

Decaphenylgermanocen, -stannocen und -plumbocen sowie Pentaphenylstannocen: Synthese, Eigenschaften und CPMAS-Metall-NMR-Messungen

Christoph Janiak^{a,b}, Herbert Schumann^{a*}, Carin Stader^c,
Bernd Wrackmeyer^c und Jerold J. Zuckerman^{†b,d}

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin^a,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Früher am Department of Chemistry, University of Oklahoma^{b,d},
Norman, Oklahoma, 73019, USA

Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth^c,
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

Verstorben am 4. Dezember 1987^d

Eingegangen am 4. Mai 1988

Ein verbesserter Syntheseweg für Pentaphenylcyclopentadienol (1), Pentaphenylcyclopentadienylbromid (2), Pentaphenylcyclopentadien (3), und Pentaphenylcyclopentadienyllithium (4a), die Darstellung von Decaphenylgermanocen (5), -stannocen (6) und -plumbocen (7) sowie von Pentaphenylstannocen (8) wird beschrieben. Die vollständigen analytischen Daten (IR-, Raman-, Röntgenpulver-, NMR-, Massen- und ^{119m}Sn-Mößbauer-Spektren) werden angegeben. Es werden ¹¹⁹Sn- und ²⁰⁷Pb-CPMAS-NMR-Messungen von verschiedenen Stannocenen und dem Plumbocen 7 mitgeteilt.

Decaphenylgermanocene, -stannocenes, and -plumbocenes and Pentaphenylstannocenes:

Synthesis, Properties, and CPMAS-Metal-NMR Measurements

An improved synthesis is described for pentaphenylcyclopentadienol (1), pentaphenylcyclopentadienyl bromide (2), pentaphenylcyclopentadiene (3), and pentaphenylcyclopentadienyllithium (4a). Decaphenylgermanocene (5), -stannocene (6), and -plumbocene (7) as well as pentaphenylstannocene (8) are prepared. Complete analytical data (IR, Raman, X-ray powder, NMR, mass, and ^{119m}Sn-Mößbauer spectra) are given. ¹¹⁹Sn- and ²⁰⁷Pb-CPMAS NMR measurements of various stannocenes and of the plumbocene 7 are reported for the first time.

Wir berichteten kürzlich über Untersuchungen an Pentabenzylcyclopentadienyl-[(PhCH₂)₅C₅-], Tetraphenylcyclopentadienyl-(Ph₄HC₅-) und (4-*tert*-Butylphenyl)tetraphenylcyclopentadienyl[(^tBuPh)Ph₄C₅-] Derivaten von Germanium, Zinn, Blei und Thallium¹⁻⁶. Diese sterisch anspruchsvollen und dem Pentaphenylcyclopentadienyl teilweise ähnlichen Systeme führen zu thermisch und oxidativ stabilen Organometallverbindungen. Die Pentabenzylcyclopentadienyl-Komplexe zeigen außerdem elektronisch interessante Molekülstrukturen^{1,2,4,5}.

Vorliegende Studien an Pentaphenylcyclopentadienyl-Übergangsmetallsystemen weisen das Anion von Ph₅C₅H (3) als elektronenziehenden Liganden aus^{7,8}, der in Zusammenarbeit mit seiner großen Raumerfüllung in Metallkomplexen eine höhere kinetische Stabilität induziert als C₅H₅⁻ oder Me₅C₅⁻. Ein Hinweis auf die Stabilität von 3 bzw. den stabilisierenden Effekt seines Anions in Metallocenen zeigt die unerwartete Bildung von 3 bzw. von (Pentaphenylcyclopentadienyl)molybdän oder -palladium-Komplexen bei der Reaktion von Diphenylacetylen mit Mo(CO)₃(diglyme)⁹ oder Pd(OAc)₂^{10,11}. Auch die Umsetzung von Pentaphenylaluminacyclopentadien (Ph₅C₄Al) mit Lithiummetall und NiBr₂ ergibt ein Pentaphenylcyclopentadienylnickel-Derivat¹².

Decaphenylstannocen, (Ph₅C₅)₂Sn (6), das erste luftstabile Stannocen, besitzt eine unerwartet symmetrische Sandwich-

struktur mit zwei parallel versetzt übereinanderliegenden Pentaphenylcyclopentadienyl-Ringen (S₁₀-Symmetrie)¹³ (s. Abb. 1). Das freie Elektronenpaar ist stereochemisch vollkommen inert, womit 6 zu den wenigen Verbindungen gehört, die nicht die Voraussetzungen des VSEPR-Modells¹⁴ erfüllen. 1,2,3,4,5-Pentaphenylstannocen, Ph₅C₅SnC₅H₅ (8)¹⁵ (s. Abb. 2), und alle anderen strukturell untersuchten Ge^{II}, Sn^{II}- und Pb^{II}-Metallocen-Verbindungen besitzen dagegen eine gewinkelte Struktur.

Im folgenden wird über die Synthese von Decaphenylgermanocen (5), -stannocen (6) und -plumbocen (7), von

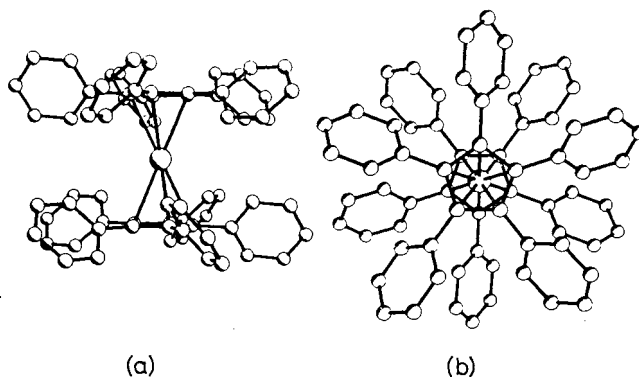


Abb. 1. Decaphenylstannocen (6), parallel (a) und senkrecht (b) zur Ebene der Cyclopentadienylringe betrachtet

1,2,3,4,5-Pentaphenylstannocen (**8**) sowie über einen verbesserten Weg zur Darstellung von Pentaphenylcyclopentadien (**3**) ausführlich berichtet. Außerdem werden „Cross-polarization-magic-angle-spinning“-Festkörper-Metall-NMR-Daten von verschiedenen Stannocenen und Decaphenylplumbocen (**7**) diskutiert.

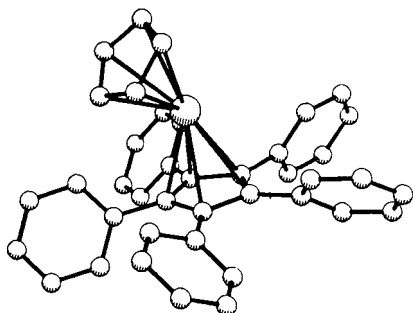
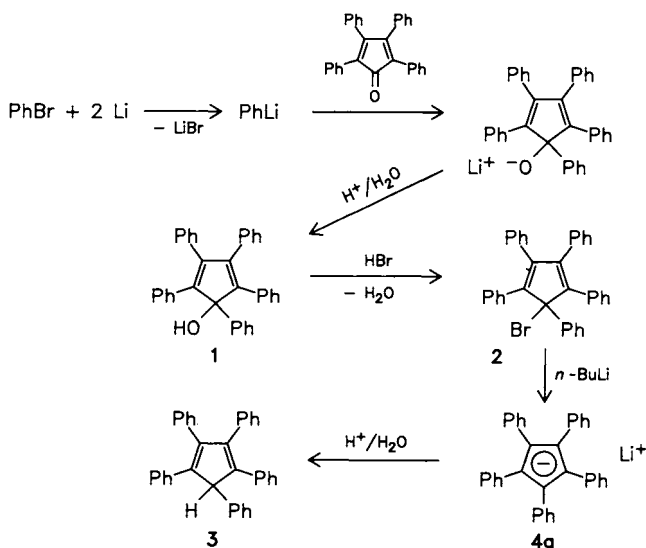


Abb. 2. Pentaphenylstannocen (**8**)

Synthese und Eigenschaften von **3** und **5–8**

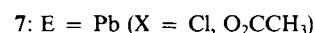
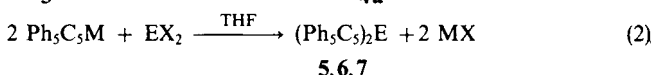
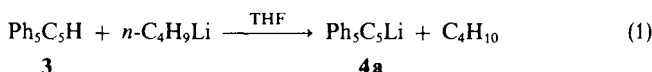
Die Darstellung von Pentaphenylcyclopentadien (**3**) (Schema 1) folgt im Prinzip dem bereits von Ziegler und Schnell beschriebenen Syntheseweg¹⁶⁾: Kommerziell erhältliches Tetraphenylcyclopentadienon („Tetracyclon“) wird mit einem fünffachen Überschuß an Phenyllithium¹⁷⁾ in Pentaphenylcyclopentadienol (**1**) übergeführt, aus dem unter Einwirkung von 48proz. wäßriger Bromwasserstofflösung in Eisessig leicht Pentaphenylcyclopentadienylbromid (**2**) gebildet wird. Dieses wird über das Lithiumsalz (**4a**) und dessen nachfolgende Zersetzung zum Kohlenwasserstoff **3** reduziert. Das zur Synthese der hier beschriebenen Verbindungen herangezogene **4a** kann nun nicht nur aus dem Bromid **2** und *n*-Butyllithium bei -78°C erhalten werden¹³⁾, sondern weit besser durch Umsetzung seines Zersetzungsproduktes **3** mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei 0°C

Schema 1. Darstellung von Pentaphenylcyclopentadien (**3**)



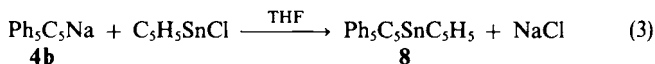
(Gleichung 1). **4a** zersetzt sich in THF relativ rasch unter Bildung des beständigen, rotviolettten Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikals¹⁶⁾, ein Prozeß, der durch Temperaturerhöhung und Verunreinigungen beschleunigt wird. Die Umsetzung von **2** mit *n*-BuLi bei Raumtemperatur ergibt fast ausschließlich dieses Radikal. Im Gegensatz zu **4a** ist eine Lösung des entsprechenden Natriumsalzes (**4b**), dargestellt aus **3** und Natriummetall in Toluol¹⁸⁾, in Tetrahydrofuran stabil.

Pentaphenylcyclopentadienyllithium (**4a**) oder -natrium (**4b**)¹⁸⁾ reagiert mit Germaniumdichlorid (Dioxan-Addukt)¹⁹⁾ oder Germaniumdiiodid²⁰⁾, Zinnchlorid bzw. Bleidichlorid oder Bleidiacetat unter Bildung von **5**, **6** bzw. **7** als Pulver von weißgelber, gelber bzw. roter Farbe (Gleichung 2). Die besten Ergebnisse hinsichtlich Ausbeute (60–70%) und Produktreinheit werden aus den Reaktionen von **4a** mit den Dichloriden der betrachteten Elemente erhalten.



5–7 sind in allen gängigen organischen Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran, Benzol, Toluol, Hexan, Dimethylsulfoxid, Methylenchlorid) unlöslich oder nur sehr schwer löslich. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgt am besten durch kontinuierliche Extraktion mit heißem Toluol (unter Schutzgas), wobei **5** und **6** als mikrokristalline Pulver anfallen. Bei Verwendung von hochsiedendem 1-Methylnaphthalin (Sdp. $240\text{--}243^{\circ}\text{C}$) als Lösungsmittel kann **6** sogar im makrokristallinen Zustand erhalten werden. **7** war nicht in kristalliner Form zu isolieren. Die Verbindungen sind in Substanz luftstabil und werden von kaltem Wasser und verdünnten Säuren nur langsam angegriffen. Sie zersetzen sich erst oberhalb 350°C . Beim Erhitzen wird Thermochromie beobachtet.

1,2,3,4,5-Pentaphenylstannocen (**8**) entsteht aus Cyclopentadienylzinn(II)-chlorid²¹⁾ und Pentaphenylcyclopentadienylnatrium (**4b**)¹⁸⁾ in THF (Gleichung 3).



Durch Umkristallisation aus Toluol wird **8** in Form gelber Plättchen in einer Ausbeute von 23% erhalten. Es kristallisiert mit einem Molekül Toluol. Die Verbindung ist einige Stunden luftstabil und zersetzt sich oberhalb 150°C . Die niedrige Ausbeute führen wir auf die Symmetrisierung von **8** zu **6** und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$ in Lösung während der Reaktion und/oder beim Umkristallisieren zurück.

Alle Versuche, aus **8** den C_5H_5 -Ring durch Umsetzung mit HBF_4 abzuspalten und zu einem (Pentaphenylcyclopentadienyl)zinn(II)-Kation zu gelangen, scheiterten (Gleichung 4), ebenso Versuche, durch Lithierung des C_5H_5 -Ringes substituierte Derivate zu erhalten²²⁾ (Gleichung 5).

stannocen in Lösung und im Festkörper). Dies war auf Grund von MO-Berechnungen²⁷⁾, die für beide Strukturen beträchtliche Energiedifferenzen zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen vorhersagen, zu erwarten. Damit sind Beiträge zum paramagnetischen Term der magnetischen Abschirmung des ¹¹⁹Sn-Kerns [$\sigma^p(^{119}\text{Sn})$] relativ gering, und seine Abschirmung ist dementsprechend hoch²³⁾.

Die ²⁰⁷Pb-Resonanz des festen Decaphenylplumbocens (**7**) ist gegenüber jener von Decamethylplumbocen um 1760 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Es gibt mehrere Hinweise dafür, daß in Pb^{II}-Verbindungen infolge relativistischer Effekte das "inerte" 6s-Elektronenpaar die NMR-Parameter merklich beeinflusst^{28,29)}. Naturgemäß sind diese Effekte hier stärker ausgeprägt als beim 5s-Elektronenpaar in analogen gewinkelt gebauten Sn^{II}-Verbindungen. Bei coplanarer Anordnung der Cyclopentadienylringe würde – symmetriebedingt – ein Beitrag des „inerten“ Pb-6s-Elektronenpaars zum paramagnetischen Term der magnetischen Abschirmung des ²⁰⁷Pb-Kerns entfallen.

Jüngste Untersuchungen^{30,31)} zeigen eine unerwartete Antitumor-Aktivität der Decaphenylmetallocene **5** und **6** sowie des Liganden **3** gegen Ehrlich-Ascites-Tumore in Nacktmäusen mit Heilungsraten zwischen 40 und 80% über einen breiten Dosisbereich, bei gleichzeitig niedriger Toxizität der Verbindungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für C. J.) und der NATO (H. S., J.J.Z.) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Diese Untersuchungen wurden außerdem durch Sondermittel der TU Berlin im Rahmen des Austauschprogramms TU Berlin-University of Oklahoma unterstützt.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders erwähnt, wurden sämtliche Arbeiten routinemäßig unter trockenem Stickstoff mittels Schlenk- und Vakuum-Techniken ausgeführt. Glasgeräte wurden direkt vor Gebrauch i. Vak. flammengetrocknet. Lösungsmittel wurden über flüssiger Na/K-Legierung (25 Gew.-% Na/75 Gew.-% K) getrocknet, unter Schutzgas destilliert und aufbewahrt. – Schmelzpunkte: i. Vak. abgeschmolzene Kapillaren. – IR: Perkin-Elmer-580B-Infrarot-Spektrophotometer (CsI-Preßling, typische Probenkonzentration 2–3 mg Substanz/300 mg CsI, gegen CsI als Referenz). – Raman: Cary-82-Raman-Spektrometer (Krypton-Laser, Raumtemp., Meßbereich 100–2000 cm⁻¹, vw = sehr schwach, w = schwache, m = mittelstarke, s = starke, vs = sehr starke Absorptionsbande, br = breit, sh = Schulter). – Röntgenpulverdiagramme: Rigaku-Geigerflex-Zählrohrdiffractometer (Raumtemp., Cu-K_α-Strahlung, $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$), nur 2-Theta-Werte mit Intensität (gerundet) $\geq 3\%$. – ¹H-, ¹³C-, ¹¹⁹Sn-, ²⁰⁷Pb-NMR: Bruker WP 80 SY, Jeol FX90Q. – Festkörper-CPMAS (Cross-polarization-magic-angle-spinning)-NMR: ¹³C (50.3 MHz), ¹¹⁹Sn (74.6 MHz), ²⁰⁷Pb (41.8 MHz), Bruker MSL 200, Varian VXR 200, Kontaktzeiten wurden zwischen 1.5 und 5 ms variiert, um optimale Bedingungen zu finden. – MS: Varian MAT 311A (Elektronenstoßionisation), mit Ausnahme von Pentaphenylcyclopentadienylbromid und -dien: HP 5985B GC/MS-System (Elektronenstoßionisation). – CH-Analysen: Perkin-Elmer-240C-CHN-Elemental-Analyser. – Metallanalysen: Atomabsorptions-Spektrometer, Perkin-Elmer 2380 [wäßrige Lösung, Zersetzung der Substanz mit konz. HNO₃ (bei Ge und Pb) oder konz. HCl (bei Sn)].

Pentaphenylcyclopentadienol (1): Vgl. Darstellung in Lit.¹⁶⁾: 25.0 g (65.0 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (Merck) werden vorsichtig in eine Suspension aus frisch dargestellten Phenyllithium¹⁷⁾ (ca. fünffacher molarer Überschuß) in Diethylether (Abtrennung von unverbrauchtem Li-Metall nicht notwendig) eingetragen. Das violette Kristallpulver wird in einer stürmischen Reaktion sogleich entfärbt, anschließend wird noch 30 min unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen und zersetzt das gebildete Lithium-pentaphenylcyclopentadienolat sowie überschüssiges Phenyllithium vorsichtig mit verd. HCl unter Eiskühlung. Die organische Phase wird abgetrennt und bis zur Trockne eingengt, der erhaltene beige Feststoff noch mit Pentan gewaschen. Umkristallisation aus Eisessig ergibt beige bis farblose Kristalle, Ausb. 25.0 g (83%), Schmp. 174–175°C (Lit.¹¹⁾ 175–176°C). – IR: 3545 cm⁻¹ (OH scharf). – ¹H-NMR (CDCl₃, c = 60 mg/ml): $\delta = 7.00\text{--}7.30$ (m; 23 H, C₆H₅), 7.62 (dd; 2H, o- oder m-C₆H₅-C-OH); (C₆D₆, c = 50 mg/ml): $\delta = 6.90\text{--}7.44$ (m; 23 H, C₆H₅), 7.87–8.00 (m; 2H, o- oder m-C₆H₅-C-OH). – ¹³C-NMR (CDCl₃, c = 115 mg/ml): $\delta = 90.22$ (COH), 125.08, 128.43 [m/o-Ph-C(COH)], 127.00 (p-Ph-C), 127.73, 127.88, 129.55, 129.92 (m/o-Ph-C), 133.90, 135.13 (quartäre C₅-C³⁷), 140.20 [quartäres Ph-C(COH)], 142.48, 148.04 (quartäre C₅-C³⁷). – MS (70 eV, 150°C): m/z (%) = 462 (100) [Ph₅C₅OH]⁺ = M⁺, 446 (2) [Ph₅C₅H]⁺, 385/384 (12/10) [Ph₅C₅OH - C₆H_{5/6}]⁺, 357/356 (13/14) [Ph₅C₅OH - PhCO/H]⁺, 279 (18) [Ph₅C₅OH - PhCO/H - C₆H_{5/6}]⁺, 265 (7) [Ph₅C₅OH - PhCOH - C₇H₇]⁺, 178 (26), 167 (7) [C₁₃H₁₁]⁺, 165 (8) [C₁₃H₉]⁺, 105 (15) [PhCO]⁺.

C₃₅H₂₆O (462.6) Ber. C 90.88 H 5.66
 Gef. C 90.77 H 5.81

Pentaphenylcyclopentadienylbromid (2): Vgl. Darstellung in Lit.¹⁶⁾: Die Umsetzung wird ohne Schutzgas durchgeführt. 25 g (54 mmol) **1** werden in der achtfachen Masse Eisessig (ca. 200 g) in der Hitze gelöst. In die siedende gelborange Lösung gibt man 13 g (75 mmol, Überschuß) einer 48proz. wäßrigen Bromwasserstofflösung. Die Eisessiglösung färbt sich augenblicklich rotbraun, und ein oranger Niederschlag beginnt nach kurzer Zeit auszufallen. Es wird noch 10 min unter Rückfluß erhitzt. Nach langsamem, vollständigem Erkalten der Lösung während ca. 12 h wird das ausgefallene Bromid abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Hochvak. unter Erwärmen (80–100°C) getrocknet. Das orange Kristallpulver ist zur Weiterverarbeitung rein genug, Ausb. 23 g (81%), Schmp. 180–185°C (Lit.¹⁶⁾ 188–189°C). – ¹³C-NMR (CDCl₃, c = 114 mg/ml): $\delta = 76.61$ (C Br), 127.37, 128.34 [m/o-Ph-C(CBr)], 127.14 (p-Ph-C), 127.37, 127.72, 130.03, 130.46 (m/o-Ph-C), 134.16, 134.74 (quartäre Ph-C³⁷), 135.87 [quartäres Ph-C(CBr)], 141.85, 148.34 (quartäre C₅-C³⁷). – MS (12 eV, 190°C): m/z (%) = 524 (46) [Ph₅C₅⁷⁹Br]⁺ = M⁺, 446 (45, davon ca. 39 für Ph₅C₅⁺ mit einem ¹³C-Atom) [Ph₅C₅H]⁺, 445 (100) [Ph₅C₅]⁺, 367 (12) [Ph₅C₅ - C₆H₆]⁺, 354 (1) [Ph₅C₅ - C₇H₇]⁺, 289 (2) [Ph₅C₅ - 2C₆H₆]⁺, 267 (2) [Ph₅C₅ - C₆H₅ - C₇H₇]⁺, 167 (4) [C₁₃H₁₁]⁺.

C₃₅H₂₅Br (525.5) Ber. C 80.00 H 4.80
 Gef. C 80.11 H 4.91

1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1,3-cyclopentadien (3): Vgl. Darstellung in Lit.¹⁶⁾: Zu einer orangegelben Suspension von 20.0 g (38 mmol) **2** in 150 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren bei -78°C 26 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan. Nach beendeteter Zugabe läßt man die gelbbraunliche Suspension auf -40°C aufwärmen und zersetzt das gebildete Lithiumsalz vorsichtig mit wäßriger HCl, wobei der schwerlösliche Kohlenwasserstoff bereits ausfällt. Ein Rest wird durch Abtrennen und Einengen der organischen Phase erhalten. **3** wird nach Umkristallisieren aus Benzol als weiß-gelbliches Kristallpulver (feine Nadeln) erhalten, Ausb.

15.0 g (88%), Schmp. 248–250°C (Lit.: 250°C¹⁶, 258–259°C³², 255°C³³). – IR: siehe Lit.³¹. – Raman [cm⁻¹]: 1610 sh, 1604 s, 1581 w, 1551 s, 1497 w, 1487 w, 1445 w, 1338 m bis s, 1315 w, 1189 w, 1161 vw bis w, 1128 w, 998 m, 991 m, 918 w, 846 vw, 838 vw, 764 vw, 668 vw, 652 vw, 623 vw, 570 w, 400 vw, 261 vw, 251 vw, 130 w, 99 m, 78 w. – Röntgenpulverdiagramm: 2-Theta [°] (Intensität, %) = 8.86 (100), 9.46 (51), 11.14 (12), 15.20 (15), 15.82 (15), 16.72 (10), 17.08 (4), 18.54 (6), 18.92 (7), 19.76 (6), 20.82 (5), 21.40 (42), 21.84 (87), 22.46 (17), 23.02 (89), 23.92 (60), 26.60 (8), 28.12 (4), 28.52 (6), 29.22 (4), 29.56 (7), 30.22 (5), 30.64 (9), 32.06 (5), 32.86 (7), 34.04 (3), 36.78 (3). – MS (12 eV, 180°C): *m/z* (%) = 446 (100) [Ph₅C₅H]⁺ = M⁺, keine weitere nennenswerte Fragmentierung.

C₃₅H₂₆ (446.6) Ber. C 94.13 H 5.87

Gef. C 93.93 H 5.99

Pentaphenylcyclopentadienyllithium (4a): Zu einer Suspension von 1.12 g (2.50 mmol) **3** in 20 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren bei 0°C 1.6 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan. Man erhält eine klare gelbe, an der Oberfläche leicht blauviolett fluoreszierende Lösung, die man noch 5 min bei 0°C rührt und anschließend direkt zur Synthese von **5** und **7** einsetzt.

Decaphenylgermanocen (5): Zu einer Lösung von 0.29 g (1.25 mmol) GeCl₂(Dioxan)¹⁹ in 10 ml Tetrahydrofuran tropft man bei 0°C eine Lösung von 2.50 mmol **4a** in 20 ml Tetrahydrofuran. Nach Zusatz von ungefähr einem Drittel der Lösung von **4a** bildet sich ein weißgelblicher Niederschlag. Nach beendetem Zutropfen läßt man aufwärmen, rührt insgesamt noch 0.5 h, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit 15 ml THF nach, trocknet den Niederschlag i. Vak. und extrahiert ihn kontinuierlich mit heißem Toluol (50 ml) über eine Fritte. Bei nur noch geringem Rückstand auf der Fritte beendet man die Extraktion und läßt abkühlen. Die klare, farblose Extraktionslösung wird verworfen, der weißgelbliche Produktniederschlag getrocknet, Ausb. 0.80 g (67%). **5** ist luftstabil (kein Schmelzen oder Zersetzen bis 370°C zu beobachten, reversible Farbvertiefung beim Erhitzen). – IR [CsI, cm⁻¹]: 3110 w, 3080 w, 3055 m, 3035 m, 1970–1680 vw, 1600 m, 1575 w, 1503 s, 1442 m, 1418 w, 1180 w, 1155 w, 1140 w, 1075 m, 1060 w, 1025 m, 923 w, 915 w, 840 w, 801 m, 778 m bis s, 738 m bis s, 709 s, 700 s, 680 w, 549 m, 505 w, 410 vw, 365 m bis s. – Raman [cm⁻¹]: 1603 s, 1564 w, 1548 w, 1510 m, 1415 s, 1389 m, 1004 m bis s, 566 m, 518 w, 416 w, 390 w, 256 m, 241 m, 153 s, 120 m. – Röntgenpulverdiagramm: 2-Theta [°] (Intensität, %) = 8.20 (100), 9.75 (11), 10.20 (5), 10.75 (15), 16.05 (3), 18.70 (41), 19.70 (17), 20.50 (47), 20.95 (6), 21.55 (32), 22.00 (46), 22.45 (13), 23.05 (4), 26.45 (15), 27.05 (3), 28.40 (22), 32.70 (5), 33.30 (3), 33.80 (8), 36.20 (3), 36.50 (4), 36.90 (6) (Abb. siehe Lit.¹⁵). – Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum³⁴: C-Atome ohne direkt gebundene H: δ (Integral) = 125.5 (5.05), 126.4 (5.61), 128.3 (5.58), 129.7 (11.26) (quartäre C₅-C³⁵), 132.9 (4.17), 133.8 (12.81), 135.0 (4.81) (quartäre Ph–C³⁵); C-Atome mit direkt gebundenem H: δ (Integral) = 126.6 (6.89), 127.1 (4.12), 127.8 (2.12), 128.5 (7.30), 129.6 (3.87), 130.9 (2.33), 132.8 (6.64), 133.3 (5.78), 134.3 (2.63) (Abb. siehe Lit.¹⁵). – MS (70 eV, 300°C): *m/z* (%) = 964 (? , < 1) [(Ph₅C₅)₂Ge]⁺, 519 (100) [Ph₅C₅⁷⁴Ge]⁺, 446 (35, davon 19 für Ph₅C₅⁺ mit einem ¹³C-Atom) [Ph₅C₅H]⁺ + ³⁶, 445 (48) [Ph₅C₅]⁺, 367 (33) [Ph₅C₅ – C₆H₆]⁺ sowie weiteres Ph₅C₅-Fragmentierungsmuster, s. bei 2.

C₇₀H₅₀Ge (963.8) Ber. C 87.24 H 5.23 Ge 7.53

Gef. C 87.04 H 5.20 Ge 7.98

Decaphenylstannocen (6): Ein Gemisch aus 1.24 g (6.54 mmol) SnCl₂ (Aldrich) und 6.13 g (13.1 mmol) Pentaphenylcyclopentadienylnatrium (**4b**) wird unter Rühren mit 35 ml Tetrahydrofuran versetzt. Man beobachtet eine leichte Erwärmung und sogleich Gelbfärbung; nach 10 min liegt eine einheitliche gelbe Suspension

vor. Es wird noch 1 h gerührt, sodann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 70 ml Toluol 12 h kontinuierlich heiß über eine Fritte extrahiert. Nach dem Abkühlen wird die klare gelbliche Extraktionslösung vom ausgefallenen gelben Produkt dekantiert und verworfen, das gelbe Pulver i. Vak. getrocknet, Ausb. 4.79 g (73%). **6** ist luftstabil (kein Schmelzen oder Zersetzen bis 370°C zu beobachten, reversible Farbvertiefung beim Erhitzen). Eine kleine Probe (ca. 0.2 g) wurde aus 1-Methylnaphthalin (ca. 10 ml) umkristallisiert: Die Suspension wurde 5 min auf ungefähr 200°C erhitzt, dann wurde schnell dekantiert. **6** begann sofort zu kristallisieren. – IR: Sehr ähnlich dem IR von **5**. – Raman [cm⁻¹]: 1603 s, 1580 w, 1555 w, 1509 m, 1418 s, 1386 m, 1004 s, 556 w, 513 m, 416 m, 383 m, 239 m, 138 s. – Röntgenpulverdiagramm: 2-Theta [°] (Intensität, %) = 8.18 (100), 9.74 (13), 10.22 (8), 10.70 (14), 16.08 (11), 18.36 (18), 19.74 (18), 20.46 (55), 20.70 (23), 21.46 (23), 21.88 (31), 22.20 (21), 22.48 (10), 23.22 (5), 23.64 (7), 26.18 (16), 26.52 (5), 26.98 (7), 28.26 (25), 28.54 (14), 32.44 (16), 33.18 (5), 33.78 (15), 35.86 (7), 36.28 (5), 36.72 (7) (Abb. siehe Lit.¹⁵). – Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum³⁴: C-Atome ohne direkt gebundene H: δ (Integral) = 124.3 (4.99), 125.5 (4.56), 127.2 (5.21), 128.85 (10.01) (quartäre C₅-C³⁵), 133.4 (3.59), 134.35 (7.84), 135.3 (2.62) (quartäre Ph–C³⁵); C-Atome mit direkt gebundenem H: δ (Integral) = 126.8 (8.75), 127.8 (1.45), 128.7 (5.75), 129.75 (3.29), 130.8 (1.96), 132.5 (3.15), 133.0 (5.45), 133.9 (1.62) (Abb. siehe Lit.¹⁵). – MS (70 eV, 250°C): *m/z* (%) = 1001 (? , < 1) [(Ph₅C₅)₂¹²⁰Sn]⁺, 565 (100) [Ph₅C₅¹²⁰Sn]⁺, 446 (71, davon 23 für Ph₅C₅⁺ mit einem ¹³C-Atom) [Ph₅C₅H]⁺ + ³⁶, 445 (60) [Ph₅C₅]⁺, 367 (41) [Ph₅C₅ – C₆H₆]⁺ sowie weitere Ph₅C₅-Fragmentierung, s. bei 2. – ^{119m}Sn-Mößbauer: IS = 3.75(1) mm s⁻¹, QS = 0.58(1) mm s⁻¹, -dlnA/dT = 1.704 · 10² K⁻¹ (Korrelationskoeffizient 0.997).

C₇₀H₅₀Sn (1009.9) Ber. C 83.26 H 4.99 Sn 11.75

Gef. C 83.13 H 5.05 Sn 11.45

Decaphenylplumbocen (7): Zu einer Suspension von 0.41 g (1.49 mmol) PbCl₂ in 10 ml Tetrahydrofuran tropft man bei 0°C eine Lösung von 2.98 mmol **4a** in 20 ml THF. Nach ungefähr 10 min ist die Suspension bereits deutlich rot, nach 24 h kräftig dunkelrot. Man läßt weitere 24 h bei Raumtemp. rühren, filtriert den roten Niederschlag ab, wäscht mit 20 ml THF nach, trocknet den Niederschlag i. Vak. und extrahiert ihn kontinuierlich mit heißem Toluol (50 ml) über eine Fritte. Nach beendeter Extraktion und Erkalten wird die fast farblose Toluollösung dekantiert und verworfen, das ausgefallene rote Pulver i. Vak. getrocknet, Ausb. 1.05 g (64%). **7** ist luftstabil (Schmp. ca. 370°C, reversible Farbvertiefung beim Erhitzen). – IR: Sehr ähnlich dem IR von **5**. – Raman [cm⁻¹]: 1605 m, 1502 w, 1410 w, 997 w, 506 w, 378 m, 134 s. – Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum³⁴: C-Atome ohne direkt gebundenes H: δ (Integral) = 128.3 (37.88), 128.8 (6.97), 129.3 (30.06), 133.9 (38.43) (Abb. siehe Lit.¹⁵). – MS (70 eV, 260°C): *m/z* = 1098 (? , < 1) [(Ph₅C₅)₂²⁰⁸Pb]⁺, 653 (100) [Ph₅C₅²⁰⁸Pb]⁺, 446 (66, davon 18 für Ph₅C₅⁺ mit einem ¹³C-Atom) [Ph₅C₅H]⁺ + ³⁶, 445 (45) [Ph₅C₅]⁺, 367 (44) [Ph₅C₅ – C₆H₆]⁺ sowie weitere Ph₅C₅-Fragmentierung, s. bei 2.

C₇₀H₅₀Pb (1098.4) Ber. C 76.55 H 4.59 Pb 18.86

Gef. C 76.68 H 4.90 Pb 18.79

1,2,3,4,5-Pentaphenylstannocen (8): Zu einer Lösung von 1.60 g (3.40 mmol) **4b** in 25 ml Tetrahydrofuran tropft man eine Lösung von 0.75 g (3.40 mmol) Cyclopentadienylzinn(II)-chlorid²¹ in 75 ml THF. Die dunkelbraune Farbe der Natriumsalzlösung hellt sich auf, ein Niederschlag entwickelt sich, und man erhält schließlich eine hellgelbe Suspension. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Toluol heiß umkristallisiert. **8** kristallisiert in hellgelben Plättchen, Ausb. 0.50 g (23%), Zers.-P. 150°C. **8** ist gegenüber Luft einige Stunden stabil, erst nach 1–2 Tagen wird deutliche Zersetzung beobachtet. – IR [CsI, cm⁻¹]: 3075 w, 3050

m, 3025 m, 1970–1670 vw, 1595 m, 1574 w, 1501 s, 1490 sh, 1450 sh, 1441 m, 1330 vw, 1275 vw, 1180 w, 1155 w, 1139 w, 1112 w, 1072 m, 1060 w, 1026 m, 1010 w, 910 w bis m, 839 w, 801 m, 790 s, 776 s, 733 m, 707 sh, 697 s, 680 vw, 563 vw, 547 m, 540 vw, 370 w bis m, 235 w (br). – Röntgenpulverdiagramm: 2-Theta [$^{\circ}$] (nur Intensitäten $\geq 6\%$): 6.45 (6), 6.75 (33), 7.00 (81), 8.35 (10), 8.75 (47), 9.15 (6), 9.35 (12), 10.50 (36), 10.90 (17), 11.80 (15), 13.45 (56), 13.85 (76), 14.20 (6), 15.75 (23), 16.35 (16), 16.75 (18), 17.05 (8), 17.25 (11), 17.50 (10), 19.40 (68), 20.15 (50), 20.65 (71), 20.90 (100), 21.55 (87), 22.20 (33), 22.50 (41), 22.95 (14), 24.00 (8), 24.50 (7), 25.30 (16), 25.45 (15), 25.70 (9), 26.40 (11), 26.95 (31), 27.30 (18), 28.45 (22), 29.75 (32), 30.95 (7), 31.15 (15), 31.40 (15), 31.70 (14), 31.90 (14), 32.10 (9), 32.85 (14), 33.05 (9), 34.40 (23), 35.80 (18), 36.75 (9), 37.45 (10), 39.20 (8). – Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum: nur niedriges Feld, Abb. siehe Lit.¹⁵⁾. – MS (70 eV, 40°C): m/z (%) = 630 (<1) [$\text{Ph}_3\text{C}_5\text{-}^{120}\text{SnC}_5\text{H}_5$] $^+$, 565 (88) [$\text{Ph}_3\text{C}_5\text{-}^{120}\text{Sn}$] $^+$, 446 (100) [$\text{Ph}_3\text{C}_5\text{H}$] $^{+36}$, 445 (44) [Ph_3C_5] $^+$, 367 (34) [$\text{Ph}_3\text{C}_5 - \text{C}_6\text{H}_6$] $^+$ sowie weitere Ph_3C_5 -Fragmentierung, s. bei **2**, 185 (81) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{-}^{120}\text{Sn}$] $^+$, 120 (8) [^{120}Sn] $^+$. – $^{119\text{m}}\text{Sn}$ -Mößbauer: IS = 3.67(1) mm s $^{-1}$, QS = 0.87(2) mm s $^{-1}$, $-\text{dln}A/\text{d}T = 1.677 \cdot 10^2 \text{ K}^{-1}$ (Korrelationskoeffizient 0.998).

$\text{C}_{47}\text{H}_{38}\text{Sn}$ (721.5) Ber. C 78.24 H 5.31 Sn 16.45
Gef. C 77.45 H 5.22 Sn 16.62

Umsetzung von 8 mit HBF_4 : **8** wurde wie beschrieben aus 1.00 g (4.56 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{SnCl}$ und 2.14 g (4.56 mmol) **4b** in THF dargestellt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand in 40 ml Diethylether suspendiert. Bei Raumtemp. wurden 0.6 ml Tetrafluoroborsäure-Ether-Lösung (54%, 4.3 mmol) zutropft. Eine direkte Reaktion war nicht zu beobachten, und das Gemisch wurde noch 3 Tage gerührt. Die blaßgelbe Ether-Lösung wurde vom Feststoff dekantiert, welcher mit 200 ml THF extrahiert wurde. Eine infrarot- und massenspektrometrische Analyse des THF-unlöslichen Rückstandes (1.3 g) zeigte **6** sowie eine BF_4 -Verbindung (sehr starke, breite Absorptionsbanden im IR zwischen 1000 und 1200 cm^{-1}). Zusatz von 50 ml Pentan zur gelben THF-Extraktlösung ergab bei Kühlung kleine weißgelbe Kristalle von **3** (0.90 g; Schmp. 241–245°C).

Umsetzung von 8 mit n -Butyllithium: **8** wurde wie beschrieben als THF-Suspension aus 1.30 g (5.90 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{SnCl}$ und 2.79 g (5.90 mmol) **4b** dargestellt. In das Reaktionsgemisch tropfte man bei -78°C 3.3 ml einer 1.6 M Lösung von n -Butyllithium in Hexan. An der Eintropfstelle trat eine dunkelrote Färbung auf, die beim Aussetzen des Rührers ca. 1 min bestehen blieb, beim Rühren aber innerhalb von Sekunden verschwand. Der Zusatz von n -Butyllithium führte zu einer Dunkelfärbung der gelben Suspension und zur Bildung von weiterem Niederschlag. Nach beendetem Zutropfen wurde frisch destilliertes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (0.67 ml, 5.3 mmol) zum Quenchen von eventuell gebildetem Lithierungsprodukt hinzugefügt (ohne erkennbare Veränderungen), und man ließ die Lösung aufwärmen. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abdestilliert und der orangefarbene Rückstand mit Toluol, THF und Ether extrahiert. Eingenen der Extraktlösungen ergab 1.3 g eines weißen Pulvers, das anhand seines Schmelzpunktes (242–250°C) als **3** identifiziert wurde.

Eine Wiederholung des Versuchs unter Zusatz einer äquimolaren Menge N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin (TMED) vor der n -Butyllithium-Zugabe (zur Stabilisierung eines eventuellen Lithierungsproduktes) oder die Verwendung von Pentan anstelle von THF als Reaktionsmedium führte ebenfalls nicht zum gewünschten Reaktionsprodukt.

CAS-Registry-Nummern

1: 2137-74-8 / 2: 56849-84-4 / 3: 2519-10-0 / 4a: 82207-55-4 / 4b: 82207-56-5 / 5: 115437-22-4 / 6: 115461-98-8 / 7: 115437-23-5 / 8:

115437-24-6 / GeCl_2 (Dioxan): 28595-67-7 / SnCl_2 : 7772-99-8 / PbCl_2 : 7758-95-4 / $\text{C}_5\text{H}_5\text{SnCl}$: 54067-91-3 / C_5H_6 : 542-92-7 / $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$: 13814-97-6 / ^{119}Sn : 14314-35-3 / ^{207}Pb : 14119-29-0 / Tetraphenylcyclopentadienon: 479-33-4

- ¹⁾ H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, J. Loebel, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* **97** (1985) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 773.
- ²⁾ H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckerman, M. J. Heeg, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2656.
- ³⁾ H. Schumann, C. Janiak, H. Khani, *J. Organomet. Chem.* **330** (1987) 347.
- ⁴⁾ H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **99** (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 789.
- ⁵⁾ H. Schumann, C. Janiak, M. Khan, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- ⁶⁾ H. Schumann, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *Chem. Ber.* **121** (1988) 207.
- ⁷⁾ K. Broadley, G. A. Lane, N. G. Connelly, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2486.
- ⁸⁾ N. G. Connelly, S. J. Raven, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986** 1613.
- ⁹⁾ W. Hübel, R. Merenyi, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 213.
- ¹⁰⁾ T. R. Jack, C. J. May, J. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4707.
- ¹¹⁾ E. Ban, P.-T. Cheng, T. Jack, S. C. Nyburg, J. Powell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 368.
- ¹²⁾ H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *Angew. Chem.* **89** (1977) 179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 183.
- ¹³⁾ M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4259.
- ¹⁴⁾ R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **79** (1967) 885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 819.
- ¹⁵⁾ M. J. Heeg, R. H. Herber, C. Janiak, J. J. Zuckerman, H. Schumann, W. F. Manders, *J. Organomet. Chem.* **346** (1988) 321.
- ¹⁶⁾ K. Ziegler, B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.* **445** (1925) 266.
- ¹⁷⁾ G. Wittig, *Angew. Chem.* **53** (1940) 241.
- ¹⁸⁾ R. Zhang, M. Tsutsui, D. E. Bergbreiter, *J. Organomet. Chem.* **229** (1982) 109.
- ¹⁹⁾ C. Winkler, *J. Prakt. Chem.* **34** (1887) 189.
- ²⁰⁾ L. S. Foster, *Inorg. Synth.* **3** (1959) 63; L. S. Foster, A. F. Williston, *Inorg. Synth.* **2** (1946) 112.
- ²¹⁾ K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **39** (1972) C52.
- ²²⁾ A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, T. C. Wright, *Organometallics* **2** (1983) 1691.
- ²³⁾ B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **15** (1985) 73.
- ²⁴⁾ P. Putzi, B. Hielscher, *Organometallics* **5** (1986) 2511.
- ²⁵⁾ R. K. Harris, A. Sebald, *Magn. Reson. Chem.* **25** (1988) 1058; und dort zitierte Literatur.
- ²⁶⁾ Die Röntgenstrukturanalyse von **6**¹³⁾ ergab als Diederwinkel (Cp–Ph 1 bis 5) 47.7, 48.6, 48.7, 51.4, und 58.8°.
- ^{27a)} P. Putzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Chem. Ber.* **113** (1980) 757. – ^{27b)} S. G. Baxter, A. H. Cowley, J. G. Lasch, M. Lattman, W. P. Sharum, C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4064. – ^{27c)} M. Lattman, A. H. Cowley, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 241. – ^{27d)} R. L. Williamson, M. B. Hall, *Organometallics* **5** (1986) 2142.
- ²⁸⁾ U. Edlund, T. Lejon, P. Pyykkö, T. K. Venkchalam, E. Buncel, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5982.
- ²⁹⁾ C. Stader, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- ³⁰⁾ P. Köpf-Maier, C. Janiak, H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta* **152** (1988) 75.
- ³¹⁾ P. Köpf-Maier, C. Janiak, H. Schumann, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.*, im Druck.
- ³²⁾ F. C. Leavitt, T. A. Manuell, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5099.
- ³³⁾ E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4406.
- ³⁴⁾ Die ebenfalls vorliegenden Spektren bei niedrigem Feld (15.1 MHz) werden hier nicht zitiert, sie sind in Lit.¹⁵⁾ abgebildet.
- ³⁵⁾ Die Zuordnung erfolgt versuchsweise und in Anlehnung an die relative Verschiebung in den Lösungsspektren von **4**¹⁸⁾, siehe auch Lit.⁶⁾. Die in den Hochfeldspektren beobachtete 2:1:1:1-Multiplizität für die C_5 -Kohlenstoffe scheint auf Unterschiede in den Diederwinkeln zwischen Cp- und Phenyl-Ringebene zu

rückzuführen zu sein²⁶. Für die quartären Ph-Kohlenstoffe ist eine entsprechende Verteilung (1:3:1 Multiplizität) zu beobachten.

³⁶ Das Signal bei $m/z = 446$, dessen Intensität über die normale ¹³C-Isotopenverteilung (ca. 39%) des Ph₅C₅⁺-Peaks (445) hinausgeht, beruht nicht auf Ph₅C₅H-Verunreinigungen der Probe. Das Ph₅C₅H⁺-Ion kann mit einem H⁺-Einfang des Ph₅C₅⁺ oder eines thermolytisch gebildeten Ph₅C₅-Radikals mit nachfolgender Ionisierung erklärt werden (vgl. Diskussion der Massenspektren in Lit.⁶).

³⁷ In Lit.⁶ erfolgte die Zuordnung der quartären Ph- und C₅-C-Signale mangels geeigneter Vergleichswerte umgekehrt. Neuere Untersuchungen an den fluktuierenden η¹-Systemen Ph₅C₅-GeCl₃ und Ph₅C₅SnCl₃³⁸) zeigen eindeutig, daß in σ-gebundenen, ungeladenen Ph-C₅-Verbindungen den quartären C₅-C-Signalen die Verschiebungen bei tieferem Feld (ca. 140–149 ppm) und den quartären Ph-C-Signalen die Verschiebungen bei höherem Feld (ca. 133–135 ppm) zuzuordnen sind.

³⁸ C. Janiak, M. Schwichtenberg, E. Hahn, *J. Organomet.*, zur Publikation eingereicht.

[111/88]