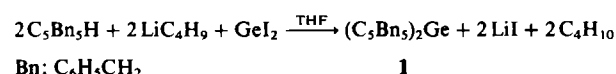


Decabenzylgermanocen: Synthese und Struktur eines monomeren, luftstabilen Germanocens**

Von Herbert Schumann*, Christoph Janiak, Ekkehardt Hahn, Jörg Loebel und Jerold J. Zuckerman*

Decaphenylstannocen^[1] hat S_{10} -Symmetrie mit zwei parallelen Cyclopentadienylringen und einem stereochemisch inerten Elektronenpaar am Sn^{II} -Zentralatom. Ob in den entsprechenden Verbindungen von Ge^{II} ^[2] oder Pb^{II} ^[2] gleiche Strukturverhältnisse vorliegen, ist noch nicht bewiesen. In den bisher untersuchten Germanocenen $(C_5H_5)_2Ge^{[3]}$, $(CH_3C_5H_4)_2Ge^{[4]}$ und $(C_5Me_5)_2Ge^{[5]}$ betragen dagegen die Schnittwinkel der beiden Cyclopentadienylringe zwischen 34 und 50°. Die Verbindungen sind sehr reaktiv.

Mit Decabenzylgermanocen **1** konnten wir nun erstmals ein Germanocen erhalten, das trotz nicht paralleler Cyclopentadienylringe gegenüber Luft stabil ist. **1** entsteht in großen, blaßgelben Kristallen durch Zugabe von Germaniumdiiodid zu einer frisch bereiteten Lösung von Pentabenzylcyclopentadienyllithium in Tetrahydrofuran (THF)^[6].



Die Röntgen-Strukturanalyse^[7] zeigt, daß **1** (Abb. 1) monomer vorliegt und daß die beiden Cyclopentadienylringe an Ge^{II} η^5 -gebunden sind. Die Ebenen der beiden Cyclopentadienylringe bilden einen Winkel von 31°. Von den zehn Benzylgruppen sind sieben vom Zentralatom weg

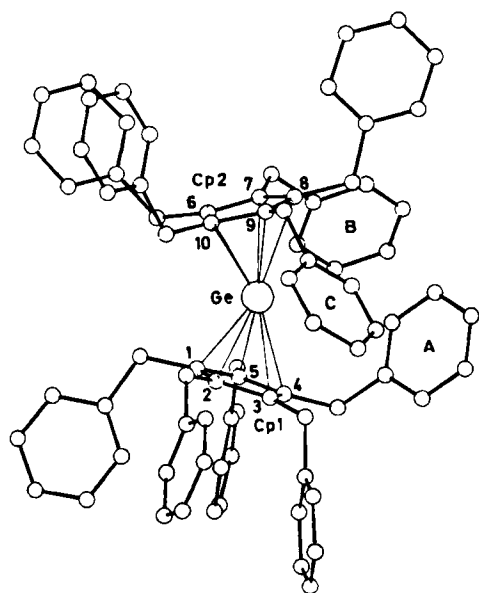


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ge-Cp1 2.240(4), Ge-Cp2 2.288(4), Ge-C1 2.444(4), Ge-C2 2.429(3), Ge-C3 2.623(4), Ge-C4 2.636(4), Ge-C5 2.528(4), Ge-C6 2.489(4), Ge-C7 2.661(4), Ge-C8 2.723(4), Ge-C9 2.613(4), Ge-C10 2.441(4); Cp1-Ge-Cp2 163.1(1) (Cp: Mittelpunkte der Cyclopentadienylgruppen).

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. C. Janiak, Dr. E. Hahn, J. Loebel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. J. J. Zuckerman
Department of Chemistry, University of Oklahoma
Norman, OK 73019 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Sondermittel der TU Berlin unterstützt.

und drei zu ihm hin orientiert. Die Phenylringebene der Benzylgruppe A (Abstände Ge-C_{Ph} 3.635 bis 5.509 Å) wird dabei vom angenommenen Vektor des freien Elektronenpaares am Germaniumatom durchstoßen. Die beiden Benzylgruppen B und C (Abstände Ge-C_{Ph} 4.107 bis 5.847 bzw. 3.739 bis 5.554 Å) flankieren die Wirkungssphäre des freien Elektronenpaares.

Diese Ligandenanordnung gibt die Erklärung für die unerwartete Stabilität von **1** gegenüber Luftsauerstoff. Die Benzylgruppen bilden einen Schutzschild nicht nur für die reaktiven Stellen der Cyclopentadienylringe, sondern vor allem für das zentrale Germaniumatom. Eine vergleichbare Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar eines zweiwertigen Elementes der vierten Hauptgruppe und einer Phenylgruppe wurde in $[(PhO)_2PS_2]_2Sn_2$ gefunden^[8]. Auch dort ist eine Phenylgruppe nahezu senkrecht zum postulierten Vektor des freien Elektronenpaares am Zinn orientiert, was ebenfalls zu einer außergewöhnlichen Luftstabilität der Verbindung führt.

Eingegangen am 3. Mai 1985 [Z 1289]

- [1] M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4259.
- [2] H. Schumann, C. Janiak, M. J. Heeg, J. J. Zuckerman, unveröffentlicht.
- [3] M. Grenz, E. Hahn, W.-W. du Mont, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 61.
- [4] J. Almlöf, L. Fernholt, K. Faegri, A. Haaland, B. E. R. Schilling, R. Seip, K. Taugbøl, *Acta Chem. Scand.* **A37** (1984) 131.
- [5] L. Fernholt, A. Haaland, P. Jutzi, F. X. Kohl, R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **A38** (1984) 211.
- [6] Arbeitsvorschrift: Zu einer Suspension von 0.47 g (1.45 mmol) GeI_2 in 5 mL THF tropft man bei 0°C 2.90 mmol einer aus C_5Bn_5H [9] und LiC_4H_9 in 15 mL THF bei 0°C frisch bereiteten Lösung von LiC_4Bn_5 . Nach 2 h Rühren wird das THF im Vakuum abgezogen, der braune, ölige Rückstand in 20 mL Benzol aufgenommen, von Unlöslichem abdekantiert und die klare, gelborange Lösung bis zum Auftreten eines Niederschlages eingengt. Durch Überschichten mit Pentan werden blaßgelbe Kristalle erhalten. Gesamtausbeute: 0.42 g **1** (26%). $F_p = 105^\circ C$ (Zers.). Charakterisiert durch vollständige Elementaranalysen, IR-, Raman- und Massenspektren. 1H -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 4.02$ (s, 20 H, CH_2), 7.08 (m, 50 H, C_6H_5).
- [7] **1**: $P2_1/n$ (Nichtstandardaufstellung von $P2_1/c$), $a = 17.539(5)$, $b = 23.329(4)$, $c = 14.890(2)$ Å, $\beta = 106.90(2)^\circ$, $V = 5829.4$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.258$ g/cm³; $MoK\alpha$ -Strahlung, $-105(3)^\circ C$, 1° - ω -Scans. Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 5.28$ cm⁻¹). Lösung mit Patterson- und Verfeinerung mit Fourier-Techniken, 7602 unabhängige Reflexe, 5456 Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$) für Berechnungen, $R = 0.0438$, $R_w = 0.0432$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51372, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [8] J. F. Lefferts, K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1410.
- [9] S. S. Hirsch, W. J. Bailey, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 4090.

Heterogene Redoxkatalyse an Ti/TiO₂-Kathoden – Reduktion von Nitrobenzol**

Von Fritz Beck* und Wolfgang Gabriel

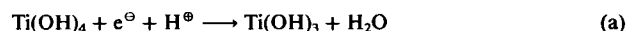
In der Organischen Chemie kennt man eine Vielzahl von Reduktionen mit niederwertigen Titanverbindungen^[1], darunter die Reduktion von Nitroarenen mit Ti^{III} ^[2] und die reduktive Dimerisierung von Ketonen zu Olefinen mit Ti^{II} ^[3]. Die Reduktionsmittel werden dabei stöchiometrisch eingesetzt. Die Selektivität der Prozesse wird durch eine

[*] Prof. Dr. F. Beck, Dipl.-Chem. W. Gabriel
FB6 – Elektrochemie der Universität – Gesamthochschule
D-4100 Duisburg I

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

Komplexierung der Edukte mit den Titanspezies erklärt. Da große Mengen von Reagentien wie TiCl_3 nicht einfach zu handhaben sind, wurde vorgeschlagen, an einer inerten Kathode in Gegenwart eines gelösten Redoxmediators wie $(\text{TiO})\text{SO}_4^{[4a]}$ oder $\text{TiCl}_4^{[4b]}$ zu reduzieren. Wir berichten hier über eine weitere Vereinfachung, nämlich das oxidische Ti-Redoxsystem an der Oberfläche einer Ti-Kathode zu fixieren.

Die Ti/TiO_2 -Elektrode wurde nach einem Verfahren zur Keramikherstellung^[13] angefertigt. Wie die Cyclovoltammogramme 1a, b in Abbildung 1 zeigen, beginnt die Reduktion der Deckschicht bei ca. $U_H = -0.1$ V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode. Dies entspricht dem Gleichgewichtswert für die Reaktion (a)^[5]:



Bei negativeren Potentialen setzen weitere Reduktionsprozesse ein mit einem Strommaximum bei $U_H = -0.73$ V und mit einer Schulter bei $U_H = -0.65$ V. Ob $\text{Ti}^{\text{IV/III}}$ -Übergänge, z. B. Reaktion (b),



oder $\text{Ti}^{\text{III/II}}$ -Redoxprozesse vorliegen^[6], die beide in diesem Potentialbereich möglich sind, kann nicht sicher entschieden werden. Bei noch negativeren Potentialen beginnt die kathodische H_2 -Entwicklung (Abb. 1, g). Die entsprechenden Reoxidationsvorgänge sind cyclovoltammetrisch nachzuweisen. Die TiO_2 -Schicht wird zu 2–20% umgesetzt, ein für eine Festkörperreaktion verhältnismäßig hoher Wert, wobei der Umsatz mit zunehmender Spannungsvorschubgeschwindigkeit abnimmt. Die Redoxvorgänge sind beliebig oft wiederholbar. Bei höheren pH-Werten verschieben sich alle Potentiale zu negativeren Werten. Die beobachtete Steigung von 47 bis 56 mV/pH deutet auf protonierte oxidierte Spezies an der Elektrodenoberfläche hin^[7].

Thermisch durch Tempern von Ti-Blech (10 min, 400–600°C) an der Luft hergestellte Ti/TiO_2 -Elektroden zeigen diese reversiblen Redoxvorgänge vor der H_2 -Entwicklung

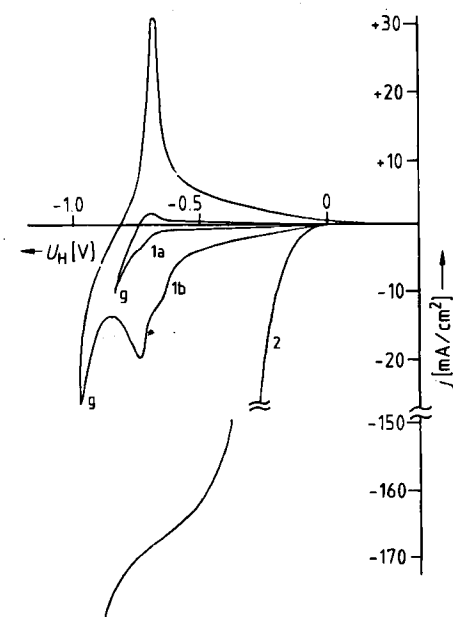
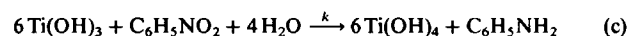


Abb. 1. Stromspannungskurven an Ti/TiO_2 -Keramikelektroden. 1a, b: In 1 M H_2SO_4 , $v_s = 2$ bzw. 50 mV s^{-1} . 2) 0.2 M Nitrobenzol, 1 M H_2SO_4 in 70proz. (v/v) MeOH, $v_s = 5 \text{ mV s}^{-1}$, 20°C, Rühren. v_s = Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Bei g tritt H_2 -Entwicklung ein.

nicht; im gleichen Potentialbereich wird nur ca. 1% der Stromdichte erreicht, wobei der Kathodenstrom deutlich überwiegt.

Redoxvorgänge an Ti/TiO_2 -Elektroden, die durch Anodisieren hergestellt wurden, sind beschrieben^[8–11]; sie ähneln denen der durch Tempern gewonnenen Elektroden. Das ungewöhnliche Verhalten unserer keramischen Elektroden, insbesondere die viel höheren Stromdichten, sind nicht allein durch einen höheren Flächenfaktor zu erklären; vielmehr muß eine Aktivierung vorliegen. In Abbildung 1 ist auch die Stromspannungskurve für die Reduktion von Nitrobenzol an dieser Elektrode wiedergegeben (Kurve 2). Die Kurve steigt beim Einsetzen der Reduktion zu $\text{Ti}(\text{OH})_3$ an. Deshalb ist zu vermuten, daß hier ein weiteres Beispiel einer heterogenen Redoxkatalyse^[7, 12] vorliegt. Im elektrochemischen Teilschritt [Reaktion (a)] werden Ti^{III} -Spezies erzeugt. Diese reagieren in einem chemischen Folgeschritt mit dem organischen Depolarisator Nitrobenzol zu Anilin; dabei wird $\text{Ti}(\text{OH})_4$ zurückgebildet [Reaktion (c)].



Der Grenzstrom in Abbildung 1 ist ein reiner Diffusionsgrenzstrom, so daß der chemische Teilschritt [Reaktion (c)] nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Elektrode sollte eine hohe Lebensdauer haben, da TiO_2 und Ti_2O_3 säureunlöslich sind.

Bisher sind vor allem anodische Oxidationen über oberflächenfixierte Oxide in verschiedenen Redoxzuständen beschrieben worden: $\text{Ru}^{\text{III/IV}}$ [13, 14], $\text{Pb}^{\text{II/IV}}$ [15], $\text{Ni}^{\text{II/III}}$ [16, 17] und $\text{Cr}^{\text{III/VI}}$ [7, 12].

Falls der Redoxpeak unmittelbar vor Einsetzen kathodischer H_2 -Entwicklung einem Wertigkeitswechsel $\text{Ti}^{\text{III/II}}$ entspricht, so sollte auch dieser Elektrodenprozeß (in saurer Lösung) via heterogene Redoxkatalyse ablaufen. Der chemische Teilschritt



ist sehr schnell^[6]. Ti^{2+} -Ionen sind in wäßrigem Milieu äußerst unbeständig^[6]. In einer neueren Arbeit^[18] über den Mechanismus der Ti/H_2 -Kathode wird zwar die Säure-Base-Wechselwirkung der involvierten Spezies mit oberflächenengebundenem TiO in Betracht gezogen, nicht jedoch das Redoxverhalten.

Experimentelles

Herstellung der Elektrode: Ein 1 mm dickes Titanblech (Contimet 35, Thyssen Edelstahlwerke, Krefeld) wird 1 h bei 95°C in 20proz. Salzsäure (pA) gebeizt. Die Aufrauung ist Voraussetzung für eine gut haftende TiO_2 -Schicht. Nach Spülen mit Wasser und Trocknen wird eine Lösung von 2.189 g Titanacetylacetonat (Titanbutanolat gibt ähnliche Resultate) in 5 mL konz. HNO_3 und 3 mL H_2O (mit Isopropylalkohol aufgefüllt auf 50 mL), bei größeren Flächen mit einem Pinsel, in einer Menge von $10 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ aufgebracht. Nach Trocknen bei 80°C (10 min) wird 5 min bei 450°C in einem Muffelofen an der Luft eingebrannt. Nach insgesamt drei Aktivierungscyclen ist auf der Elektrode eine TiO_2 -Konzentration von $5 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ vorhanden. Nach raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen hat die mausgraue Schicht eine zerklüftete „Schollenstruktur“. Die Schichtdicke beträgt ca. $1 \mu\text{m}$. Durchgehende Porenstruktur folgt aus dem elektrochemischen Verhalten. Nach Röntgen-Beugungsdiagrammen liegt die Anatasmodifikation von TiO_2 vor.

Reduktion von Nitrobenzol: 2 L einer Lösung von 0.2 M Nitrobenzol und 1 M H_2SO_4 in 70proz. Methanol (v/v) werden bei 20°C unter Rühren an einer aktivierten Ti/TiO_2 -Kathode (Contimet 35, Streckmetall mit zehn Maschen pro cm^2 ($f=1$) und einer Gesamtfläche von 107 cm^2) 4 h bei einer Stromdichte von $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ elektrolysiert, entsprechend einem theoretischen Stromumsatz (6 F/mol) von 33%. Die Bleianode ist durch ein Tondiapragma abgetrennt. Kathodenpotential: $U_H = -0.23$ V. Die gelbe Lösung wird mit Na_2CO_3 neutralisiert, mit Chloroform kontinuierlich extrahiert und mit Na_2SO_4 getrocknet. Anilin wird gaschromatographisch nachgewiesen.

Stromausbeute: 70%. Nitrobenzolumsatz: 65%. Da keine H₂-Entwicklung zu beobachten war, müssen noch andere Produkte entstanden sein.

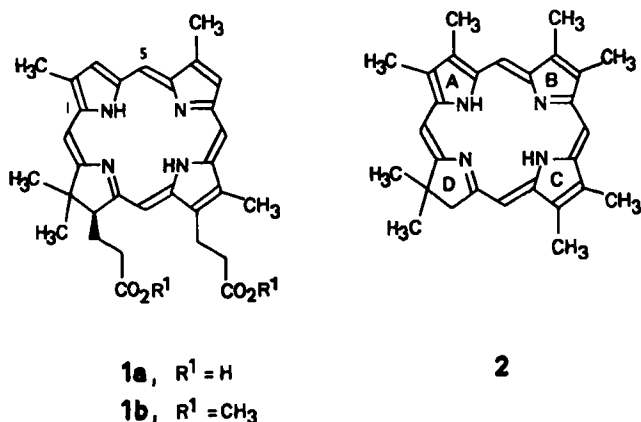
Eingegangen am 22. April,
in veränderter Fassung am 5. Juni 1985 [Z 1273]

- [1] T.-L. Ho, *Synthesis* 1979, 1.
- [2] E. Knecht, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36 (1903) 166; E. Knecht, E. Hibbert, *ibid.* 40 (1907) 3819.
- [3] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 405.
- [4] a) M. Noel, P. N. Anantharam, H. V. K. Udupa, *J. Appl. Electrochem.* 12 (1982) 291; b) H. Pütter, H. Roos, DOS 3300865 (1983), BASF AG; vgl. *Chem. Abstr.* 99 (1983) 112953p.
- [5] G. Milazzo, S. Caroli: *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley, New York 1978.
- [6] G. S. Forbes, L. P. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 46 (1924) 385.
- [7] F. Beck, H. Schulz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 155.
- [8] N. D. Tomashow, R. M. Altowskii, M. Ya. Kushnerew, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 141 (1961) 913.
- [9] D. Laser, M. Yaniv, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 358.
- [10] C. K. Dyer, J. S. L. Leach, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 1387.
- [11] O. R. Camara, C. P. de Pauli, M. C. Giordano, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1111.
- [12] F. Beck, H. Schulz, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1569.
- [13] H. B. Beer, DDR-Pat. 55223 (Priorität 12. Mai 1965); Belg. Pat. 710551 (Februar 1967).
- [14] R. Kötzt, H. J. Lewerenz, P. Brüesch, S. Stucki, *J. Electroanal. Chem.* 150 (1983) 209.
- [15] F. Beck, W. Gabriel, *J. Electroanal. Chem.* 182 (1985) 355.
- [16] M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 31 (1971) 39.
- [17] K. Kaulen, H. Schäfer, *Tetrahedron* 38 (1982) 3299.
- [18] E. J. Kelly, H. R. Bronstein, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2232.

Totalsynthese von (±)-Bonellin-dimethylester**

Von Franz-Peter Montforts* und Ulrich M. Schwartz
Professor Albert Eschenmoser zum 60. Geburtstag
gewidmet

Bonellin **1a** oder ent-**1a**^[1] ist das grüne, geschlechtsdifferenzierende Pigment von *Bonellia viridis*, einem im Mittelmeer verbreiteten Meerestier^[2]. Zunächst geschlechtsindifferente Larven, die mit den grünen, Bonellin enthaltenden Körperwänden des Weibchens in Berührung kommen, entwickeln sich zu 1–3 mm langen Männchen. Aus Larven ohne Bonellinkontakt entstehen die größeren Weibchen (15 cm). Die ungewöhnliche biologische Aktivität sowie in



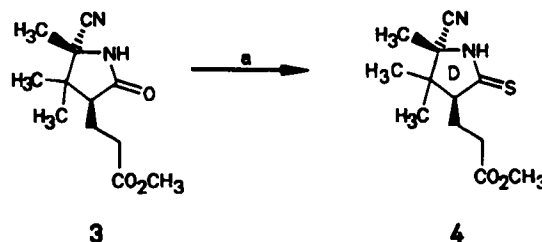
[*] Priv.-Doz. Dr. F.-P. Montforts, Dipl.-Chem. U. M. Schwartz
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. A. Eschenmoser und Prof. G. Quinkert danken wir für Diskussionsbeiträge.

vitro beobachtete Antitumor-Eigenschaften^[3] weisen Bonellin als attraktives Synthesziel aus. Während unserer Untersuchungen wurde kürzlich in einem anderen Laboratorium racemischer Bonellin-dimethylester **rac-1b** auf photochemischem Wege synthetisiert^[4].

Aus vier monocyclischen Bausteinen – **4**, **7**, **9** und **10** – sowie dem selektiv spaltbaren Malonester **13** gelang uns der Aufbau von Bonellin-dimethylester **rac-1b** in Anlehnung an eine Modellsynthese^[5] des Chlorins **2**.

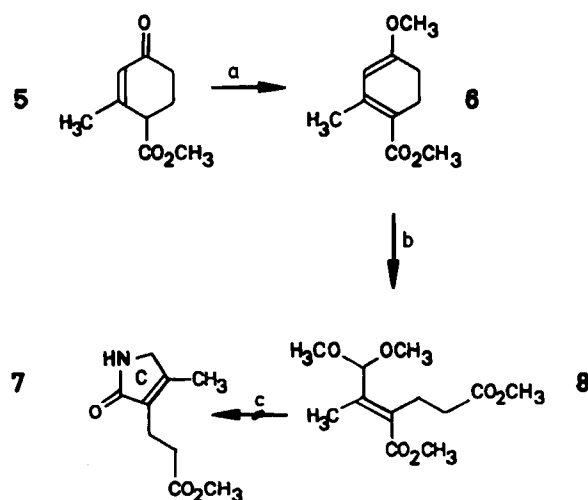
Da Ring D von Bonellin **1a** oder ent-**1a** mit Ring C von Vitamin B₁₂ konstitutionell identisch ist, lag es nahe, vom Lactam **3**^[6] – einem Baustein aus den Vitamin-B₁₂-Synthesen von Woodward^[7] und Eschenmoser^[8] – auszugehen. **3** wird in sein Thioanalogon **4** überführt (Schema 1).



Schema 1. a) 1.1 Äquiv. 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetan-2,4-dithion („Lawesson-Reagens“), Tetrahydrofuran (THF), Rückfluß (Rf.), 30 min (87% kristallines **4**).

Für das Ring-C-Dihydropyrrolon **7**^[9] ließ sich ausgehend vom Hagemann-Ester **5** ein neuer Zugang eröffnen. Selektive Ozonolyse des Enolethers **6** erzeugt die gewünschte Propionsäureseitenkette und eine (geschützte) Aldehydfunktion. Die Aldehydgruppe und die Estergruppe an der Doppelbindung in **8** ermöglichen den Einbau von Stickstoff zum fünfgliedrigen Heterocyclus **7** (Schema 2).

Bleitetraacetat in Chloroform (essentiell) oxidiert das Methylpyrrol **10**^[10] zum Ring-B-Pyrrolcarbaldehyd **12**.



Schema 2. a) 5 Äquiv. HC(OCH₃)₃, *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH), katalytische Menge, Benzol, Rf., 2.5 h (71% **6**). – b) 1) O₃/O₂, CH₂Cl₂, 1.5 Äquiv. CH₃OH, –80°C; 1.5 Äquiv. CH₃SCH₃, Raumtemperatur (RT), 3 h. 2) 2 Äquiv. HC(OCH₃)₃, TsOH, katalytische Menge, RT, 12 h (73% **8**). – c) 1) Raney-Nickel, H₂, CH₃OH, RT, 4.5 h. 2) 60proz. HClO₄, katalytische Menge, CH₃CN, H₂O, RT, 2.5 h, roh weiterverarbeitet. 3) NH₃, CH₃OH (gesättigt), 2 Äquiv. NH₄Cl, RT, 4.5 h, roh weiterverarbeitet. 4) CH₃COOH, Rf., 5.5 h (37% kristallines **7**).