

Basenstabilisierte Germylene, IV¹⁾

Stickstoff-Germanium- und Sauerstoff-Germanium-Ylid-Komplexe von Chrom, Wolfram, Mangan und Eisen

Peter Jutzi* und Wolfgang Steiner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 18. Februar 1976

Photochemische Umsetzung der basenstabilisierten Germylene 1 und 2 mit verschiedenen Carbonylkomplexen von Chrom, Wolfram, Mangan und Eisen führt unter CO-Substitution zu den entsprechenden Stickstoff-Germanium- bzw. Sauerstoff-Germanium-Ylid-Komplexen 3–12 (Tab. 1). Die Struktur der Verbindungen wird durch IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren gesichert. Die Ylidliganden zeigen gute π -Akzeptoreigenschaften.

Base-stabilized Germylenes, IV¹⁾

Nitrogen-Germanium and Oxygen-Germanium Ylide Complexes from Chromium, Tungsten, Manganese, and Iron

The photochemical reaction of the base-stabilized germylenes 1 and 2 with various carbonyl complexes of chromium, tungsten, manganese, and iron yields under CO-substitution the corresponding nitrogen-germanium or oxygen-germanium ylide complexes 3–12 (table 1). The structure of the compounds is confirmed by i. r., ¹H n. m. r., and mass spectra. The ylide ligands show good π -acceptor qualities.

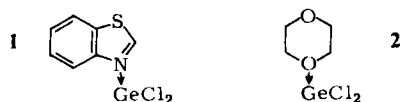
Vor kurzem gelang es uns, monomere Dihalogengermylen-Einheiten durch verschiedene Stickstoffbasen zu stabilisieren^{1,2)}. Fragestellung weiterer Untersuchungen war, ob derartige Verbindungen über das freie Elektronenpaar am Germanium Ylid-Komplexe mit Übergangsmetallen ausbilden können. Neben den Bindungsverhältnissen ist interessant, ob derartige Ylidkomplexe in carbenanaloge Germylenkomplexe übergeführt werden können. [(Benzothiazol)dichlogermylen]metallpentacarbonyle der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram wurden von uns bereits beschrieben¹⁾, wir berichten hier über neue Stickstoff-Germanium- bzw. Sauerstoff-Germanium-Ylid-Komplexe der Metalle Chrom, Wolfram, Mangan und Eisen. Um die Überführung der Ylid- in Germylen-Komplexe zu erleichtern, haben wir diejenigen basenstabilisierten Germylene zur Komplexbildung eingesetzt, bei welchen nach unserer Erfahrung eine relativ schwache Bindung zwischen dem Germaniumatom und dem Basenmolekül vorliegt.

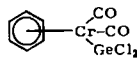
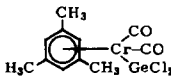
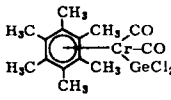
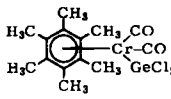
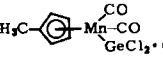
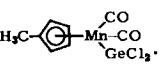
¹⁾ III. Mittel.: P. Jutzi und H. J. Hoffmann, Chem. Ber. 107, 3616 (1974).

²⁾ P. Jutzi und W. Steiner, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Darstellung

Bei der photochemischen Substitution eines CO-Moleküls in entsprechenden Carbonylkomplexen durch (Benzothiazol)dichlorgermylen (**1**) bzw. Dichlor(1,4-dioxan)germylen (**2**)³⁾ entstehen die Verbindungen **3–12** (Tab. 1). Im Falle von **1** erfolgte jeweils direkte Umsetzung mit den Metallcarbonylen. Mit **2** wurden Substitutionsreaktionen auf indirek-

Tab. 1. Schmelzpunkte, Aussehen, Stabilität und Löslichkeiten der Verbindungen **3–12**

	Schmp. (°C)	Aussehen, Stabilität	löslich in
3 $(\text{CO})_5\text{CrGeCl}_2 \cdot \text{THF}$	70–72	würfelige, luftstabile zitronengelbe Kristalle	THF, Cl-KW CS_2
4 	94–95 (Zers.)	feinkristallin, etwas luft- empfindlich, orangerot	THF, CH_2Cl_2 Aceton
5 	110–112 (Zers.)	pulvrig, ziemlich luft- empfindlich, rot	THF, Aceton
6 	122–124	pulvrig, sehr luft- empfindlich, dunkelrot	THF
7 	95 (Zers.)	wie 6	THF, CH_2Cl_2 Aceton
8 $(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2 \cdot \text{THF}$	104–106	pulvrig, luftstabil, bläßgelb	THF, Cl-KW
9 	120–121 (Zers.)	feinkristallin, luftstabil gelb bis orangegelb	THF, Äther Aceton, Dioxan
10 	125 (Zers.)	pulvrig, luftstabil, gelb	THF, Äther, Aceton, Dioxan
11 $(\text{CO})_4\text{FeGeCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$	95–98	luftempfindlich, orange- rot, kristallisiert schlecht	THF
12 $(\text{CO})_4\text{FeGeCl}_2 \cdot \text{THF}$	66–68	wie 11	THF

$\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$ = Benzothiazol; Cl-KW = chlorierte Kohlenwasserstoffe.

³⁾ S. P. Kolesnikov, V. J. Shiryayev und O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1966**, 584 [C. A. **65**, 6705 d (1966)].

tem Wege über den jeweiligen Tetrahydrofuran-Komplex durchgeführt, da sich **2** unter Bestrahlung zersetzt. Hierbei wurde allerdings in jedem von uns untersuchten Fall das Dioxan als Ligand am Germanium durch das Tetrahydrofuran verdrängt, so daß letztlich die entsprechenden THF-Komplexe entstanden. Wir haben so die Chromkomplexe **3–7**, den Wolframkomplex **8**, die Mangankomplexe **9** und **10** sowie die Eisenkomplexe **11** und **12** dargestellt.

Die Komplexe **3** und **8** sind vermutlich schon von *Behrens* et al.⁴⁾ durch Umsetzung der Hexacarbonyle mit Cäsium-trichlorogermanat in Tetrahydrofuran dargestellt worden; sie werden jedoch von den Autoren als THF-freie Moleküle formuliert.

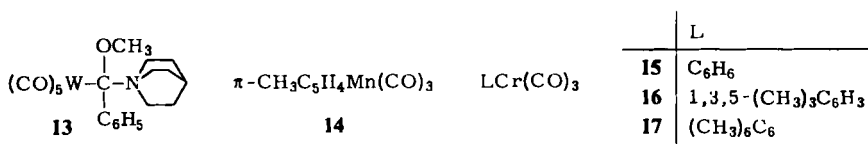
Nach unseren bisherigen Untersuchungen gelingt es nicht, aus den Komplexen **3–12** die koordinierten Basenmoleküle zu entfernen, d. h. die Ylidkomplexe in echte Dichlorgermylenkomplexe zu überführen. Mehrstündiges Erwärmen im Hochvakuum hatte in keinem Fall den gewünschten Erfolg. Selbst der elektronenschiebende Effekt des Mesitylen-Liganden in **5** und der Hexamethylbenzol-Liganden in **6** und **7** reicht demnach nicht aus, das Germaniumatom elektronisch abzusättigen und eine thermische Dissoziation der Germanium-Sauerstoff- bzw. der Germanium-Stickstoff-Bindung zu bewirken. Versuche, über eine Bindungsspaltung mit Lewis-Säuren oder durch die Substitution der Chlorliganden am Germanium zu carbenanalogen Germylenkomplexen zu gelangen, sind im Gange.

Spektroskopische Untersuchungen

1. IR-Spektren

Wichtige Informationen über die Bindungsverhältnisse in **3–12** erhält man aus den IR-Spektren im Bereich der C–O- und Ge–Cl-Valenzschwingungen (siehe Tab. 2 und 3).

In den Komplexen **3** und **8** hat die Metallcarbonyleinheit die lokale Symmetrie C_{4v} . Dementsprechend können drei IR-aktive ν -C–O-Schwingungen zugeordnet werden. Aus der Lage der längerwelligen A_1 -Bande in **3** und **8** muß man schließen, daß der Dichlor-(tetrahydrofuran)germylen-Ligand ein ausgeprägtes π -Akzeptorvermögen besitzt. Dies wird besonders deutlich, wenn man zum Vergleich die Lage der längerwelligen A_1 -Bande in dem von *Fischer* et al.⁵⁾ beschriebenen [(1-Azabicyclo[2.2.2]octan)methoxyphenylmethyl]pentacarbonylwolfram (**13**) heranzieht. In **13** ist prinzipiell keine Rückbindung in die Ylideinheit möglich; **3** und **8** verfügen dagegen über leere d-Orbitale am Germanium, die wirkungsvoll für eine Rückbindung genützt werden können, da die Chlorliganden am Germanium dessen Akzeptorfähigkeit noch erhöhen.



⁴⁾ D. Uhlig, H. Behrens und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem. **401**, 233 (1973).

⁵⁾ F. R. Kreißl und E. O. Fischer, Chem. Ber. **107**, 183 (1974).

Tab. 2. IR-Spektren von 3–12 und zum Vergleich von 13–17 im $\nu\text{C}-\text{O}$ -Bereich (cm^{-1})

Verb.					Lösungs- mittel
3	2060 s $A_1^{(2)}$	1950 m B_1	1935 sh $A_1^{(1)}$	1910 s E	CCl_4
	2060 s		1925 sh	1910 s	CHCl_3
8	2075 m	1950 m	1930 m	1905 s	CCl_4
13	2045 m		1869 sh	1897 vs	CH_2Cl_2
11	2080 m $A_1^{(1)}$	2030 s $A_1^{(2)}$	1985 s E		CH_2Cl_2
12	2080 m	2040 s	1985 m		CH_2Cl_2
9	1945 s A	1875 s B_1			CH_2Cl_2
	1935 s	1875 s			CCl_4
	1945 sh	1875 s			CS_2
	1925 s				
10	1930 s	1875 s			Nujol
14	2010 s	1930 s E			CH_2Cl_2
4	1905 s	1860 m, 1825 s, 1800 m			CH_2Cl_2
15	1970 s A_1	1890 s E			CH_2Cl_2
5	1930 s, 1890 s	1855 s, 1815 m			THF
16	1955 s A_1	1875 s E			CH_2Cl_2
6	1945 m, 1915 w	1870 s, 1830 m, 1800 sh			THF
7	1945 w, 1920 w	1860 s			CH_2Cl_2
17	1945 s A_1	1870 s E			CH_2Cl_2

Die beiden Eisenkomplexe **11** und **12** zeigen die für die Lokalsymmetrie C_{3v} erwarteten drei νCO -Schwingungen. Ein Vergleich der längerwelligen A_1 -Banden macht deutlich, daß in **12** eine etwas stärkere Rückbindung zum Ylidliganden stattfindet, durch welche die geringere Basizität des Tetrahydrofurans ausgeglichen wird. Eine vergleichende Betrachtung mit den von *Lappert*⁶⁾ dargestellten Tetracarbonyleisen-Komplexen mit elektronenreichen Carbenen ist bisher nicht möglich, da vom Autor bisher noch keine IR-Daten publiziert worden sind.

In den Mangankomplexen **9** und **10** besitzt das Carbonylgerüst die lokale Symmetrie C_{2v} , so daß zwei IR-aktive νCO -Schwingungen erwartet werden. Ein Vergleich der A_1 -Banden von **9** und **10** mit derjenigen im Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan (**14**) zeigt, daß der Ylidligand erwartungsgemäß ein geringeres π -Akzeptorvermögen besitzt als ein CO-Ligand.

Bei den Aromatendicarbonylchrom-Ylid-Komplexen **4**–**7** treten mehr νCO -Schwingungen auf, als unter Zugrundelegung der lokalen C_{2v} -Symmetrie zu erwarten wären. Eine Zuordnung zu den erlaubten Rassen macht Schwierigkeiten; die vereinfachte Annahme einer lokalen Symmetrie zur Zuordnung der IR-Banden⁷⁾ liefert hier kein befriedigendes Ergebnis. Die beim Vergleich mit den νCO -Banden von (Benzol)-, (Mesitylen)- und (Hexamethylbenzol)tricarbonylchrom (**15**–**17**) zu beobachtende längerwellige Verschiebung läßt sich zwanglos wiederum mit dem geringeren π -Akzeptorvermögen der Ylidliganden in **4**–**7** erklären.

⁶⁾ M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. **100**, 139 (1975).

⁷⁾ R. D. Fischer, Chem. Ber. **93**, 165 (1960).

In den Verbindungen 3–12 lassen sich die erwarteten Ge–Cl-Valenzschwingungen zweifelsfrei zuordnen (siehe Tab. 3). Die $\nu_{\text{Ge-Cl}}$ -Schwingungen in 1 und 2 sind in 3–12 zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies ist in Einklang mit der Abnahme der Elektronendichte am Germaniumatom bei der Komplexbildung und bestätigt koordinative Bindungen mit dem freien Elektronenpaar am Germanium in 1 und 2.

Tab. 3. IR-Spektren (in Nujol) von 1–12 im $\nu_{\text{Ge-Cl}}$ -Bereich

	$\nu_{\text{Ge-Cl}} [\text{cm}^{-1}]$		$\nu_{\text{Ge-Cl}} [\text{cm}^{-1}]$
1	330, 300	7	365, 330
2	345	8	380, 350
3	355	9	355, 325
4	385, 375, 350	10	355
5	375, 345, 315	11	375, 360
6	380, 345, 320	12	380

Die von den aromatischen Liganden in 4–7, 9 und 10 ausgehenden +I-Effekte wirken sich auf die Lage der Ge–Cl-Valenzschwingungen nicht eindeutig aus. Eine über die Aromatendicarbonylmetall-Einheit hinausgehende elektronische Absättigung des Germaniums ist somit nicht nachzuweisen. Sie sollte nach unserem Konzept eine Schwächung der Germanium-Chlor- und auch der Germanium-Base-Bindung zur Folge haben und somit die Überführung der Ylid- in carbenanaloge Germylenkomplexe erleichtern.

2. $^1\text{H-NMR-Spektren}$ ⁸⁾

Die dargestellten Verbindungen besitzen zum Teil so ungünstige Lösungseigenschaften, daß nur von den Komplexen 3, 4, 8 und 9 $^1\text{H-NMR-Spektren}$ aufgenommen werden konnten.

In den Verbindungen 3 und 8 sind die Resonanzsignale für die Tetrahydrofuran-Protonen im Vergleich zum freien Tetrahydrofuran deutlich zu niedrigeren Feldstärken verschoben, wie man es für ein komplexgebundenes Molekül erwartet. In 4 und 9 entspricht die Lage für das 2-H-Signal des Benzothiazols derjenigen in 1; diese Verschiebung ist charakteristisch für ein komplexgebundenes Benzothiazolmolekül¹⁾. Die Resonanzsignale für die Methylcyclopentadienylprotonen in 9 unterscheiden sich in ihrer Lage kaum von denjenigen im Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan (14).

3. Massenspektren⁸⁾

In den Massenspektren der Verbindungen 3–12 findet man für jedes Fragment die berechnete Isotopenverteilung. Die Fragmentierungen sind typisch für Carbonylkomplexe und sehr ähnlich denjenigen der von uns bereits publizierten Stickstoff-Germanium-Ylid-Komplexe¹⁾. Ein Molekülpeak tritt nur bei 3 und 8 auf. In den Komplexen 3–5, 7–10 wird die an das Germaniumatom gebundene Base sehr leicht abgespalten, wodurch die Ionen carbenanaloger Dichlorgermylen-Komplexe entstehen.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

⁸⁾ Daten können beim Autor angefordert werden.

Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff durchgeführt. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 (60 MHz); Infrarotspektren: Perkin Elmer Nr. 457; Massenspektren: Varian MAT-SM 1-BH; C,H,N-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts; Chloranalysen: Bestimmung nach Schöniger; Molekül-Massen: massenspektrometrisch.

Pentacarbonyl[dichlor(tetrahydrofuran)germylen]chrom(0) (3), *(Benzo!)[(benzothiazol)dichlorgermylen]dicarbonylchrom(0)* (4), *[(Benzothiazol)dichlorgermylen]dicarbonyl(mesitylen)chrom(0)* (5), *[(Benzothiazol)dichlorgermylen]dicarbonyl(hexamethylbenzol)chrom(0)* (6), *Dicarbonyl[dichlor(tetrahydrofuran)germylen](hexamethylbenzol)chrom(0)* (7), *Pentacarbonyl[dichlor(tetrahydrofuran)germylen]wolfram(0)* (8), *[(Benzothiazol)dichlorgermylen]dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan(0)* (9), *Dicarbonyl[dichlor(tetrahydrofuran)germylen](methylcyclopentadienyl)mangan(0)* (10), *[(Benzothiazol)dichlorgermylen]tetracarbonyleisen(0)* (11) und *Tetracarbonyl[dichlor(tetrahydrofuran)germylen]eisen(0)* (12) (s. Tab. 4 und 5).

Tab. 4. Ansätze, Ausbeuten, Bestrahlungsdauer, Extraktionsmittel und Darstellungsmethode der Verbindungen 3–12

Verb.	Ansatz in g (jeweils 5.0 mmol)	Ausb. g (%)	Bestrahl.- dauer in min.	Extraktions- mittel	Methode a = direkt b = indirekt
3	$\text{Cr}(\text{CO})_6$ 1.10	1.29 (63)	90	100 ml Hexan	b
4	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ 1.07	1.37 (59)	45	60 ml Hexan 30 ml THF	a
5	Mes $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 1.28	0.96 (38)	40	60 ml Hexan 40 ml THF	a
6	Hmb $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 1.49	0.96 (35)	60	100 ml Hexan 100 ml THF	a
7	Hmb $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 1.49	0.71 (29)	90	100 ml Hexan 100 ml THF	b
8	$\text{W}(\text{CO})_6$ 1.76	1.78 (66)	90	100 ml MCH, 50 ml Hexan	b
9	MeCpMn $(\text{CO})_3$ 1.09	1.23 (52)	15	100 ml MCH 20 ml THF	a
10	MeCpMn $(\text{CO})_3$ 1.09	1.13 (56)	60	100 ml MCH 20 ml THF	b
11	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 2.00 (10.2 mmol)	1.03 (46)	15	50 ml Hexan 50 ml THF	a
12	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 2.00 (10.2 mmol)	0.83 (43)	85	50 ml Hexan 50 ml THF	b

MCH = Methylcyclohexan; Mes = Mesitylen, C_9H_{12} ; Hmb = Hexamethylbenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$; MeCp = Methylcyclopentadienyl, C_6H_7 .

Allgemeine Vorschrift

a) *Direkte Methode*: 5.0 mmol Metallcarbonyl werden mit 1.39 g (5.0 mmol) (Benzothiazol)-dichlorgermylen (1) in 80 ml Tetrahydrofuran mit einem Hg-Hochdruckbrenner (TQ 150 der Firma Heraeus, Hanau) bestrahlt, bis sich 110 ml Kohlenmonoxid gebildet haben (Bestrahlungszeiten s. Tab. 4). Zur Verhinderung von Rückreaktionen wird das Reaktionsgemisch mit Stickstoff gespült. Die intensiv farbigen Lösungen werden bis zur Trockne i. Vak. eingengt und mit dem angegebenen Lösungsmittelgemisch extrahiert. Die nach mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank kristallisierenden Komplexe werden abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

b) *Indirekte Methode*: 5.0 mmol Metallcarbonyl werden in 80 ml Tetrahydrofuran bestrahlt. In der Regel entwickeln sich nur 80–100 ml CO, die Ausbeute kann durch mehrmaliges Spülen der Reaktionslösung mit Stickstoff während der Bestrahlung verbessert werden. Danach wird Dichlor(1,4-dioxan)germylen (2) (1.16 g, 5.0 mmol) zugegeben. Es wird 1 h bei 40–50°C gerührt und wie unter a) aufgearbeitet. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bildet bei Bestrahlung $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; es wird deshalb $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Überschuß eingesetzt. Das ausgefallene $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wird vor dem Einengen des Lösungsmittels abfiltriert. Nach unseren Beobachtungen entsteht nur in geringen Mengen ein $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -THF-Komplex. Nach einstündiger Bestrahlung ohne Ligand wird deshalb mit Stickstoff gespült, der Ligand 2 zugegeben und weiter bestrahlt, bis sich 110 ml CO entwickelt haben (etwa 8–10 min).

Tab. 5. Analysendaten der Verbindungen 3–12

Verb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse				
		C	H	Cl	N	
3	$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{CrGeO}_6$ (410.6)	Ber.	26.32	1.96	17.27	
		Gef.	26.11	2.08	17.4	
4	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{CrGeNO}_2\text{S}$ (464.9)	Ber.	38.76	2.38	15.25	3.02
		Gef.	37.90	2.41	14.9	2.91
5	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{CrGeNO}_2\text{S}$ (506.9)	Ber.	42.65	3.38	13.99	2.76
		Gef.	41.90	3.45	13.7	2.76
6	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{CrGeNO}_2\text{S}$ (549.0)	Ber.	45.95	4.22	12.95	2.55
		Gef.	45.86	4.43	13.3	2.45
7	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CrGeO}_3$ (485.9)	Ber.	44.49	5.39	14.59	
		Gef.	45.48	5.58	14.4	
8	$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{GeO}_6\text{W}$ (539.5)	Ber.	20.04	1.49	13.14	
		Gef.	20.30	1.53	13.3	
9	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{GeMnNO}_2\text{S}$ (468.8)	Ber.	38.75	2.78	15.13	2.98
		Gef. ^{a)}	37.75	2.45	15.6	3.05
10	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{GeMnO}_3$ (405.5)	Ber.	35.50	3.69	17.49	
		Gef. ^{a)}	33.50	3.61	16.8	
11	$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{FeGeNO}_4\text{S}$ (446.6)	Ber.	29.49	1.13	15.88	3.14
		Gef. ^{a)}	24.12	1.18	16.1	2.45
12	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{GeFeO}_5$ (383.5)	Ber.	25.06	2.10	18.69	
		Gef. ^{a)}	22.10	2.20	18.2	

^{a)} In den Verbrennungsschiffchen verbleibt ein Rückstand, evtl. unvollständige Verbrennung aufgrund von Carbid- und Nitridbildung.

[68/76]