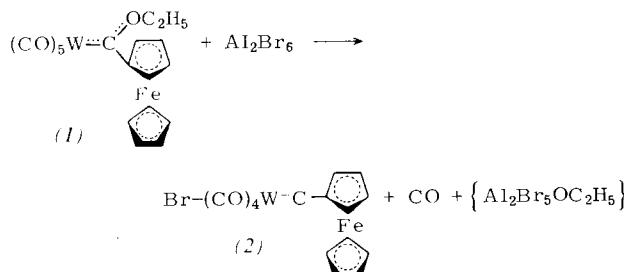


Hexan schlecht, in polaren Solventien wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Aceton hingegen gut lösliche diamagnetische Komplex ist im festen Zustand mehrere Stunden bei Raumtemperatur auch an der Luft beständig, in Lösung tritt oberhalb  $-10^\circ\text{C}$  langsam Zersetzung ein.



Das IR-Spektrum von (2) (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zeigt im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich eine starke Bande (E) bei  $2020\text{ cm}^{-1}$  und eine schwache Bande ( $A_1$ ) bei  $2112\text{ cm}^{-1}$ . – Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $[\text{D}_6]$ -Aceton-Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$ ; rel. TMS int.) treten drei Signale bei  $\delta = 4.58$  (S, 5) [ $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 4.60 (M, 2) und  $5.00\text{ ppm}$  (M, 2) [ $\text{C}_5\text{H}_4$ ], auf. – Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$ ; rel.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2\text{ ppm}$ ) erscheinen sechs Signale bei  $\delta = 275.1$  ( $\text{C}_{\text{Carb}}$ ), 193.4 (CO), 89.5, 72.7, 71.6 und  $71.0\text{ ppm}$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Fe}$ )<sup>[31]</sup>.

Im Massenspektrum von (2) beobachtet man das Molekül-Ion bei  $m/e = 572$  (bezogen auf  $^{184}\text{W}$ ,  $^{56}\text{Fe}$  und  $^{79}\text{Br}$ ; Ionenquelle  $\text{TO}_4$ , 50 eV, Ofenschiffchen).

Die Reversibilität der Oxidation von (2) wurde durch Cyclic voltammetrie in 0.5 M  $\text{KPF}_6$ /DME (1,2-Dimethoxyethan;  $-20^\circ\text{C}$ ) bewiesen. Aus der Differenz zwischen dem anodischen und dem kathodischen Peakpotential geht hervor, daß ebenso wie beim Ferrocen ( $\text{FcH}$ ) ein reversibler Ein-Elektronen-Übergang vorliegt. Da die elektrochemische Oxidation von  $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) erst im Bereich  $+1.5$  bis  $+1.8$  V gegen gKE irreversibel erfolgt<sup>[4]</sup>, ordnen wir die reversible Oxidation von (2) der Bildung des carbinsubstituierten Ferrocenium-Ions  $(2)^+$  zu. Für eine Sekundärreaktion von  $(2)^+$  gibt es keine Anzeichen – der Quotient der kathodischen und anodischen Peakströme  $i\text{P}_k/i\text{P}_a$  hat unabhängig von der Polarisationsgeschwindigkeit  $v$  nahezu den Wert 1.  $E_{1/2}(2)/(2)^+$  ist aufgrund des Elektronenabzugs aus dem  $\text{Fc}$ -System durch die komplexe Carbinwolframgruppe um  $+280\text{ mV}$  gegen  $E_{1/2}\text{FcH}/\text{FcH}^+$  verschoben; aus dem Verhältnis  $i\text{P}_a(\text{FcH})/i\text{P}_a(2)$  ergibt sich für (2) ein etwa um den Faktor 2 kleinerer Diffusionskoeffizient als für Ferrocen.

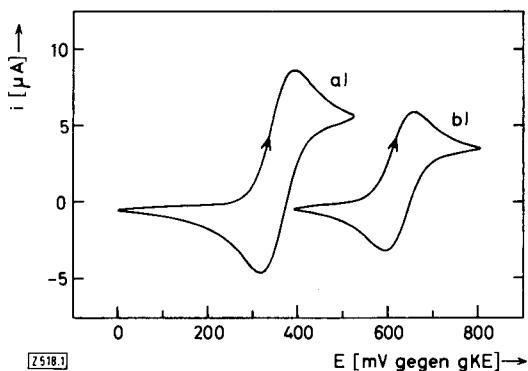


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von a) Ferrocen und b) (2) an Pt. c =  $2 \cdot 10^{-3}$  mol · l<sup>-1</sup>; v = 100 mV · s<sup>-1</sup>.

An substituierten Ferrocenen ( $XFc$ ) wurde mehrfach ein linearer Zusammenhang zwischen  $E_{1/2} XFc/XFc^+$  und den Hammett-Konstanten  $\sigma_m$  und  $\sigma_p$  des Substituenten X nachgewiesen<sup>[5]</sup>. Mit den von *Hoh*, *McEwen* und *Kleinberg*<sup>[5]</sup> ermittelten Korrelationsgeraden errechnet sich für  $X = C \equiv W(CO)_4Br$

$\sigma_m = +0.45$  und  $\sigma_p = +0.59$ . Diese Werte kommen denen für  $X = C \equiv N$  ( $\sigma_m = +0.56$ ;  $\sigma_p = +0.66$ ) nahe und bestätigen somit in Übereinstimmung mit den anderen Daten den „elektronenziehenden“ Einfluß der Carbingsuppe.

### *Arbeitsvorschrift:*

Alle Arbeiten sind in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln unter  $\text{N}_2$ -Schutz auszuführen.

Zur Lösung von 1.132 g (2 mmol) (1) in 70 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  spatelweise 0.79 g (1.5 mmol)  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ . Farbänderung von rotschwarz nach tiefblau tritt ein. Man erwärmt bis zur schwachen Gasentwicklung und röhrt die inzwischen himbeerrote Lösung 40 min bei  $-15^\circ\text{C}$ . Durch Zugabe von ca. 10 ml Methanol werden Addukte des Carbin-komplexes mit  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  zerstört. Die Reinigung des Produkts gelingt durch Säulenchromatographie an Kieselgel bei  $-30^\circ\text{C}$ . Voraus läuft (mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan 1:1) dunkelrotes, nicht umgesetztes (1). Die zweite, himbeerrote Zone wird mit reinem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert, zur Trockne gebracht und der Rückstand dreimal mit Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  gewaschen: Kristallpulver, Zersetzung ab  $70^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 0.80 g (70 %).

Eingegangen am 24. Juni 1976 [Z 518]

### CAS-Registry-Nummern:

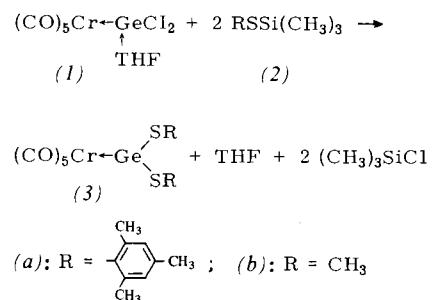
(1): 34691-66-2 / (2): 60364-07-0 / Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>: 18898-34-5 / <sup>13</sup>C: 14762-74-4.

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 22. Mitteilung. – 21. Mitteilung: *E. O. Fischer, E. W. Meineke u. F. R. Kreißl*, Chem. Ber., im Druck.
  - [2] *J. A. Connor u. J. P. Lloyd*, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 1470.
  - [3] Messungen von Dr. *F. R. Kreißl*, TU München.
  - [4] *H. J. Kalder u. T. Würminghausen*, persönliche Mitteilung.
  - [5] *G. L. K. Hoh, W. E. McEwen u. J. Kleinberg*, J. Am. Chem. Soc. 83, 3949 (1961); *J. Tiroiflet, E. Lavorin, R. Dabard u. J. Komenda*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 857.

## Carbenanaloge Germyle-Komplexe<sup>[\*\*]</sup>

Von Peter Jutzi und Wolfgang Steiner<sup>[\*]</sup>

Aus einem Sauerstoff-Germanium-Ylid-Komplex konnten wir erstmals echte Germyle-Komplexe darstellen. So entsteht bei der Umsetzung von Pentacarbonyl[dichloro(tetrahydrofuran)germylen]chrom(0) [Verbindung (1)]<sup>[1]</sup> mit Trimethyl-(mesitylthio)silan (2a) oder Trimethyl(methylthio)silan (2b) unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan und Tetrahydrofuran [Bis(mesitylthio)germylen]pentacarbonylchrom(0) [Verbindung (3a)] bzw. [Bis(methylthio)germylen]pentacarbonylchrom(0) [Verbindung (3b)].



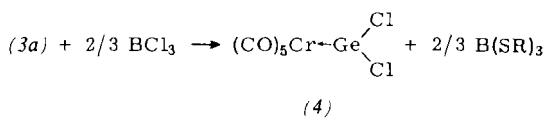
Die Komplexe (3a) und (3b) sind gegen Luftsauerstoff stabil, allerdings etwas hydrolyseempfindlich. Sie fallen in

[\*] Doz. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. W. Steiner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Form orangegelber, würfelfiger Kristalle [(3a), Zers.-P. 141°C] bzw. als gelbgrüne Nadeln [(3b), Zers.-P. 112°C] an und sind in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr gut, in Kohlenwasserstoffen mäßig gut löslich. Ihre Strukturen sind durch spektroskopische und analytische Daten sowie im Falle von (3a) durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[21]</sup> gesichert. Massenspektren und Molekulargewichtsbestimmungen (kryoskopisch in Benzol) bestätigen den monomeren Aufbau der Verbindungen. In den IR-Spektren (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) werden im Bereich der  $\nu\text{CO}$ -Schwingungen drei Absorptionen beobachtet, der lokalen  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie entsprechend [(3a): 2060 (st,  $\text{A}_1$ ), 1990 (m,  $\text{A}_1$ ), 1955 (st, E)  $\text{cm}^{-1}$ ; (3b): 2050 (st,  $\text{A}_1$ ), 1990 (m,  $\text{A}_1$ ), 1945 (st, E)  $\text{cm}^{-1}$ ]. Die Lage der längerwelligen  $\text{A}_1$ -Schwingung weist die Ge-(SR)<sub>2</sub>-Liganden als gute  $\pi$ -Akzeptoren aus.

Die Synthese von Pentacarbonyl(dichlorogermylen)-chrom(0) [Verbindung (4)] durch Abspaltung von THF aus (1) ist nicht möglich<sup>[11]</sup>. Die Darstellung dieses Komplexes gelang uns vielmehr durch Umsetzung von (3a) mit Bortrichlorid.



Verbindung (4) fällt in Form hellroter, nadeliger Kristalle (Zers.-P. 105°C) an, hat zu (3a) und (3b) vergleichbare Lösungseigenschaften, erweist sich allerdings als recht luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Konstitution ist ebenfalls durch spektroskopische und analytische Daten gesichert. Molekulargewichtsbestimmungen und das Massenspektrum sprechen für die monomere Struktur des Komplexes. IR-Spektrum:  $\nu\text{CO}$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2075 (st,  $\text{A}_1$ ), 1985 (m,  $\text{A}_1$ ), 1960 (st, E)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{Ge}-\text{Cl}$  (in Nujol): 360 (w), 320 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

Durch Zugabe von Basen (Ether, tert. Amine oder tert. Phosphane) können die Germyle-Komplexe (3a), (3b) und (4) leicht in die entsprechenden Ylid-Komplexe überführt werden.

#### Arbeitsvorschriften

Darstellung von (3a) und (3b): Zu einer Lösung von 10 mmol (2.04 g) (1) in 30 ml Benzol tropft man 20 mmol (2) bzw. (3) [4.48 g (2); 2.40 g (3)] und röhrt 30 min bei 50°C. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das zurückbleibende Öl mit Petrolether (Siedebereich 50 bis 70°C) extrahiert. Nach Einengen kristallisieren (3a) bzw. (3b). Umkristallisation aus Petrolether liefert die analysenreinen Komplexe. Ausbeuten: 4.50 g (79%) (3a); 0.7 g (19%) (3b).

Darstellung von (4): Zu einer Lösung von 6.8 mmol (0.80 g)  $\text{BCl}_3$  in 50 ml Petrolether (Siedebereich 50 bis 70°C) tropft man bei  $-30^\circ\text{C}$  eine Lösung von 10 mmol (5.67 g) (3a) in 100 ml Petrolether, wobei sofort ein orangegelber Niederschlag von (4) auftritt. Man läßt noch 30 min bei 0°C röhren und trennt ausgefallenes (4) ab. Nach Umkristallisation aus Petrolether erhält man analysenreines (4). Ausbeute: 1.25 g (37%).

Eingegangen am 28. Juli 1976 [Z 526]

#### CAS-Registry-Nummern:

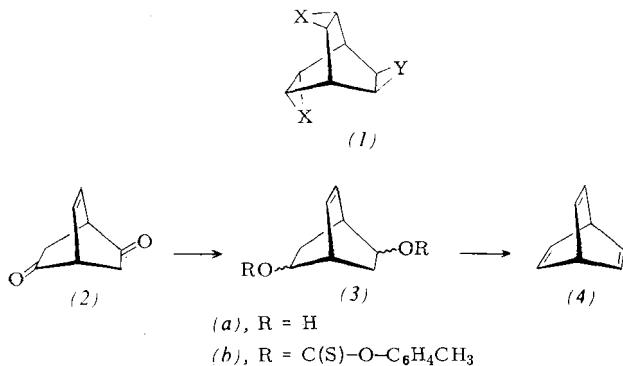
(1): 60260-164 / (2a): 60253-72-7 / (2b): 3908-55-2 / (3a): 60260-11-9  
(3b): 60260-12-0 / (4): 60260-13-1 /  $\text{BCl}_3$ : 10294-34-5.

[1] P. Jutzi u. W. Steiner, Chem. Ber., im Druck.  
[2] G. Huttner, unveröffentlicht.

#### 3,7,10-Trioxa-pentacyclo[3.3.3.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>.0<sup>9,11</sup>]undecan (3,7,10-Trioxatrichomobarrelen) [\*\*]

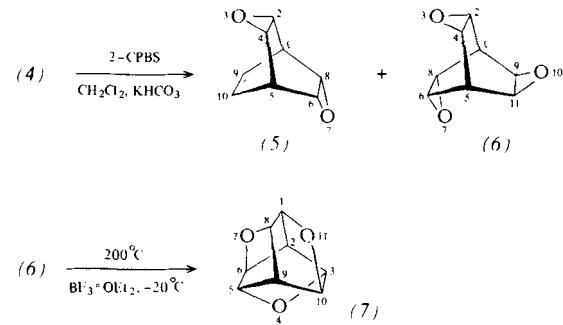
Von Christian Weitemeyer und Armin de Meijere<sup>[\*]</sup>

Pentacyclo[3.3.3.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>.0<sup>9,11</sup>]undecan (Trishomobarrelen) (1),  $\text{X}=\text{Y}=\text{CH}_2$ <sup>[11]</sup> zeichnet sich aus durch seine außergewöhnliche Brückenkopf-Reaktivität<sup>[22]</sup> und seine propellerartige Molekülgestalt<sup>[13]</sup>. Aus den gleichen Gründen verdienen Triheteratrichomobarrelene, d. h. Verbindungen des Typs (1) mit  $\text{X}=\text{CH}_2$ ,  $\text{Y}=\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{NH}$  oder  $\text{Y}=\text{CH}_2$ ,  $\text{X}=\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{NH}$  und vor allem die  $\text{C}_{3h}$ -symmetrischen Substanzen mit  $\text{X}=\text{Y}=\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{NH}$ , Interesse.



Die Darstellung des ersten Vertreters dieser Reihe gelang ausgehend vom Barrenen (4), das nach Zimmerman et al.<sup>[14]</sup> durch 9stufige Synthese zugänglich ist, von uns aber einfacher durch Reduktion des Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-dions (2)<sup>[5]</sup> mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-diol (3a)<sup>[15]</sup>, Umsetzung mit 4-Methylphenylthionokohlenäsäurechlorid<sup>[7]</sup> zum Bis(4-methylphenyl)thionocarbonat (3b)<sup>[16]</sup> und dessen Thermolyse bei 170°C mit 20 % Gesamtausbeute gewonnen werden konnte<sup>[18]</sup>.

Bei der Oxidation von (4) mit einem 50proz. Überschuß an 3-Chlorperoxybenzoësäure in Dichlormethan in Gegenwart von Kaliumhydrogencarbonat entstanden *exo,exo*-3,7-Dioxatrichomobarrelens (5) und *endo,exo,syn*-3,7,10-Trioxatrichomobarrelen (6). Sublimation des Rohprodukts lieferte das Gemisch von (5) und (6) mit 46 % Ausbeute [Verhältnis (5):(6)=1:1.7]. (5) und (6) ließen sich gaschromatographisch rein gewinnen und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisieren<sup>[16]</sup>. Das Spektrum (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) des Dioxatrichomobarrelens (5) zeigte drei Signale bei  $\tau=4.59$  [AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, 9(10)-H], 6.75 [m, 1(5)-H] und 6.84 [s, 2(4,6,8)-H], dasjenige des Trioxids (6) ( $\text{Fp}=202^\circ\text{C}$ , Zers.) nur zwei Signale bei  $\tau=7.01$  [m, 2(4,6,8,9,11)-H] und 7.14 [m, 1(5)-H].



[\*] Dr. C. Weitemeyer, Prof. Dr. A. de Meijere  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Me 405/8) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.