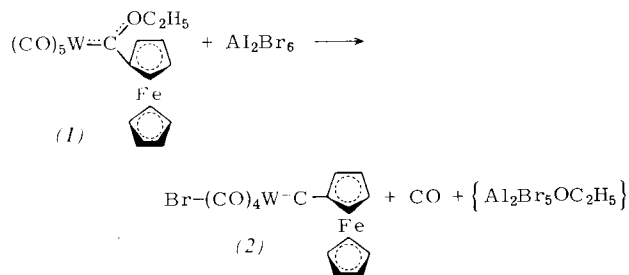


Hexan schlecht, in polaren Solventien wie CH_2Cl_2 und Aceton hingegen gut lösliche diamagnetische Komplex ist im festen Zustand mehrere Stunden bei Raumtemperatur auch an der Luft beständig, in Lösung tritt oberhalb -10°C langsam Zersetzung ein.



Das IR-Spektrum von (2) (in CH_2Cl_2) zeigt im ν_{CO} -Bereich eine starke Bande (E) bei 2020 cm^{-1} und eine schwache Bande (A_1) bei 2112 cm^{-1} . – Im ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Aceton-Lösung bei -30°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 ppm (M, 2) $[\text{C}_5\text{H}_4]$ auf. – Im ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 -Lösung bei -30°C ; rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$ ppm) erscheinen sechs Signale bei $\delta = 275.1$ (C_{Carbin}), 193.4 (CO), 89.5 , 72.7 , 71.6 und 71.0 ppm ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Fe}$)^[3].

Im Massenspektrum von (2) beobachtet man das Molekül-Ion bei $m/e = 572$ (bezogen auf ^{184}W , ^{56}Fe und ^{79}Br ; Ionenquelle TO4, 50 eV , Ofenschiffchen).

Die Reversibilität der Oxidation von (2) wurde durch Cyclovoltammetrie in $0.5\text{ M KPF}_6/\text{DME}$ ($1,2$ -Dimethoxyethan; -20°C) bewiesen. Aus der Differenz zwischen dem anodischen und dem kathodischen Peakpotential geht hervor, daß ebenso wie beim Ferrocen (FcH) ein reversibler Eielektronen-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 $+1.8\text{ V}$ gegen gKE irreversibel erfolgt^[4], 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 $i_{\text{p}}/i_{\text{a}}$ hat unabhängig von der Polarisationsgeschwindigkeit v nahezu den Wert 1. $E_{1/2}(2)/(2)^+$ ist aufgrund des Elektronenabzugs aus dem Fc-System durch die komplexe Carbinwolframgruppe um $+280\text{ mV}$ gegen $E_{1/2}\text{FcH}/\text{FcH}^+$ verschoben; aus dem Verhältnis $i_{\text{p}}(\text{FcH})/i_{\text{p}}(2)$ ergibt sich für (2) ein etwa um den Faktor 2 kleinerer Diffusionskoeffizient als für Ferrocen.

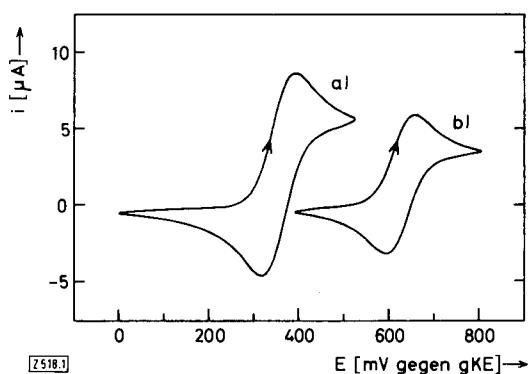


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von a) Ferrocen und b) (2) an Pt. $c = 2 \cdot 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $v = 100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

An substituierten Ferrocenen (XFc) wurde mehrfach ein linearer Zusammenhang zwischen $E_{1/2}\text{XFc}/\text{XFc}^+$ und den Hammett-Konstanten σ_m und σ_p des Substituenten X nachgewiesen^[5]. Mit den von *Hoh, McEwen* und *Kleinberg*^[5] ermittelten Korrelationsgeraden errechnet sich für $\text{X} = \text{C} \equiv \text{W}(\text{CO})_4\text{Br}$

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

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln unter N_2 -Schutz auszuführen.

Zur Lösung von 1.132 g (2 mmol) (1) in $70\text{ ml CH}_2\text{Cl}_2$ gibt man bei -78°C spatelweise 0.79 g (1.5 mmol) Al_2Br_6 . Farbänderung von rotschwarz nach tiefblau tritt ein. Man erwärmt bis zur schwachen Gasentwicklung und rührt die inzwischen himbeerrote Lösung 40 min bei -15°C . Durch Zugabe von ca. 10 ml Methanol werden Addukte des Carbin-komplexes mit Al_2Br_6 zerstört. Die Reinigung des Produkts gelingt durch Säulenchromatographie an Kieselgel bei -30°C . Voraus läuft (mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan } 1:1$) dunkelrotes, nicht umgesetztes (1). Die zweite, himbeerrote Zone wird mit reinem CH_2Cl_2 eluiert, zur Trockne gebracht und der Rückstand dreimal mit Pentan bei -78°C gewaschen: Kristallpulver, Zersetzung ab 70°C ; Ausbeute 0.80 g (70%).

Eingegangen am 24. Juni 1976 [Z 518]

CAS-Registry-Nummern:

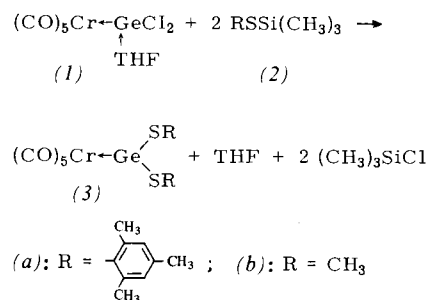
(1): 34691-66-2 / (2): 60364-07-0 / Al_2Br_6 : 18898-34-5 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [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. Tirouflet, E. Laviron, R. Dahard u. J. Komenda, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 857.

Carbenanaloge Gernylen-Komplexe^[**]

Von Peter Jutzi und Wolfgang Steiner^[*]

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



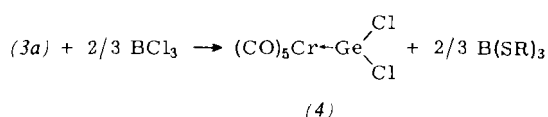
Die Komplexe (3a) und (3b) sind gegen Luftsauerstoff stabil, allerdings etwas hydrolyseempfindlich. Sie fallen in

[*] 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, würflicher 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^[2] gesichert. Massenspektren und Molekulargewichtsbestimmungen (kryoskopisch in Benzol) bestätigen den monomeren Aufbau der Verbindungen. In den IR-Spektren (in CH₂Cl₂) werden im Bereich der νCO-Schwingungen drei Absorptionen beobachtet, der lokalen C_{4v}-Symmetrie entsprechend [(3a): 2060 (st, A₁), 1990 (m, A₁), 1955 (st, E) cm⁻¹; (3b): 2050 (st, A₁), 1990 (m, A₁), 1945 (st, E) cm⁻¹]. Die Lage der längerwelligen A₁-Schwingung weist die Ge(SR)₂-Liganden als gute π-Acceptoren aus.

Die Synthese von Pentacarbonyl(dichlorogermyle)chrom(0) [Verbindung (4)] durch Abspaltung von THF aus (1) ist nicht möglich^[1]. 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: νCO (in CH₂Cl₂): 2075 (st, A₁), 1985 (m, A₁), 1960 (st, E) cm⁻¹; νGe—Cl (in Nujol): 360 (w), 320 (w) 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 rührt 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 analysereinen 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) BCl₃ in 50 ml Petrolether (Siedebereich 50 bis 70°C) tropft man bei -30°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 rühren und trennt ausgefallenes (4) ab. Nach Umkristallisieren aus Petrolether erhält man analysenreines (4). Ausbeute: 1.25 g (37 %).

Eingegangen am 28. Juli 1976 [Z 526]

CAS-Registry-Nummern:

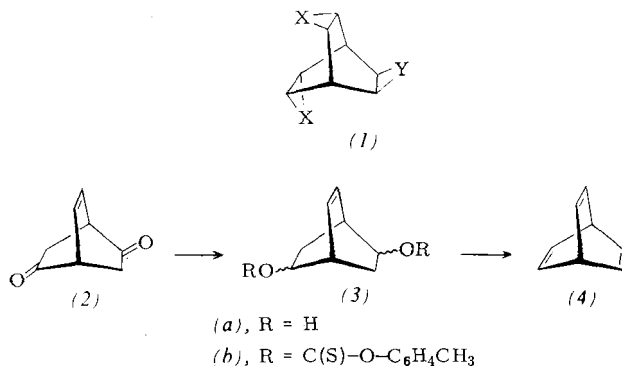
(1): 60260-164 / (2a): 60253-72-7 / (2b): 3908-55-2 / (3a): 60260-11-9 / (3b): 60260-12-0 / (4): 60260-13-1 / BCl₃: 10294-34-5.

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

3,7,10-Trioxa-pentacyclo[3.3.3.0^{2,4}.0^{6,8}.0^{9,11}]undecan (3,7,10-Trioxatrishomobarrelen)[**]

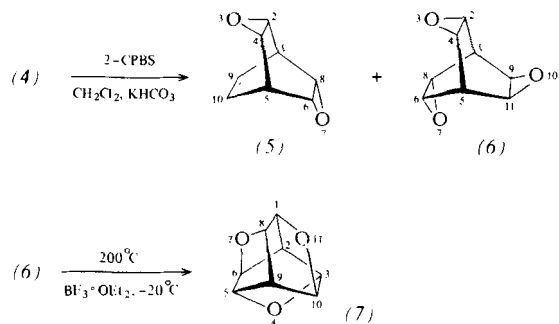
Von Christian Weitemeyer und Armin de Meijere^[*]

Pentacyclo[3.3.3.0^{2,4}.0^{6,8}.0^{9,11}]undecan (Trishomobarrelen) (1), X=Y=CH₂^[1] zeichnet sich aus durch seine außergewöhnliche Brückenkopf-Reaktivität^[2] und seine propellerartige Molekülgestalt^[3]. Aus den gleichen Gründen verdienen Triheteratrishomobarrelene, d. h. Verbindungen des Typs (1) mit X=CH₂, Y=O, S, NH oder Y=CH₂, X=O, S, NH und vor allem die C_{3h}-symmetrischen Substanzen mit X=Y=O, S, NH, Interesse.



Die Darstellung des ersten Vertreters dieser Reihe gelang ausgehend vom Barrelen (4), das nach Zimmerman et al.^[4] durch 9stufige Synthese zugänglich ist, von uns aber einfacher durch Reduktion des Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-dions (2)^[5] mit LiAlH₄ zum Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-diol (3a)^[6], Umsetzung mit 4-Methylphenylthionkohlenensäurechlorid^[7] zum Bis(4-methylphenyl)thionocarbonat (3b)^[6] und dessen Thermolyse bei 170°C mit 20 % Gesamtausbeute gewonnen werden konnte^[8].

Bei der Oxidation von (4) mit einem 50proz. Überschuß an 3-Chlorperoxybenzoesäure in Dichlormethan in Gegenwart von Kaliumhydrogencarbonat entstanden *exo,exo*-3,7-Dioxatetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en (5) und *endo,exo,syn*-3,7,10-Trioxatrishomobarrelen (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 ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisieren^[6]. Das Spektrum (100 MHz, CCl₄) des Dioxatrishomobarrelen (5) zeigte drei Signale bei τ = 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) (Fp = 202°C, Zers.) nur zwei Signale bei τ = 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.