

Synthese und Reaktionen neuer Germylen-Komplexe von Chrom und Wolfram

Peter Jutzi, Wolfgang Steiner und Klaus Stroppel*

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

und Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 12. Februar 1980

Durch Umsetzung von Pentacarbonyl[dichlor(tetrahydrofuran)germylen]chrom(0) (**1**) und -wolfram(0) (**2**) mit (Diphenylamino)trimethylstannan werden die NR_2 -substituierten Germylen-Komplexe **3** und **4** hergestellt. Komplexe mit $\text{Ge}(\text{OR})_2$ -Liganden erweisen sich als sehr instabil. Bei der Reaktion von [Bis(mesitylthio)germylen]pentacarbonylchrom(0) (**5**) mit Bortrichlorid, -bromid und -iodid entstehen die Dihalogengermylen-Komplexe **7**, **8** und **9**. Eigenschaften und einige Reaktionen der dargestellten Verbindungen werden beschrieben. Die π -Akzeptorfähigkeit der Germylene wird anhand der νCO -Daten diskutiert.

Syntheses and Reactions of New Germylene Complexes of Chromium and Tungsten

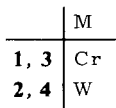
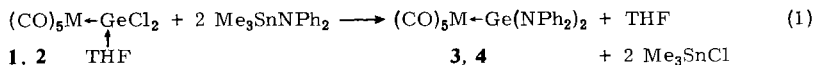
Pentacarbonyl[dichloro(tetrahydrofuran)germylene]chromium(0) (**1**) and -tungsten(0) (**2**) react with (diphenylamino)trimethylstannane to give the NR_2 -substituted germylene complexes **3** and **4**, respectively. Complexes with $\text{Ge}(\text{OR})_2$ ligands are shown to be very unstable. Reaction of [bis(mesitylthio)germylene]pentacarbonylchromium(0) (**5**) with boron trichloride, bromide, and iodide leads to the dihalogenogermylene complexes **7**, **8**, and **9**. Properties and some reactions of the prepared compounds are described. The π -acceptor capability of the germylenes is discussed on the basis of νCO -data.

Vor kurzem ist es uns gelungen, basenstabilisierte Germylen-Komplexe mit SR-Liganden in monomere, carbenanalogue Germylen-Komplexe zu überführen¹⁾. Diesen Synthesen lag das Prinzip zugrunde, Chlorliganden am Germaniumatom mit gering nucleophilen Agentien zu substituieren. Hierbei wurde auch die an das Germanium koordinierte Base abgespalten, so daß basenfreie, echte Germylen-Komplexe entstanden. Wir beschreiben hier die Anwendung dieses Verfahrens zur Darstellung aminosubstituierter Germylen-Komplexe. Weiterhin berichten wir über die erstmalige Synthese von Dihalogengermylen-Komplexen sowie über einige Reaktionen der dargestellten Verbindungen.

Synthesen

Zur Synthese von Pentacarbonylchrom(0)- bzw. -wolfram(0)-Germylen-Komplexen mit SR-Liganden hatten wir die Dichlor(tetrahydrofuran)germylen-Komplexe **1** bzw. **2** mit Alkylthio- und Arylthiotrimethylsilanen umgesetzt¹⁾. Zur Einführung der Amino-

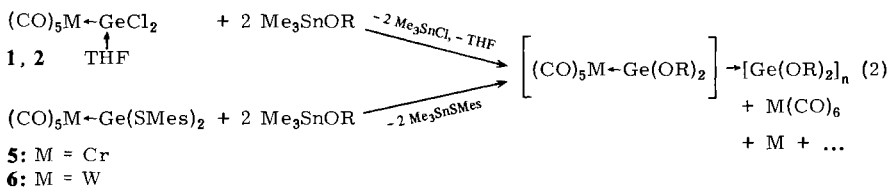
liganden war es angezeigt, die vergleichsweise reaktiveren Aminotrimethylstannane einzusetzen. Bei der Umsetzung von **1** bzw. **2** mit zwei Äquivalenten (Diphenylamino)trimethylstannan entstehen in guter Ausbeute unter Abspaltung von Chlortrimethylstannan und Tetrahydrofuran die Bis(diphenylamino)germylen-Komplexe **3** bzw. **4**.



Die Komplexe **3** und **4** fallen in orangefarbenen Kristallen an und sind in unpolaren und aprotischen polaren Solventien gut löslich, zersetzen sich aber, besonders in polaren Lösungsmitteln, nach einiger Zeit. Der Wolframkomplex **4** ist gegen Luftsauerstoff und -feuchtigkeit weitaus resistenter als der Chromkomplex **3**. Die kryoskopische Molmassebestimmung in Benzol bestätigt den in Lösung monomeren Aufbau dieser Germylen-Komplexe.

Bei der Umsetzung von **1** bzw. **2** mit anderen Aminostannanen Me_3SnNR_2 ($\text{R} = \text{Me, Et, i-Pr, t-Bu, Cyclohexyl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino}$) tritt ebenfalls eine Reaktion unter Abspaltung von Chlortrimethylstannan und unter Farbänderung der Reaktionslösung von hellgrün (**1, 2**) nach orange ein, die Isolierung eindeutig charakterisierbarer monomerer Germylen-Komplexe ist uns allerdings bisher nicht gelungen. Die Darstellung der Komplexe **3** und **4** zeigt jedoch, daß Aminogermylene auch mit anderen als dem sehr sperrigen Bis(trimethylsilyl)amino-Liganden²⁾ durch Komplexbildung in monomerer Form stabilisiert werden können.

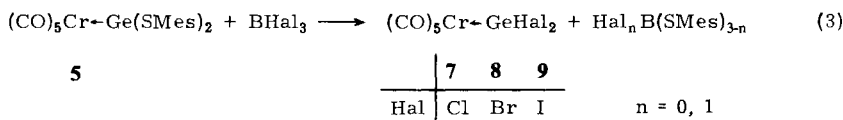
Auch zur Synthese von Germylen-Komplexen mit OR-Liganden sind wir nach dem gleichen Syntheseprinzip vorgegangen. Hierzu haben wir sowohl die Dichlor(tetrahydrofuran)germylen-Komplexe **1** und **2** als auch die Bis(mesitylthio)germylen-Komplexe **5** und **6** mit Alkoxy- und Aryloxytrimethylstannanen umgesetzt. In allen Fällen tritt zwar die gewünschte Reaktion ein, die entstehenden Komplexe mit $\text{Ge}(\text{OR})_2$ -Einheiten sind jedoch so instabil, daß sie sich umgehend in polymere Dialkoxy- bzw. Diaryloxygermylene sowie in die jeweiligen Metallhexacarbonyle und andere nicht näher untersuchte Folgeprodukte zersetzen.



Mes = Mesityl; R = Me, Et, n-Bu, Ph, Mes

Versuche, aus basenstabilisierten Dihalogengermylen-Komplexen basenfreie Dihalogengermylen-Komplexe darzustellen, sind bisher stets fehlgeschlagen. So ist es uns beispielsweise nicht gelungen, aus den Komplexen **1** oder **2** das koordinierte Tetra-

hydrofuran durch thermische Behandlung abzuspalten oder auf Lewis-Säuren zu übertragen. Die Darstellung basenfreier Dihalogengermylen-Komplexe ist nun auf anderem Wege möglich: Bei der Umsetzung des Bis(mesitylthio)germylen-Komplexes **5** mit Bortrichlorid, -bromid und -iodid kommt es zu einem Austausch der Mesitylthio- und der Halogenliganden, wobei die Dihalogengermylen-Komplexe **7**, **8** und **9** gebildet werden³⁾.



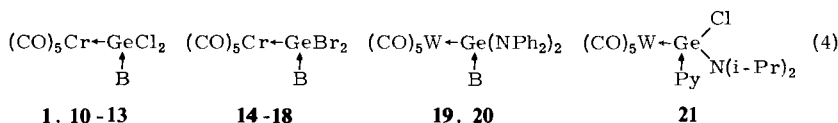
Die bei -30°C entstehenden Komplexe Pentacarbonyl(dichlorgermylen)chrom(0) (**7**) und Pentacarbonyl(dibromgermylen)chrom(0) (**8**) fallen als hellrote nadelige Kristalle an, die überaus luftempfindlich sind. Darüber hinaus erweist sich **8** auch als etwas thermolabil und kann nur bei Temperaturen unterhalb 0°C längere Zeit aufbewahrt werden. Demgegenüber ist **7** bis etwa 55°C beständig, bei etwa 105°C zersetzt es sich vollständig unter Schwarzfärbung. Die Lösungseigenschaften von **7** und **8** ähneln denjenigen der $\text{Ge}(\text{SR})_2$ -Komplexe¹⁾. Massenspektren bzw. kryoskopische Molmassebestimmungen bestätigen den monomeren Aufbau der Dihalogengermylen-Komplexe in der Gasphase bzw. in Lösung. Dagegen deutet im Falle des Dichlorgermylen-Komplexes **7** die Lage der $\text{Ge}-\text{Cl}$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum auf Chlorbrücken im kristallinen Zustand hin.

Bei der Umsetzung von **5** mit Bortriiodid tritt auch schon bei tieferen Temperaturen eine rasche Reaktion ein, wie an der Farbänderung der Reaktionslösung ersichtlich. Pentacarbonyl(diiodgermylen)chrom(0) (**9**) hat sich aber bisher allen Isolierungsversuchen entzogen. Die nach vollendeter Umsetzung rote Reaktionslösung färbt sich auch bei -78°C nach kurzer Zeit schwarz. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich nur die Thioborsäureester chromatographisch abtrennen.

Die Umsetzung von **5** mit Aluminiumtrichlorid führt ebenfalls zum Dichlorgermylen-Komplex **7**, allerdings in schlechteren Ausbeuten und bei längeren Reaktionszeiten.

Reaktionen

Bei Zugabe von Stickstoff-, Phosphor- oder Sauerstoffbasen entstehen aus den Germylen-Komplexen quantitativ die entsprechenden basenstabilisierten Germylen-Komplexe wie z. B. die Verbindungen **1** und **10–20**. Derartige und vergleichbare Komplexe werden allgemein als Ylid-Komplexe bezeichnet. Besonders hervorzuheben ist, daß im Falle der Dihalogengermylen-Komplexe **7** und **8** selbst mit Tetrahydrofuran stabile Addukte entstehen. Dies bestätigt den ausgeprägt Lewis-sauren Charakter der Dihalogengermylen-Komplexe. So wird verständlich, warum es bisher nicht gelungen ist, aus dem Ylid-Komplex **1** den Germylen-Komplex **7** herzustellen. Germylen-Komplexe mit SR- und NR_2 -Liganden sind weit weniger Lewis-acid und reagieren demzufolge nicht mit Tetrahydrofuran, wie schon die Synthese dieser Komplexe zeigt.



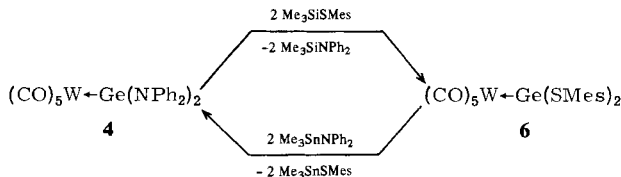
Verb.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
B	NMe ₃	Py	Bz	PPh ₃	THF	NMe ₃	Py	Bz	PPh ₃	Py	HNPh ₂

Py = Pyridin, Bz = Benzothiazol

Den Ylid-Komplex **20** erhält man auch, wenn man bei der Reaktion von **2** mit (Diphenylamino)trimethylstannan noch Diphenylamin zusetzt. Analog haben wir auch den Komplex **21** dargestellt; dies ist das erste Beispiel für einen Ylid-Komplex mit zwei verschiedenartigen Liganden in der Germylen-Einheit.

Die hier beschriebenen Ylid-Komplexe sind gelbe bis hellgrüne luftstabile und sehr gut kristallisierende Verbindungen, die sich in unpolaren und polaren aprotischen Solventien unzerstört lösen.

Durch einige in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen ist gezeigt worden, daß es möglich ist, am komplexgebundenen Germylen Ligandenaustauschreaktionen durchzuführen. Dies wird auch durch weitere Versuche mit den Komplexen **4** und **6** untermauert. So entsteht bei der Umsetzung des Bis(diphenylamino)germylen-Komplexes **4** mit (Mesitylthio)trimethylsilan der Bis(mesitylthio)germylen-Komplexe **6**, umgekehrt entsteht aus **6** bei der Umsetzung mit (Diphenylamino)trimethylstannan wiederum Komplex **4**.



Bei diesen Reaktionen macht man sich die unterschiedlichen Bindungsstärken der kovalenten IVb – Vb- bzw. IVb – VIb-Element-Bindungen zunutze. Diese Effekte sind aus der Chemie der vierwertigen IVb-Elemente her bekannt⁴⁾. Hier wird gezeigt, daß sich diese Befunde auch auf die Chemie des zweiwertigen komplexgebundenen Germaniums übertragen lassen.

Spektren

Die ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren der untersuchten Komplexe bestätigen deren Konstitutionen. Zur Interpretation der Bindungsverhältnisse ist die Lage der νCO-Valenzschwingungen von besonderem Interesse (siehe Tab. 1). In allen Komplexen hat die Metallcarbonyleinheit die lokale Symmetrie C_{4v}. Dementsprechend werden drei IR-aktive νCO-Schwingungen erwartet. Zur Diskussion des π-Akzeptorvermögens im Sinne einer Metall-Germanium-Rückbindung ist die Lage der längerwelligen A₁-Bande von Bedeutung. Demnach sind sowohl die Germylen- als auch die Ylidliganden als gute π-Akzeptoren einzustufen. Eine Rückbindung vom Halogen- oder vom Stickstoffatom

zum Germanium kann wie die Rückbindung vom Schwefelatom¹⁾ nur von untergeordneter Bedeutung sein. Wie wir schon bei den Germylen- und den Ylid-Komplexen mit SR-Substituenten beobachtet haben, ist auch hier bei den Komplexen mit NR₂- oder Halogensubstituenten der Germylenligand im Vergleich zum Ylidligand wie erwartet der bessere π -Akzeptor. Am ausgeprägtesten ist das π -Akzeptorverhalten bei den halogensubstituierten Germylen-Komplexen.

Tab. 1. IR-Banden der dargestellten Komplexe im $\nu\text{C}-\text{O}$ -Bereich, Lösungsmittel CH_2Cl_2 komp., Angaben in cm^{-1}

Verb.	A ₁	A ₁	E	Verb.	A ₁	A ₁	E
3	2066 m	1960 sh	1955 s	13	2065 m	1975 m	1940 s
4	2074 m	1960 sh	1948 s	14	2065 m	1965 m	1930 s
5	2060 m	1990 sh	1955 vs	15	2060 m	1980 m	1935 vs
6	2065 m	1990 sh	1960 vs	16	2060 s	1975 m	1935 s
7	2075 s	1985 m	1960 s	17	2060 s	1975 m	1930 vs
8	2075 s	1985 m	1955 vs	18	2055 s	1970 m	1935 vs
1	2070 m	1950 m	1930 s	19	2061 m	—	1938 s
10	2065 m	1970 m	1940 vs	20	2075 w	1982 sh	1955 s
11	2065 m	1980 m	1940 s	21	2067 m	—	1938 s
12	2065 s	1980 m	1940 vs				

Im Bereich der νGeCl -Valenzschwingungen beobachtet man für die in Nujol-Suspension vermessenen Verbindungen **7** und **12** schwache Absorptionen bei 360 und 320 cm^{-1} für den Germylen-Komplex **7** und bei 370 und 340 cm^{-1} für den Ylid-Komplex **12**. Dieser zunächst überraschende Befund kann durch die Annahme von Chlorbrücken im Kristall von **7** erklärt werden. Frequenzerniedrigungen beim Übergang zu höheren Koordinationszahlen durch Ausbildung von Brückenbindungen sind beschrieben⁵⁾.

Die Massenspektren der dargestellten Verbindungen sind bezüglich der beobachteten Fragmentierungen denjenigen der bereits beschriebenen Germylen- und Ylid-Komplexe sehr ähnlich. Ein Molekülpeak wird bei den echten Germylen-Komplexen **3**, **4**, **7** und **8** beobachtet. Alle Ylid-Komplexe spalten unter massenspektrometrischen Bedingungen sehr leicht die an das Germanium gebundene Base ab. Dies ist bei den neutralen Molekülen bekanntlich nicht der Fall.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff durchgeführt. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz). — Infrarotspektren: Perkin Elmer 457. — Massenspektren: Varian MAT-SM1-BH. — C,H,N-Analysen: Mikrolaboratorium unseres Instituts. Halogenanalysen: Titration nach Schöniger. Cr-Analyse: Atomabsorption. — Molekülmassen wurden massenspektrometrisch oder kryoskopisch in Benzol ermittelt.

[Bis(diphenylamino)germylen]pentacarbonylchrom(0) (3) und [Bis(diphenylamino)germylen]pentacarbonylwolfram(0) (4) (siehe Tab. 2): Zur Lösung von 1.44 g (3.5 mmol) 1 bzw. 1.89 g (3.5 mmol) 2 in 50 ml Benzol tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 2.56 g (7.7 mmol) (Diphenylamino)trimethylstannan⁶⁾ in 20 ml Benzol. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende orangefarbene Öl mit 60 ml heißem Petrolether (50–70°C) extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisieren nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank und nach wiederholtem Einengen die analysereinen Komplexe 3 bzw. 4.

3: Zers.-P. 80°C, Ausb. 0.70 g (50%). – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 602$ (3%, M^+), 546 (3, $(CO)_3CrGe(NPh_2)_2^+$), 462 (19, $CrGe(NPh_2)_2^+$), 294 (7, $CrGeNPh_2^+$), 242 (14, $GeNPh_2^+$), 220 (12, $(CO)_6Cr^+$), 169 (100, $HNPh_2^+$).

$C_{29}H_{20}CrGeN_2O_5$ (601.1) Ber. C 57.94 H 3.35 N 4.66

Gef. C 57.95 H 3.61 N 4.51 Molmasse 602 (MS)

4: Zers.-P. 138°C, Ausb. 1.30 g (50%). – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 734$ (1%, M^+), 566 (1, $(CO)_5WGeNPh_2^+$), 538 (2, $(CO)_4WGeNPh_2^+$), 510 (2, $(CO)_3WGeNPh_2^+$), 482 (1, $(CO)_2WGeNPh_2^+$), 454 (1, $COWGeNPh_2^+$), 426 (1, $WGeNPh_2^+$), 352 (15, $(CO)_6W^+$), 169 (100, $HNPh_2^+$).

$C_{29}H_{20}GeN_2O_5W$ (733.9) Ber. C 47.51 H 2.75 N 3.83

Gef. C 47.45 H 2.82 N 3.79 Molmasse 747 (kryoskop. in Benzol)

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der dargestellten Verbindungen, TMS interner Standard, Solvens CH₂Cl₂

Verb.	δH	Verb.	δH
3	6.72–7.52 m	15	2.95 s
4	6.73–7.30 m	16	7.70–9.30 m
1	4.35–4.65 m [2]; 2.25–2.55 m [2]	17	7.55–8.70 m [4]; 9.95 s [1]
10	2.90 s	18	7.50–8.15 m
11	7.70–9.10 m	19	6.73–8.75 m
12	7.65–8.70 m [4]; 9.00 s [1]	20	6.66–7.53 m
13	7.40–7.90 m	21 ^{a)}	1.34 d [12], $J = 9$ Hz; 3.38–4.00 m [2]; 7.60–9.20 m [5]
14	4.30–4.65 m [2]; 2.30–2.55 m [2]		

^{a)} In CCl₄.

Pentacarbonyl(dichlorgermylen)chrom(0) (7) und Pentacarbonyl(dibromgermylen)chrom(0) (8): Man tropft bei –30°C eine Lösung von 2.84 g (5.0 mmol) 5 in 100 ml Petrolether (50–70°C) unter Rühren zu 0.39 g (3.3 mmol) Bortrichlorid bzw. 0.84 g (3.3 mmol) Bortribromid. Nach halbstündigem Rühren bei –20°C trennt man den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht zur Entfernung der Borsäurethioester mehrmals mit gekühltem Petrolether (50–70°C) nach. Nach Umkristallisieren aus Petrolether (50–70°C) erhält man 7 bzw. 8 in Form roter Nadeln.

7: Zers. ab 55°C, Ausb. 0.62 g (37%). – Raman-Spektrum (unter Argon, Kapillare): $A_1^{(2)}$ 2081 m , B_1 1997 vs, $A_1^{(1)}$ 1985 s , E 1959 cm^{-1} w. – Massenspektrum (70 eV, Tiegeltemp. 30°C): $m/e = 336$ (10%, M^+), 308 (2, $(CO)_4CrGeCl_2^+$), 301 (4, $(CO)_5CrGeCl^+$), 280 (1, $(CO)_3CrGeCl_2^+$), 273 (1, $(CO)_4CrGeCl^+$), 252 (2, $(CO)_2CrGeCl_2^+$), 245 (1, $(CO)_3CrGeCl^+$), 224 (10, $COCrGeCl_2^+$), 217 (2,

$(\text{CO})_2\text{CrGeCl}^+$, 196 (16, CrGeCl_2^+), 189 (2, COCrGeCl^+), 161 (5, CrGeCl^+), 144 (29, GeCl_2^+), 126 (2, CrGe^+), 109 (61, GeCl^+), 52 (100, Cr^+).

$\text{C}_5\text{Cl}_2\text{CrGeO}_5$ (335.5) Ber. C 17.90 Cl 21.11 Cr 15.50

Gef. C 18.30 Cl 20.7 Cr 15.7 Molmasse 356 (kryoskop. in Benzol)

8: Zers. ab 0°C , Ausb. 0.59 g (28%). Aufgrund der Thermolabilität waren keine C,H-Analyse und keine kryoskopische Molmassenbestimmung möglich. – Massenspektrum (70 eV, Tieftemperatur-einlaß): $m/e = 424$ (1%, M^+), 396 (1, $(\text{CO})_4\text{CrGeBr}_2^+$), 368 (1, $(\text{CO})_3\text{CrGeBr}_2^+$), 345 (2, $(\text{CO})_5\text{CrGeBr}^+$), 340 (1, $(\text{CO})_2\text{CrGeBr}_2^+$), 317 (1, $(\text{CO})_4\text{CrGeBr}^+$), 312 (2, COCrGeBr_2^+), 289 (1, $(\text{CO})_3\text{CrGeBr}^+$), 284 (6, CrGeBr_2^+), 261 (2, $(\text{CO})_2\text{CrGeBr}^+$), 233 (2, COCrGeBr^+), 232 (9, GeBr_2^+), 205 (3, CrGeBr^+), 153 (9, GeBr^+), 126 (3, CrGe^+), 52 (100, Cr^+).

$\text{C}_5\text{Br}_2\text{CrGeO}_5$ (424.4) Ber. Br 37.65 Gef. Br 37.2

Pentacarbonyl[dichlor(tetrahydrofuran)germylen]chrom(0) (1), *Pentacarbonyl[dichlor(trimethylamin)germylen]chrom(0)* (10), *Pentacarbonyl[dichlor(pyridin)germylen]chrom(0)* (11), *[(Benzothiazol)dichlorgermylen]pentacarbonylchrom(0)* (12), *Pentacarbonyl[dichlor(triphenylphosphan)germylen]chrom(0)* (13), *Pentacarbonyl[dibrom(tetrahydrofuran)germylen]chrom(0)* (14), *Pentacarbonyl[dibrom(trimethylamin)germylen]chrom(0)* (15), *Pentacarbonyl[dibrom(pyridin)germylen]chrom(0)*, (16), *[(Benzothiazol)dibromgermylen]pentacarbonylchrom(0)* (17), *Pentacarbonyl[dibrom(triphenylphosphan)germylen]chrom(0)* (18) und *[Bis(diphenylamino)(pyridin)germylen]pentacarbonylwolfram(0)* (19) (siehe Tab. 2, 3), allgemeine Vorschrift: Die Lösung von 5.0 mmol der Komplexe 7, 8 und 4 in jeweils 50 ml Benzol wird mit 5.0 mmol der entsprechenden Base versetzt und 15 min bei 40°C gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile werden die zurückbleibenden gelben Öle mit Petrolether ($50-70^\circ\text{C}$) extrahiert und nach Kristallisieren bei -20°C noch einmal aus Petrolether ($50-70^\circ\text{C}$) umkristallisiert.

[Bis(diphenylamino)(diphenylamin)germylen]pentacarbonylwolfram(0) (20): Zur Lösung von 4.40 g (8.2 mmol) 2 in 80 ml Benzol tropft man bei Raumtemp. langsam eine Mischung aus 5.41 g (16.3 mmol) Diphenylamino)trimethylstannan und 1.52 g (9.0 mmol) Diphenylamin in 50 ml Benzol. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 100 ml heißem Petrolether ($50-70^\circ\text{C}$) aufgenommen. Im Kühlschrank kristallisiert nach einigen Tagen der analysenreine Komplex 20. Zers.-P. 80°C , Ausb. 3.60 g (49%). – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 734$ (19%, $(\text{CO})_5\text{WGe}(\text{NPh}_2)_2^+$), 566 (6, $(\text{CO})_5\text{WGeNPh}_2^+$), 510 (25, $(\text{CO})_3\text{WGeNPh}_2^+$), 482 (19, $(\text{CO})_2\text{WGeNPh}_2^+$), 454 (12, COWGeNPh_2^+), 426 (12, WGeNPh_2^+), 352 (100, $(\text{CO})_6\text{W}^+$).

$\text{C}_{41}\text{H}_{31}\text{GeN}_3\text{O}_5\text{W}$ (903.2) Ber. C 54.52 H 3.46 N 4.65 Gef. C 54.36 H 3.68 N 4.66

Pentacarbonyl[chlor(diisopropylamino)(pyridin)germylen]wolfram(0) (21): Durchführung analog zu 20, Ansatz: 1.62 g (3.0 mmol) 2 in 40 ml Benzol, 1.58 g (6.0 mmol) Diisopropylamino)trimethylstannan⁵⁾ und 0.79 g (10.0 mmol) Pyridin in 20 ml Benzol. Aufnahme in 50 ml Petrolether ($50-70^\circ\text{C}$). Zers.-P. 90°C , Ausb. 0.71 g (39%). – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 533$ (13%, $(\text{CO})_5\text{WGeClN}(\text{i-Pr})_2^+$), 498 (3, $(\text{CO})_5\text{WGeN}(\text{i-Pr})_2^+$), 470 (2, $(\text{CO})_4\text{WGeN}(\text{i-Pr})_2^+$), 376 (10, $\text{COWGeN}(\text{i-Pr})_2^+$), 348 (16, $\text{WGeN}(\text{i-Pr})_2^+$), 272 (11, WGeN^+), 258 (3, WGe), 101 (100, $\text{HN}(\text{i-Pr})_2^+$), 79 (39, Pyridin^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ClGeN}_2\text{O}_5\text{W}$ (611.2) Ber. C 31.44 H 3.13 Cl 5.80 N 4.58

Gef. C 31.54 H 3.49 Cl 5.80 N 4.55

Darstellung von 6 aus 4: Zu einer Lösung von 2.50 g (3.4 mmol) 4 in 150 ml Benzol tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 20 min eine Lösung von 1.98 g (8.8 mmol) Mesitylthio)trimethylsilan in 50 ml Benzol und rührt anschließend 30 min bei 50°C . Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das verbleibende orangefarbene Öl mit 130 ml Petrolether ($50-70^\circ\text{C}$) extrahiert. Im Kühlschrank fällt aus dem Extrakt zunächst eine grünliche Substanz in geringer Menge aus. Nach

Tab. 3. Ansätze, Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen der Verbindungen 1 und 10–19 (Bz = Benzothiazol)

Verb.	Germolen-Komplex (g)	Base (g)	Ausb. g (%) Schmp. (°C)	Summenformel Molmasse	C	H	Hal	N
1	7	THF	1.35 (66) 70	$C_9H_8Cl_2CrGeO_6$ 407.6	Ber. 26.52 Gef. 26.25	1.98 1.92	17.39 17.7	
10	7	NMe ₃	1.85 (94) 57	$C_8H_9Cl_2CrGeNO_5$ 394.7	Ber. 24.35 Gef. 24.05	2.30 2.38	17.97 17.9	3.55 3.44
11	7	Py	1.93 (93) 97	$C_{10}H_5Cl_2CrGeNO_5$ 414.6	Ber. 28.97 Gef. 28.85	1.22 1.16	17.10 16.9	3.38 3.45
12	7	Bz	2.17 (92) 145	$C_{12}H_5Cl_2CrGeNO_5S$ 470.7	Ber. 30.62 Gef. 30.44	1.07 1.05	15.06 14.9	2.98 2.90
13	7	PPh ₃	2.60 (87) 153 (Zers.)	$C_{22}H_{15}Cl_2CrGeO_3P$ 597.8	Ber. 46.21 Gef. 46.45	2.53 2.58	11.86 11.7	
14	8	THF	1.79 (72) 98	$C_9H_8Br_2CrGeO_6$ 496.5	Ber. 21.77 Gef. 21.95	1.62 1.55	32.18 31.9	
15	8	NMe ₃	2.23 (92) 78 (Zers.)	$C_8H_9Br_2CrGeNO_5$ 483.6	Ber. 19.87 Gef. 20.06	1.88 1.82	35.05 32.8	2.90 2.81
16	8	Py	2.14 (85) 106	$C_{10}H_5Br_2CrGeNO_5$ 503.5	Ber. 23.85 Gef. 23.25	1.00 0.94	31.74 31.9	2.78 2.68
17	8	Bz	2.44 (87) 105 (Zers.)	$C_{12}H_5Br_2CrGeNO_5$ 559.6	Ber. 25.75 Gef. 25.25	0.90 0.88	28.56 28.3	2.50 2.44
18	8	PPh ₃	2.82 (82) 134 (Zers.)	$C_{22}H_{15}Br_2CrGeO_3P$ 686.7	Ber. 40.23 Gef. 40.65	2.20 2.32	23.27 23.5	
19	4	Py	2.00 (49) 122 (Zers.)	$C_{34}H_{25}N_3GeO_5W$ 813.0	Ber. 50.23 Gef. 49.51	3.10 3.21		5.17 4.94

einigen Tagen kristallisiert auch der Komplex **6** in gelben Würfeln. Zers.-P. 142 °C, Ausb. 1.20 g (50%). – Massenspektrum (70 eV): $m/e = 700$ (100%, M^+), 672 (6, $(CO)_4WGe(SMes)_2^+$), 644 (11, $(CO)_3WGe(SMes)_2^+$), 616 (37, $(CO)_2WGe(SMes)_2^+$), 588 (11, $COWGe(SMes)_2^+$), 560 (69, $WGe(SMes)_2^+$), 528 (43, $WGeSMes_2^+$), 270 (21, $SMes_2^+$).

$C_{22}H_{22}GeO_5S_2W$ (698.8) Ber. C 39.50 H 3.17 S 4.58

Gef. C 39.52 H 3.26 S 4.1 Molmasse 700 (MS)

Darstellung von 4 aus 6: Zu einer Lösung von 3.50 g (5.0 mmol) **6** in 200 ml Benzol tropft man bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 3.65 g (11.0 mmol) (Diphenylamino)trimethylstannan⁵⁾ in 20 ml Benzol. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende orangefarbene Öl mit 150 ml heißem Petrolether (50–70 °C) extrahiert. Aufarbeitung wie oben. Ausb. 1.10 g (30%) **4**. Analytische und spektroskopische Daten wie beschrieben.

Literatur

- ¹⁾ P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner, A. Frank und U. Schubert, Chem. Ber. **111**, 606 (1978).
- ²⁾ M. F. Lappert, S. J. Miles, S. P. Power, A. J. Carty und N. J. Taylor, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 458.
- ³⁾ P. Jutzi und W. Steiner, Angew. Chem. **88**, 720 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 684 (1976).
- ⁴⁾ H. Schumann, Angew. Chem. **81**, 970 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 937 (1969).
- ⁵⁾ R. H. J. Clark und C. S. Williams, Spectrochim. Acta **21**, 1861 (1965).
- ⁶⁾ K. Jones und M. F. Lappert, Organomet. Chem. Rev. **1**, 67 (1966).

[42/80]