

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)germanium und -zinn sowie (Pentamethylcyclopentadienyl)germanium- und -zinn-Kationen: Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse

Peter Jutzi^{a*}, Franz Kohl^a, Peter Hofmann^b,
Carl Krüger^c und Yi-Hung Tsay^c

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

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^b,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen, und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^c,
Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 19. Mai 1979

Synthese und Eigenschaften des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)germaniums (**2**) und -zinns (**1**) sowie der ionischen (Pentamethylcyclopentadienyl)germanium- und -zinn-tetrafluoroborate **4** und **3** werden beschrieben. Die Strukturen von **1**–**4** resultieren aus spektroskopischen und analytischen Daten sowie im Falle von **1** und **3** auch aus Röntgenstrukturanalysen. Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse in **1**–**4** werden auf der Basis von MO-Modellrechnungen diskutiert.

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)germanium and -tin and (Pentamethylcyclopentadienyl)germanium- and -tin Cations: Synthesis, Structure, and Bonding Properties

Synthesis and properties of bis(pentamethylcyclopentadienyl)germanium (**2**) and -tin (**1**) and of the ionic (pentamethylcyclopentadienyl)germanium- and -tin tetrafluoroborates **4** and **3** are described. The structures of **1**–**4** result from spectroscopic and analytical data and in the case of **1** and **3** also from X-ray structure analyses. The bonding in **1**–**4** is discussed on the basis of model MO calculations.

In vorangegangenen Untersuchungen hatten wir uns mit der Synthese und mit einigen Reaktionen von (Pentamethylcyclopentadienyl)zinn-Verbindungen beschäftigt¹⁾. In den Massenspektren der permethylierten Cyclopentadienylhalogenstannane hatten wir des öfteren das Auftreten einer Spezies der relativen Masse $m/e = 255$ beobachtet, welche der Zusammensetzung $C_5Me_5Sn^+$ entspricht. Über ähnliche Befunde an Cyclopentadienylverbindungen der 4B-Elemente wurde mehrfach berichtet. So zeigen insbesondere die Massenspektren des Dicyclopentadienylzinns^{2,3)}, des Cyclopentadienylzinn(II)-chlorids⁴⁾ und des Dicyclopentadienylgermaniums⁵⁾ die Spezies $C_5H_5Sn^+$ bzw. $C_5H_5Ge^+$ mit sehr hoher Intensität. Für die große Bildungstendenz dieser Ionen spricht auch ihr Auftreten in den Massenspektren von Dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen-Komplexen mit eisenständigen Stannyl-^{6,7)} und Germylliganden⁸⁾, zumal in diesen Verbindungen zunächst keine direkte Cyclopentadienyl-4B-Element-Bindung vorliegt.

Angesichts dieser Ergebnisse erhob sich die Frage, ob derartige ionische Spezies auf präparativem Wege zugänglich sind. Hierfür sahen wir insofern eine Chance, als wir diesen Kationen die axial-symmetrische, pentagonal-pyramidale Struktur eines *nido*-Clusters zuordneten, welche sich

Tab. 1. Kristallographische Daten von **1** und **3**

Molmasse	1	3
	C ₂₀ H ₃₀ Sn 389.2	C ₁₀ H ₁₅ BF ₄ Sn 340.7
<i>a</i>	24.466(6) Å	21.555(2) Å
<i>b</i>	21.422(4) Å	11.6905(8) Å
<i>c</i>	15.300(4) Å	10.7813(7) Å
β	90.36(2)°	101.926(7)°
<i>V</i>	8012 Å ³	2658.19 Å ³
<i>d</i> _{ber.}	1.290 g · cm ⁻³	1.703 g · cm ⁻³
Raumgruppe	C2/c	C2/c
<i>Z</i>	16	8
μ (Mo-K α)	12.73 cm ⁻¹	19.46 cm ⁻¹
Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator; (Mo-K α) = 0.71069 Å		
gemessene Reflexe	6884	3832
davon unbeobachtet	2142	1139
(<i>I</i> / σ (<i>I</i>) = 2.0)	für Absorption korrigiert	für Absorption korrigiert
<i>R</i> (<i>R</i> _w)	0.0465 (0.0569)	0.057 (0.075)

Tab. 2. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen von **1** ($\times 10000$)

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
Sn1	4728 (1)	2446 (1)	4617 (1)	C20	3229 (2)	2131 (3)	4981 (5)
Sn2	2444 (1)	337 (1)	2073 (1)	C21	2854 (2)	-489 (2)	1007 (3)
C1	5784 (2)	2655 (2)	4622 (4)	C22	2526 (2)	-818 (2)	1586 (4)
C2	5587 (2)	2833 (3)	5456 (3)	C23	2792 (3)	-828 (2)	2414 (4)
C3	5287 (2)	3393 (3)	5342 (3)	C24	3295 (2)	-495 (2)	2327 (4)
C4	5306 (2)	3549 (2)	4453 (3)	C25	3324 (2)	-286 (2)	1471 (4)
C5	5612 (2)	3101 (2)	4024 (3)	C26	1399 (2)	622 (2)	2196 (4)
C6	4140 (2)	1704 (2)	5607 (3)	C27	1555 (2)	704 (2)	1307 (3)
C7	4586 (2)	1357 (2)	5277 (4)	C28	1890 (2)	1245 (3)	1285 (3)
C8	4480 (2)	1250 (2)	4369 (4)	C29	1931 (2)	1489 (2)	2132 (4)
C9	3976 (2)	1529 (2)	4163 (3)	C30	1636 (2)	1108 (2)	2689 (3)
C10	3767 (2)	1803 (2)	4920 (3)	C31	2745 (3)	-417 (3)	49 (4)
C11	6182 (3)	2112 (3)	4459 (6)	C32	2006 (3)	-1167 (3)	1369 (5)
C12	5732 (3)	2553 (3)	6335 (5)	C33	2625 (5)	-1132 (4)	3262 (6)
C13	5038 (3)	3757 (4)	6083 (5)	C34	3717 (4)	-394 (4)	3049 (8)
C14	5054 (3)	4124 (3)	4025 (5)	C35	3811 (3)	62 (4)	1101 (7)
C15	5775 (3)	3092 (4)	3051 (5)	C36	1012 (3)	135 (3)	2543 (5)
C16	4072 (4)	1880 (3)	6550 (4)	C37	1332 (3)	322 (4)	552 (5)
C17	5034 (3)	1060 (3)	5823 (6)	C38	2116 (3)	1578 (4)	478 (5)
C18	4848 (3)	873 (3)	3783 (6)	C39	2242 (2)	2067 (3)	2420 (6)
C19	3699 (2)	1499 (3)	3292 (4)	C40	1556 (3)	1194 (3)	3663 (4)

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, gleicht die gefundene Kristallstruktur des Bis-(pentamethylcyclopentadienyl)zinns (**1**) dem Gerüst des in der Gasphase durch Elektronenbeugung¹¹⁾ untersuchten Dicyclopentadienylzinns. Wie im Decamethylferrocen¹²⁾ ist die Anordnung der Liganden gestaffelt. Sämtliche Cyclopentadienyl-Ringe sind planar (± 0.005 Å), die Methylgruppen gleichsinnig (0.03–0.22 Å) vom Zentralatom abgewendet¹³⁾ ($\theta = -4^\circ$). Der Abstand vom Zinn zur Ebene der Cp-Ringe beträgt 2.39 Å und ist damit analogen Pentamethylcyclopentadienyl-Sandwich-Verbindungen vergleichbar¹⁴⁾. Die Cp-Ringe sind nicht koplanar angeordnet, sondern bilden einen Öffnungswinkel von 36° (s. Abb. 1, dort ist der Winkel zwischen den Ebenennormalen angegeben).

Der vergleichbare Wert des Cp₂Sn beträgt 55° ; der Unterschied mag durch größeren Raumbedarf der Methylgruppen in **1** begründet sein. Als Folge dieser Abwinkelung der Ringe ergeben sich geringfügig unterschiedliche Sn–C-Abstände zwischen 2.585 Å und

2.776 Å, wobei die höheren Werte in der Nähe des freien Elektronenpaares zu finden sind. Der vergleichbare Wert der gemittelten Abstände im Cp_2Sn beträgt 2.71 Å. Die gefundenen Unterschiede im Metall-Kohlenstoff-Abstand werden nicht in den zugehörigen C-C-Abständen reflektiert; sämtliche C-C-Abstände der Cp-Ringe sind innerhalb der vorgegebenen Fehlergrenze identisch (1.41 Å) (s. Tab. 2).

Stark variierende C-C-Abstände im $\text{CpSnCl}^{15)}$ (1.22–1.55 Å) sind daher auf Rotationsfehlordnung oder auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen; ein Rückschluß auf unterschiedliche Bindungsordnungen im Cp-Ring ist zurückzuweisen. Die vorliegende Analyse weist keine beachtenswerten intermolekularen Kontakte aus; entsprechende Abstände der Zentralatome sind in Abb. 1 gegeben.

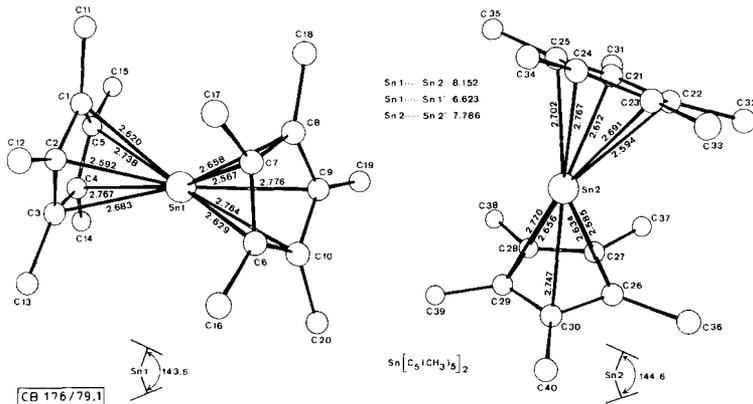


Abb. 1. Kristallstruktur von I

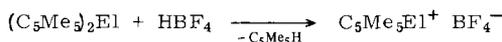
Tab. 3. Bindungsabstände (Å) in I

Molekül I		Molekül II		Molekül I		Molekül II	
Sn1-C1	2.620(6)	Sn2-C21	2.612(8)	C1-C11	1.54(2)	C21-C31	1.50(1)
Sn1-C2	2.592(6)	Sn2-C22	2.59(2)	C2-C12	1.51(1)	C22-C32	1.51(1)
Sn1-C7	2.57(2)	Sn2-C27	2.585(6)	C3-C13	1.51(1)	C23-C33	1.51(1)
			Mittel 2.59(2)	C4-C14	1.52(2)	C24-C34	1.52(1)
Sn1-C3	2.683(8)	Sn2-C23	2.69(2)	C5-C15	1.54(1)	C25-C35	1.52(1)
Sn1-C5	2.738(7)	Sn2-C25	2.702(7)	C6-C16	1.50(1)	C26-C36	1.51(1)
Sn1-C6	2.629(5)	Sn2-C26	2.634(5)	C7-C17	1.51(2)	C27-C37	1.51(1)
Sn1-C8	2.66(2)	Sn2-C28	2.656(8)	C8-C18	1.51(1)	C28-C38	1.53(1)
			Mittel 2.67(4)	C9-C19	1.494(9)	C29-C39	1.52(2)
Sn1-C4	2.77(1)	Sn2-C24	2.767(9)	C10-C20	1.50(1)	C30-C40	1.515(9)
Sn1-C9	2.776(7)	Sn2-C29	2.77(1)				Mittel 1.51(1)
Sn1-C10	2.764(6)	Sn2-C30	2.747(7)				
			Mittel 2.77(1)				
C1-C2	1.418(9)	C21-C22	1.39(1)				
C2-C3	1.42(2)	C22-C23	1.418(9)				
C3-C4	1.401(9)	C23-C24	1.43(1)				
C4-C5	1.39(1)	C24-C25	1.39(1)				
C5-C1	1.39(1)	C25-C21	1.416(9)				
C6-C7	1.42(1)	C26-C27	1.426(9)				
C7-C8	1.43(1)	C27-C28	1.42(1)				
C8-C9	1.404(9)	C28-C29	1.401(9)				
C9-C10	1.398(9)	C29-C30	1.426(9)				
C10-C6	1.403(8)	C30-C26	1.41(1)				
			Mittel 1.41(1)				

(Pentamethylcyclopentadienyl)germanium- und -zinn-Kationen

Behandelt man die Bis(pentamethylcyclopentadienyl)element-Verbindungen **1** und **2** mit Tetrafluoroborsäure, so wird ein Pentamethylcyclopentadienyl-Ring protoniert

und als Pentamethylcyclopentadien abgespalten. Hierbei werden die (Pentamethylcyclopentadienyl)zinn- (**3**)¹³ bzw. -germanium-tetrafluoroborate (**4**) gebildet.



1: E1 = Sn

2: E1 = Ge

3: E1 = Sn

4: E1 = Ge

Das Salz **3** fällt bei Umkristallisation aus Toluol in Form großer, farbloser Nadeln an, die sich unter Lichteinwirkung sowie an der Luft sehr rasch violett verfärben. Die analoge Germanium-Verbindung **4** fällt ebenfalls in farblosen Nadeln, bisweilen auch in blaßrosa schimmernden, gefächerten Kristallen an (aus Toluol); sie nimmt jedoch unter Lichteinwirkung erst nach Stunden eine schwach violette Färbung an und wird an der Luft auch innerhalb von 24 Stunden nur oberflächlich angegriffen.

Beide Salze sind schwerlöslich in Ether und Kohlenwasserstoffen; sie lösen sich dagegen sehr gut in stark polaren Solventien wie Nitromethan, Acetonitril und Methylenchlorid, wobei konzentrierte Lösungen zumeist blaßrosa bis fliederfarben getönt sind. Bei kühler Lagerung (-20°C) und Lichtausschluß zeigen beide Substanzen selbst nach mehreren Wochen keinerlei Zersetzung.

Der ionische Aufbau der Verbindungen **3** und **4** ist durch analytische und spektroskopische Daten gesichert (s. Tab. 7): Kryoskopische Molmassenbestimmungen sowie Leitfähigkeitsmessungen belegen das Vorliegen von 1:1-Elektrolyten. ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-Daten sprechen für das Vorliegen echter BF₄-Anionen neben C₅Me₅E1⁺-Spezies. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **3** und **4** entsprechen der hohen Symmetrie (C_{5v}) der Kationen. So beobachtet man jeweils nur ein Resonanzsignal für die Protonen und Kohlenstoffatome der fünf äquivalenten Methylgruppen wie auch für die fünf Ring-Kohlenstoffatome. Im Falle der Zinnverbindung **3** treten wie bei **1** Kopplungen zu den Zinnisotopen ¹¹⁷,¹¹⁹Sn auf (s. Tab. 6). Auffallend ist die im Vergleich zu **1** wesentlich größere Kopplung der Ring-¹³C-Atome (**1**: 11.8, **3**: 51.5 Hz). Die IR-Spektren (s. Versuchsteil) von **3** und **4** sind relativ bandenarm und sprechen somit ebenfalls für eine hochsymmetrische Struktur.

Die Röntgenstrukturanalyse der Zinnverbindung **3** bestätigt das Vorliegen axial-symmetrischer, pentagonal-pyramidaler Cluster-Kationen neben isolierten BF₄-Einheiten, wie aus der Abbildung der Elementarzelle ersichtlich ist¹³. In dieser Arbeit wird in

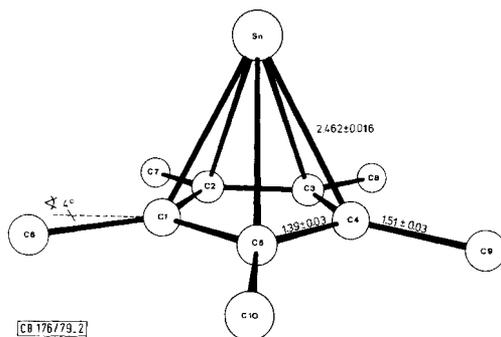


Abb. 2. Kristallstruktur des Kations in **3**

Abb. 2 nur die Struktur des Kations wiedergegeben. Wie bei vergleichbaren Cyclopentadienylsystemen leidet die Genauigkeit der Analyse von **3** unter Rotationsfehlordnung, die sich in hohen thermischen Schwingungsparametern der leichteren Atome kundtut. In Tab. 1 sind kristallographische Daten aufgeführt, während Tab. 4 und 5 Atomlageparameter sowie ausgewählte und gemittelte geometrische Daten des Moleküls wiedergeben. Die fünf C-Atome in der Basis der pentagonalen Pyramide liegen in einer Ebene ($\pm 0.01 \text{ \AA}$), die Methylgruppen sind wie in der Kristallstruktur von **1** gleichsinnig vom Metall abgewendet ($\theta = -4^\circ$). Der Sn–C-Abstand in **3** ist gegenüber **1** deutlich verkürzt. Auch im festen Zustand sind die Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion rein elektrostatischer Natur; der kürzeste Sn–B-Abstand im Gitter beträgt 3.590 \AA , der kürzeste Sn–F-Abstand 2.97 \AA .

Tab. 4. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen von **3** ($\times 10000$)

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
Sn	849 (1)	1238 (1)	1351 (1)	C3	1941 (3)	1706 (6)	1097 (9)
B	5787 (4)	3183 (8)	-7 (8)	C4	1535 (4)	1924 (7)	-54 (7)
F1	6023 (3)	2189 (5)	589 (6)	C5	1142 (3)	2833 (6)	91 (7)
F2	5320 (2)	3659 (4)	665 (5)	C6	1005 (6)	4166 (9)	1964 (15)
F3	6253 (4)	3914 (6)	128 (10)	C7	2143 (5)	2573 (10)	3305 (8)
F4	5487 (3)	2960 (7)	-1133 (5)	C8	2446 (6)	824 (9)	1145 (14)
C1	1294 (3)	3158 (6)	1376 (8)	C9	1567 (9)	1381 (11)	-1358 (12)
C2	1796 (3)	2443 (6)	1986 (6)	C10	651 (6)	3443 (13)	-908 (13)

Tab. 5. Bindungsabstände (\AA) in **3**

Sn–C1	2.440(7)	C1–C2	1.42(1)	C1–C6	1.53(1)	B–F1	1.37(1)
Sn–C2	2.459(8)	C1–C5	1.41(1)	C2–C7	1.47(1)	B–F2	1.47(1)
Sn–C3	2.485(8)	C2–C3	1.37(1)	C3–C8	1.49(1)	B–F3	1.31(1)
Sn–C4	2.461(9)	C3–C4	1.39(1)	C4–C9	1.56(2)	B–F4	1.28(1)
Sn–C5	2.465(8)	C4–C5	1.39(1)	C5–C10	1.52(2)	Sn...B	3.59(1)

Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse

Die aus spektroskopischen Studien und den Röntgenstrukturanalysen resultierenden Molekülgeometrien der Kationen **3** und **4** sowie der Sandwich-Systeme **1** und **2** lassen sich einfach mit MO-theoretischen Argumenten und Modellrechnungen¹⁶⁾ verstehen, wobei insbesondere auf **1** und **3** näher eingegangen werden soll.

Die Clusterkationen **3** und **4** zählen nach dem von *Wade*¹⁷⁾, *Williams*¹⁸⁾ und *Rudolph*¹⁹⁾ entwickelten und letztlich auf MO-Betrachtungen fußenden Clusterkonzept zur Gruppe der *nido*-Cluster mit pentagonal-pyramidaler Struktur, für die Elektronen- und Orbitalbedarf exakt erfüllt sind. Das MO-Diagramm der Abb. 3 für $C_5H_5Sn^+$ (als Modell für **3**) gibt in Analogie zu vergleichbaren Cp-Element-Verbindungen^{9,20,21,22)} oder zum nichtklassischen Dikation $(CCH_3)_6^{2+}$ ²³⁾ die typische closed-shell-Elektronenstruktur derartiger Systeme wieder, die aus der Wechselwirkung der Orbitale des apicalen Zentrums mit den relevanten π -MO's²⁴⁾ eines Cp-Rings bei C_{5v} -Symmetrie resultiert²⁵⁾. Neben den mit 6 Elektronen besetzten Molekülorbitalen $1a_1$ und $1e_1$ findet sich als höchstes besetztes Niveau $2a_1$ ein vorwiegend am Sn lokalisiertes „freies Elektronenpaar“.

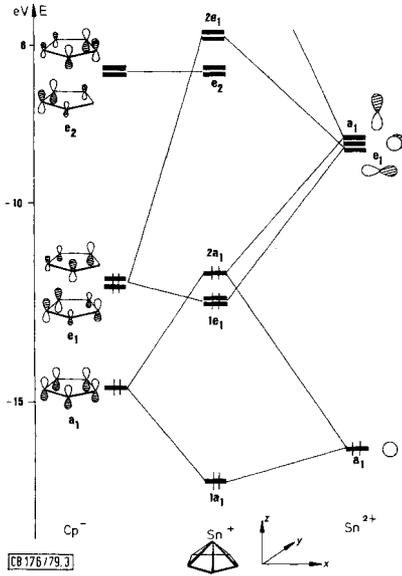


Abb. 3. MO-Diagramm für Cp_5Sn^+

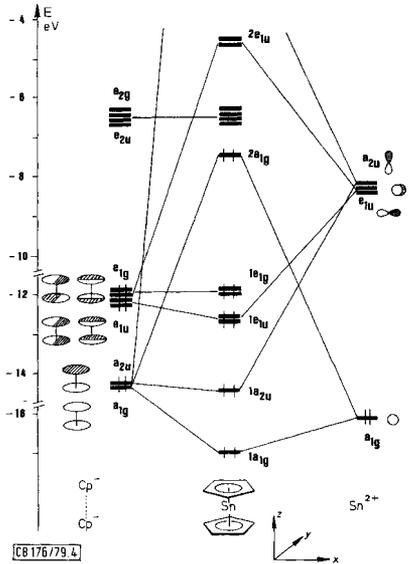
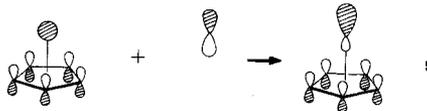
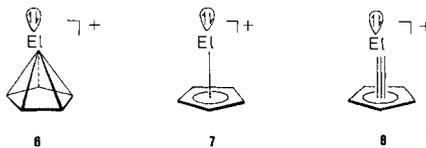


Abb. 4. Wechselwirkungsdiagramm für ein D_{5d} -symmetrisches Cp_2Sn

Dieses MO hat entsprechend Darstellung 5 infolge bindender Einmischung des $5p_z$ -AO's des Zinns in die antibindende $5s/a_1$ -Kombination erheblichen p-Anteil.



Die besetzten Molekülorbitale $1a_1$ bis $2a_1$ des Cp_5Sn^+ in Abb. 3 beherbergen das Elektronenoktett, das formal die Valenzschale des Hauptgruppenelements auffüllt und damit die zur 18-Elektronenregel bei Übergangsmetallen analoge 8-Elektronenregel bei Hauptgruppenmetallen befriedigt.



Für die hier beschriebenen Kationen schlagen wir vor, die Cluster-Schreibweise 6 zu wählen. Die alternative Formulierung 7 lehnt sich an die Beschreibung von η^5 -Cyclopentadienyl-Übergangsmetallverbindungen an. Denkbar wäre auch eine Betrachtungsweise 8, die den „Dreifachbindungscharakter“⁽²¹⁾ (vgl. Abb. 3) der Element-Cyclopentadienyl-Wechselwirkung zum Ausdruck bringt und das Elektronenoktett am apicalen Zentrum verdeutlicht.

Um die Bindungsverhältnisse und deren strukturelle Konsequenzen – insbesondere die beobachtete Winkelung der Cp–El–Cp-Einheit – in den Dicyclopentadienyl-4B-Elementverbindungen zu verstehen, ist es am informativsten, zunächst vom Modell Cp_2Sn mit „linearer“ Cp–Sn–Cp-Geometrie auszugehen²⁶⁾ (D_{5d} oder D_{5h}). Ein entsprechendes Wechselwirkungsdiagramm auf der Basis eines Sn-Atoms einerseits und einer D_{5d} -symmetrischen Cp–Cp-Einheit (Cp–Cp-Abstand = $2 \times 2.39 \text{ \AA}$, gestaffelte Anordnung) andererseits gibt Abb. 4 wieder.

Zweierlei ist hier von entscheidender Bedeutung: Zum ersten finden sich 4 der insgesamt 14 Elektronen des gezeigten MO-Diagramms im entarteten Niveau $1e_{1g}$ des D_{5d} -Stannocens wieder, also in einem Orbital, das aus Symmetriegründen keine Sn-Beiträge aufweisen kann und als nichtbindendes MO bezüglich der Sn–Cp-Bindungen fungiert. Hierauf wird noch eingegangen. Zum zweiten resultiert bei linearer Cp–Sn–Cp-Anordnung ein stark destabilisiertes höchstes besetztes Orbital $2a_{1g}$, das im Hinblick auf die Sn–Cp-Wechselwirkung rein antibindenden Charakter aufweist, zu negativen Überlappungspopulationen zwischen Zinn und Ringkohlenstoffen führt und sehr kleinen energetischen Abstand zu den niedrigsten unbesetzten Niveaus besitzt. Eine derartige elektronische Situation läßt a priori geometrische Instabilität im Sinne eines Jahn-Teller-Effekts 2. Ordnung erwarten; für Cp_2Sn und hierzu isoelektronische Systeme kann die Winkelung der Cp–Sn–Cp-Achse die notwendige elektronische Stabilisierung erbringen. In der Tat findet man in entsprechenden Modellrechnungen an Cp_2Sn , daß nach Abb. 5a die Abwinkelung²⁷⁾ zu erheblichem Energiegewinn und einem Minimum der Gesamtenergie beim Öffnungswinkel (vgl. Abb. 1) von ca. 60° (experimentell 55° ¹¹⁾) führt.

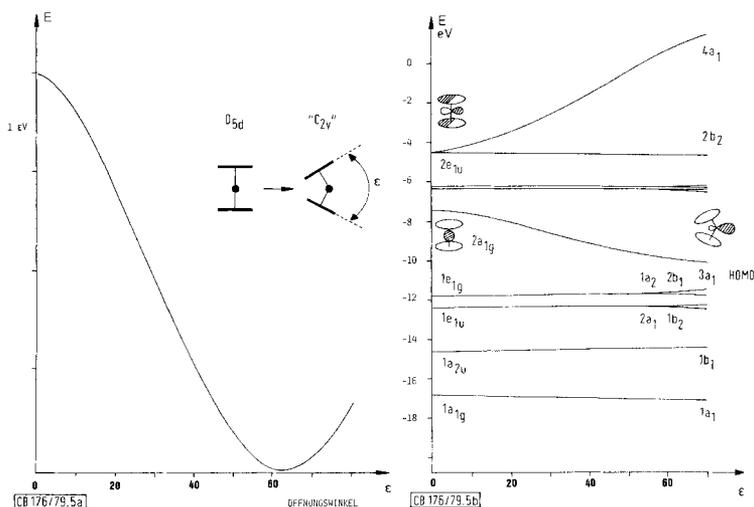
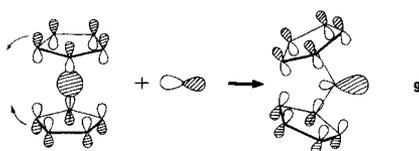


Abb. 5a,b. Einfluß des Öffnungswinkels ϵ auf die Gesamtenergie und die Eielektronen-MO's

Die permethylierte Spezies $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sn}$ weist wegen Methyl-Methyl-Abstoßungseffekten der beiden zueinander gestaffelten Fünfringe einen geringeren Öffnungswinkel auf. Ein Walsh-Diagramm, das die energetische Variation der in Abb. 4 gezeigten

Einelektronen-MO's mit zunehmendem Öffnungswinkel wiedergibt (Abb. 5b), erweist, daß die Gesamtstabilisierung praktisch allein auf die energetische Absenkung des bei D_{5d} -Symmetrie antibindenden HOMO $2a_{1g}$ ($3a_1$ in C_{2v}) zurückgeht. Im Rahmen der Störungstheorie 2. Ordnung ist dies einfach interpretierbar. Die Symmetrierniedrigung beim Übergang zu gewinkelter Geometrie führt zu starker Wechselwirkung des HOMO mit der dargestellten, nunmehr symmetriegleichen Komponente des antibindenden, unbesetzten Orbitals $2e_{1u}$. Beide Niveaus stoßen sich im Sinne der Störungsrechnung ab, das tiefer liegende Orbital wird stabilisiert, wobei entsprechend **9** die relativ zum Cp_2 -Anteil der Wellenfunktion bindende Einmischung von p-Charakter



am Zinn die Sn-Cp-Antibindung im HOMO reduziert. Das resultierende HOMO $3a_1$ des gewinkelten Cp_2Sn -Moleküls ist als nichtbindendes Elektronenpaar am Zinn zu beschreiben. Die elektronischen Gegebenheiten, die für die Dicyclopentadienyl-4B-Element-Verbindungen zu C_{2v} -artigen Strukturen Anlaß geben, sind demnach eng verwandt mit jenen, die im Rahmen störungstheoretischer und Walsh-artiger Argumente zur Erklärung gewinkelter Strukturen von AH_2 -Molekülen wie H_2O oder CH_2 und ihrer Homologen herangezogen werden können²⁸⁾.

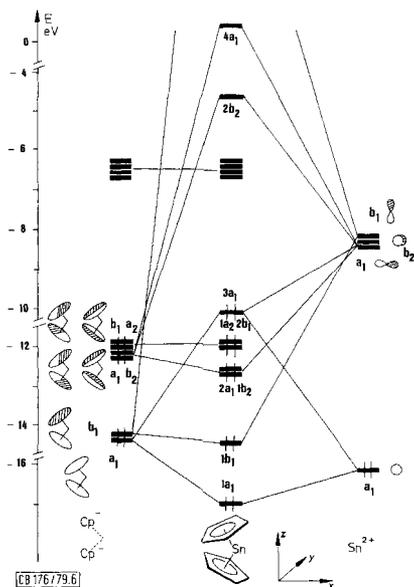
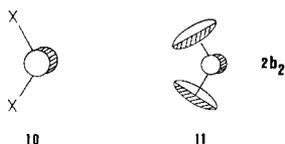


Abb. 6. MO-Diagramm für $(C_5H_5)_2Sn$

Abb. 6 zeigt das der gewinkelten, stabilen Geometrie des Modells Cp_2Sn zugehörige MO-Schema, von dem ausgehend noch einige interessante Konsequenzen angesprochen seien. Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, befinden sich nur 8 der 14 Elektronen des gesamten Valenz-MO-Schemas in Molekülorbitalen, die zur Cp–Sn-Bindung beitragen.

Formal liegt demnach im Unterschied zu CpSn^+ zwischen jedem Fünfring und dem Zentralatom nur je eine durch 2 Elektronenpaare vermittelte, also schwächere Bindungsbeziehung vor, was sich im Vergleich der diffraktometrisch gefundenen Sn–C-Bindungsabstände von **1** und **3** manifestiert. Die beschriebenen Bindungsverhältnisse implizieren nicht die Notwendigkeit einer *trihapto*-Struktur der Cp-Liganden. Wir formulieren deshalb auch Verbindungen wie $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$ als Spezies mit *pentahapto*-gebundenem Cp-Ring.

Ein weiterer interessanter chemischer Aspekt liegt in der beträchtlichen Stabilität bzw. der verminderten Reaktivität von Germanocenen und Stannocenen, wenn man diese gewinkelten Sandwich-Systeme den recht reaktiven Germylenen und Stannylenen GeX_2 und SnX_2 ²⁹⁾ gegenüberstellt. Auch hier liegen ja sicher gewinkelte Grundzustandsgeometrien mit freien Elektronenpaaren am 4B-Element vor. Der entscheidende Unterschied zu Cp_2Sn - und Cp_2Ge -Molekülen liegt im wesentlich stärker elektrophilen Charakter der carbenanalogen Spezies EIX_2 . Während dort nämlich ein energetisch relativ tief liegendes, niederstes unbesetztes Orbital (**10**) mit nahezu nur p-Anteil³⁰⁾ am Zentralatom für hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen und damit kinetische Instabilität sorgt, liegt etwa im Cp_2Sn das entsprechende Molekülorbital **11** ($2b_2$) als antibindende Linearkombination mit dem zugehörigen Gruppenorbital des Cp_2 -Systems bei wesentlich höherer Energie.



Das bindende Niveau $1b_2$ hat dementsprechend beträchtlichen p_y -Anteil am Zinn, der elektrophile Charakter sollte in den Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen kaum zum Tragen kommen. Hingegen weisen die hier vorgestellten Bindungsverhältnisse deutlich auf die durch die hochliegenden nichtbindenden Orbitale und das zentrale „lonenpair“ bedingten basischen Eigenschaften der gewinkelten 4B-Element-Sandwich-Spezies hin.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung. Herrn cand. chem. *W. Dekant* danken wir für seine Mitarbeit. Herrn Prof. *R. Hoffmann*, Cornell University USA, sind wir für die Überlassung unveröffentlichter Ergebnisse zum Cp_2E -Problem zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 (60 MHz) und Varian XL 100 (100 MHz); ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WH 90; ^{19}F -NMR-Spektren: Varian XL 100; Massenspektren: Varian MAT CH 7; IR-Spektren: Perkin-Elmer 283 und Perkin-Elmer 457; Schmelzpunkte durch Differential-Thermoanalyse: DuPont Thermal Analyzer 990; CH-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts.

Tab. 6. Analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen 1 – 4

Verb.	Summenformel Molmasse	Analysen C H	$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (ppm) / J_{Sn} ^{b)} (Solvens, Standard)	$^{13}\text{C-NMR}$ $\delta_{\text{C-Ring}} / J_{\text{Sn}}$ ^{b)} (Solvens, Standard)	$\delta_{\text{CH}_3} / J_{\text{Sn}}$ ^{b)}
1	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Sn}$ Ber. 389,2 Gef. 390 ^{a)}	61.91 7.70 61.73 7.77	2.06 (s) / 3.7 Hz (C_6H_6 , int.-TMS)	117.0 (s) / 11.8 Hz (C_6D_6 , ext.-TMS)	10.5 (s) / 22.8 Hz
2	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Ge}$ Ber. 343,1 Gef. 344 ^{a)}	69.79 8.84 70.02 8.82	1.99 (s) (C_6H_6 , int.-TMS)		
3	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{Sn}$ Ber. 340,7 Gef. – c)	35.27 4.09 35.25 4.44	2.03 (s) / 2.0 Hz (CD_3CN , int.-TMS)	121.8 (s) / 51.5 Hz (CD_3NO_2 , ext.-TMS)	9.5 (s) / 16.9 Hz
4	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{Ge}$ Ber. 294,6 Gef. – c)	40.94 5.13 40.77 5.13	2.08 (s) (CD_3CN , int.-TMS)		

a) Massenspektrometrisch, Elektronenenergie 70 eV, Elektronenemission 200 – 230 μA , Elektronenstoßquelle 200 – 220 °C; Temperatur des Probeniegels: 1: 70 – 90 °C; 2: 25 °C; 3, 4: 80 °C. – b) Die Kopplungen der beiden Zinnisotope 117 und 119 konnten nicht getrennt vermessen werden. – c) Die Massenspektren zeigten keinen Molekülpeak; zur kryoskopischen Molmassenbestimmung siehe Tab. 7.

Tab. 7. Weitere analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen 3 und 4

Formelmass	340,7	294,6
Molmassenbestimmung (kryoskopisch in Nitrobenzol)	180 ($6,3 \cdot 10^{-3}$ M)	151 ($5,6 \cdot 10^{-3}$ M)
molare Leitfähigkeit Λ_{m} ^{a)} in $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ (in Nitromethan)	127,4 ($1,036 \cdot 10^{-3}$ M)	152,8 ($1,038 \cdot 10^{-3}$ M)
$^{11}\text{B-NMR}$: δ -Wert (CD_3CN , ext.- $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)	– 0,53 (s)	– 0,42 (s)
$^{19}\text{F-NMR}$: δ -Wert ^{b)} (CD_3CN , ext.- CFC_3)	– 146,8 (s)	– 149,7 (s)

a) Vergleichsmessung an $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NEt}_3^+\text{Cl}^-$ ($1,017 \cdot 10^{-3}$ M in Nitrobenzol): $\Lambda_{\text{m}} = 132,0$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. – b) Zum Vergleich: $\text{R}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ (in CH_2Cl_2) $\delta = -151,3$ ³¹⁾.

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zinn (1), siehe Tab. 6: Die Verbindung wurde nach der bereits früher gegebenen Methode¹⁾ hergestellt; durch Verwendung von THF als Solvens und Hexan zur Umkristallisation konnte das Produkt in wesentlich höherer Ausbeute (bis 70%) in Form großer, zitronengelber Nadeln erhalten werden (Schmp. 100–121 °C).

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)germanium (2), siehe Tab. 6: Zu einer Lösung von 9.58 g Pentamethylcyclopentadien (70.3 mmol) in 350 ml THF werden langsam 50.0 ml einer 1.45 M Lösung von n-Butyllithium (72.5 mmol) in Hexan getropft. Zu der entstandenen zähflüssigen, weißen Suspension wird unter Kühlung der Reaktionsmischung auf –78 °C eine Lösung von 12.2 g $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ (52.7 mmol) in 200 ml THF langsam zugegeben. Von der erhaltenen, leicht trüben, blaßgelben Lösung werden die Solventien i. Vak. vollständig abgezogen und der Rückstand mit Hexan (150 ml) extrahiert. Nach Filtration wird eine klare, blaßgelbe Lösung erhalten, aus der nach Einengen und Köhlen große, blaßgelbe Nadeln auskristallisieren; Schmp. 90–94 °C; Ausb. 8.90 g (74%).

(Pentamethylcyclopentadienyl)zinn-tetrafluoroborat (3), siehe Tab. 6, 7: Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 4.00 g (10.28 mmol) Decamethylstannocen (1) in 150 ml Ether werden (mittels einer Kunststoffinjektionsspritze mit korrosionsfreier Metallkanüle) 1.40 ml einer 54proz. etherischen HBF_4 (9.98 mmol) langsam zugegeben. Der dabei anfallende, flockig weiße Niederschlag wird nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. abgetrennt. Beim Einengen des Filtrats verbleibt ein rotes Öl, das im wesentlichen aus Pentamethylcyclopentadien und dessen Zersetzungsprodukten besteht (¹H-NMR); die Umkristallisation des abgetrennten Niederschlages aus Toluol (150 ml, 75 °C) liefert große, farblose, bisweilen blaßviolett schimmernde Nadeln; Schmp. 210–218 °C (unter beginnender Zersetzung); Ausb. 2.15 g (62%). – IR (in CH_2Cl_2): 3076, 2961 (w), 2919, 2870 (w), 1476, 1460 (sh), 1412 (w), 1392, 1080 (vb), 794 (w), 590, 519 cm^{-1} .

(Pentamethylcyclopentadienyl)germanium-tetrafluoroborat (4), siehe Tab. 6, 7: Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 4.40 g (12.83 mmol) Decamethylgermanocen (2) in 150 ml Ether werden 1.80 ml einer 54proz. etherischen HBF_4 (12.82 mmol) langsam zugegeben; Arbeitstechnik sowie Aufarbeitung siehe bei 3. Umkristallisation aus Toluol (200 ml, 80 °C) liefert farblose Nadeln, bisweilen auch blaßrosa schimmernde, gefächerte Kristalle, Schmp. 154–162 °C; Ausb. 1.10 g (29%). – IR (in CH_2Cl_2): 3055, 2988 (w), 2938, 1477, 1460 (sh), 1416 (w), 1390, 1085 (vb), 800 (w), 516 cm^{-1} .

Literatur

- ¹⁾ P. Jutzi und F. Kohl, J. Organomet. Chem. **164**, 141 (1979).
- ²⁾ P. G. Harrison und J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6885 (1969).
- ³⁾ P. G. Harrison und J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2577 (1970).
- ⁴⁾ K. D. Bos, E. J. Bulten und J. G. Noltes, J. Organomet. Chem. **39**, C 52 (1972).
- ⁵⁾ J. V. Scibelli und M. D. Curtis, J. Am. Chem. Soc. **95**, 924 (1973).
- ⁶⁾ J. Lewis, A. R. Manning, J. R. Miller und J. M. Wilson, J. Chem. Soc. A **1966**, 1663.
- ⁷⁾ D. S. Field und M. J. Newlands, J. Organomet. Chem. **27**, 213 (1971).
- ⁸⁾ Yu. S. Nekrasov, D. V. Zagorevskii, V. F. Sizoi und F. S. Denisov, J. Organomet. Chem. **97**, 253 (1975).
- ⁹⁾ P. Jutzi und A. Seufert, Angew. Chem. **89**, 339 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 330 (1977); Chem. Ber. **112**, 2481 (1979).
- ¹⁰⁾ P. G. Harrison und J. A. Richards, J. Organomet. Chem. **108**, 35 (1976).
- ¹¹⁾ A. Almendinger, A. Haaland und T. Motzfeldt, J. Organomet. Chem. **7**, 97 (1967).
- ¹²⁾ Yu. T. Struchkov, V. G. Andrianov, T. N. Sal'nikova, J. R. Lyatifov und R. B. Materikova, J. Organomet. Chem. **145**, 213 (1978).
- ¹³⁾ P. Jutzi, F. Kohl und C. Krüger, Angew. Chem. **91**, 81 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 59 (1979).
- ¹⁴⁾ J. A. Zubieta und J. J. Zuckerman, Prog. Inorg. Chem. **24**, 251 (1978).

- ¹⁵) *K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes und A. L. Spek*, *J. Organomet. Chem.* **99**, 71 (1975).
- ¹⁶) Die Modellrechnungen sind vom Extended-Hückel-Typ: *R. Hoffmann*, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963). Parameter für Zinn: single- ζ -Slater AO's, Exponenten nach *G. Burns*, *J. Chem. Phys.* **41**, 1521 (1964); H_{ij} -Werte nach *J. Hinze* und *H. H. Jaffé*, ebenda **67**, 1501 (1963); H_{ij} -Matrixelemente nach *J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3686 (1978). Den Rechnungen an CpSn^+ und Cp_2Sn wurden die (idealisierten) diffraktometrisch bestimmten Geometrien der permethylierten Verbindungen zugrunde gelegt. Cp-Ringe: lokale D_{5h} -Symmetrie, C-C = 1.4 Å, C-H = 1.08 Å, C-Sn siehe Strukturdaten.
- ¹⁷) *K. Wade*, *Chem. Br.* **11**, 177 (1975).
- ¹⁸) *R. E. Williams*, *Inorg. Chem.* **10**, 210 (1971).
- ¹⁹) *R. W. Rudolph*, *Acc. Chem. Res.* **9**, 446 (1976).
- ²⁰) *P. Jutzli*, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **26**, 422 (1978).
- ²¹) *D. A. Drew* und *A. Haaland*, *Acta Chem. Scand.* **26**, 3079, 3351 (1972).
- ²²) CpTi: *J. K. Tyler, A. P. Cox* und *J. Sheridan*, *Nature (London)* **183**, 1182 (1959); CpIn: *S. Shibata, L. S. Bartell* und *R. M. Gavin jr.*, *J. Chem. Phys.* **41**, 712 (1964).
- ²³) *H. Hogeveen* und *P. W. Kwant*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2208 (1974).
- ²⁴) Die für unsere Diskussion nicht relevanten MO's mit vorwiegendem σ -Charakter der Cp-Ringe sind in den Diagrammen der Übersichtlichkeit halber weggelassen.
- ²⁵) Vgl. hierzu auch ^{25a}) *N. T. Anh, M. Elian* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 110 (1978). – ^{25b}) *C. S. Ewig, R. Osman* und *J. R. Van Wazer*, ebenda **100**, 5017 (1978). – ^{25c}) *E. D. Jemmis, S. Alexandratos, P. v. R. Schleyer, A. Streitwieser jr.* und *H. F. Schaefer*, ebenda **100**, 5695 (1978).
- ²⁶) Bei der Diskussion der Elektronenstruktur von Cp_2ML_n -Übergangsmetallverbindungen wurde analog vorgegangen, vgl. hierzu *J. W. Lauher* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1729 (1976). Für theoretische Arbeiten über Cp_2M -Hauptgruppensysteme mit 2 Elektronen weniger, wie etwa Cp_2Be vgl. auch Lit. ^{25c}) und dort zitierte Literatur sowie *R. Gleiter, M. C. Böhm, A. Haaland, R. Johansen* und *J. Luszyk*, *J. Organomet. Chem.* **170**, 285 (1979). Das Cp_2Sn -Problem wurde mit analogen Ergebnissen auch von *R. Hoffmann* et al. theoretisch untersucht: *R. Hoffmann* und *P. Mehrotra*, priv. Mitteilung.
- ²⁷) Streng genommen führt die Winkelung von D_{5d} zu C_s -Symmetrie, ekliptische Anordnung der beiden Cp-Ringe (D_{5h} bei linearer Cp-Sn-Cp-Achse) ergibt C_{2v} -Geometrie. Wegen der praktisch freien Rotation um die Sn-Cp-Achsen sind die MO's der gewinkelten Strukturen mit den Symmetriesymbolen der Pseudosymmetrie C_{2v} gekennzeichnet, obwohl von D_{5d} -Geometrie ausgegangen wurde.
- ²⁸) *G. M. Gimarc*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 593 (1971).
- ²⁹) *O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov* und *A. I. Ioffe*, *J. Organomet. Chem. Library* **5**, 181 (1977).
- ³⁰) π -Donoren erniedrigen auch hier selbstverständlich die Elektrophilie.
- ³¹) *J. S. Hartman* und *G. J. Schrobilgen*, *Inorg. Chem.* **11**, 940 (1972).