

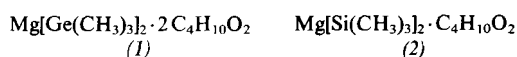
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche 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 Organogermymagnesium-Verbindung^[**]

Von Lutz Rösch^[*]

Professor Ferdinand Bohlmann
zum 60. Geburtstag gewidmet

Das intermediäre Auftreten von Organogermymagnesium-Verbindungen wurde mehrfach postuliert^[1]. Es ist nun gelungen, Bis(trimethylgermyl)magnesium · 2 DME (= Dimethoxyethan) (1) zu isolieren und damit die Existenzfähigkeit von Organogermymagnesium-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 (Me₃Ge)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 Ölpumpenvakuum 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.).

Eingegangen am 16. März 1981 [Z 872]

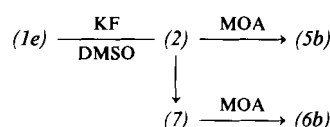
- [1] Übersicht: M. Lesbre, P. Mazerolles, J. Satgé: The Organic Compounds of Germanium, Wiley, London 1971, S. 656; neuere Arbeiten: F. Carree, R. Corriu, J. Organomet. Chem. 73, C 49 (1974); E. Colomer, R. Corriu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 176.
[2] L. Rösch, Angew. Chem. 89, 257 (1977); Angew. 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[4.1.0.0^{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 Diphenylisobenzofuran ließ sich (2) zu 56% als bereits bekanntes Diels-Alder-Addukt (3)^[4] abfangen. Unerwartet war bei dieser Reaktion die Bildung des Diens (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
Karlsstraße 23, D-8000 München 2

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