

Cyclopentadienylsubstituierte Germylene und Stannylene als Komplexliganden

Peter Jutzi*^a, Bernd Hampel^a, Klaus Stroppel^a, Carl Krüger^b,
Klaus Angermund^b und Peter Hofmann^c

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^a,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1,

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim an der Ruhr, und

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München^c,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 18. Juli 1984

Übergangsmetallkomplexe des Chlor(pentamethylcyclopentadienyl)germylens und -stannylens mit am 4B-Element gebundener Pentacarbonylchrom- bzw. -wolframeinheit (**3a, b**, **5a, b**) werden durch Alkylierung der Ylidkomplexe $\text{Cl}_2(\text{THF})\text{El} \rightarrow \text{M}(\text{CO})_5$ (El = Ge, Sn; M = Cr, W, **1a, b**, **4a, b**) erhalten. Röntgenographische Untersuchungen am Germylenkomplex $\text{Me}_5\text{C}_5(\text{Cl})\text{Ge} \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5$ (**3b**) zeigen, daß sich die Inanspruchnahme des "lone-pair" am 4B-Element in einem Wechsel der verzerrten $h^5\text{-Me}_5\text{C}_5$ -Koordination im freien Germylen zu einer hochsymmetrischen h^2 -Koordination äußert.

Cyclopentadienyl-substituted Germylenes and Stannylenes as Complex Ligands

Transition metal complexes of chloro(pentamethylcyclopentadienyl)germylene and -stannylene with pentacarbonylchromium and -tungsten bound to the 4B-element (**3a, b**, **5a, b**) are available by alkylation of the ylide complexes $\text{Cl}_2(\text{THF})\text{El} \rightarrow \text{M}(\text{CO})_5$ (El = Ge, Sn; M = Cr, W, **1a, b**, **4a, b**). X-Ray structure studies on the germylene complex $\text{Me}_5\text{C}_5(\text{Cl})\text{Ge} \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5$ (**3b**) show that involving the lone-pair of the 4B-element in a metal-metal bond changes the distorted $h^5\text{-Me}_5\text{C}_5$ coordination of the uncomplexed germylene to a highly symmetrical h^2 -structure.

Monomere Germanium(II)- und Zinn(II)-Verbindungen (Germylene, Stannylene) werden durch π -Cyclopentadienylliganden kinetisch und thermodynamisch stabilisiert. Im Rahmen von Untersuchungen zur Chemie dieser Verbindungsklasse war es von Interesse, derartige Spezies über ihr freies Elektronenpaar an Übergangsmetalle zu binden, um den Einfluß der Komplexierung auf Struktur und Reaktivität studieren zu können.

Während nach Arbeiten von Lappert die Carbenanaloge R_2El [El = Ge, Sn; R = N(SiMe₃)₂, CH(SiMe₃)₂¹⁾] durch Umsetzung mit den Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)-Komplexen von Chrom und Wolfram in Komplexe des Typs $\text{R}_2\text{El} \rightarrow \text{M}(\text{CO})_5$ übergeführt werden können²⁾, ist uns eine analoge Synthese mit Cyclopentadienyl- oder Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Germylenen und Stannylenen bisher nicht gelungen.

Die in der Literatur bereits beschriebenen Übergangsmetallkomplexe mit Stannocen, $(C_5H_5)_2Sn$, als Ligand³⁾ halten einer kritischen Überprüfung nicht stand; mit Ausnahme des als Produkt einer oxidativen Addition aufzufassenden und röntgenographisch gesicherten Komplexes $[(C_5H_5)_2SnFe(CO)_4]_2$ muß die Identität der Komplexe $(C_5H_5)_2Sn \rightarrow M(CO)_5$, die als braune bis braungüne Pulver beschrieben und nur unvollständig charakterisiert wurden, bezweifelt werden. Dies gilt auch für die Addukte von Stannocen mit Bor- bzw. Aluminiumtrihalogeniden⁴⁾; über die revidierte Struktur eines Produktes aus der Reaktion von Stannocen mit Bortrifluorid ist erst kürzlich berichtet worden⁵⁾.

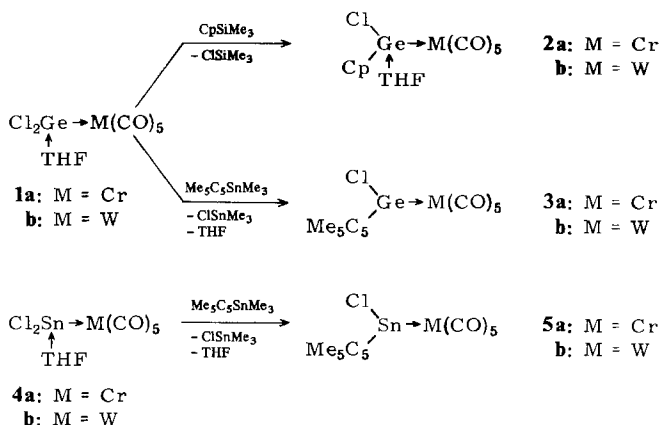
Alle bisher vorliegenden Befunde sprechen dafür, daß sich komplexe Cyclopentadienyl-substituierte Germylene und Stannylene wohl infolge des Vorliegens mehrerer nucleophiler Zentren im Molekül⁶⁾ einer Direktsynthese, d. h. einer Darstellung aus den Komponenten, entziehen.

Wir beschreiben in der vorliegenden Arbeit einen alternativen Syntheseweg zu $(CO)_5M$ -Komplexen mit Cyclopentadienyl- bzw. Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Germylenen und Stannylenen als Liganden, stellen die röntgenographisch bestimmte Struktur von Pentacarbonyl[chlor(pentamethylcyclopentadienyl)germylen]wolfram(0) (**3b**) vor und diskutieren die Bindungsverhältnisse in diesem Komplex.

Synthese der Komplexe

Neben der Neuknüpfung der Metall-4B-Element-Bindung ist eine Synthese ausgehend von der bereits bestehenden Donor-Akzeptor-Konstellation in Verbindungen des Typs $Cl_2(THF)El \rightarrow M(CO)_5$ (**1a**: Ge \rightarrow Cr, **1b**: Ge \rightarrow W, **4a**: Sn \rightarrow Cr, **4b**: Sn \rightarrow W)⁷⁾ denkbar. Nach früheren Untersuchungen können nucleophile Substitutionen an diesen Ylidkomplexen unter Verdrängung des zusätzlich koordinierten Tetrahydrofurans verlaufen, so daß carbenanaloge Komplexe gebildet werden. Als Alkylgruppenüberträger haben sich dabei Trimethylsilyl- und Trimethylstannylverbindungen infolge ihrer milden nucleophilen Reaktivität bewährt⁸⁾.

Alkylierungsreaktionen mit Cyclopentadienyltrimethylsilan führen unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan jedoch lediglich zu den Cyclopentadienyl-substituierten Ylidkomplexen **2a** bzw. **2b**; demgegenüber verlaufen die Umsetzungen

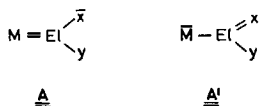


mit Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)stannan neben der Abspaltung von Chlortrimethylstannan unter Verdrängung der Hilfsbase THF zu carbenanalogen Germylen- bzw. Stannylenekomplexen **3a, b** bzw. **5a, b**.

Die Komplexe **3a, b** und **5a, b** kristallisieren aus Methylcyclohexan oder Benzol in Form gelborangefarbener bis gelbgrüner Kuben oder Rauten, die sich gut in Methylenchlorid, Chloroform und Benzol lösen. Die äußerst luftempfindlichen Substanzen zersetzen sich schon bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit unter Rotfärbung. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von **3b** lassen darauf schließen, daß im Initialschritt eine Umlagerung des Komplexes unter zwischenzeitlicher Bildung der kationischen Spezies $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Ge}^+$ ^{9,10} stattfindet.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **3a, b** und **5a, b** lassen eine geringe Tieffeldverschiebung der Wasserstoff- und Kohlenstoffresonanzsignale des Pentamethylcyclopentadienylsystems gegenüber dem unkomplexierten Chlor(pentamethylcyclopentadienyl)germylen bzw. -stannylene¹⁰ erkennen; dies belegt die Abnahme der Ladungsdichte im Cyclopentadienylring, was angesichts der Verringerung der Elektronendichte am 4B-Element durch Inanspruchnahme des "lone-pair" nicht unerwartet ist. Die Spektren zeigen selbst bei -60°C äquivalente Methylgruppen und Ringkohlenstoffatome, so daß anhand der Kernresonanzdaten in Lösung eine fluktuierende Bindung des Cyclopentadienylringes zum 4B-Element angenommen werden muß.

Informationen über die Bindungsverhältnisse zwischen 4B-Element und Übergangsmetall in den Komplexen **2a, b**, **3a, b** und **5a, b** erhält man aus den IR-Spektren im Bereich der CO-Valenzschwingungen (siehe Tab. 5). In allen Komplexen hat die Metallcarbonyl-Einheit die lokale Symmetrie C_{4v} ; dementsprechend können drei IR-aktive ν_{CO} -Schwingungen zugeordnet werden. Zur Diskussion des π -Akzeptorvermögens im Sinne einer Metall-4B-Element-Rückbindung ist die Lage der längerwelligen A_1 -Bande von Interesse. Die vergleichsweise^{2,8)} zu höheren Wellenzahlen verschobene ν_{CO} -Schwingung in den Komplexen spricht für eine verminderte Rückbindung, die eine verstärkte Wechselwirkung der Liganden zum 4B-Element im Sinne von **A'** impliziert.



Kristallstruktur des Komplexes **3b**

Die Struktur von **3b** wurde durch Röntgenbeugung bestimmt (wichtigste Daten in Tab. 1).

Die Verbindung **3b** besitzt die Struktur eines carbenanalogen Germylenkomplexes (Abb. 1), wobei der h^2 -gebundene Cyclopentadienyl-Ligand eine Koordinationsstelle am Germanium besetzt. Atomkoordinaten und thermische Parameter sind in Tab. 2, Bindungsabstände und -winkel (ohne Berücksichtigung der berechneten Wasserstoffatome) in Tab. 3 aufgelistet. Die Verbindung **3b** besitzt im

Tab. 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **3b***)

Summenformel	$C_{15}H_{15}ClGeO_5W$, $M_w = 567.2$ g/mol
Raumgruppe	$Pnma$, Kristallgröße $0.38 \times 0.22 \times 0.37$ mm
$a = 17.630(2)$, $b = 11.954(3)$, $c = 8.405(2)$ Å	
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 4$, $d_c = 2.127$ g cm ⁻³ , $\mu_{Mo} = 84.74$ cm ⁻¹	
gemessene Reflexe	5492 (hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$)
unabhängige, beob. Refl.	2398 ($I > 2\sigma(I)$)
unabhängige, unbeob. Refl.	277
verfeinerte Parameter	115, $R = 0.030$, $R_w = 0.045$
max. Restelektronendichte	$1.15 e \text{ \AA}^{-3}$ (am Wolfram)
Meßtemperatur	100 K, Strahlung Mo-K α , 0.71069 Å
Scan	$\omega - 2\Theta$, Θ -Bereich $1 - 30^\circ$
Absorptionskorrektur analytisch, H-Atompositionen berechnet	

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50893, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter von **3b** (mit Standardabweichungen)

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
W	0.1758(1)	0.25	0.2147(1)	0.011	0.011	0.011	0.000	-0.001	0.000
Ge	0.2702(1)	0.25	0.4479(1)	0.013	0.015	0.011	0.000	0.000	0.000
Cl	0.2146(1)	0.25	0.6871(2)	0.019	0.034	0.015	0.000	0.004	0.000
O1	0.2633(2)	0.4400(3)	0.0210(4)	0.025	0.027	0.025	-0.005	0.004	0.007
O2	0.0813(2)	0.4292(3)	0.4133(4)	0.025	0.021	0.023	0.006	0.002	-0.003
O3	0.0511(3)	0.25	-0.0535(6)	0.019	0.032	0.025	0.000	-0.005	0.000
O4	0.2328(3)	0.3713(4)	0.0921(6)	0.021	0.019	0.016	0.001	-0.003	0.000
O2	0.1155(2)	0.3672(3)	0.3407(6)	0.017	0.014	0.018	0.001	-0.002	0.002
O3	0.0952(4)	0.25	0.0450(8)	0.017	0.015	0.015	0.000	0.001	0.000
O4	0.4056(4)	0.25	0.2484(8)	0.014	0.017	0.019	0.000	-0.001	0.000
O5	0.3968(2)	0.3462(3)	0.3451(5)	0.010	0.017	0.016	-0.001	-0.002	0.002
O6	0.3815(2)	0.3122(3)	0.5040(6)	0.014	0.014	0.014	0.001	-0.001	-0.001
O7	0.4202(4)	0.25	0.0717(8)	0.022	0.033	0.010	0.000	0.004	0.000
O8	0.4027(3)	0.4657(4)	0.2933(6)	0.021	0.017	0.024	-0.004	-0.001	0.006
O9	0.3894(3)	0.3832(4)	0.6508(6)	0.023	0.015	0.018	0.001	-0.002	-0.004
H7A	0.371	0.25	0.013	0.030					
H7B	0.450	0.318	0.041	0.030					
H8A	0.454	0.482	0.248	0.030					
H8B	0.363	0.482	0.209	0.030					
H8C	0.393	0.516	0.387	0.030					
H9A	0.356	0.452	0.640	0.030					
H9B	0.373	0.340	0.746	0.030					
H9C	0.443	0.408	0.664	0.030					

Kristall, bedingt durch die Raumgruppe, die Symmetrie C_s , wobei die Spiegelebene durch die Atome W, Ge, Cl, O3, C3, C4, C7 und H7A verläuft. Das Chloratom und die Methylgruppe C7 stehen somit bezüglich der Carbonyl-Gruppen am oktaedrischen Wolfram in gestaffelter Position. Wie in ähnlich gelagerten Fällen^{9,11-13}) lassen sich die Bindungsverhältnisse des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden am Germanium nicht nur aus den unterschiedlichen Ge-C-Abständen (Tab. 3), sondern auch aus den Differenzen bei den Winkeln der Ausgleichsebene des Fünfringes mit den Methyl-C-Atomen (Tab. 4) ableiten, welche ein Maß für den sp^3 -Charakter der Fünfring-C-Atome sind. Im Hinblick auf die Diskussion der Metall-4B-Element-Rückbindung sind die Atomabstände innerhalb des Pentacarbonylwolfram-Fragmentes, insbesondere der W-CO-Abstand zu *trans*-CO, von Bedeutung¹⁴).

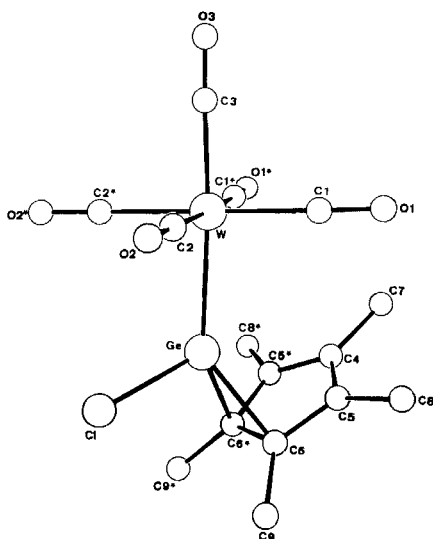


Abb. 1. Molekülstruktur von 3b

Tab. 3. Bindungsabstände und -winkel in 3b

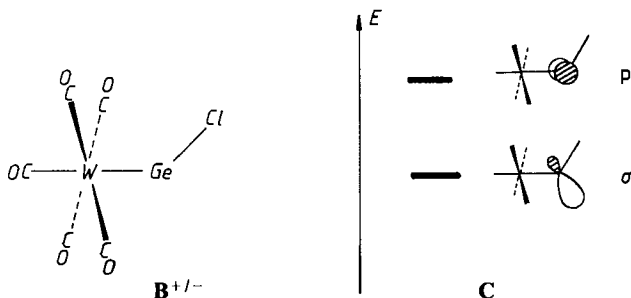
Abstände in Å			Winkel in °				
W-Ge	2.571 (1)	C3-O3	1.137 (9)	Ge-W-C1	93.8 (1)	W-C1-O1	178.4 (5)
W-C1	2.044 (5)	C4-C7	1.51 (1)	Ge-W-C2	86.7 (1)	W-C2-O2	177.7 (4)
W-C2	2.053 (5)	C4-C5	1.417 (5)	Ge-W-C3	175.5 (2)	W-C3-O3	178.4 (6)
W-C3	2.015 (7)	C5-C6	1.423 (7)	C1-W-C2	91.7 (2)	C5-C4-C5*	108.6 (6)
Ge-Cl	2.238 (2)	C5-C8	1.498 (7)	C1-W-C3	89.4 (1)	C7-C4-C5	125.7 (2)
Ge-C6	2.151 (4)	C6-C9	1.504 (7)	C2-W-C3	90.0 (1)	C4-C5-C6	109.1 (4)
C1-O1	1.148 (6)	C6-C6*	1.487 (6)	C2-W-C2*	86.1 (2)	C4-C5-C8	126.9 (4)
C2-O2	1.135 (6)			C1-W-C1*	90.4 (2)	C6-C5-C8	124.0 (4)
Ge-C4	2.917 (7)			W-Ge-C1	113.7 (1)	C5-C6-C6*	106.6 (4)
Ge-C5	2.655 (5)			W-Ge-C6	139.3 (1)	C5-C6-C9	126.3 (4)
				C1-Ge-C6	101.7 (1)	C9-C6-C6*	124.4 (4)
				C6-Ge-C6*	40.5 (2)		

Tab. 4. Winkel zwischen Cp-Ebene und Methyl-C-Atomen in **3b**
(positives Vorzeichen bedeutet in Richtung auf Ge)

Cp-Ebene, C7	+1.5° (an C4)
Cp-Ebene, C8	-0.7° (an C5)
Cp-Ebene, C9	-14.5° (an C6)

Bindungsverhältnisse

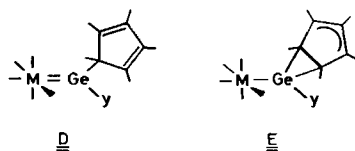
Eine einfache Beschreibung der elektronischen Struktur des h^2 -Komplexes **3b** läßt sich im Rahmen isolobaler Bindungsbeziehungen geben¹⁵⁾. Danach resultiert die Struktur alternativ aus der Wechselwirkung eines am Germanium gewinkelten Fragments $(CO)_5WGeCl^+$ (**B**⁺) mit einem C_5Me_5 -Anion (6π -Elektronen) oder eines C_5Me_5 -Kations (4π -Elektronen) mit $(CO)_5WGeCl^-$ (**B**⁻).



Die Grenzorbitale eines solchen germylenartigen Systems **B**^{+/-} mit zwei kovalenten Bindungen zum Germaniumatom, schematisch gezeigt in **C**, sind ein „sp²-artiges“ Hybridorbital (σ) bei tieferer und ein p-artiges Orbital (p) bei höherer Energie, beide überwiegend lokalisiert am Ge-Zentrum.

B⁺ ist damit isolobal zu CH_2^+ und zu BH_2^+ ¹⁶⁾, **B**⁻ ist isolobal zu CH_2 und BH_2^- . Für **B**⁺ sind sowohl σ als auch p unbesetzt, für **B**⁻ ist σ mit 2 Elektronen besetzt und p stellt das LUMO des Fragments dar. Haptotrope Verschiebungen¹⁷⁾ derartiger Fragmente und ihre energetisch günstigste Stellung relativ zum Ringsystem eines C_5H_5 sind ausführlich theoretisch untersucht worden¹⁸⁾. Für die gegebene Elektronenbilanz (6 Elektronen zur Wechselwirkung von **B** mit den π -Orbitalen eines Cp- bzw. Me_5C_5 -Systems) ergibt sich das Energieminimum für h^2 -Koordination zum Cyclopentadienyl-Fragment.

Betrachtet man hingegen den Komplex **3b** als aus dem Germylen Me_5C_5GeCl und einem Metallcarbonyl-Fragment zusammengesetzt, so gilt es festzustellen, daß neben dem als Donor fungierenden freien Elektronenpaar am 4B-Element ein Akzeptororbital p (siehe **C**) zur Rückbindung ausgehend vom Übergangsmetall (**D**) oder dem Cyclopentadienylsystem (**E**) zur Verfügung steht.



Aus den Strukturdaten von **3b** geht hervor, daß eine Rückbindung in der Art von **D** nur untergeordnete Bedeutung besitzt (kurzer $W-C_{CO}$ -Abstand zu *trans*-CO), was den Erwartungen insofern entspricht, als die $W(CO)_5$ -Einheit als schwacher π -Donor (5 Akzeptorliganden am W) mit Cl und vor allem mit Me_5C_5 als wesentlich besserem π -Donor konkurriert. Rückbindungsanteile zwischen Wolfram und Germanium sind, da sie von den zwei entarteten HOMO's (e-Satz beliebiger Linearkombination zweier d-AOs aus „ t_{2g} “) des $W(CO)_5$ ¹⁹⁾ ausgehen, von der rotameren Einstellung der Pentacarbonylwolframgruppe unabhängig. Daß die $W(CO)_5$ -Einheit „auf Lücke“ zur Ge-Cl-Bindung steht und *endo*-Stellung einnimmt, dürfte daher sterische Ursachen haben (sterische Hinderung zwischen $W(CO)_5$ und den CH_3 -Gruppen an C6 und C6* bei *exo*-Stellung).

Nachdem die elektronische Absättigung des Germaniums im wesentlichen durch die h^2 -Koordination des Cyclopentadienylsystems erfolgt, ist es denkbar, daß mit dem Wechsel zur h^1 -Anordnung eine freie Koordinationsstelle am Germanium entsteht, wodurch der Initialschritt einer Substitutionsreaktion vorgezeichnet ist; die Ylide **2a** und **b** sind in diesem Zusammenhang als Primärprodukt einer S_N -Reaktion im Additions-Eliminierungs-Mechanismus aufzufassen.

Die für den Komplex **3b** diskutierten Bindungsverhältnisse lassen sich qualitativ auch auf die Komplexe **3a**, **5a** und **b** übertragen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz), EM 360 L (60 MHz) und Bruker AM 300 (300 MHz). — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AM 300 (75 MHz). — IR-Spektren: Perkin-Elmer 283 und 598, CsCl- und CsI-Küvetten 0.1 mm. — CH-Analysen: Perkin Elmer 240 Elementaranalysator. — Cl-Bestimmung nach Schöniger.⁷

Pentacarbonyl[chlor(cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)germylen]chrom(0) (**2a**): Der gelbgrünen Lösung von 4.89 g **1a**⁶⁾ (12.0 mmol) in 100 ml Benzol werden 1.80 g Cyclopentadienyltrimethylsilan (13.0 mmol) in 20 ml Benzol zugetropft. Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird mit 100 ml Petrolether (Sdp. 50–70°C) heiß extrahiert. Kühlen der Lösung liefert 2.10 g (40%) ockerfarbene Nadeln; Schmp. 90°C (Zers.). — ¹H-NMR ($CDCl_3$, ext. TMS): δ = 2.05–2.20 (m; 4H, THF), 4.20–4.35 (m; 4H, THF), 6.38 (s; 5H, Cp). — IR im ν_{CO} -Bereich (CH_2Cl_2): 2068 (m), 1985 (m), 1925 cm^{-1} (s).

$C_{14}H_{13}ClCrGeO_6$ (437.3) Ber. C 38.45 H 2.99 Cl 8.10 Gef. C 38.43 H 3.11 Cl 7.6

Pentacarbonyl[chlor(cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)germylen]wolfram(0) (**2b**): Wie **2a**, jedoch mit 6.47 g **1b**⁶⁾ (12.0 mmol); Ausb. 3.33 g (53%) ockergelbe Nadeln, Schmp. 96°C (Zers.). — ¹H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 2.05–2.25 (m; 4H, THF), 4.20–4.40 (m; 4H, THF), 6.45 (s; 5H, Cp). — IR im ν_{CO} -Bereich (CH_2Cl_2): 2067 (m), 1987 (m), 1925 cm^{-1} (s).

$C_{14}H_{13}ClGeO_6W$ (569.1) Ber. C 29.54 H 2.30 Cl 6.20 Gef. C 29.45 H 2.49 Cl 5.9

Pentacarbonyl[chlor(pentamethylcyclopentadienyl)germylen]chrom(0) (**3a**) (siehe Tab. 5): Der gekühlten Lösung von 2.48 g **1a**⁶⁾ (6.08 mmol) in 50 ml Benzol werden 1.81 g Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)stannan (6.08 mmol) in 2 ml Benzol zugesetzt. Nach kur-

zum Rühren wird das Solvens i. Vak. abkondensiert und der Rückstand bei Raumtemp. mit 50 ml Methylcyclohexan extrahiert. Mehrtägiges Kühlen der Lösung liefert 0.74 g (28%) gelbgrüne Kuben; Zers.-P. 45°C.

Pentacarbonyl[chlor(pentamethylcyclopentadienyl)germylen]wolfram(0) (**3b**) (siehe Tab. 5): Wie **3a**, jedoch mit 2.06 g **1b**⁶⁾ (3.82 mmol) in 100 ml Benzol und 1.14 g Me₅C₅SnMe₃ (3.82 mmol) in 2 ml Benzol; Extraktion mit 80 ml Methylcyclohexan. 1.46 g (67%) gelbe Rauten; Zers.-P. 45°C.

Pentacarbonyl[chlor(pentamethylcyclopentadienyl)stannyl]chrom(0) (**5a**) (siehe Tab. 5): Wie **3a**, jedoch mit 1.10 g **4a**⁷⁾ (2.42 mmol) in 50 ml Benzol und 0.73 g Me₅C₅SnMe₃ (2.42 mmol) in 2 ml Benzol; Extraktion mit 50 ml Methylcyclohexan. 0.25 g (22%) gelbgrüne Kuben; Zers.-P. 45°C.

Pentacarbonyl[chlor(pentamethylcyclopentadienyl)stannyl]wolfram(0) (**5b**) (siehe Tab. 5): Wie **3a**, jedoch mit 1.69 g **4b**⁷⁾ (2.89 mmol) in 50 ml Benzol und 0.86 g Me₅C₅SnMe₃ (2.89 mmol) in 2 ml Benzol. Nach Einengen i. Vak. auf ca. 10 ml wird die rotorangefarbene Lösung mit 10 ml Hexan überschichtet. Nach mehrtägigem Kühlen werden 0.28 g (16%) gelborangefarbene Kuben erhalten; Zers.-P. 40°C.

Tab. 5. Analytische und spektroskopische Daten der Komplexe **3a**, **b** und **5a**, **b**

Verb.	C ₁₅ H ₁₅ ClCrGeO ₅ 3a		C ₁₅ H ₁₅ ClGeO ₅ W 3b		C ₁₅ H ₁₅ ClCrO ₅ Sn 5a		C ₁₅ H ₁₅ ClO ₅ SnW 5b	
Molmasse	435.3		567.2		481.4		613.3	
%C %H Ber.	41.38	3.47	31.76	2.67	37.42	3.14	29.38	2.47
Gef.	37.82 ²⁰⁾	3.54	31.26	2.68	38.06	4.33	28.30	2.54
¹ H-NMR (CDCl ₃ , ext. TMS)	δ = 2.18		2.10 ²¹⁾		2.17		2.13	
¹³ C-NMR (CDCl ₃ , ext. TMS)	δ = 9.99		11.28 ²¹⁾		9.71		11.21	
CH ₃	121.00		127.05 ²¹⁾		120.59		121.95	
Me ₅ C ₅	204.10		195.11		198.50		197.30	
CO ²²⁾								
IR (ν _{CO} -Bereich, in Methylcyclohexan, cm ⁻¹)								
E	1950 vs		1945 vs		1950 vs		1950 vs	
A ₁	1980 m		1980 m		1980 m		1980 m	
A ₁	2075 m		2075 m		2075 m		2075 m	

¹⁾ D. H. Harris und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 895; P. J. Davidson, D. H. Harris und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 2268.

²⁾ J. D. Cotton, P. J. Davidson, D. E. Goldberg, M. F. Lappert und K. M. Thomas, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 893; J. D. Cotton, P. J. Davidson und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 2275; M. F. Lappert, S. J. Miles, P. P. Power, A. J. Carty und N. J. Taylor, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 458.

³⁾ A. B. Cornwell, P. G. Harrison und J. A. Richards, J. Organomet. Chem. **108**, 47 (1976).

⁴⁾ P. G. Harrison und J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2577 (1970); P. G. Harrison und J. A. Richards, J. Organomet. Chem. **108**, 35 (1976); W. Siebert und K. Kinberger, ebenda **116**, C7 (1976).

- ⁵⁾ J. J. Zuckerman, T. S. Dory, C. L. Barnes und D. van der Helm, in Vorbereitung.
- ⁶⁾ F. X. Kohl und P. Jutzi, Chem. Ber. **114**, 488 (1981).
- ⁷⁾ P. Jutzi und W. Steiner, Chem. Ber. **109**, 3473 (1976); D. Uhlig, H. Behrens und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem. **401**, 233 (1973).
- ⁸⁾ P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner, A. Frank und U. Schubert, Chem. Ber. **111**, 606 (1978).
- ⁹⁾ P. Jutzi, F. X. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger und Yi-Hung Tsay, Chem. Ber. **113**, 757 (1980).
- ¹⁰⁾ F. X. Kohl und P. Jutzi, J. Organomet. Chem. **243**, 31 (1983).
- ¹¹⁾ P. Jutzi, F. X. Kohl und C. Krüger, Angew. Chem. **91**, 81 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 59 (1979).
- ¹²⁾ P. Jutzi, F. X. Kohl, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann und P. Stauffert, Angew. Chem. **94**, 66 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 70 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 25; F. X. Kohl, E. Schlüter, P. Jutzi, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann und P. Stauffert, Chem. Ber. **117**, 1178 (1984).
- ¹³⁾ P. Jutzi, T. Wippermann, C. Krüger und H. J. Kraus, Angew. Chem. **95**, 244 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 250 (1983).
- ¹⁴⁾ U. Schubert in Transition Metal Carbene Complexes, S. 78, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ¹⁵⁾ R. Hoffmann, Angew. Chem. **94**, 725 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 711 (1982).
- ¹⁶⁾ Sowie isolobal zu AlMe_2^+ , vgl. hierzu die h^2 -Struktur von CpAlMe_2 ; D. A. Drew und A. Haaland, Acta Chem. Scand. **27**, 3735 (1973).
- ¹⁷⁾ T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya und P. A. Dobosh, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3396 (1983).
- ¹⁸⁾ N. T. Anh, M. Elian und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **100**, 110 (1978).
- ¹⁹⁾ Zur Elektronenstruktur eines d^6 - $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragments: R. Hoffmann und M. Elian, Inorg. Chem. **14**, 1058 (1975); P. Hofmann in Transition Metal Carbene Complexes, S. 123 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ²⁰⁾ Der äußerst thermolabile Komplex **3a** wird nicht in analysenreiner Form erhalten.
- ²¹⁾ Nach kurzer Zeit treten daneben mit $\delta = 2.19$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie mit $\delta = 9.40$ und 121.71 in der ^{13}C -Resonanz neue Signale auf, die denen von $\text{Me}_3\text{C}_5\text{Ge}^+$ ^{9,10} entsprechen.
- ²²⁾ Eine Feinstruktur des ^{13}C -Signals entsprechend dem Vorliegen axialer und äquatorialer CO-Gruppen wird nicht beobachtet.

[231/84]