

Brown et al.^[4b] können die Zweikernkomplexe $[\text{ClM}(\mu\text{-dpm})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd, Pt}$; dpm = Ph₂PCH₂PPh₂), die eine MM-Einfachbindung enthalten, sowohl ein Schwefelatom als auch SO₂ addieren. Wir vermuten aufgrund der bis jetzt erhaltenen Ergebnisse, daß (1) – und möglicherweise auch die analogen Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PPh}_2)_2]^{[5]}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-SMe})_2]^{[6]}$ – eine ähnlich ausgeprägte Reaktivität gegenüber Elektrophilen wie die oben genannten Palladium- bzw. Platin-Komplexe haben. Die Aktivierung kleiner Moleküle durch Koordination an zwei Metallzentren ist vor allem für die Katalyse^[7] – gerade bei Modellstudien zur Fischer-Tropsch-Synthese^[8] – von aktuellem Interesse.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten der Komplexe (3)–(5) und (8)–(10) (δ -Werte, TMS int.; J in Hz).

Komplex	Solvans	C ₅ H ₅	δ	$\mu\text{-PM}_{\text{e}}$	J (PH)	$\mu\text{-E/R}$
(3)	C ₆ H ₆	4.40 s	2.45 vt [a] 1.47 vt [b]			
(4)	C ₆ H ₆	4.37 s	2.50 vt [a] 1.46 vt [b]			
(5)	C ₆ H ₆	4.37 s	2.61 vt [a] 1.40 vt [b]			
(8)	CD ₃ NO ₂	4.94 s	2.36 d (6 H) 1.94 d (12 H) 1.83 d (6 H)	12.0	[c]	
(9)	CD ₃ NO ₂	4.74 s	1.88 d (6 H) 1.85 d (12 H) 1.64 d (6 H)	12.0	1.70 [d]	
(10)	CD ₃ NO ₂	4.39 s	2.50 vt [a] 1.85 vt [b]			

[a] $N = 14.0$ Hz. [b] $N = 12.0$ Hz. [c] Signal durch PMe₂-Signal verdeckt. [d] Signal mit Signalen der PMe₂-Protonen überlagert.

Arbeitsvorschrift

(3)–(5): Eine Lösung von 1.97 g (5.3 mmol) (1) und 172 mg (0.67 mmol) S₈ in 25 mL C₆H₆ wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum vollständig entfernt, der Rückstand mit Tetrahydrofuran (THF) extrahiert und das Produkt durch Hexan gefällt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Ether. (3), rotbraune Kristalle, Zp = 116–118 °C, Ausbeute 1.19 g (53%). – Zur Herstellung von (4) wird Selen in fünfachem Überschuß, zur Herstellung von (5) Tellur in 25fachem Überschuß (jeweils fein gemörsert) verwendet. Die Reaktionszeit beträgt 36 h (Se) bzw. 48 h (Te). (4), rotbraune Kristalle, Zp = 135 °C, Ausbeute 55%; (5), rotbraune Kristalle, Zp = 170 °C, Ausbeute 50%.

(10): Eine Lösung von 432 mg (1.17 mmol) (1) in 5 mL C₆H₆ wird in SO₂-Atmosphäre 5 min gerührt. Das Solvens wird im Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand aus THF/Hexan umkristallisiert. (10), schwarzbraune Kristalle, Fp = 176–178 °C, Ausbeute 380 mg (75%).

Eingegangen am 17. März 1981 [Z 937]

[1] a) H. Werner, W. Hofmann, Angew. Chem. 91, 172 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 158 (1979); b) H. Werner, W. Hofmann, J. Kocal, A. Kühn, L. F. Dahl, noch unveröffentlicht; siehe auch [6b].

[2] V. Küllmer, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 228 (1977).

[3] a) W. A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Plank, W. Kalcher, D. Speth, M. L. Ziegler, Angew. Chem. 93, 212 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 193 (1981); W. A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Organomet. Chem. 204, C21 (1981); W. A. Herrmann, Adv. Organomet. Chem., im Druck; b) A. D. Clauss, P. A. Dimas, J. R. Sharpley, J. Organomet. Chem. 201, C31 (1980); c) N. M. Boag, M. Green, R. M. Mills, G. N. Pain, F. G. A. Stone, P. Woodward, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 1171.

[4] a) A. L. Balch, L. S. Benner, M. M. Olmstead, Inorg. Chem. 18, 2966 (1979); b) M. P. Brown, J. R. Fisher, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon, ibid. 18, 2808 (1979).

- [5] R. G. Hayter, L. F. Williams, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1977 (1964).
- [6] a) R. B. King, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc. 83, 3600 (1961); b) W. Hofmann, Dissertation, Universität Würzburg 1980.
- [7] E. L. Muetterties, Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 959 (1975); 85, 451 (1976).
- [8] E. L. Muetterties, J. Stein, Chem. Rev. 79, 479 (1979); C. Masters, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1979); P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, Acc. Chem. Res. 13, 121 (1980).

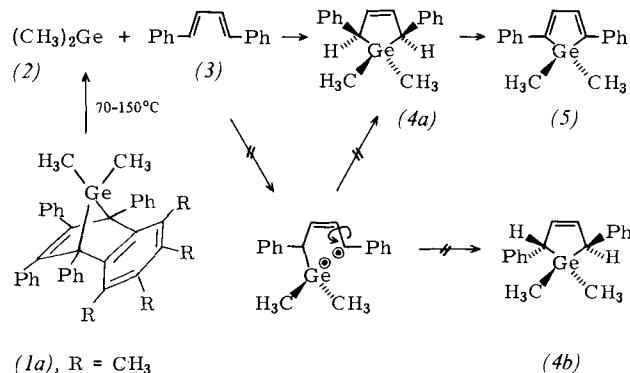
Carbenanaloge Germylene (Germandiyle): Singulett oder Triplet? Erste stereospezifische Cycloadditionen von R₂Ge an konjugierte Diene^[**]

Von Michael Schriewer und Wilhelm P. Neumann^[*]

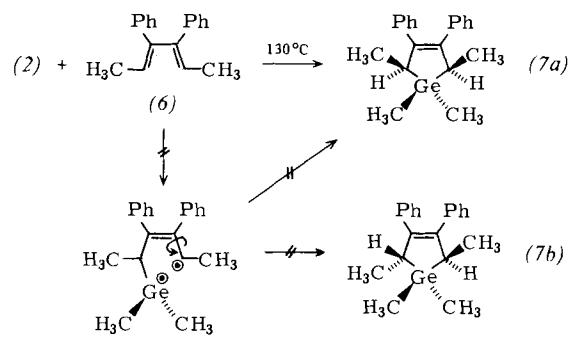
Singulett-Carbene addieren sich stereospezifisch, Triplet-Carbene nicht stereospezifisch an Olefine^[1]. Bei Silandiylen R₂Si ist die Diskussion noch nicht beendet^[2]; Experimente zum Singulett-Triplet-Problem bei Germylenen R₂Ge waren bisher nicht bekannt.

Die glatte Thermolyse von 7-Germa-norbornadienen, z. B. (1), ermöglicht die Gewinnung von Germylenen bei 70–150 °C^[3]. Wir prüften nun, ob so erzeugte Spezies, z. B. Dimethylgermylen (2), bei der 1,4-Addition an konjugierte Diene^[4] als Singulett oder als Triplet reagieren.

Bei der Umsetzung von (2) mit (E,E)-1,4-Diphenylbutadien (3) erhielten wir ausschließlich das cis-Addukt (4a) (Tabelle 1), dessen Dehydrierung zu (5) führt. Das trans-Isomer (4b) entsteht nicht. Die Isomerisierung (4a) \rightleftharpoons (4b) findet erst bei UV-Bestrahlung von reinem (4a) statt.



Ähnlich bildet reines (E,E)-3,4-Diphenyl-2,4-hexadien (6) mit (2) [aus (1a)] ausschließlich das cis-Produkt (7a) (Tabelle 1) und keine nachweisbaren Mengen an trans-Isomer (7b).



[*] Prof. Dr. W. P. Neumann, Dipl.-Chem. M. Schriewer
Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität
Otto-Hahn-Straße 1, D-4600 Dortmund 50

[**] M. Schriewer, Dissertation, Universität Dortmund 1981. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Die zum vollständigen Beweis erforderliche stereospezifische Gewinnung von (4b) bzw. (7b) aus den Z,E-Isomeren der Diene (3) bzw. (6) gelang nicht, da diese nicht reagierten bzw. rasch isomerisierten. Ähnlich erfolglos blieb auch die Anwendung von (E,Z)-1-Phenyl-1,3-pentadien.

Tabelle 1. Einige $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Addukte (4a), (7a), (9a), (9b) und (9c) (in CCl_4 , δ -Werte; Singulets, wenn nichts anderes vermerkt).

	$\text{Ge}-\text{CH}_3$	$\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{C}=\text{C}-\text{CH}$	$\text{C}=\text{CH}$	C_6H_5
(4a)	-0.59 0.55		3.32	6.10	6.7-7.4 m
(7a)	0.32 0.42	1.15 d	2.10 q		7 m
(9a)	-0.23	2.20		6.73	7.12
(9b)	0.66	2.23		6.30	7.15
(9c)	0.23 2.21	2.16 2.65 [a]		6.53 [a] 6.56 [a]	7.20 7.23

[a] Etwas verbreitert.

Der einwandfreie Beweis war jedoch mit dem isomerenfreien meso-Diallen (8a)^[5] möglich. Es reagiert unter milden Bedingungen nur zum Z,Z/E,E-Isomerenpaar (9a)/(9b) (Tabelle 1), wie dies für eine thermische [2+4]-cheletrope Reaktion des Germylens zu fordern ist. Sie verläuft disrotatorisch und ohne sterische Hinderung durch die Phenylgruppen: Der Angriff ist von beiden Seiten (Wege a und b) etwa gleich günstig. Das Isomer (9c), das bei stufenweiser Addition über ein intermediäres Diradikal ebenfalls entstehen müßte, wird nicht gefunden.

In diesem Fall gelang nun die Gegenprobe: Wir stellten die bisher unbekannte D,L-Form des Diallens, (8b), her, die wie erwartet mit (2) ausschließlich das (Z,E)-Isomer (9c) ergab ($\geq 98\%$ isomerenrein, Tabelle 1).

Isomere geprüft ($^1\text{H-NMR}$); korrekte Elementaranalysen aller Verbindungen liegen vor.

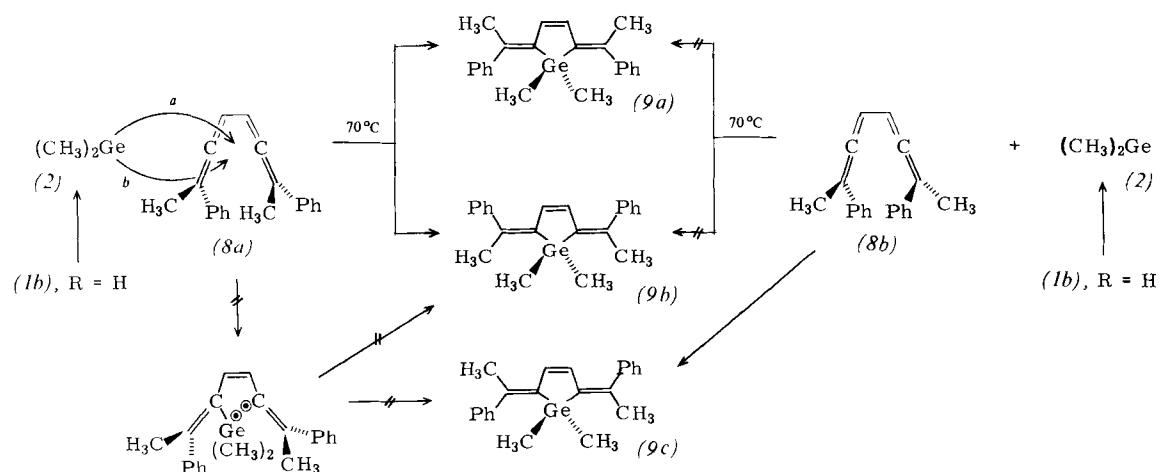
(4a): 2.75 g (4.6 mmol) (1a) und 2.30 g (10 mmol) (3) werden 1.5 h auf 150 °C erhitzt. Nach Abkühlung wird das Gemisch zerkleinert und mit 25 ml EtOH 0.5 h gerührt. Aus dem im Vakuum auf die Hälfte eingedampften Filtrat fällt im CO₂-Bad ein Rest (3) aus, danach 0.50 g (30%) reines (4a), farblose Kristalle, Fp = 52 °C. Aus der Mutterlauge wurden weitere 50% (noch unrein) erhalten.

(5): Eine Probe (4a) wird in Benzol mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (im Molverhältnis 1:1) 15 min bei 25 °C gerührt. (5) wird aus CH₂Cl₂ mit EtOH gefällt; Fp = 128 °C^[9].

(7a) wird analog zu (4a) hergestellt, und zwar aus 2.0 g (3.4 mmol) (1a) und 2.3 g (10 mmol) (6) in 3 h bei 130 °C. Das eingedampfte EtOH-Filtrat wird in wenig CH₂Cl₂ gelöst und mit Tetracyanethylen versetzt, bis restliches (6) als Addukt abgefangen ist (NMR). Chromatographie an einer Silicagelschicht (Pantan/Et₂O 19:1) ergibt (7a), Fp = 65 °C (aus MeOH), Ausbeute 100 mg.

(9a)+(9b): 1.5 g (2.8 mmol) (1b) und 1.1 g (4.3 mmol) (8a) werden in 10 mL wasserfreiem Benzol 3 h auf 70 °C erhitzt und danach im Vakuum weitgehend eingedampft. Der Rückstand wird in 10 mL Pentan aufgeschlämmt; nach Filtration durch 10 cm Silicagel wird auf zwei Drittel eingedampft und mit dem gleichen Volumen EtOH vermischt. Beim Abkühlen fallen ca. 300 mg (9a)+(9b) (58%:42%) in drei Fraktionen aus; die erste ist praktisch reines (9a). Weiteres Produkt konnte aus der Mutterlauge isoliert werden.

(9c) wird analog zu (9a)+(9b) aus (8b) und (1b) synthetisiert. (8b) stellten wir analog zu (8a) her, aber aus (Z,E)-2,5-Diphenylhexadien. (8b) wurde über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum seines SO₂-Adduktes charakterisiert.



Daraus schließen wir, daß thermisch erzeugtes Dimethylgermylen (2) als Singulett-Spezies ${}^s(\text{CH}_3)_2\text{Ge}\cdot$, also mit gepaarten Elektronen, reagiert. Diese Folgerung ist in Einklang mit Ergebnissen quantenchemischer Berechnungen, nach denen H₂Ge und (CH₃)₂Ge im Singulett-Zustand um etwa 19 bzw. 14 kcal/mol energieärmer sind als im Triplet-Zustand^[6,7]. Auch H₂Sn^[6] und H₂Si^[8] sind danach im Singulett-Zustand stabiler, während für die Carbene H₂C und (CH₃)₂C der Triplet-Zustand Grundzustand ist^[11].

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter Argon ausgeführt. In sämtlichen Gemischen wurde auf An- oder Abwesenheit der

Eingegangen am 20. Mai 1981 [Z 917]

- [1] Übersicht: M. Jones, Jr., R. A. Moss: Carbenes, Vol. I und II, Wiley, New York 1973/1975.
- [2] P. P. Gaspar, React. Intermediates 1, 229 (1978).
- [3] W. P. Neumann, M. Schriewer, Tetrahedron Lett. 1980, 3273.
- [4] Daß diese prinzipiell möglich ist und glatt verläuft, haben wir in Einzelfällen gezeigt [3].
- [5] L. Skattebol, K. Kleveland, Acta Chem. Scand. 29, 827 (1975).
- [6] G. Olbrich, Chem. Phys. Lett. 73, 110 (1980) und persönliche Mitteilung.
- [7] J.-C. Barthelat, B. S. Roch, G. Trinquier, J. Satgé, J. Am. Chem. Soc. 102, 4080 (1980).
- [8] J. A. Meadows, H. F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. 98, 4383 (1976).
- [9] T. J. Barton, A. J. Nelson, J. Clardy, J. Org. Chem. 37, 895 (1972).