

Notizen

Neue Reagenzien, XXXI¹⁾

Synthese von (Iodmethyl)- und (Diiodmethyl)element-Verbindungen der Elemente Si, Ge, Sn, Pb

Thomas Kauffmann*, Gabriele Ilchmann, Rolf König und Michael Wensing

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 29. Dezember 1983

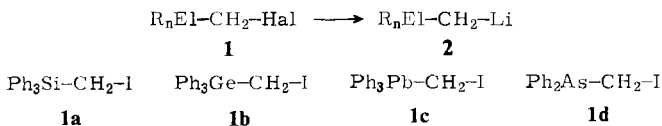
New Reagents, XXXI¹⁾

Synthesis of (Iodomethyl)- and (Diiodomethyl)element Compounds of the Elements Si, Ge, Sn, Pb

Via $\text{Li}-\text{CH}_2-\text{Hal}$ or $\text{Li}-\text{CHHal}_2$ ($\text{Hal} = \text{I, Br}$), respectively, the monohalides $\text{Ph}_3\text{El}-\text{CH}_2-\text{I}$ ($\text{El} = \text{Si, Ge, Pb}$) and $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{Br}$ have been obtained (49–74%) as well as the dihalides $\text{Ph}_3\text{El}-\text{CHI}_2$ ($\text{El} = \text{Si, Ge, Sn}$; 49–69%), $\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{CHI}_2$ (9%), and $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{CHBr}_2$ (78%). These compounds are favourable starting materials for corresponding monolithium compounds. Some of them have found synthetic applications.

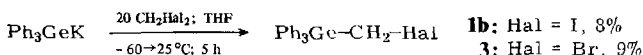
A) (Iodmethyl)element-Verbindungen sowie Bromverbindung 3

(Iodmethyl)- und (Brommethyl)element-Verbindungen des Typs **1** sind günstige Ausgangsverbindungen für die in der organischen Synthese als Reagenzien bewährten Methylithium-Derivate **2**. Es besteht jedoch gegenwärtig noch ein Mangel an effizienten Direktsynthesen für manche dieser Verbindungen. Dies wurde deutlich, als wir versuchten, (Iodmethyl)triphenylgerman (**1b**)²⁾ oder (Iodmethyl)diphenylarsan (**1d**)²⁾ darzustellen.



So mißlang die Synthese von **1b** nach der Methode von Seyferth et al.³⁾ durch Umsetzung des Simmons-Smith-Reagenzes mit Halotriphenylgermanen, während diese Methode zur Herstellung von Iodmethylverbindungen des Zinns und Bleis günstig ist^{3,4)}. Zu nur unbefriedigenden Ergebnissen führte auch die Synthese der Germanium-Verbindungen **1b** und **3** nach Schema 1⁵⁾; auch die analogen Silicium-Verbindungen sind nach dieser Methode nur in geringer Ausbeute zugänglich⁶⁾.

Schema 1



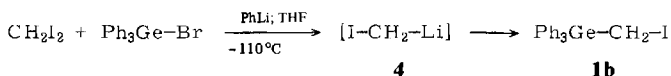
Chem. Ber. **118**, 391–396 (1985)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1985

0009–2940/85/0101–0391 \$ 02.50/0

Demgegenüber schien die Einwirkung von Iodmethylithium (**4**) auf Bromtriphenylgerman zur Synthese von **1b** aussichtsreich zu sein, da Köbrich et al.⁷⁾ Chlortrimethylsilan mit **4** in (Iodmethyl)trimethylsilan überführen konnten (keine Ausbeuteangaben). Bei der Umsetzung von Bromtriphenylgerman unter den Bedingungen Köbrichs entstand **1b** jedoch nur zu 8%. Zur Vermeidung der Zersetzung von **4** – dieses Reagenz zerfällt bei -110°C innerhalb 5 min zu 70%⁷⁾ – wurde beim nächsten Versuch Bromtriphenylgerman zusammen mit Diiodmethan vorgelegt, anstatt es analog Köbrich⁷⁾ nachträglich zuzufügen. Dabei wurde gehofft, daß das zugegebene Phenyllithium bei -110°C weder das Edukt Bromtriphenylgerman noch das Produkt **1b** nennenswert angreift. Tatsächlich wurde unter diesen Bedingungen nach Schema 2 (**1b**)⁸⁾ zu 74% erhalten, und bei der analogen Umsetzung mit Dibrommethan entstand das entsprechende Bromid **3** zu 49%. Tab. 1 zeigt auch die Ergebnisse von drei weiteren Anwendungen dieses Verfahrens („Königs-Variante⁸⁾ des Köbrich-Verfahrens“). Die Synthese von (Iodmethyl)diphenylarsan (**1d**)²⁾ nach diesem Verfahren wird in einer gesonderten Arbeit behandelt werden.

Schema 2



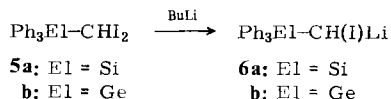
Die Silicium-Verbindung **1a** und die Blei-Verbindung **1c** sind auf diesem Weg wesentlich besser zugänglich als nach Gilman et al. (28%)⁶⁾ bzw. nach Seyferth et al.³⁾ (Anwendung des im Vergleich zu **4** schwächer nucleophilen Simmons-Smith-Reagenz; 31%³⁾).

Tab. 1. Umsetzungen nach Schema 2⁸⁾

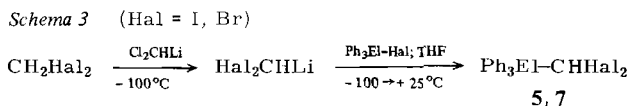
Edukte CH_2Hal_2	$\text{Ph}_3\text{El}-\text{Hal}$	Produkt		Ausb. (%)
		$\text{Ph}_3\text{El}-\text{CH}_2-\text{Hal}$		
Hal = I	$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{Br}$	$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{I}$	(1a)	55
I	$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{Cl}$	$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{I}$	(1a)	35
I	$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{Br}$	$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{I}$	(1b)	74
Br	$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{Br}$	$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{Br}$	(3)	49
I	$\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{Cl}$	$\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{CH}_2-\text{I}$	(1c)	60

B) (Diiodmethyl)element-Verbindungen sowie Dibromverbindung 7

Von unserer Arbeitsgruppe⁹⁾ wurde gefunden, daß die Reagenzien **6a** und **b** sich stereospezifisch an Benzaldehyd addieren, was die stereospezifische Synthese von (*Z*)-Oxiranen sowie Carbonyl-Olefinierungen ohne Trennung von Zwischenprodukten wahlweise zum (*Z*)- oder (*E*)-Olefin gestattet. Es ist daher abzusehen, daß diese oder analoge Reagenzien in der organischen Synthese Bedeutung erlangen werden. Wir beschreiben hier die Synthese der Diiodverbindungen **5a** (in der Literatur⁶⁾ ist eine ungünstige Bildungsweise erwähnt; Ausb. 14.5%) und **5b** (nicht literaturbekannt), aus denen die Reagenzien **6a** und **b** durch Iod-Li-Austausch mit Butyllithium praktisch quantitativ zugänglich sind.



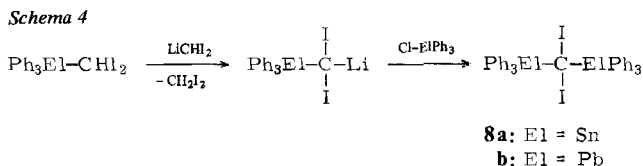
Wir erhielten die beiden Diiodide analog der von Köbrich et al.⁷⁾ beschriebenen Synthese von (Diiodmethyl)trimethylsilan (Ausb. 22%) nach Schema 3. Dabei wurde aus Diiodmethan durch Umlithiierung mit Dichlormethylithium Diiodmethylithium (wesentlich stabiler als 4) in situ hergestellt und durch anschließendes Zutropfen des in THF gelösten Elektrophils abgefangen. – Tab. 2 orientiert über die erzielten Ausbeuten sowie über analog durchgeführte weitere Umsetzungen, bei denen die Verbindungen **5c, d** und **7** anfielen.



Tab. 2. Synthese von (Dihalomethyl)element-Verbindungen nach Schema 3

Hal ₂ CH ₂	Edukte		Produkt	
	Ph ₃ El-Hal	Ph ₃ El-CHHal ₂	Ausb. (%)	
Hal = I	Ph ₃ Si-Cl	Ph ₃ Si-CH ₂ I	(5a)	49 ¹⁰⁾
I	Ph ₃ Ge-Br	Ph ₃ Ge-CH ₂ I	(5b)	69 ⁸⁾
Br	Ph ₃ Ge-Br	Ph ₃ Ge-CHBr ₂	(7)	78 ⁸⁾
I	Ph ₃ Sn-Cl	Ph ₃ Sn-CH ₂ I	(5c)	53 ¹¹⁾
I	Ph ₃ Pb-Cl	Ph ₃ Pb-CH ₂ I	(5d)	9 ¹¹⁾

Bei der Synthese der Zinn-Verbindung **5c**, die auf diese Weise erstmals in präparativ brauchbarer Ausbeute gewonnen wurde, bildete sich als Nebenprodukt durch Wasserstoff-Li-Austausch an **5c** und Reaktion mit der zinnhaltigen Ausgangsverbindung nach Schema 4 das Diioddistannan **8a**. Wesentlich komplexere Austauschreaktionen traten bei der Darstellung **5d** auf¹¹⁾. Das dabei hauptsächlich gebildete Nebenprodukt, das noch nicht beschriebene Diioddiplumban **8b** (15%), ist in besserer Ausbeute (50%) durch Iod-Li-Austausch an Iodoform und Umsetzung mit der äquimolaren Menge Chlortriphenylplumban erhältlich, wobei die Zwischenstufe **5d** nach Schema 4 reagiert.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Ka 144/35-2) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N₂ in trockenen N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung (≈ 2 M) eingesetzt, Phenyllithium als Benzol/Ether-Lösung (≈ 2 M). – IR: Perkin-Elmer-Infracord 137,298. – ¹H-NMR: Varian HA 100, Bruker WM 300, Jeol PMX 60 (innerer Standard TMS, δ = 0.00; CDCl₃ als Lösungsmittel). – ¹³C-NMR: FT Bruker WH 90 (22.63 MHz). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC): HPLC-Anlage der Fa. Waters. Säulenmaterial: LiChrosorb Si 60 (Korngröße 7 μm) der Fa. Merck. Säule 1.6 × 50 cm. – Abkürzungen: Ether = Diethylether, BuLi = *n*-Butyllithium; Benzin: Siedebereich 60–90 °C.

1. Synthese von (Monohalogenmethyl)triphenylelement-Verbindungen

1.1. (Iodmethyl)triphenylsilan (**1a**), -german (**1b**) und -plumban (**1c**): Zur farblosen Suspension aus 1 Moläquiv. Organoelementhalogenid und 1.2 Moläquiv. Diiodmethan in THF (4 ml THF/mmol Organoelementhalogenid) wurden bei -110°C innerhalb von 30 min 1.2 Moläquiv. PhLi getropft. Es entstand eine orangefarbene Lösung, die beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemp. bei -50°C einen markanten Farbumschlag (orange \rightarrow blaßgelb) zeigte. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der rotbraune, ölige Rückstand durch Säulenfiltration (Al_2O_3 ; 3.5×10 cm; Benzin) vorgereinigt. Es fielen farblose Kristalle an, die aus Ethanol umkristallisiert wurden (Ansätze, Ausbeuten und Schmp. s. Tab. 3).

In der Literatur nicht angegebene spektroskopische Daten sind nachstehend angegeben:

1a: $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 2.74$ (s; 2H, CH_2), 7.15–7.87 (m; 15H, Ph).

1b: $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -20.68$ (s; CH_2), 128.27 (s; Ph-C-3/5), 129.44 (s; Ph-C-4), 134.90 (s; Ph-C-2/6), 135.23 (s; Ph-C-1).

Tab. 3. Umsetzungen von Iodmethylithium mit Organoelementhalogeniden zu (Iodmethyl)element-Verbindungen

Ph_3EiHal	Ansatz [g (mmol)]	$\text{Ph}_3\text{EiCH}_2\text{I}$	Ausb. [g (%)]	Schmp. (Lit.-Schmp.) [$^{\circ}\text{C}$]
Ph_3SiCl	14.75 (50)	1a	7.00 (35)	115 (117–119 ⁶⁾)
Ph_3SiBr	5.09 (15)	1a	3.30 (55)	114 (117–119 ⁶⁾)
Ph_3GeBr	15.35 (40)	1b	13.17 (74)	110 (108–110 ⁵⁾)
Ph_3PbCl	18.96 (40)	1c	13.91 (60)	72 (72–73.5 ³⁾)

1.2. (Brommethyl)triphenylgerman (**3**): Zur farblosen Suspension von 5.76 g (15.0 mmol) Bromtriphenylgerman und 3.48 g (20.0 mmol) Dibrommethan in 60 ml THF wurden bei -100°C innerhalb von 10 min 20.0 mmol PhLi getropft. Unter Auflösung des Niederschlags entstand eine gelbe Lösung, die auf Raumtemp. erwärmt wurde. Nach anschließendem 30 min Rühren ergab die Aufarbeitung gemäß 1.1. 2.92 g (49%) **3** mit Schmp. 121°C (Lit.¹²) $120.5\text{--}122^{\circ}\text{C}$.

2. Synthese von (Dihalogenmethyl)triphenylelement-Verbindungen

2.1. (Diiodmethyl)triphenylsilan (**5a**): Zu 1.28 ml (20.0 mmol) Dichlormethan in 30 ml THF wurden bei -110°C innerhalb von 30 min 20.0 mmol BuLi getropft. Nach 30 min Rühren wurde die Lösung von 1.69 ml (21.0 mmol) Diiodmethan in 5 ml THF zugetropft, wobei sich die Lösung intensiv orange färbte. Anschließend ließ man bei ca. -110°C 5.02 g (17.0 mmol) Chlortriphenylsilan in 50 ml THF zutropfen, rührte bei dieser Temp. noch 1 h und erwärmte im Laufe von 2 h auf Raumtemp. Nach Hydrolyse der ockerfarbenen, klaren Lösung mit 5 ml Wasser wurde über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Das resultierende hellbraune, zähe Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 ; 1×30 cm; Benzin/ $\text{CHCl}_3 = 3:1$). Man erhielt 4.4 g (49%) Kristalle mit Schmp. $151\text{--}152^{\circ}\text{C}$ (aus Benzin) (Lit.⁶) $151\text{--}152.5^{\circ}\text{C}$. In Lit.⁶) nicht erwähnte spektroskopische Daten: $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 5.0$ (s; 1H, CH), 7.3–7.8 (m; 15H, Ph). – MS: $m/e = 526$ (1.5%, M^+), 399 (12), 259 (100), 181 (8), 167 (32), 165 (20), 152 (12), 105 (16), 79 (4), 53 (6).

2.2. (Diiodmethyl)triphenylgerman (**5b**): 25.0 mmol einer orangefarbenen Diiodmethylithium-Suspension^{7,13}) wurden innerhalb von 30 min bei -100°C tropfenweise mit der Lösung von 8.18 g (21.3 mmol) Bromtriphenylgerman in 40 ml THF versetzt. Nach 1 h Rühren wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach Hydrolyse mit 40 ml Wasser wurde mit 80 ml Chloroform versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 40 ml Chlo-

reform ausgeschüttelt. Anschließendes Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer lieferte ein braunes Öl, aus dem durch Säulenfiltration (Al_2O_3 ; 3×8 cm; CCl_4) ein rötlicher Feststoff gewonnen wurde. Zweimaliges Umkristallisieren aus Benzin führte zu 8.36 g (69%) **5b** mit Schmp. 148–149°C (teilweise Zers.). Die gelbgrünen Kristalle zersetzten sich bei Lichteinwirkung unter Rotfärbung. – IR (KBr): 3065, 3050, 3005, 2998, 2950, 1944, 1872, 1811, 1756, 1476, 1421, 1375, 1328, 1299, 1260, 1181, 1150, 1085, 1052, 1018, 993, 910, 851, 737, 732, 694, 672, 665, 650 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 4.92$ (s; 1 H, CH), 7.22–7.77 (m; 15H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -50.12$ (s; CH), 128.40 (s; Ph-C-3/5), 129.90 (s; Ph-C-4), 134.25 (s; Ph-C-1), 135.42 (s; Ph-C-2/6). – MS: $m/e = 445$ (1%, M – I), 355 (1), 305 (100), 267 (6), 217 (2), 201 (2), 167 (33), 165 (33), 151 (20), 128 (4), 127 (3), 125 (3), 99 (4), 77 (6).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Ge}_2$ (570.7) Ber. C 39.99 H 2.83 Gef. C 39.98 H 2.87

2.3. (*Dibrommethyl*)triphenylgerman (**7**): Zu 60.0 mmol einer nach Köbrich und Fischer¹³ hergestellten gelben Dibrommethylithium-Suspension wurde innerhalb von 30 min bei -100°C die Lösung von 19.19 g (50.0 mmol) Bromtriphenylgerman in 100 ml THF getropft. Die orangefarbene Lösung wurde nach 2 h Rühren langsam auf Raumtemp. erwärmt, wobei die Farbe nach gelbbraun umschlug. Die Aufarbeitung gemäß 2.2. führte zu einem braunen Teer, der durch eine Säule (Al_2O_3 ; 3.5×10 cm; Benzin/ $\text{CCl}_4 = 2:1$) filtriert wurde. Umkristallisation des angefallenen farblosen Feststoffes aus Benzin lieferte 18.54 g (78%) **7** mit Schmp. 145°C (Lit.¹²) 146.5 bis 147.5°C . – In Lit.¹² fehlende $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten: $\delta = 29.94$ (s; CH), 128.40 (s; Ph-C-3/5), 129.90 (s; Ph-C-4), 133.34 (s; Ph-C-1), 135.36 (s; Ph-C-2/6).

2.4. (*Diiodmethyl*)triphenylstannan (**5c**) und *Diiodmethylenbis*(triphenylstannan) (**8a**)

a) *Gezielte Synthese von 5c*: Die Lösung von 1.28 ml (20.0 mmol) Dichlormethan in 30 ml THF wurde nach Köbrich^{7,13} bei -110°C innerhalb von 30 min unter Rühren mit der äquimolaren Menge BuLi versetzt. Nach weiteren 25 min wurde die Lösung von 1.69 ml (21.0 mmol) Diiodmethan in 5 ml THF zugetropft und anschließend die Lösung von 6.54 g (17.0 mmol) Chlortriphenylstannan in 40 ml THF zur orangefarbenen Diiodmethylithium-Lösung zugegeben. Nach 1 h Rühren bei -110°C wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt, mit 3 ml Wasser hydrolysiert und analog 2.1. aufgearbeitet. Das resultierende braungelbe Öl wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (SiO_2 ; 3×70 cm; Benzin/ $\text{CHCl}_3 = 3:1$):

1. Fraktion: 5.56 g (53%) blaßgelbes, kristallines **5c** mit Schmp. 110°C (aus Benzin) (Lit.¹⁴) 110°C ; 2. Fraktion: 2.28 g (29%) gelbes, kristallines **8a** mit Schmp. 184°C (aus Benzin) (Lit.¹⁴) 183 – 185°C ; Zers.). Die Identifizierung erfolgte durch Misch.-Schmp. mit authentischen Vergleichssubstanzen.

b) *Gezielte Synthese von 8a*: Zu ca. 7.0 mmol Dichlormethylithium in 15 ml THF, dargestellt durch Lithiierung von 0.45 ml (7.0 mmol) Dichlormethan nach Köbrich^{7,13}, wurde bei -110°C unter Rühren die Lösung von 3.7 g (6.0 mmol) **5c** in 20 ml THF getropft. Die so erhaltene orangefarbene Suspension von (*Diiodmethyl*)triphenylstannyllithium wurde nach 45 min mit 2.31 g (6.0 mmol) Chlortriphenylstannan in 15 ml THF versetzt. Nach 1 h Rühren bei -110°C und darauffolgendem Erwärmen auf Raumtemp. wurde die gelbe Mischung noch 1 h gerührt und mit 2 ml Wasser hydrolysiert. Anschließend wurde wie unter 2.1. aufgearbeitet und säulenchromatographiert: 1. Fraktion: 1.48 g (40%) Ausgangsverbindung **5c**; 2. Fraktion: 2.49 g (43%) **8d**.

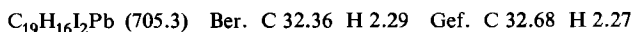
2.5. (*Diiodmethyl*)triphenylplumban (**5d**) und *Diiodmethylenbis*(triphenylplumban) (**8b**)

a) *Durch Wasserstoff-Li-Austausch an Diiodmethan*: Zu einer nach Köbrich^{7,13} aus 1.69 ml (21.0 mmol) Diiodmethan dargestellten Lösung von Diiodmethylithium in THF wurde bei -110°C die Lösung von 8.06 g (17.0 mmol) Chlortriphenylplumban in 40 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren bei -110°C wurde auf Raumtemp. erwärmt und mit 3 ml Wasser hydrolysiert. Aufarbeitung analog 2.1. führte zu einem orangefarbenen Öl. Laut DC (SiO_2 ; Benzin/Ether = 30:1)

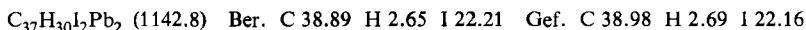
waren 5 neue Substanzen entstanden, die sich säulenchromatographisch nur zum Teil trennen ließen (SiO₂; 3 × 70 cm; Benzin/Ether = 30:1):

1. Fraktion: 1.70 g kristallines Substanzgemisch, dessen Produktverteilung ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt wurde: 9% **5d**, 5% (Dichlormethyl)triphenylplumban und 2% (Iodmethyl)triphenylplumban (**1c**).

Durch HPLC (Benzin/Dichlormethan = 50:1) wurde aus einem Teil des Gemisches noch nicht beschriebenes gelbes, kristallines **5d** mit Schmp. 101 °C (aus Benzin) isoliert. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 4.89 (s, ²J_{H,Pb} = 20.07 Hz; 1 H, CHI₂), 7.37–7.84 (m; 15 H, Ph). – MS: m/e = 579 (0.3%, M – 127), 489 (2), 439 (97), 335 (17), 285 (62), 217 (5), 208 (100), 127 (1), 77 (7).



2. Fraktion: 1.82 g Substanzgemisch, das hauptsächlich **8b** enthält. Durch HPLC (Benzin/Dichlormethan = 50:1) wurden 1.46 g (15%) reines **8b** als orangefarbene Kristalle mit Schmp. 157 °C (Zers.; aus Benzin) von einer nicht identifizierten Substanz abgetrennt. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 7.31–7.78 (m; 30 H, Ph). – MS: m/e = 489 (1), 462 (1), 439 (100), 412 (1), 362 (3), 335 (6), 285 (48), 208 (50), 154 (21), 127 (3), 77 (10), 51 (9).



b) *Durch Halogen-Li-Austausch an Iodoform*: 3.94 g (10.0 mmol) Iodoform in 25 ml THF wurden nach Seyferth¹⁵⁾ mit der äquimolaren Menge BuLi lithiiert. Nach 20 min wurde die rote Lösung unter Rühren bei –110 °C mit 4.74 g (10.0 mmol) Chlortriphenylplumban in 30 ml THF umgesetzt. Nach 1 h Rühren bei –110 °C wurde auf Raumtemp. erwärmt, die orangefarbene Lösung mit 30 ml Wasser hydrolysiert, die wäßrige Phase abgetrennt und viermal mit je 30 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Das erhaltene orangefarbene, feste Rohprodukt wurde säulenchromatographiert (SiO₂; 3 × 70 cm; Benzin/Ether = 20:1): 1. Fraktion: 0.35 g Substanzgemisch, das laut DC (mit einer authentischen Probe) und ¹H-NMR-Spektrum **5d** nur in Spuren enthielt; 2. Fraktion: 2.87 g (50%) **8b**, das in bezug auf DC, Schmp. und ¹H-NMR-Spektrum mit der unter 2.5.a) beschriebenen Verbindung identisch war.

- 1) XXX. Mitteil.: Th. Kauffmann und A. Rensing, Chem. Ber. **118**, 380 (1985), vorstehend.
- 2) Th. Kauffmann, Angew. Chem. **94**, 401 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 410 (1982).
- 3) D. Seyferth und S. B. Andrews, J. Organomet. Chem. **30**, 151 (1971).
- 4) R. D. Taylor und J. L. Wardell, J. Organomet. Chem. **77**, 311 (1974).
- 5) Erstmals dargestellt von R. König, Diplomarbeit, Univ. Münster 1979, durch Umsetzung von Kaliotriphenylgerman mit Diiodmethan (Ausb. 8%).
- 6) H. Gilman und D. Aoki, J. Organomet. Chem. **1**, 449 (1964).
- 7) G. Köbrich und R. von Nagel, Chem.-Ztg. **94**, 984 (1970).
- 8) R. König, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- 9) Th. Kauffmann, R. König und M. Wensing, Tetrahedron Lett. **25**, 637 (1984).
- 10) M. Wensing, Diplomarbeit, Univ. Münster 1983.
- 11) G. Ilchmann, Diplomarbeit, Univ. Münster 1981.
- 12) A. G. Brook, J. M. Duff und D. G. Anderson, Can. J. Chem. **48**, 561 (1970).
- 13) G. Köbrich und R. H. Fischer, Chem. Ber. **101**, 3208 (1968).
- 14) R. Kriegesmann, Dissertation, Univ. Münster 1980.
- 15) D. Seyferth und R. L. Lambert jr., J. Organomet. Chem. **54**, 123 (1973).

[435/83]