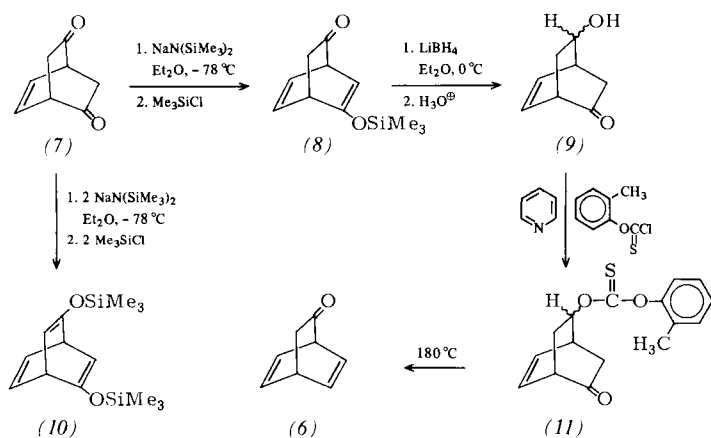


(a), R = OAc; (b), R = Cl

führen zu 7-Acetoxy-7-cyano-bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (4a) (ca. 20%; farbloses Öl, Kp=100°C/0.01 mbar (Kugelrohr)) bzw. dem 7-Chlor-Analogon (4b) (25–30%; farblose Nadeln (aus Ether), Fp=62–64°C).

Die alkalische Verseifung von (3a) ergibt die Dicarbonsäure (5) (70%; farbloses, amorphes Pulver). Sowohl durch Elektrolyse von (5) (Ausb. 22%) als auch durch alkalische Hydrolyse von (4a) (Ausb. 70%) erhält man dann das Barrelenon (6) (farbloses Öl, Kp=90°C/17 mbar (Kugelrohr); ¹H-NMR (CDCl₃): δ=1.86 (d, J=3 Hz; 2H, CH₂), 3.76–4.32 (m; 2H, CH), 6.60 (mc; 4H, —CH=); IR (Film): 3065, 2990, 2923, 1725, 1615, 1580 cm⁻¹; 2,4-Dinitrophenylhydrazon: rote Nadelchen, Fp=183–184°C (aus Ethanol)).

Ein zweiter Weg zu (6) geht vom Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-dion (7)^[5] aus. Mit Na-Bis(trimethylsilyl)amid in Ether bei –78°C erhält man daraus das Na-Salz, das mit Trimethylchlorsilan zum Barrelenon-Derivat 5-Trimethylsiloxy-bicy-



clo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-on (8) reagiert (75–80%; farbloses Öl, Kp=119°C/17 mbar). Die Umsetzung des Dinatriumsalzes von (7) mit Trimethylchlorsilan ergibt 2,5-Bis(trimethylsiloxy)-bicyclo[2.2.2]trien (10), ein neues Barrelen-Derivat (70%; farbloses Öl). Die Reduktion von (8) mit LiBH₄ und saure Hydrolyse des Reaktionsgemisches liefert 8-Hydroxy-bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on (9) (68%; farblose Nadeln (aus Ether/Hexan), Fp=150–155°C). (9) läßt sich nach bekanntem Verfahren^[5] in das Thioncarbonat (11) überführen (99%; gelbrotes Öl), dessen Thermolyse (180°C/17 mbar) schließlich in 70% Ausbeute ebenfalls das Barrelenon (6) liefert.

Tabelle 1. Methylierung der Na-Salze [a] von bicyclischen Ketonen mit Methylfluorsulfat in Gegenwart von [18]Krone-6 bei –78°C in Ether.

Keton	P _{O/C} = I _o /I _c [b]	Q _o /Q _c [c]
Barrelenon (6)	1.63	0.05
Benzobarrelenon (12)	2.02	0.10
Dibenzobarrelenon (13)	2.33	0.35
Dihydrobarrelenon (14)	2.06	0.53
Dihydrobenzobarrelenon (15)	2.39	0.87
Tetrahydrobarrelenon (16)	2.78 [d]	1.90

[a] Hergestellt mit NaN[Si(CH₃)₃]₂ in Et₂O bei –78°C.

[b] I = HMO-Ladung, berechnet mit h_o=1.0, k_{CC}=k_{CO}=1.0, Homokonjugation k_{CC}=±0.5.

[c] Ausbeuteverhältnis % O-Methylierung zu % C-Methylierung.

[d] Berechnet für das Anion von 2-Butanon.

Der Verlauf der Methylierung der Na-Salze von (6) und anderen bicyclischen Ketonen entspricht den sich aus dem Allopolarisationsprinzip ergebenden Voraussagen: Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, nimmt in den Reihen

(6), (12), (13); (6), (14), (16); (14), (15)

mit größer werdendem Polaritätsindex P_{O/C} jeweils auch die Tendenz zur O-Methylierung zu^[6].

Eingegangen am 27. April 1978,
in geänderter Fassung am 22. Mai 1978 [Z 8]

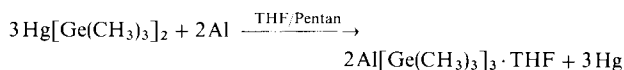
- [1] R. Gompper, H.-U. Wagner, Angew. Chem. 88, 389 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 321 (1976).
- [2] J. B. Press, H. Shechter, J. Org. Chem. 40, 2446 (1975).
- [3] S. Ranganathan, D. Ranganathan, A. K. Mehrotra, Synthesis 1977, 289.
- [4] H. H. Westberg, H. J. Dauben, Tetrahedron Lett. 1968, 5123.
- [5] C. Weitemeyer, A. de Meijere, Angew. Chem. 88, 721 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 686 (1976).
- [6] Anm. bei der Korrektur (11. Juli 1978): Auszugsweise vorgetragen auf dem "Third International Symposium on Novel Aromatic Compounds" in San Francisco, 22.–26. Aug. 1977 (vgl. Abstr. of Papers). – Inzwischen haben H. Prinzbach, H.-P. Schal und D. Hunkler (Tetrahedron Lett. 1978, 2195) eine weitere Bildungsweise von (6) erwähnt.

Synthese und Eigenschaften von Tris(trimethylgermyl)aluminium^[**]

Von Lutz Rösch und Wolfgang Erb^[*]

Organoaluminiumverbindungen sind wohlbekannt und von präparativem Interesse. Hingegen gibt es bisher kaum analoge Verbindungen mit Germanium anstelle von Kohlenstoff. R₃Ge—AlR₂ wurde als Zwischenstufe der Reaktion von Germaniumhalogeniden mit Alkylaluminiumderivaten postuliert^[1], und Calas et al. erhielten kürzlich bei der Umsetzung von Hexaphenyldigerman mit Lithiumaluminiumhydrid das Salz Li⁺[(C₆H₅)₃GeAlH₃][–]^[2].

Durch Umsetzung von Bis(trimethylgermyl)quecksilber mit Aluminium konnten wir jetzt die erste Alkylgermylaluminiumverbindung in 80% Ausbeute synthetisieren:



Das farblose, kristalline Tetrahydrofuran-Addukt (1) entzündet sich spontan an der Luft, bei der Zersetzung mit Wasser

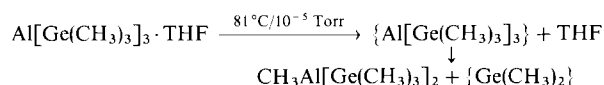
[*] Dr. L. Rösch, Dipl.-Chem. W. Erb
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

oder D₂O entsteht Trimethylgerman bzw. Trimethyldeuterio-german.

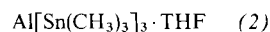
In organischen Lösungsmitteln wie Ethern, Benzol oder Pentan ist die neue Verbindung (1) sehr gut löslich. Das ¹H-NMR-Spektrum (Benzol) zeigt neben dem koordinierten Tetrahydrofuran nur noch ein scharfes Signal nahe TMS. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum findet man für die Trimethylgermylgruppen nur ein Signal bei $\delta = 1.18$. Elementaranalyse und Massenspektrum (Molekülpeak mit erwarteter Isotopenaufspaltung) bestätigen die Zusammensetzung.

Die thermische Beständigkeit der Verbindung (1) ist erstaunlich groß, sie schmilzt nahezu unzersetzt bei 81°C. Im Hochvakuum verliert sie bei dieser Temperatur einen Teil der THF-Komponente; der Rückstand zeigt im ¹H-NMR-Spektrum ein breites Signal nahe TMS, die Hydrolyse liefert neben Trimethylgerman auch noch Methan, das IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Dies deutet auf einen Zerfall unter Bildung von Dimethylgermandiyl hin, wie er entsprechend schon bei der homologen Siliciumverbindung beobachtet wurde^[3].



Die Isolierung des als Zwischenstufe auftretenden solvatfreien Tris(trimethylgermyl)aluminiums ist unter diesen Bedingungen nicht möglich.

Versuche, analog zu (1) die ebenfalls noch unbekannte Zinnverbindung (2) darzustellen, zeigten, daß (2) bereits unterhalb von Raumtemperatur zerfällt.



Setzt man Bis(trimethylstannyl)quecksilber mit Aluminium bei -20°C in Tetrahydrofuran/Pentan um, so entfärbt sich die Lösung augenblicklich. Bei der Aufarbeitung erhält man einen farblosen, selbstentzündlichen Feststoff, der neben Aluminium auch Zinn enthält und frei von Quecksilber ist. Die Hydrolyse ergibt sowohl Trimethylstannan als auch Methan. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein breites, mehrfach aufgespaltenes Signal in der Nähe von TMS. Diese Befunde deuten darauf hin, daß primär entstehendes Tris(trimethylstannyl)aluminium schon unter den Reaktionsbedingungen spontan Dimethylstannandiyl abspaltet. Diese Instabilität im Vergleich zur Germaniumverbindung stimmt mit den Eigenschaften der entsprechenden Quecksilberverbindungen überein: Bis(trimethylgermyl)quecksilber ist bis 120°C stabil^[4], Bis(trimethylstannyl)quecksilber zerfällt bei -10°C^[5].

Arbeitsvorschrift

Unter Argon als Schutzgas werden 5 g (Me₃Ge)₂Hg in 50 ml Pentan und 2 ml THF gelöst und mit 8 g Aluminiumpulver bis zum Verschwinden der grünen Färbung gerührt (ca. 24 h). Die Lösung wird durch eine Glasfritte filtriert, die leicht flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Der Rückstand wird zweimal aus wenig Pentan bei -78°C umkristallisiert. Man erhält 3.86 g (80 %) Al[Ge(CH₃)₃]₃·THF als weißes, kristallines Pulver.

Eingegangen am 26. Mai 1978 [Z 9]

[1] F. Glockling, J. R. C. Light, J. Chem. Soc. A 1967, 623.

[2] N. Duffaut, J. Dunogues, R. Calas, P. Riviere, J. Satge, A. Cazes, J. Organomet. Chem. 149, 57 (1978).

[3] L. Rösch, Angew. Chem. 89, 497 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 480 (1977).

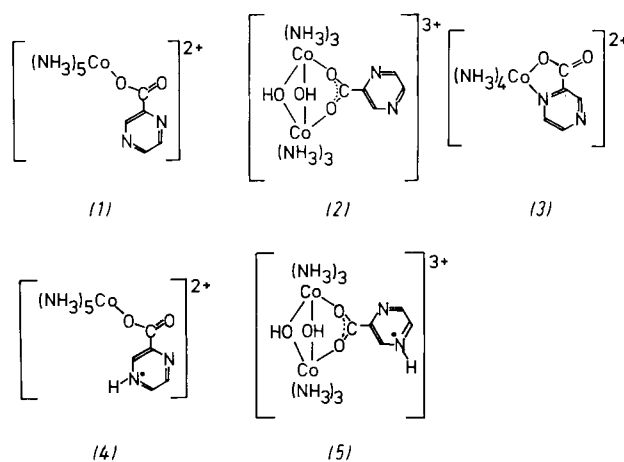
[4] C. Eaborn, W. A. Dutton, F. Glockling, K. A. Hooton, J. Organomet. Chem. 9, 175 (1967).

[5] U. Blaukat, W. P. Neumann, J. Organomet. Chem. 63, 27 (1973).

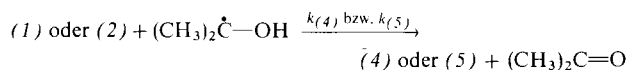
Intramolekulare Elektronenübertragung koordinierter Pyrazincarboxylato-Radikale zu Cobalt(III): Eine pulsradiolytische Untersuchung^[**]

Von Karl Wieghardt, Haim Cohen und Dan Meyerstein^[*]

Ein möglicher „inner-sphere“-Mechanismus des Elektronentransfers (ET) zwischen zwei redoxaktiven Metallzentren durch einen organischen Brückenliganden verläuft über radikalische Zwischenstufen: Ein Elektron reduziert kurzzeitig den Liganden^[1]. Die Existenz solcher radikalischer Spezies läßt sich sehr schwer direkt nachweisen^[2]. Uns gelang jetzt erstmalig die pulsradiolytische Darstellung und Charakterisierung der Radikale (4) und (5), die als kurzlebige Zwischenstufen bei der Reduktion der Komplexe (1) und (2) mit Cr^{II} bisher nur postuliert worden sind^[2]. Der „Radikationenmechanismus“^[1] für den Elektronenübergang zwischen Metallionen wird so erstmals direkt nachgewiesen.



Bei Elektronenbeschuß (Pulsdosierung 800–3000 rad, 0.25–1 µs) von wäßrigen, mit N₂O (oder Ar) gesättigten, 1 M Isopropanol-Lösungen^[3], die die Komplexe (1) oder (2) (1–10·10⁻⁵ mol/l) enthalten, wird die Bildung stark absorbierender Spezies beobachtet, deren Absorptionsspektren Abbildung 1 zeigt. Unter diesen Bedingungen reagiert das Isopropanolradikal (CH₃)₂Ċ—OH als Elektronenüberträger^[3] mit den Komplexen (1) und (2), wobei Aceton und die am heterocyclischen Ring monoprotonierten Radikale (4) und (5) entstehen (welches N-Atom protoniert wird, ist nicht geklärt):



Die Bildungsgeschwindigkeit von (4) und (5) ist unabhängig vom pH-Wert (0–5) und der Pulsintensität, aber abhängig von der Komplexkonzentration^[4].

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Callinstr. 9, D-3000 Hannover 1

Dr. H. Cohen
Chemistry Department, Nuclear Research Centre Negev
Beer Sheva (Israel)

Prof. Dr. D. Meyerstein
Chemistry Department, Nuclear Research Centre und Ben Gurion University of the Negev
Beer Sheva (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Frl. M. Haik für Hilfe bei den Messungen sowie Y. Ogdan und der „Linac“-Gruppe an der Hebrew University Jerusalem für Handhabung und Wartung der elektronischen Ausrüstung.