

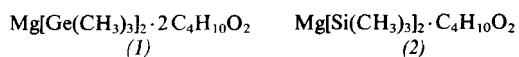
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Bis(trimethylgermyl)magnesium, die erste isolierte Organogermylmagnesium-Verbindung^[**]

Von Lutz Rösch^[*]

*Professor Ferdinand Bohlmann
zum 60. Geburtstag gewidmet*

Das intermediäre Auftreten von Organogermylmagnesium-Verbindungen wurde mehrfach postuliert^[1]. Es ist nun gelungen, Bis(trimethylgermyl)magnesium · 2 DME (= Dimethoxyethan) (1) zu isolieren und damit die Existenzfähigkeit von Organogermylmagnesium-Verbindungen zu beweisen.



(1) wird ähnlich wie die homologe Silylverbindung (2)^[2] synthetisiert. Die gut ausgebildeten, farblosen Kristalle von (1) zersetzen sich bei Luftzutritt augenblicklich, jedoch nicht unter Selbstentzündung wie (2)^[2]. Das ¹H-NMR-Spektrum von (1) in Benzol zeigt neben den Signalen von koordiniertem DME nur noch ein scharfes Signal für die Trimethylgermyl-Protonen (in der Nähe des TMS-Signals); das Verhältnis DME : Me₃Ge beträgt 1:1. Bei der Zersetzung von (1) mit Wasser oder D₂O entsteht Trimethylgerman bzw. Deuterio(trimethyl)german. Das Ergebnis der Elementaranalyse wird durch das Massenspektrum bestätigt: Es zeigt ein schwaches Signal für das Molekülion mit der zu erwartenden Isotopenaufspaltung sowie Signale für die zu erwartenden Spaltprodukte. (1) schmilzt unter leichter Verfärbung bei ca. 90 °C. Eine 10 min auf 100 °C erwärmte Probe ergibt mit verdünnter Salzsäure neben Trimethylgerman auch einen geringen Anteil an Methan. Dies deutet darauf hin, daß beim Zerfall Dimethylgermandiyl gebildet wird und daß die Zersetzung bei dieser Temperatur verhältnismäßig langsam verläuft.

[*] Priv.-Doz. Dr. L. Rösch
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.

Arbeitsvorschrift

Es wurde unter strengstem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon gearbeitet. 9 g (Me_3Ge)₂Hg werden in 70 mL wasserfreiem DME gelöst und mit 4 g Mg-Pulver bis zum Verschwinden der zunächst auftretenden roten Färbung (ca. 3 d) gerührt. Die dunkle Lösung wird durch eine Glasfritte filtriert; die leicht flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im Öl pumpenvakuum abgezogen. Der feste Rückstand wird mit ca. 40 mL wasserfreiem Et₂O extrahiert. Bei -20°C kristallisieren aus der Lösung ca. 5 g farbloses (1), Fp ≈ 90°C (Zers.).

Eingegeben am 16. März 1981 [Z 872]

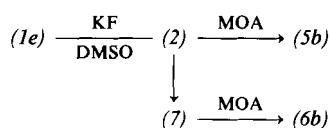
- [1] Übersicht: *M. Lesbre, P. Mazerolles, J. Sargé*: The Organic Compounds of Germanium, Wiley, London 1971, S. 656; neuere Arbeiten: *F. Carree, R. Corriu*, *J. Organomet. Chem.* 73, C49 (1974); *E. Colomer, R. Corriu, J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 176.
 [2] *L. Rösch*, *Angew. Chem.* 89, 257 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 247 (1977).

1,2,3-Cycloheptatrien durch Isomerisierung von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en^[**]

Von Hans-Georg Zoch, Günter Szeimies, Roland Römer
und Robert Schmitt^[*]

Durch Konkurrenzexperimente hat sich zeigen lassen, daß die Halogenide (*1a-c*) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF) bei -20°C zu freiem Tricyclo[4.1.0^{2,7}]hept-1(7)-en (*2*) reagieren^[1]. (*2*) wird, wie wir nun fanden, auch durch die von *Chan* und *Massuda* entwickelte Eliminierungsmethode^[2] aus (*1e*)^[3] und Kaliumfluorid in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei 55°C erzeugt. In Gegenwart von vier Äquivalenten Diphenyliosobenzofuran ließ sich (*2*) zu 56% als bereits bekanntes Diels-Alder-Addukt (*3*)^[4] abfangen. Unerwartet war bei dieser Reaktion die Bildung des Dien (*4*) (12%)^[5]. Die Umsetzung von (*1e*), KF und jeweils vier Äquivalenten Anthracen oder 9-Methoxyanthracen (MOA) in DMSO bei 55°C verlief analog und ergab ein Gemisch aus (*5a*)^[6] (14%) und (*6a*) (41%) bzw. aus (*5b*)^[11] (24%) und (*6b*) (48%).

Da die Diene (4) und (6) weder durch thermische Isomerisierung^[4,6] noch unter den angewendeten Reaktionsbedingungen^[7] aus den Propellanen (3) und (5) entstehen, müssen sie bei der Reaktion selbst gebildet werden. Die Konstitution dieser Diene legt nahe, als ihre Vorstufe das 1,2,3-Cycloheptatrien (7) anzunehmen, das gemäß Schema 1 durch thermische Umlagerung von (2) erzeugt und als Diels-Alder-Addukt abgefangen wird.

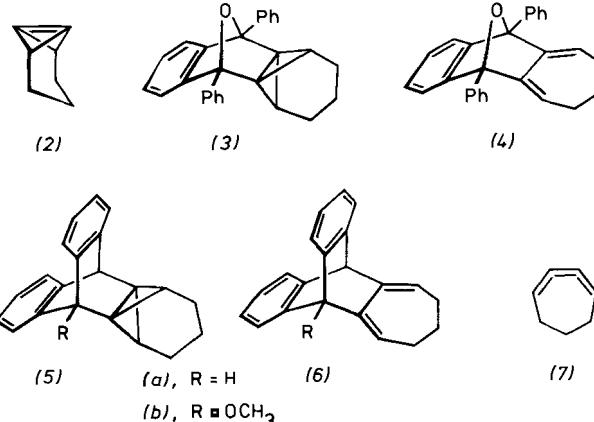


Schema 1.

[*] Prof. Dr. G. Szeimies, Dipl.-Chem. H.-G. Zoch, Dipl.-Chem. R. Römer,
cand. chem. R. Schmitt
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

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

	R¹	Cl	Br	I	Si(CH₃)₃	Si(CH₃)₃	OC(CH₃)₃
	R²	H	H	H	H	Br	H
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)



Bei Verminderung der MOA-Konzentration sollte die Ausbeute an (5b) sinken und die an (6b) steigen. Dies ist in der Tat der Fall: Die Umsetzung von (1e), KF und drei, zwei oder einem Moläquivalent MOA in DMSO bei 55°C lieferte (5b)/(6b)-Gemische der Zusammensetzung 15% und 54%, 12% und 60% bzw. 8% und 66%.

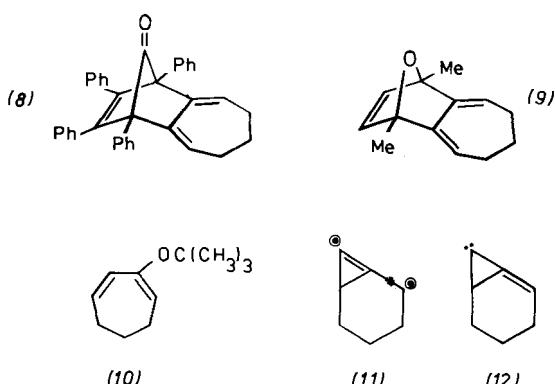


Tabelle 1. NMR-Daten (δ -Werte, in CDCl_3) der Addukte (4), (6), (8), (9) und (10).

- (4) $^1\text{H-NMR}$: 1.52–1.90 (m, 2 H), 2.02–2.41 (m, 4 H), 5.82 (t, $J=4.5$ Hz, 2 H), 6.98–8.03 (m, 14 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 24.4 (t), 30.7 (t), 89.6 (s), 119.6 (d), 124.3 (d), 126.6 (d), 127.0 (d), 127.8 (d), 128.3 (d), 136.0 (s), 140.1 (s), 147.0 (s)
- (6a) $^1\text{H-NMR}$: 1.49–1.90 (m, 2 H), 2.00–2.44 (m, 4 H), 4.67 (s, 2 H), 5.96 (t, $J=4.5$ Hz, 2 H), 7.00–7.40 (m, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 24.0 (t), 31.0 (t), 57.6 (d), 122.9 (d), 125.8 (d), 126.5 (d), 136.4 (s), 142.9 (s)
- (6b) $^1\text{H-NMR}$: 1.37–1.83 (m, 2 H), 1.93–2.42 (m, 4 H), 4.03 (s, 3 H), 4.51 (s, 1 H), 5.75 (t, $J=4.5$ Hz, 1 H), 6.15 (t, $J=4.5$ Hz, 1 H), 6.87–7.52 (m, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 24.3 (t), 30.3 (t), 31.0 (t), 56.7 (q), 56.8 (d), 86.8 (s), 121.0 (d), 122.6 (d), 124.6 (d), 125.4 (d), 125.8 (d), 126.0 (d), 136.0 (s), 136.2 (s), 141.6 (s)
- (8) $^1\text{H-NMR}$: 1.72–2.16 (m, 2 H), 2.23–2.67 (m, 4 H), 5.97 (t, $J=4.5$ Hz, 2 H), 6.80–7.41 (m, 20 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 24.6 (t), 31.3 (t), 67.8 (s), 126.7 (d), 126.8 (d), 127.2 (d), 127.5 (d), 127.7 (d), 129.7 (d), 130.6 (d), 132.8 (s), 135.4 (s), 138.5 (s), 143.8 (s), 201.1 (s)
- (9) $^1\text{H-NMR}$: 1.55 (s, 6 H), 1.67–1.97 (m, 2 H), 2.12–2.50 (m, 4 H), 5.63 (t, $J=4.5$ Hz, 2 H), 6.09 (s, 2 H)
- (10) $^1\text{H-NMR}$: 1.28 (s, 9 H), 1.41–2.07 (m, 2 H), 2.07–2.53 (m, 4 H), 5.13–5.75 (m, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 24.5 (t), 29.1 (q), 31.3 (t), 32.4 (t), 77.6 (s), 109.1 (d), 123.0 (d), 129.0 (d), 158.7 (s)

Das Ausmaß der Umwandlung (2)→(7) hängt außer von der Natur und Konzentration des Abfängers auch stark von der Temperatur ab. So bildeten sich aus (1e) und KF mit Tetraphenylcyclopentadienon oder 2,5-Dimethylfuran in DMSO bei 100°C nur die Addukte (8) und (9) (30% bzw. 38%). Unsere früheren Arbeiten, bei denen (2) durch HCl-Abspaltung aus (1a) mit LDA bei –20°C in THF gebildet wurde, hatten keine Hinweise für die Umlagerung (2)→(7) erbracht. Indes läßt sich auch mit (1a) als Ausgangsmaterial diese Isomerisierung nachweisen: So entstanden bei der Reaktion von (1a) mit 6 Äquivalenten Kalium-*tert*-butylalkoholat in THF bei 35°C 44% des Enolethers (10). Dessen Bildung kann mit der Umwandlung (2)→(7) und nachfolgender Addition des *tert*-Butylalkoholat-Restes an die reaktive Doppelbindung C2—C3 von (7) gedeutet werden. Bei Zusatz von Anthracen zum System (1a)/KO-*tBu*/THF und Erhöhung der Temperatur auf 65°C wird neben (5a) und (10) auch (6a) gebildet^[8].

Die Umlagerung (2)→(7), bei der zwei gegenüberliegende Seitenbindungen der Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Einheit in (2) gebrochen werden, ist nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^[9] als Synchronreaktion verboten. Eine stufenweise Isomerisierung von (2) zu (7) mit dem Diradikal (11) oder dem Carben (12) als Zwischenstufe ist deshalb nicht ausgeschlossen.

Eingegangen am 2. Februar 1981 [Z 860]

- [1] U. Szeimies-Seebach, A. Schöffer, R. Römer, G. Szeimies, Chem. Ber. 114, 1767 (1981).
[2] T. H. Chan, D. Massuda, J. Am. Chem. Soc. 99, 936 (1977).
[3] (1e) wurde aus (1d) (R. T. Taylor, L. A. Paquette, J. Org. Chem. 43, 242 (1978)) über die Metallierung der 7-Position durch *n*-Butyllithium und Reaktion der metallorganischen Zwischenstufe mit *p*-Toluolsulfonylborimid synthetisiert (G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel, J. Harnisch, Tetrahedron Lett. 1977, 2135).
[4] U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain, J.-P. Declercq, Nouv. J. Chim. 3, 357 (1979).
[5] G. Wittig, J. Meske-Schüller, Justus Liebigs Ann. Chem. 711, 76 (1968).
[6] U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. 100, 3966 (1978).
[7] Setzt man bei der Reaktion von (1e), KF und Anthracen das Addukt (5b) zu, so läßt sich unter den Endprodukten (5a), (6a) und (5b) kein (6b) nachweisen. Die Umsetzung von (1e), KF und MOA mit zugefügtem (5a) führt zum analogen Ergebnis.
[8] (10) kann nicht durch Anlagerung von KO-*tBu* an (2) und nachfolgende Isomerisierung von (1f) zu (10) entstanden sein: Im System (1a)/KO-*tBu*/Anthracen/THF (35°C) steigt bei Erhöhung der Anthracen-Konzentration die Ausbeute an (5a), während die von (10) sinkt. Hingegen bewirkt die Variation der KO-*tBu*-Konzentration weder eine Verschiebung der Ausbeute an (5a) noch der an (10). Die beiden Abfänger konkurrieren also nicht um dieselbe Zwischenstufe.
[9] R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 2045 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).

Cyclopropanierungen mit Dimethylcarben

Von Peter Fischer und Gerhard Schaefer^[1]

Dimethylcarben, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$: (2), fehlte bisher in der breiten Palette synthetisch nutzbarer Carbene. Addition von (2) an 2,3-Dimethyl-2-butene (3) wäre z. B. ein naheliegender Syntheseweg zu Hexamethylcyclopropan (4)^[1], das wir für systematische $^{13}\text{C-NMR}$ -Untersuchungen von Methylcyclopropanen benötigten^[2]; (4) konnte bisher nur in geringer Ausbeute^[3a] oder als Nebenprodukt^[3b] hergestellt werden.

[1] Prof. Dr. P. Fischer, Dipl.-Chem. G. Schaefer

Institut für Organische Chemie, Biochemie
und Isotopenforschung der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80