ber.: 325). Temperaturerhöhung führt offensichtlich zur Spaltung dieses Ringes in zwei Fünfringe (2,2-Dimethyl-2-germa-1,3-dioxa-cyclopentan); die ebullioskopische Bestimmung in Benzol ergibt ein Mol.-Gew. von 210 (Theorie 162,5). Dagegen führt längeres Lagern von I bei Zimmertemperatur zu weiterer Polymerisation. Nach 5 Tagen beträgt das Mol.-Gew. von I 495. Das in nicht protonenaktiven organischen Lösungsmitteln gut lösliche bifunktionelle Alkoxygerman, das von Wasser unter Rückbildung von Glykol hydrolysiert wird, schließt sich in seinem Verhalten danach eng an die entsprechende Siliciumverbindung an. In seinem IR-Spektrum³ finden sich folgende Banden: 2900 (sst), 1440 (m), 1350 (m), 1280 (m), 1240 (sst), 1080 (sst, schlecht aufgelöst), 920 (sst), 890 (sst), 810 (sst), 780 (sst).

Monothioglykol reagiert dagegen mit Dimethyldichlorgerman und Triäthylamin in Benzol nach

II

Dabei kann in fast quantitativer Ausbeute 2,2-Dimethyl-2-germa-1-oxa-3-thia-cyclopentan (II) als farblose,

³ Aufgenommen mit einem Perkin-Elmer-„infracord“-Spektrophotometer, Modell 137, zwischen NaCl-Fenstern im Bereich von 7,5 bis 15 μ .

¹ R. H. KRIEBLE u. L. A. BURKHARDT, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2690 [1947].

² M. WIEBER u. M. SCHMIDT, Z. Naturforsch., voranstehend.