

- [1] a) R. Taylor, D. M. R. Walton, *Nature* **1993**, *363*, 685; b) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138; c) *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.

[2] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 134.

[3] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9408.

[4] A. L. Balch in *The Chemistry of Fullerenes* (Hrsg.: R. Taylor), World Scientific Publishing, im Druck.

[5] A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385; A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437; I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1607.

[6] J. Baker, P. W. Fowler, P. Lazzaretti, M. Malagoli, R. Zanai, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 182.

[7] A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8953.

[8] A. L. Balch, J. W. Lee, M. M. Olmstead, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1400; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1356.

[9] J. M. Hawkins, A. Meyer, M. A. Solow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7499.

[10] A. Herrmann, F. Diederich, C. Thilgen, H.-U. ter Meer, W. H. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1689.

[11] P. Seiler, A. Herrmann, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 344.

[12] C. Bingel, H. Schiffer, *Liebigs Ann.* **1995**, 1551.

[13] Strukturanalyse von $4 \cdot 6.5\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$: Schwarze Parallelepipeden, $\text{C}_{253}(\text{H}_{16})_4\text{O}_5\text{P}_2\text{Pt}_2$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 14.948(3)$ Å, $b = 21.280(4)$ Å, $c = 29.334(4)$ Å, $\alpha = 91.521(14)$, $\beta = 90.27(2)$, $\gamma = 105.39(2)$ °, bei $130(2)$ K, $Z = 2$, Graphitmonochromator, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å). Verfeinerung von 31 664 Reflexen mit 2272 Parametern und 18 Restraints, $wR2 = 0.2158$ (basierend auf F^2) und konventionelles $R1 = 0.074$ (basierend auf F) für 21 833 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$.

[14] A. L. Balch, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5238.

[15] M. Iyoda, Y. Ogawa, H. Matsuyama, H. Ueno, K. Kikuchi, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Fullerene Sci. Tech.* **1995**, *3*, 1.

[16] A. L. Balch, L. Hao, M. M. Olmstead, unveröffentlichte Ergebnisse.

[17] R. A. Head, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 132.

Ein neues Lithocenophanderivat eines Trisgermoldianions: $[\text{Li}(\text{thf})(\text{tmEDA})][2,3,4,5\text{-Et}_4\text{-Ge,Ge-}\{\text{Li}(2,3,4,5\text{-Et}_4\text{C}_4\text{Ge})_2\}\text{C}_4\text{Ge}]^{**}$

Jang-Hwan Hong, Youlin Pan und Philip Boudjouk*

Nur zwei Lithocene, das $[Cp_2Li]^-$ -Ion und das $[(Isodicyclopentadien)_2Li]^-$ -Ion, sind bekannt^[1]. Studien an Lithium-cyclopentadienid-Ionen ergaben, daß monomere Anionen mit dimeren im Gleichgewicht stehen^[2]. „Heterol“-Anionen mit Elementen der Gruppe 14 sind von besonderem Interesse, da sie potentiell aromatisch sind^[3, 4] und ähnlich wie ihre Kohlenstoffanaloga eine abwechslungsreiche Chemie versprechen. Im Fall der Silol-Anionen konnte anhand der ^{29}Si - und der ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Schluß gezogen werden, daß diese Spezies einen hohen Grad an Aromatizität aufweisen^[5, 6]. Kürzlich durchgeführte Berechnungen auf hohem Niveau unterstützen diese Annahme^[7]. Die neuen Übergangsmetallkomplexe $[(\eta^5-C_5Me_5)Ru(\eta^5-C_4Me_4SiSi(SiMe_3)_3)]$ und $[(\eta^5-C_5Me_5)Ru\{\eta^5-C_4Me_4GeSi(SiMe_3)_3\}]$, in denen die Elektronen der Heterol-Ringe stark delokalisiert zu sein scheinen, sind synthetisiert und charakterisiert worden^[8, 9]. Germol-Anionen hingegen, die einst wegen ihrer pK_a -Werte^[10] als resonanzstabilisiert angesehen wurden, weisen keine charakteristischen

[*] Prof. Dr. P. Boudjouk, Adj. Prof. Dr. J.-H. Hong, Dr. Y. Pan

Center for Main Group Chemistry

Department of Chemistry, North Dakota State University

Fargo, ND 58105 (USA)

Telefax: Int. + 701/231-7947 oder -8831

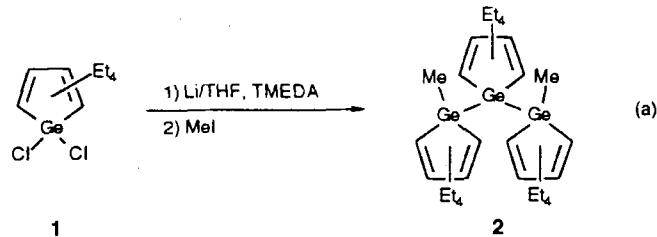
[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research (Grants 91-0197 und 49620-929-J0431) und von der National Science Foundation (USA) (Grant OSR 9452892) unterstützt.

NMR-Signale auf, die mit starker Delokalisation vereinbar wären^[11]. Im Gegensatz dazu zeigen NMR-Untersuchungen an dem einzigartigen 2,3,4,5-Tetraphenylgermol-Dianion, daß diese Verbindung signifikante π -Delokalisation aufweist^[12]. Unseres Wissens gibt es keine Beispiele für lithocenartige Komplexe von Heterolen der Gruppe 14. Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung des neuen Trisgermolkomplexes **3**. Nach einer Röntgenstrukturanalyse hat **3** im festen

[Li(thf)(tmeda)][2,3,4,5-Et₄-Ge,Ge-{Li(2,3,4,5-Et₄C₄Ge)₂}C₄Ge] 3

Zustand Sandwichstruktur. NMR-Studien deuten darauf hin, daß das Dianion in Lösung in einem dynamischen Gleichgewicht steht, die Sandwichstruktur aber dennoch erhalten bleibt.

Die Beschallung einer Mischung aus 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraethylgermol **1** und Lithium (Überschuß) in THF in Gegenwart von Tetramethylethylenediamin (TMEDA) ergibt eine rote Lösung, die nach Zugabe von Methyliodid in hoher Ausbeute zum Trigermol **2** reagiert [Gl. (a)]. Das intermediär



auftretende Salz 3 konnte kristallisiert und röntgenographisch charakterisiert werden (Abb. 1)^[13]: 1) Es treten zwei unterschiedlich π -komplexierte Ringe auf. Einer von beiden ist nur über eine π -Wechselwirkung mit einem Lithiumzentrum verknüpft. Der andere zeigt π -Wechselwirkung mit einem Lithium-

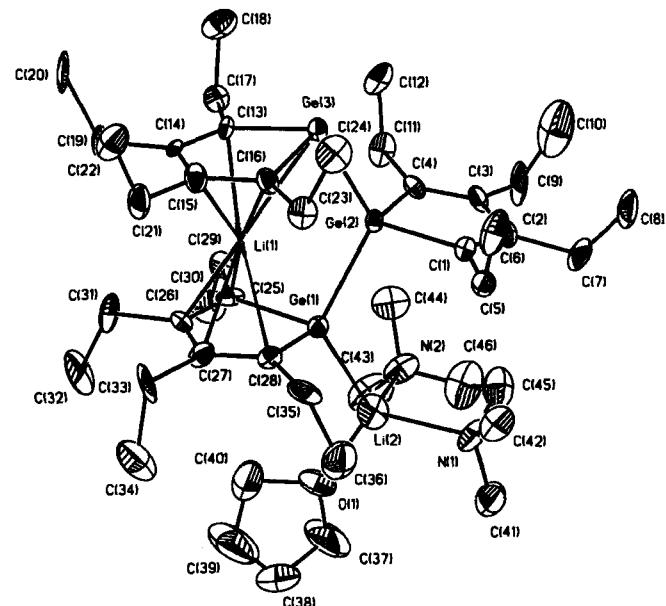


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: 2.527(2) Ge(1)-Ge(2), 2.508(2) Ge(2)-Ge(3), 2.002(16) Ge(1)-C(25), 2.009(13) Ge(1)-C(28), 1.358(26) C(25)-C(26), 1.476(24) C(26)-C(27), 1.369(23) C(27)-C(28), 1.980(16) Ge(2)-C(1), 1.982(14) Ge(2)-C(4), 1.354(23) C(1)-C(2), 1.533(23) C(2)-C(3), 1.357(22) C(3)-C(4), 2.019(14) Ge(3)-C(13), 1.976(16) Ge(3)-C(16), 1.363(2) C(13)-C(14), 1.507(23) C(14)-C(15), 1.371(22) C(15)-C(16), 2.759(24) Ge(1)-Li(1), 2.716(31) Ge(1)-Li(2), 2.700(28) Ge(3)-Li(1), 2.179(32) C(13)-Li(1), 2.262(29) C(14)-Li(1), 2.288(28) C(15)-Li(1), 2.304(28) C(16)-Li(1), 2.382(28) C(25)-Li(1), 2.394(31) C(26)-Li(1), 2.406(34) C(27)-Li(1), 2.411(32) C(28)-Li(1); 84.1(7) C(25)-Ge(1)-C(28), 88.9(7) C(1)-Ge(2)-C(4), 84.4(6) C(13)-Ge(3)-C(16), 123.1(1) Ge(1)-Ge(2)-Ge(3), 124.1(8) Ge(2)-Ge(1)-Li(2).

zentrum und hat eine σ -Ge-Li-Bindung. 2) Es tritt sowohl η^5 - als auch η^4 -Koordination am Li(1)-Zentrum auf. 3) Die π -komplexierenden Ringe sind an den Germanium-Zentren Ge(1) und Ge(3) vom Li(1)-Zentrum weggebogen (der Winkel zwischen den Ebenen, die durch die Atome C(13)-Ge(3)-C(16) und C(25)-Ge(1)-C(28) aufgespannt werden, beträgt 10.7°). 4) Der Abstand zwischen dem Li(1)-Zentrum und den Zentren der C_4 Ge-Ringe ähnelt dem für Lithocene^[11]. Bemerkenswert ist ferner, daß die Ge-Ge-Bindungen länger als typische Ge-Ge-Bindungen in Trigermanen (2.41–2.46 Å)^[14], aber kürzer als solche in Cyclotrigermanen sind (2.53–2.59 Å)^[15]. Der Ge(2)-Li(1)-Abstand (2.794 Å) deutet darauf hin, daß es zwischen diesen beiden Atomen keine signifikante bindende Wechselwirkung gibt^[16]. Der mittlere C_4 Ge(2)-Ring verbrückt die beiden anderen C_4 Ge-Ringe über Ge-Ge-Bindungen. Dieser mittlere Ring ist ein typisches Germol^[17]. Die Germaniumatome der beiden anderen Ringe ragen etwas aus den Ringebenen heraus. So liegt die Abweichung von der besten Ebene für das Ge(1)-Zentrum bei 0.072 Å und die für das Ge(3)-Zentrum bei 0.082 Å. Das Li(1)-Zentrum befindet sich, wie bei Lithocen- oder Ferrocenophan-Derivaten auch, nahe der Zentren der Ebenen, die durch den C_4 Ge(1)- und den C_4 Ge(3)-Ring definiert werden^[18]. Das Li(2)-Zentrum wird von den beiden Stickstoffatomen des TMEDA-Moleküls, des Sauerstoffatoms des THF-Moleküls und dem Ge(1)-Zentrum tetraedrisch koordiniert. Die Ge(1)-Ge(2)-Bindung ist mit 2.527(2) Å länger, als die Ge(2)-Ge(3)-Bindung (2.508(2) Å).

Die Delokalisierung im C_4 Ge(1)- und C_4 Ge(3)-Ring ist nicht so vollständig wie in Lithocen-Derivaten^[11] und in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3)]$ ^[9] (Werte für die Bindungslängen und deren Differenzen – $C_\beta\text{-C}_\beta$ -Bindungslänge – $C_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindungslänge – siehe Tabelle 1). Trotz der unterschied-

Tabelle 1. Strukturdetails in 3 und einer Rutheniumverbindung.

	Ge(1)	Ge(2)	Ge(3)	Ru*
$C_\beta\text{-C}_\beta$ [Å]	1.476(24)	1.533(23)	1.507(23)	1.425(11)
$(C_\alpha\text{-C}_\beta)$ [Å] [a]	1.364	1.356	1.367	1.425
$C_\beta\text{-C}_\beta\text{-C}_\beta\text{-C}_\beta$	0.112	0.177	0.140	0.00
(Ge-C_α) [Å] [a]	2.006	1.981	1.998	1.900
$C_\alpha\text{-Ge-C}_\alpha$ [°]	84.1(7)	88.9(7)	84.4(6)	89.1(1)

[a] Durchschnittswerte. Ru* = $[(\text{Cp}^*)\text{Ru}\{\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$. Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl.

lichen C-C-Bindungslängen innerhalb der π -komplexierenden Ringe liegt der Abstand des Li(1)-Zentrums zur Mitte des C_4 Ge(3)-Rings mit 1.918 Å in der Nähe des Abstandes zwischen dem Lithium-Zentrum und dem Ringzentrum der $C_5\text{H}_5$ -Ringe im Lithocen-Anion (1.987–2.008 Å)^[11]. Im Gegensatz dazu ist der Abstand zwischen dem Li(1)-Zentrum und dem Zentrum des C_4 Ge(1)-Ringes mit 2.046 Å etwas größer, was mit der signifikanten Wechselwirkung^[16] zwischen dem Ge(1)- und dem Li(2)-Zentrum erklärt wird (siehe

Tabelle 2. ^1H -NMR- und ^{7}Li -NMR-Verschiebungen von 3 bei verschiedenen Temperaturen.

T [°C]	^1H -NMR (CH_2 -Gruppen)					^{7}Li -NMR [a]	
	Ge(1,3)	Ge(2)	Ge(2)	Ge(1,3)	Ge(1,3)	Ge(1,3)	Ge(1,3)
50	2.88 (br.q)	2.73 (q)	2.35 (q)	2.28 (br.q)	2.28 (br.q)	2.24	–2.7 (br.s)
15	2.88 (br.s)	2.71 (q)	2.32 (q)	2.28 (br.s)	2.27 (v br.s)	2.24	–1.2 (br.s) –4.6 (br.s)
10	2.87 (v br.s)	2.71 (q)	2.32 (q)	2.27 (v br.s)	2.24	2.24	–1.2 (br.s) –4.6 (br.s)
5	2.95 (br.s)	2.79 (br.s)	2.71 (q)	2.32 (q)	2.30 (br.s)	2.24 (br.s)	–0.93 (br.s) –4.85 (br.s)
–10	3.03 (br.s)	2.72 (br.s)	2.70 (br.q)	2.31 (br.q)	2.40 (br.s)	2.14 (br.s)	–0.93 (br.s) –4.85 (br.s)
–30	3.05 (br.s)	2.71 (br.s)	2.71 (br.s)	2.32 (br.s)	2.41 (br.s)	2.13 (br.s)	–0.93 (br.s) –4.98 (br.s)
–40	3.05 (br.q) [b]	2.73 (br.q)	2.69 (br.q)	2.31 (br.q)	2.40 (br.q) [b]	2.08 (br.q) [b]	–0.93 (br.s) –4.98 (br.s)
–48	3.06 (q) [b]	2.73 (q)	2.70 (q)	2.30 (q)	2.40 (q) [b]	2.08 (q) [b]	–0.93 (ss) –4.98 (ss)

[a] ^7Li -NMR (155 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, externes LiBr (1 M/THF)). [b] AB-System.

Tabelle 1). So gibt es zwischen dem Li(1)-Zentrum und dem C_4 Ge(3)-Ring eine η^5 -Koordination, wegen der sp^3 -Hybridisierung des Ge(1)-Zentrums aber eine η^4 -Koordination zwischen dem C_4 Ge(1)-Ring und dem Li(1)-Zentrum.

NMR-Spektren von 3 zufolge behält die Verbindung auch in Lösung bei ca. 25 °C ihre Sandwichstruktur bei; eines der Lithium-Zentren befindet sich, so wie bei Lithocen, in einer stark anisotropen Umgebung, wohingegen das andere Lithium-Zentrum in einer Umgebung ist, die der in gewöhnlichen lithiumorganischen Verbindungen ähnelt. Bei niedrigen Temperaturen kann im ^1H -NMR-Spektrum zwischen den beiden terminalen Ringen unterschieden werden (Tabelle 2). Bei 25 °C treten im ^7Li -NMR-Spektrum zwei breite Signale auf, die beim Abkühlen auf –50 °C zu scharfen Resonanzen bei $\delta = -4.98$ und –0.93 werden (Tabelle 2). Ersteres ist mit π -Bindungen in Cyclopentadienyllithium-Derivaten in Übereinstimmung ($\delta = -8.2$ bis –12.5)^[19], während letzteres für koordinierte Lithium-Ionen typisch ist^[20]. Im ^1H -NMR-Spektrum werden nur zwei Signalsätze für die Protonen der Ethylgruppen im Verhältnis 1:2 beobachtet, was in Übereinstimmung mit C_2 -Symmetrie im Temperaturintervall +50 bis +10 °C ist. Beim Abkühlen von +50 auf –50 °C werden die beiden breiten Quartette der Methylenabsorptionen zu gut aufgelösten Quartetts, was darauf hinweist, daß das zweite Lithium-Ion an ein Germanium-Zentrum koordiniert (Tabelle 2). Diese Beobachtungen können mit einem einfachen Prozeß erklärt werden, in dem das σ -gebundene Lithium-Ion solvatisiert und erneut an einen Germolidring gebunden wird, wie in Abbildung 2 illustriert. Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse schließen einen komplexeren bimolekularen Prozeß, in dem Lithiumatome zwischen den Ringen hindurchgeschleust werden, ohne daß sie zwischendurch solvatisiert würden, nicht aus.

Die dem C_4 Ge(2)-Ring zugeordneten Signale in ^{13}C -NMR-Spektren von 3 bei 25 °C (siehe Tabellen 3 und 4) weisen chemische Verschiebungen auf, die für ein konventionelles neutrales Germol typisch sind. Die Signale der α - und β -Kohlenstoff-

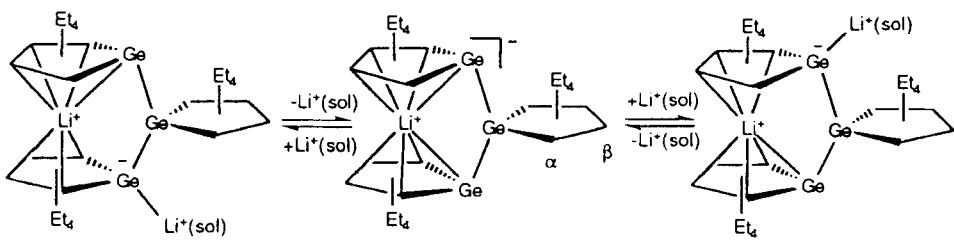


Abb. 2. Postulierter Mechanismus für die Solvatisierung/Koordination eines Lithium-Ions in 3 (sol = solvatisiert).

Tabelle 3. ^{13}C -NMR-Verschiebungen in **1**, **2** und **3**.

	1 [a] Ge	2 [a] Ge(1,3)	3 [b] Ge(2)	Ge(1,3)	Ge(2)					
C _a	132.12	142.98	144.60	156.00	142.18					
C _b	149.62	149.38	148.96	171.72	146.35					
T	563.58	584.72	587.12	655.44	577.06					
α -Et	α -Et	α -Et	β -Et	α -Et	β -Et					
CH ₂	20.93	21.72	21.01	24.02	21.30	24.20	22.50	28.23	21.94	26.28
CH ₃	14.21	14.58	15.06	15.91	14.95	16.88	16.71	21.94	16.90	18.24

[a] 68 MHz in CDCl₃, 25 °C, externes TMS. [b] 100 MHz in [D₆]THF, 25 °C, (δ Lösungsmittel): 25.30; T = Summe der chemischen Verschiebungen der C_a- und C_b-Atome.

Tabelle 4. Differenzen der ^{13}C -NMR-Verschiebungen in **1**, **2** und **3**.

	3 - 2 Ge(1,3)	3 - 1 Ge(2)	3 - 1 Ge(1,3)	3 - 1 Ge(2)
$\Delta\delta_{\text{C}_a}$	13.02	-2.42	23.88	10.06
$\Delta\delta_{\text{C}_b}$	22.34	-2.61	21.90	-3.27

atome des C₄Ge(1)- und des C₄Ge(3)-Rings sind verglichen mit denen, die bei anderen neutralen Germolen und auch beim C₄Ge(2)-Ring in **3** auftreten, deutlich zu tieferem Feld verschoben. Diese Verschiebungen stehen im Gegensatz zu den zu hohem Feld verschobenen Signalen von Silol-Anionen, die signifikante π -Delokalisation aufweisen^[5-7]; statt dessen ähneln sie den zu tiefem Feld verschobenen Signalen der Ringkohlenstoffatome im 1-Lithio-2,3,4,5-tetramethyl-1-phenyl-1-germolid-Ion [$\Delta\delta(\text{C}_a) = 10.5$ und $\Delta\delta(\text{C}_b) = 2.6$], in denen die negative Ladung am Germanium-Zentrum lokalisiert ist^[11]. Wir führen die Tieffeldverschiebung der Signale in **3** auf einen Feldeffekt zurück, der durch unvollständig delokalisierte negative Ladungen am Ge(1)- und am Ge(3)-Atom induziert wird.

Experimentelles

Alle Reaktionen und jedwede Handhabung wurde unter Stickstoff oder Argon und unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt. NMR-Spektren wurden auf JEOL-GSX-270- und JEOL-GSX-400-Spektrometer aufgenommen. GC-MS- und MS-Spektren fester Proben wurden mit einem Hewlett-Packard-5988A-GC-MS-Spektrometer aufgenommen, das mit einer Methylsilikonkapillarsäule ausgestattet war. Elementaranalysen wurden von Desert Analytics, Tucson, Arizona durchgeführt. Alle ^{13}C -NMR-Daten sind in Tabelle 2 aufgeführt [21].

1: Eine Mischung aus Mg (4.86 g, 200 mmol) und HgCl₂ (5.43 g, 20 mmol) in 70 mL THF wurde 40 min gerührt. Dazu wurde eine Lösung aus [C_pZrCl₂] (14.62 g, 50 mmol) und 3-Hexin (11.34 mL, 8.20 g, 100 mmol) in 200 mL THF unter Röhren bei ca. 25 °C gegeben [22]. Röhren über Nacht führte zu einer dunkelroten Lösung, die in einen 500-mL-Kolben dekantiert und auf -78 °C gekühlt wurde. Dazu wurde GeCl₄ (5.70 mL, 10.72 g, 50 mmol) unter Röhren gegeben. Man ließ die Mischung auf ca. 25 °C erwärmen und über Nacht röhren, so daß eine klare hellorange Lösung entstand [23]. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt worden war, wurde der Rückstand mit Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und man erhielt **1** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute 9.84 g (64 %, Reinheit 99 % laut GC), Sdp. 87–89 °C/0.1 mmHg; korrekte Elementaranalyse für C₁₂H₂₀GeCl₂; ^1H -NMR (270 MHz, CDCl₃, ext. TMS): $\delta = 1.04$ (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 6H, CH₃), 1.23 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 6H, CH₃), 2.33 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 4H, CH₂), 2.45 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 4H, CH₂); MS (70 eV): m/z (%): 312(1.2) [$M^+ + 4$], 311(0.7)[$M^+ + 3$], 310(4.2)[$M^+ + 2$], 309(1.4)[$M^+ + 1$], 308(7)[$M^+ + 7$], 306(5.4)[$M^+ - 2$], 304(2.4)[$M^+ - 4$], 164(32) [C₄Et₄⁺], 149(100) [C₄Et₄⁺ - 15], 135(86), 107(79), 91(43).

2: Kristalle von **3** (1.0 g) wurden in 30 mL THF gelöst und bei 0 °C langsam zu Methylidod im Überschuß gegeben. Weiteres Röhren bei ca. 25 °C während 4 h führte zu einer farblosen Lösung und einem weißen Feststoff. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile, Extraktion mit Hexan und Säulenchromatographie erhielt man ein farbloses Öl, welches sich bei ca. 25 °C langsam verfestigte. Die Ausbeute an **2** war nach GC und ^1H -NMR-Spektroskopie quantitativ. Korrekte Elementaranalyse für C₃₈H₆₆Ge₃; ^1H -NMR (270 MHz, CDCl₃, ext. TMS): $\delta = 0.64$ (s, 6H, GeCH₃), 0.87–1.03 (t, überlappt, 36 H, CH₃), 2.15–2.48 (m, breit, 24H, CH₂).

3: Die Beschallung einer Mischung von **1** (6.30 g, 20.5 mmol), einem Überschuß Li (0.68 g, 97.14 mmol), THF (70 mL) und TMEDA (6.5 mL, 5.01 g, 43 mmol) in einem Ultraschallbad [24] während 10 h ergab eine rot-orange Lösung. Nach dem nicht umgesetztes Lithium abfiltriert worden war, wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan aufgenommen. Aus der entstandenen Lösung kristallisierten orange-rote Kristalle von **3**. ^1H -NMR (270 MHz, [D₆]THF, 25 °C, Lösungsmittel: $\delta = 1.73$): $\delta = 0.94$ (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 12H, CH₃ an Ge(1,3)), 1.07 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 6H, CH₃ an Ge(2)), 1.12 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 12H, CH₃ an Ge(1,3)), 1.24 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 6H, CH₃ an Ge(2)), 2.29 (s, breit, 8H, CH₂ an Ge(1,3)), 2.34 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 4H, CH₂ an Ge(2)), 2.72 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 4H, CH₂ an Ge(2)), 2.88 (s, breit, 8H, CH₂ an Ge(1,3)). Alle Signalzuordnungen basieren auf ^1H , ^1H -Entkopplungs-, INEPT- ^{13}C - und ^{13}C - ^1H -2D-Korrelationsexperimenten.

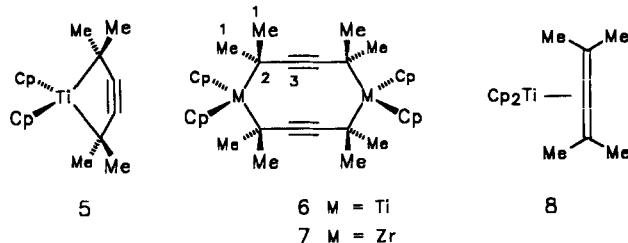
Eingegangen am 7. August 1995 [Z8289]

Stichworte: Aromatizität · Germaniumverbindungen · Germole · Heterocyclen · Lithocene

- S. Harder, M.H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1744; F. Zaegele, J.C. Galluci, P. Meunier, B. Gautheron, M. R. Sivik, L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6466; Kristallstruktur von Lithium-7b-H-indeno[1,2,3-j,k]fluorenide siehe D. Bladauskis, W. Broser, H.-J. Hecht, D. Rewicki, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1380.
- NMR-Untersuchungen an Cyclopentadienyllithium siehe: L.A. Paquette, M.R. Sivik, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1994**, *13*, 4919; W. Bauer, M.R. Sivik, D. Fridrich, P. von R. Schleyer, L.A. Paquette, *ibid.* **1992**, *11*, 4178; W. Bauer, G.A. O'Doherty, P. von R. Schleyer, L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7093; L.A. Paquette, W. Bauer, M.R. Sivik, M. Bühl, M. Feigel, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1990**, *112*, 8776.
- H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 295; J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 215; E. Colomer, R.J.P. Corriu, M. Lheureux, *ibid.* **1990**, *90*, 265.
- P. von R. Schleyer, P.K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337, zit. Lit.
- J.-H. Hong, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5883.
- J.-H. Hong, P. Boudjouk, S. Castellino, *Organometallics* **1994**, *13*, 3387.
- B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1555.
- W.P. Freeman, T.D. Tilley, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8428.
- W.P. Freeman, T.D. Tilley, A.L. Rheingold, R.L. Ostrander, *Angew. Chem. 1993*, *105*, 1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1744.
- M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4241; *ibid.* **1969**, *91*, 6011.
- P. Dufour, J. Dubac, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, *Organometallics* **1990**, *9*, 3001.
- J.-H. Hong, P. Boudjouk, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 495.
- Kristallstrukturanalyse von **3**: C₅₀H₉₄Ge₃Li₂N₂O₂; $M_r = 986.9$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 10.846(2)$, $b = 21.013(4)$, $c = 23.881(4)$ Å, $\beta = 100.57(2)$ °, $V = 5351(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.225 \text{ g cm}^{-3}$, Mo_{Kα} ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 223$ K, 6981 unabhängige Reflexe, davon 3263 Reflexe mit $F_0 > 4.0\sigma(F_0)$ in Verfeinerung. $R(F) = 0.066$, $Rw(F) = 0.076$, $GOP = 6.34$. Zur Strukturanalyse taugliche Kristalle von **3** wurden durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung der Verbindung in Hexan auf -25 °C erhalten. Die Datensammlung erfolgte bei 223 K auf einem Siemens-R-3m/V-Diffraktometer im Bereich $3.5 < 2\theta < 45.0$ °. Graphitmonochromatisierte Mo_{Kα}-Strahlung. Alle Berechnungen wurden mit dem Siemens-SHELXTL-PLUS(VMS)-Programm durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mittels Patterson-Synthese und wurde mit full-matrix-least-squares-Methoden verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- S. Roller, D. Simon, M. Draeger, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 27; M. Draeger, D. Simon, *ibid.* **1986**, *306*, 183; K. Haeerle, M. Draeger, *ibid.* **1986**, *312*, 155.
- T. Tsumuraya, S.A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902, zit. Lit.
- Der van-der-Waals-Radius von Germanium ist nicht bekannt, aber der Li-Ge-Abstand in Monogermaniden liegt zwischen 2.70 und 2.88 Å in der bei Normaldruck vorliegenden Phase und zwischen 2.64 und 3.24 Å in der Hochdruckphase. J. Evers, G. Oehlinger, G. Sextl, H.-O. Becker, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 76.
- Die Bindungslängen und -winkel in Ph₄C₄Ge(CCPPh)₂ betragen 1.927 Å (Ge-Cz), 1.353 Å (C=C), 1.510 Å (C-C) und 91.4° (Cz-Ge-Cz); S.V. Lindeman, V.E. Shklover, Y.T. Struchkov, N.A. Vasneva, A.M. Sladkov, *Cryst. Struct. Commun.* **1981**, *10*, 827.

- [18] Struktur von (1,1'-Ferrocenyl)diphenylgerman und (1,1'-Ferrocenyl)phenylphosphoran siehe H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 91. Struktur von (1,1'-Ferrocenyl)diphenylsilan siehe H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *7*, 2403.
- [19] P. Jutzi, W. Letters, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1449.
- [20] R. Cox, H. Terry, *J. Magn. Reson.* **1974**, *14*, 317.
- [21] Detaillierte ^1H -, ^{13}C - und ^7Li -NMR-Daten sind bei den Autoren erhältlich.
- [22] Die Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{EtCCEt})_2]$ erfolgte in modifizierter Form nach A. J. Ashe, III, J. W. Kampf, S. M. Al-Taweel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 372.
- [23] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.
- [24] P. Boudjouk in *Current Trends in Sonochemistry, Organometallic Processes Promoted by Ultrasound* (Hrsg.: G. J. Price), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1992**, S. 110–122.

121.24) und C-4 ($\delta = 191.63$) feststellen, daß als Primärprodukt **3** entsteht und nicht zum Beispiel **5** oder **6**. Die zu **6** analoge Zirconiumverbindung **7**, die bei der Umsetzung von **1** mit Zirconocen-dichlorid gebildet wird^[7], zeigt völlig andere ^{13}C -chemische Verschiebungen ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$: $\delta = 60.57$ (C-2), 103.97 (C-3)). Daß **5** (vergleiche auch: Butadiin-Zirconocene von Rosenthal et al.^[8] und Erker et al.^[9], die jedoch zwei Elektronen mehr aufwiesen und auch die Butadiin-Titanocene von Rosenthal et al.^[10]) und **6** als Primärprodukte entstehen, dagegen spricht auch die Anzahl der Methysignale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum (je zwei, es sollte jedoch bei **5** und **6** wie bei **7** nur ein Methysignal auftreten).



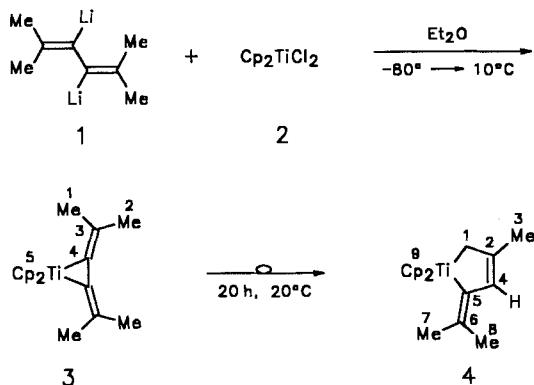
Synthese des ersten Titan[3]radialens und seine Ringerweiterung zu einem Titanacyclopenten**

Adalbert Maercker* und Andreas Groos

Professor Harald Günther zum 60. Geburtstag gewidmet

Die leichte Zugänglichkeit von 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien **1**^[1] und die damit erfolgreich durchgeföhrten Synthesen von Heteroradialenen^[2] mit Bor^[3], Silicium^[4], Zinn^[5] und Phosphor^[6] als Heteroatomen forderte dazu heraus, auch die mögliche Existenz von Übergangsmetallderivaten zu untersuchen.

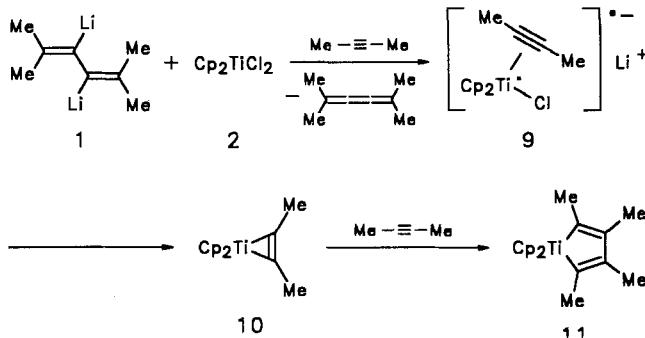
Bei der entsprechenden Umsetzung von **1** mit Titanocendichlorid **2** entstand das erwartete Titan[3]radialen **3**; allerdings lagert **3** rasch unter Ringerweiterung zum Titanacyclopenten **4**



um. Diese Umlagerung führt dazu, daß **3** nicht isolierbar ist. Die Strukturen der beiden Titanocenverbindungen **3** und **4** ergeben sich eindeutig aus den NMR-spektroskopischen Daten, die von **4** darüber hinaus auch aus den Daten der Folgeprodukte **12** und **13** (Tabelle 1). So läßt sich bereits mit Hilfe der ^{13}C -chemischen Verschiebungen ($[\text{D}_8]\text{THF}$) der Kohlenstoffatome C-3 ($\delta =$

Die Anzahl an NMR-Signalen schließt weiterhin eine unsymmetrische Struktur aus, und aufgrund der Integration der ^1H -NMR-Signale ist auch eine Butatrien-verbrückte dimere Struktur auszuschließen. Ob **3** als Titan(IV)- oder Titan(II)-Verbindung vorliegt, ist eine formale Frage. Die tatsächliche Struktur von **3** ist zwischen der von **3** und der von **8** anzusiedeln^[11]. Es wurde jedoch auch behauptet, daß aufgrund der ^1H -chemischen Verschiebung des Cyclopentadienylsignals – hier bei tiefem Feld ($[\text{D}_8]\text{THF}$: $\delta = 6.38$) – die mesomere Grenzstruktur **8** nur ein geringes Gewicht haben kann, da bei Titan(II)-Verbindungen die Cyclopentadienylsignale um bis zu 2 ppm zu höherem Feld verschoben sein sollten^[12].

Wird **1** mit **2** in Gegenwart von 2-Butin umgesetzt, so entsteht neben **3** und **4** – möglicherweise über **9** – das Titanacyclopentadien **11**^[13], wobei das Titanacyclopropan **10**^[14] als Intermediat gebildet wird. Eine Reaktion von Titan[3]radialen **3** mit 2-Butin zu **11** findet nicht statt.



Das Titanacyclopenten **4** reagiert dagegen langsam mit 2-Butin, wobei unter Einschiebung das Titanacyclopenten **12** entsteht (Tabelle 1). Mit 1-Hexin erfolgt eine rasche und streng regioselektive Reaktion zu **13**, bei dem der Butylrest des Hexins in unmittelbarer Nachbarschaft zum Titanatom gebunden ist (Tabelle 1). Das spricht für die primäre Koordination des Alkins an **4**, wobei die sterisch anspruchsvolle Butylgruppe dem Trienliganden ausweicht. Eine direkte Einschiebung des Alkins in **4**

[*] Prof. Dr. A. Maercker, Dr. A. Groos
Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-57068 Siegen
Telefax: Int. + 271/740-2330

[**] Polyolithiumorganische Verbindungen, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Kisch, Erlangen, und den Gutachtern für wertvolle Anregungen. – 21. Mitteilung: A. Maercker, J. Fischenich, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10209–10218.