

## Decabenzylgermanocen, -stannocen und -plumbocen. Synthese und Struktur von luftstabilen Metallocenen der 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente<sup>1)</sup>

Herbert Schumann\*<sup>a</sup>, Christoph Janiak<sup>a</sup>, Ekkehardt Hahn<sup>a</sup>, Christine Kolax<sup>a</sup>, Jörg Loebel<sup>a</sup>, Marvin D. Rausch<sup>b</sup>, Jerold J. Zuckerman\*<sup>c</sup> und Mary Jane Heeg<sup>c</sup>

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

Department of Chemistry, University of Massachusetts<sup>b</sup>,  
Amherst, Massachusetts 01003, USA, und

Department of Chemistry, The University of Oklahoma<sup>c</sup>,  
Norman, Oklahoma, 73019, USA

Eingegangen am 17. März 1986

Germaniumdiodid, Zinnchlorid bzw. Bleidiacetat reagiert mit Pentabenzylcyclopentadienyllithium (1) unter Bildung von Decabenzylgermanocen (2), Decabenzylstannocen (3) bzw. Decabenzylplumbocen (4). Die luftstabilen Metallocene wurden durch IR-, Raman-, NMR-, <sup>119m</sup>Sn-Mößbauer- (3) und Massenspektren charakterisiert. Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen zeigt, daß die Ebenen der beiden Cyclopentadienylringe einen Winkel zwischen 31 und 36° einschließen, und daß eine Abschirmung des freien Elektronenpaares am Metallatom jeweils durch drei der zehn Benzylgruppen erfolgt.

### Decabenzylgermanocene, -stannocene and -plumbocene. Synthesis and Structure of Air-stable Metallocenes of Main Group IV<sup>1)</sup>

Germanium diiodide, tin dichloride, or lead diacetate reacts with pentabenzylcyclopentadienyllithium (1) to give decabenzylgermanocene (2), decabenzylstannocene (3) or decabenzylplumbocene (4), respectively. The air-stable metallocenes were characterized by IR, Raman, NMR, tin-119m-Mößbauer (3), and mass spectroscopy. The X-ray structural analysis shows for all three compounds an angle of 31 to 36° between the planes of the two cyclopentadienyl rings and a shielding of the lone pair of electrons at the metal atom by three of the ten benzyl groups each.

Decaphenylstannocen, ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5\text{)}_2\text{Sn}$ , das erste luftstabile Stannocen, besitzt eine unerwartet symmetrische Sandwichstruktur mit zwei parallel versetzt übereinanderliegenden Cyclopentadienylringen<sup>2)</sup>. Das Molekül besitzt damit  $S_{10}$ -Symmetrie, und das freie Elektronenpaar ist stereochemisch vollkommen inert, womit Decaphenylstannocen zu den wenigen Verbindungen gehört, die nicht die Voraussetzungen des VSEPR-Modells<sup>3)</sup> erfüllen. Ob in den analogen, ebenfalls luftstabilen Verbindungen Decaphenylgermanocen und -plumbocen gleiche Strukturverhältnisse vorliegen, ist noch nicht bewiesen, da ihre Unlöslichkeit in organischen Lö-

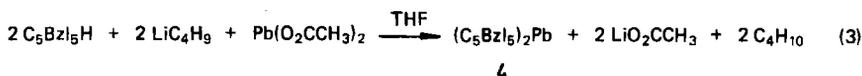
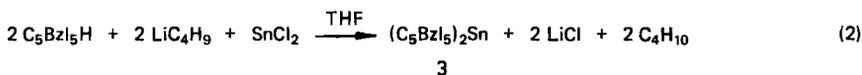
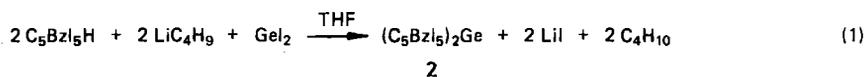
sungsmitteln die Gewinnung von zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen bisher verhinderte<sup>4</sup>). Alle anderen strukturell untersuchten Ge<sup>II</sup>-, Sn<sup>II</sup>- und Pb<sup>II</sup>-Metalloen-Verbindungen besitzen dagegen eine gewinkelte Struktur und sind luftempfindlich<sup>5</sup>).

Ausgehend von diesem Kenntnisstand erschien die Wahl von Pentabenzylcyclopentadien<sup>6</sup> als Metall-Ligand vielversprechend. Die Abstimmung zwischen Raumerfüllung und Beweglichkeit der Benzylgruppe läßt für derartige Metalloene sowohl Luftstabilität als auch zufriedenstellende Löslichkeit erwarten.

## Synthese und Eigenschaften

Pentabenzylcyclopentadien reagiert mit Butyllithium in Tetrahydrofuran bei 0°C unter Bildung einer tiefroten Lösung von Pentabenzylcyclopentadienyllithium (1). Fügt man diese Lösung zu einer ebenfalls gekühlten Suspension von Germaniumdiodid in Tetrahydrofuran, so verblaßt augenblicklich die Farbe und es gelingt nach entsprechender Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, Decabenzylgermanocen (2) als große, blaßgelbe Kristalle zu isolieren.

Decabenzylstannocen (3) und Decabenzylplumbocen (4) erhielten wir analog durch Zugabe von 1 zu einer Lösung von Zinnchlorid bzw. wasserfreiem Bleidiacetat in Tetrahydrofuran als gelbe bzw. orangefarbene Kristallpulver.



2 ist in befriedigenden Ausbeuten aus Benzol/Pentan zu kristallisieren, 3 und 4 aus Toluol. Die Verbindungen sind über mehrere Wochen luftstabil. Thermisch zersetzen sie sich erst langsam oberhalb 100°C. In organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Benzol oder Toluol sind sie sehr gut und ohne Zersetzung löslich. Auch von Wasser werden sie nicht angegriffen.

## Spektroskopische Untersuchungen

### Infrarot- und Raman-Spektren

Die IR- und Ramanspektren von 2, 3 und 4 stimmen nahezu überein. Die IR-Spektren gleichen weitgehend dem Spektrum des Liganden Pentabenzylcyclopentadien, abgesehen von einer zusätzlichen Bande mittlerer Intensität bei 299, 297 bzw. 295 cm<sup>-1</sup> für 2, 3 bzw. 4. Die Indifferenz der Wellenzahl dieser Bande ge-

genüber dem Wechsel des Zentralatoms legt deren Zuordnung zum asymmetrischen Ring-Tilt nahe. Die IR-Spektren der Decaphenylmetallocene weisen eine entsprechende Bande bei 366, 364 bzw. 363  $\text{cm}^{-1}$  für das Ge-, Sn- bzw. Pb-Derivat auf<sup>4)</sup>. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der größeren Masse des Pentabenzylgegenüber dem Pentaphenyl-Liganden (515 gegen 445) ist somit die getroffene Zuordnung durchaus gerechtfertigt.

#### Kernresonanzspektren

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der in  $[\text{D}_6]$ Benzol gelösten Metallocene **2** und **3** zeigen bei Raumtemperatur jeweils ein Singulett für die Methylenprotonen und die Protonen der Phenylgruppe im Verhältnis 2 zu 5. **4** weist unter gleichen Bedingungen neben dem  $\text{CH}_2$ -Singulett zwei eng zusammenliegende Signale für die Protonen der Phenylgruppen auf. Die protonenentkoppelten  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **2**, **3** und **4** zeigen jeweils sechs Signale. Ein von **2** aufgezeichnetes unentkoppeltes  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ermöglicht die Zuordnung der aromatischen Kohlenstoffatome. Die einfachen Kernresonanzspektren beweisen, daß bei Raumtemperatur in Lösung eine freie Rotation der Pentabenzylcyclopentadienyl-Liganden und damit eine Äquilibrierung der Benzylgruppen vorliegt.

#### Massenspektren

In den Massenspektren der Decabenzylmetallocene **2**, **3** und **4** tritt nur im Spektrum des Germaniumderivates **2** ein klar identifizierbares Ligand-Metall-Fragment  $(\text{C}_5\text{BzI}_5\text{Ge})^+$  auf. Die für **3** und **4** in den zu erwartenden Positionen  $m/z$  635 ( $^{120}\text{Sn}$ ) bzw.  $m/z$  722 ( $^{207}\text{Pb}$ ) auftretenden Signalgruppen haben nur Intensitäten von weniger als 1% mit lediglich angedeuteter Isotopenverteilung. Im Gegensatz dazu stellt in den Spektren von Stannocen<sup>7-9)</sup>, 1,1-Dimethyl-<sup>8)</sup>, Decamethyl-<sup>10)</sup> und Decaphenylstannocen<sup>4)</sup> das Ligand-Sn<sup>+</sup>-Fragment jeweils den Basispeak.

Einen indirekten Beweis für die Metallocenstruktur von **3** und **4** liefert jedoch das Auftreten von etwa gleichstarken Peaks bei 516 ( $\text{C}_{40}\text{H}_{36}^+$ ) bzw. 514 ( $\text{C}_{40}\text{H}_{34}^+$ ). Die Entstehung dieser beim freien Liganden<sup>11)</sup> nicht auftretenden Bruchstücke führen wir auf eine  $\text{H}^\cdot$ -Übertragung zwischen zwei bei der Thermolyse des Metallocens gebildeten Pentabenzylcyclopentadienyl-Radikalen  $\text{C}_{40}\text{H}_{35}^\cdot$  und deren nachfolgende Ionisierung zurück. Eine solche  $\text{H}^\cdot$ -Übertragung zwischen Ligandenradikalen findet man auch in dem von uns gemessenen Spektrum von Decamethylstannocen.

Die so gebildeten Bruchstücke fragmentieren in Analogie zum freien Kohlenwasserstoff weiter unter Abspaltung von einer bzw. zwei Benzylgruppen ( $m/z$  425 und 423 bzw. 333 und 331), gefolgt von der Abspaltung einer Phenylgruppe ( $m/z$  257 und 255). Die Zuordnung der Fragmente ist bei **2** für 12 eV exemplarisch aufgeführt.

#### Mößbauer-Spektrum<sup>12)</sup>

Das  $^{119}\text{mSn}$ -Mößbauer-Spektrum von **3** zeigt bei 77 K ein schmales asymmetrisches Dublett mit einer Isomerieverschiebung  $\text{IS} = 3.96(3)$  und einer Quadru-

polaufspaltung  $QS = 0.60(6)$  mm/s. Die Verbindung gibt bei Raumtemperatur kein Spektrum. Beide Mößbauer-Parameter stehen mit denen von Stannocen<sup>7)</sup>, 1,1-Dimethylstannocen<sup>8)</sup> und Decamethylstannocen<sup>13)</sup> ( $IS = 3.74, 3.83, 3.53$  mm/s;  $QS = 0.86, 0.78, 0.99$  mm/s) im Einklang und bestätigen das Vorliegen des Zinns als  $\text{Sn}^{\text{II}}$ <sup>14)</sup>.

#### Kristallstrukturanalyse von 2, 3 und 4<sup>a)</sup>

Von 2, 3 und 4 wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 aufgeführt. In Tab. 2 sind die Atom-

Tab. 1. Kristallographische Daten<sup>a)</sup> für die Decabenzylmetallocene 2<sup>b)</sup>, 3<sup>c)</sup> und 4<sup>b)</sup> (Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å, Graphit-Monochromator)

Formel	$\text{C}_{80}\text{H}_{70}\text{Ge}$ (2)	$\text{C}_{80}\text{H}_{70}\text{Sn}$ (3)	$\text{C}_{80}\text{H}_{70}\text{Pb}$ (4)
Kristallgröße	0.40 x 0.30 x 0.50	0.28 x 0.25 x 0.25	0.20 x 0.40 x 0.50
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	14.890(2)	14.95(1)	15.00(2)
b (Å)	23.329(4)	23.17(5)	23.15(3)
c (Å)	17.539(5)	17.790(7)	17.95(1)
$\beta$ (°C)	106.90(2)	107.82(4)	107.99(7)
V (Å <sup>3</sup> )	5829.4	5867(13)	5901.81
Z	4	4	4
$\rho$ (ber.) (g/cm <sup>3</sup> )	1.258	1.302	1.393
Meßtemperatur (°C)	-105(3)	-135(2)	-105(3)
2 $\theta$ -Bereich	$0 \leq 2\theta \leq 45$	$3 \leq 2\theta \leq 52$	$0 \leq 2\theta \leq 45$
gemessene Daten	7602	10348	6014
Daten mit $I \geq 2\sigma(I)$	5456	7950	5808
Absorptionskoeffizient $\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	5.28	4.22	27.58
R	0.0438	0.037	0.0351

<sup>a)</sup> Die Lösung der Struktur erfolgte mit Patterson-Methoden bei anisotroper Verfeinerung des Metallatoms und der C-Atome, sowie Anwendung eines verfeinerten isotropen Temperaturfaktors  $U_{\text{iso,H}} = 0.030(4)$  Å<sup>2</sup> für alle Wasserstoffatome bei 2 und 4 und  $0.048(2)$  Å<sup>2</sup> bei 3. — <sup>b)</sup> Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer. — <sup>c)</sup> Automatisches Vierkreisdiffraktometer Nonius CAD-4. Alle kristallographischen Berechnungen wurden mit lokalen Modifikationen des SHELX-76-Programms<sup>29)</sup> durchgeführt. Die Atomstreu Faktoren und die Korrekturfaktoren für anomale Dispersion stammen aus Lit.<sup>30)</sup>

<sup>a)</sup> Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können nach Angabe der Registriernummer CSD 51 372 für 2 und CSD 51 846 für 3 und 4, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Positionsparameter der Nichtwasserstoffatome für 2, 3 und 4 mit Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffer in Klammern

Decabenzylgermanocen (2)			Decabenzylstannocen (3)			Decabenzylplumbocen (4)					
Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
C6	0.7482(13)	0.3396(42)	0.52014(2)	Sn1	0.7480(8)	0.34282(1)	0.51780(1)	Pb	0.74892(2)	0.34695(2)	0.51701(2)
C1	0.8034(2)	0.3439(1)	0.3859(2)	C1	0.8061(2)	0.3655(1)	0.3813(2)	C1	0.8063(1)	0.3488(4)	0.3785(5)
C2	0.7405(2)	0.2970(1)	0.3744(2)	C2	0.7436(2)	0.2986(1)	0.3722(2)	C2	0.7448(1)	0.2992(4)	0.3713(5)
C3	0.7800(2)	0.2532(2)	0.4344(2)	C3	0.7806(2)	0.2573(1)	0.4322(1)	C3	0.7872(7)	0.2573(4)	0.4315(5)
C4	0.8673(2)	0.2772(1)	0.4826(2)	C4	0.8727(2)	0.2804(1)	0.4790(2)	C4	0.8737(1)	0.2811(4)	0.4768(5)
C5	0.8819(2)	0.3352(2)	0.4512(2)	C5	0.8859(2)	0.3300(1)	0.4462(2)	C5	0.8858(4)	0.3350(4)	0.4420(8)
C11	0.7918(3)	0.3972(2)	0.3367(2)	C11	0.7912(2)	0.3992(1)	0.3305(2)	C11	0.7809(7)	0.3996(4)	0.3280(8)
C12	0.8216(2)	0.3953(2)	0.2605(2)	C12	0.8229(2)	0.3969(2)	0.2569(2)	C12	0.8237(7)	0.3971(4)	0.2558(5)
C13	0.8801(3)	0.3532(2)	0.2463(2)	C13	0.8805(2)	0.3538(2)	0.2436(2)	C13	0.8807(6)	0.3528(6)	0.2425(5)
C14	0.9153(3)	0.3574(2)	0.1803(2)	C14	0.9150(2)	0.3579(2)	0.1788(2)	C14	0.9145(7)	0.3571(8)	0.1782(8)
C15	0.8908(3)	0.4033(2)	0.1297(3)	C15	0.8922(2)	0.4087(2)	0.1286(2)	C15	0.8850(8)	0.4028(7)	0.1302(7)
C16	0.8308(3)	0.4449(2)	0.1421(3)	C16	0.8315(3)	0.4478(2)	0.1410(2)	C16	0.8378(8)	0.4468(5)	0.1419(8)
C17	0.7955(3)	0.4403(2)	0.2067(2)	C17	0.7982(2)	0.4430(2)	0.2045(2)	C17	0.8021(8)	0.4428(4)	0.2050(5)
C21	0.6536(3)	0.2882(2)	0.3030(2)	C21	0.6574(2)	0.2888(2)	0.3016(2)	C21	0.6593(6)	0.2885(5)	0.3027(5)
C22	0.5717(2)	0.3274(2)	0.2916(2)	C22	0.5725(2)	0.3269(1)	0.2917(2)	C22	0.5730(7)	0.3274(4)	0.2915(6)
C23	0.5038(3)	0.3156(2)	0.3291(2)	C23	0.5081(2)	0.3151(2)	0.3325(2)	C23	0.5101(7)	0.3153(4)	0.3331(6)
C24	0.4244(3)	0.3497(2)	0.3164(2)	C24	0.4274(2)	0.3487(2)	0.3201(2)	C24	0.4282(7)	0.3478(8)	0.3220(8)
C25	0.4122(3)	0.3964(2)	0.2654(3)	C25	0.4098(2)	0.3983(2)	0.2678(2)	C25	0.4107(8)	0.3936(5)	0.2705(7)
C26	0.4783(3)	0.4081(2)	0.2272(3)	C26	0.4727(3)	0.4062(2)	0.2269(2)	C26	0.4698(8)	0.4041(5)	0.2281(7)
C27	0.5377(3)	0.3743(2)	0.2399(3)	C27	0.5327(3)	0.3727(2)	0.2388(2)	C27	0.5488(8)	0.3707(5)	0.2388(7)
C31	0.7731(3)	0.1973(2)	0.4441(2)	C31	0.7446(2)	0.1995(2)	0.4455(2)	C31	0.7465(7)	0.2001(4)	0.4481(8)
C32	0.8784(3)	0.1461(2)	0.4194(2)	C32	0.7922(2)	0.1874(1)	0.4230(2)	C32	0.7959(8)	0.1484(4)	0.4239(8)
C33	0.7808(3)	0.1346(2)	0.3406(3)	C33	0.7860(2)	0.1361(2)	0.3494(2)	C33	0.7843(7)	0.1362(4)	0.3472(7)
C34	0.8268(3)	0.0990(2)	0.3193(3)	C34	0.8311(3)	0.1068(2)	0.3287(2)	C34	0.8323(8)	0.0978(5)	0.3270(8)
C35	0.8133(3)	0.0532(2)	0.3762(4)	C35	0.8835(3)	0.0524(2)	0.3632(2)	C35	0.8840(8)	0.0522(5)	0.3684(8)
C36	0.8434(3)	0.0622(2)	0.4547(3)	C36	0.8908(3)	0.0628(2)	0.4611(3)	C36	0.8902(8)	0.0616(5)	0.4626(8)
C37	0.8389(3)	0.1087(2)	0.4763(3)	C37	0.8447(3)	0.1101(2)	0.4608(2)	C37	0.8458(8)	0.1104(5)	0.4604(8)
C41	0.9400(3)	0.2938(2)	0.3460(2)	C41	0.9456(2)	0.2495(1)	0.5488(2)	C41	0.9492(8)	0.2495(4)	0.5423(5)
C42	1.0125(2)	0.2131(1)	0.5167(2)	C42	1.0171(2)	0.2153(1)	0.5165(2)	C42	1.0194(8)	0.2168(4)	0.5152(5)
C43	1.0020(3)	0.2013(2)	0.4374(2)	C43	1.0074(2)	0.2041(1)	0.4381(2)	C43	1.0091(7)	0.2048(4)	0.4374(8)
C44	1.0681(3)	0.1694(2)	0.4146(2)	C44	1.0733(2)	0.1706(1)	0.4172(2)	C44	1.0759(8)	0.1718(4)	0.4188(7)
C45	1.1471(3)	0.1493(2)	0.4715(3)	C45	1.1502(2)	0.1490(2)	0.4749(2)	C45	1.1518(7)	0.1498(5)	0.4788(7)
C46	1.1383(3)	0.1617(2)	0.5500(3)	C46	1.1607(3)	0.1603(2)	0.5531(2)	C46	1.1628(8)	0.1600(6)	0.5531(7)
C47	1.0925(3)	0.1935(2)	0.3718(2)	C47	1.0948(2)	0.1933(2)	0.3731(2)	C47	1.0954(7)	0.1945(4)	0.3720(8)
C51	0.9211(3)	0.3643(2)	0.4743(2)	C51	0.9732(2)	0.3697(1)	0.4719(2)	C51	0.9750(7)	0.3712(5)	0.4685(8)
C52	0.9813(3)	0.4110(2)	0.3430(2)	C52	0.9858(2)	0.4116(1)	0.3398(2)	C52	0.9861(7)	0.4116(4)	0.3382(8)
C53	1.0623(3)	0.4113(2)	0.6093(3)	C53	1.0205(2)	0.4546(1)	0.5344(2)	C53	1.0214(7)	0.4557(4)	0.5333(8)
C54	1.0737(3)	0.4343(2)	0.6636(3)	C54	0.9330(2)	0.4946(1)	0.5949(2)	C54	0.9325(7)	0.4930(4)	0.5937(8)
C55	1.0093(3)	0.4943(2)	0.6586(3)	C55	1.0101(2)	0.4928(2)	0.6618(2)	C55	1.0081(8)	0.4902(5)	0.6608(7)
C56	0.9303(3)	0.4974(2)	0.5917(3)	C56	1.0743(2)	0.4885(2)	0.8682(2)	C56	1.0736(8)	0.4458(5)	0.8687(8)
C57	0.9161(3)	0.4366(2)	0.5372(2)	C57	1.0626(2)	0.4885(2)	0.6075(2)	C57	1.0630(7)	0.4077(5)	0.6051(8)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Decabenzylgermanocen (2)				Decabenzylstannocen (3)				Decabenzylplumbocen (4)			
Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
C6	0.6465(2)	0.3790(2)	0.3553(2)	C6	0.6672(2)	0.3862(1)	0.6126(2)	C6	0.6481(6)	0.3661(4)	0.6182(5)
C7	0.6218(2)	0.3205(2)	0.4888(2)	C7	0.6201(2)	0.3263(1)	0.5913(2)	C7	0.6264(1)	0.3092(1)	0.309(2)
C8	0.7013(3)	0.2863(2)	0.6274(2)	C8	0.6985(2)	0.2898(1)	0.6303(2)	C8	0.6987(6)	0.2810(4)	0.6325(5)
C9	0.7760(2)	0.3237(2)	0.6666(2)	C9	0.7744(2)	0.3263(1)	0.6721(2)	C9	0.7740(6)	0.3272(4)	0.6738(5)
C10	0.7413(2)	0.3810(2)	0.6553(2)	C10	0.7429(2)	0.3866(1)	0.6610(2)	C10	0.7443(7)	0.3864(4)	0.6643(5)
C61	0.3826(3)	0.6793(2)	0.3794(2)	C61	0.3862(2)	0.6732(1)	0.3808(2)	C61	0.3878(6)	0.4400(4)	0.5877(5)
C62	0.6194(2)	0.6727(2)	0.3239(2)	C62	0.6156(2)	0.6758(1)	0.3280(2)	C62	0.6165(6)	0.4761(4)	0.5296(5)
C63	0.6103(3)	0.6650(2)	0.4653(2)	C63	0.6585(2)	0.5288(1)	0.5528(2)	C63	0.6807(7)	0.5301(5)	0.5517(7)
C64	0.6393(3)	0.5001(2)	0.3984(3)	C64	0.6077(2)	0.5630(2)	0.5015(3)	C64	0.6089(7)	0.5811(6)	0.4976(8)
C65	0.6782(3)	0.3282(2)	0.3004(3)	C65	0.6780(2)	0.3497(2)	0.4287(3)	C65	0.6786(6)	0.4287(6)	0.4209(6)
C66	0.6788(3)	0.5637(2)	0.3080(3)	C66	0.6293(2)	0.4955(2)	0.3983(2)	C66	0.6282(6)	0.4915(5)	0.3979(6)
C67	0.6487(3)	0.3261(2)	0.3337(3)	C67	0.6007(2)	0.4599(1)	0.4498(2)	C67	0.5978(7)	0.4587(4)	0.4520(8)
C71	0.3269(3)	0.2995(2)	0.3391(2)	C71	0.3266(2)	0.3068(2)	0.3525(2)	C71	0.3244(6)	0.3086(4)	0.3444(5)
C72	0.4489(3)	0.2983(1)	0.7993(2)	C72	0.4477(2)	0.3032(1)	0.5925(2)	C72	0.4488(6)	0.3054(4)	0.5642(6)
C73	0.3181(3)	0.2871(2)	0.3328(2)	C73	0.3569(2)	0.2893(1)	0.3368(2)	C73	0.3587(7)	0.2908(4)	0.5393(6)
C74	0.2887(3)	0.2833(2)	0.6598(3)	C74	0.2840(2)	0.2858(2)	0.3695(2)	C74	0.2855(8)	0.2872(4)	0.5713(6)
C75	0.3012(3)	0.2933(2)	0.6667(3)	C75	0.3017(2)	0.2958(2)	0.6895(2)	C75	0.3037(6)	0.2987(5)	0.6521(7)
C76	0.3909(3)	0.3057(2)	0.6931(2)	C76	0.3920(2)	0.3089(2)	0.6948(2)	C76	0.3924(8)	0.3107(5)	0.6970(6)
C77	0.6660(3)	0.3087(2)	0.6593(2)	C77	0.6682(2)	0.3137(2)	0.6623(2)	C77	0.6647(7)	0.3154(5)	0.6653(6)
C81	0.7019(3)	0.2219(2)	0.6394(2)	C81	0.6982(2)	0.2258(1)	0.6336(2)	C81	0.6969(7)	0.2265(4)	0.6349(5)
C82	0.6799(2)	0.1979(2)	0.7073(2)	C82	0.6768(2)	0.1965(1)	0.7085(2)	C82	0.6771(6)	0.1983(4)	0.7050(5)
C83	0.6733(3)	0.1384(2)	0.7148(2)	C83	0.6705(2)	0.1367(1)	0.7071(2)	C83	0.6697(7)	0.1392(4)	0.7076(6)
C84	0.6561(3)	0.1144(2)	0.7813(3)	C84	0.6538(2)	0.1128(1)	0.7782(2)	C84	0.6541(7)	0.1181(4)	0.7717(6)
C85	0.6497(3)	0.1990(2)	0.8413(3)	C85	0.6426(2)	0.1965(1)	0.8351(2)	C85	0.6440(7)	0.1458(4)	0.8329(6)
C86	0.6486(3)	0.2077(2)	0.8346(2)	C86	0.6468(2)	0.2063(1)	0.8310(2)	C86	0.6473(7)	0.2052(4)	0.8294(6)
C87	0.6668(3)	0.2317(2)	0.7682(2)	C87	0.6680(2)	0.2320(1)	0.7656(2)	C87	0.6658(7)	0.2328(4)	0.7682(6)
C91	0.8733(3)	0.3071(2)	0.7127(2)	C91	0.8736(2)	0.3062(1)	0.7177(2)	C91	0.8729(7)	0.3073(4)	0.7187(6)
C92	0.3151(2)	0.3303(2)	0.7964(2)	C92	0.3150(2)	0.3294(1)	0.8013(2)	C92	0.3187(7)	0.3288(4)	0.8031(6)
C93	0.8738(3)	0.3206(2)	0.8566(2)	C93	0.8722(2)	0.3188(1)	0.8597(2)	C93	0.8747(7)	0.3182(4)	0.8621(6)
C98	0.3132(3)	0.3409(2)	0.3329(2)	C98	0.3138(2)	0.3378(2)	0.3268(2)	C98	0.3148(6)	0.3265(4)	0.3375(6)
C99	0.3954(3)	0.3718(2)	0.3517(3)	C99	0.3978(2)	0.3566(1)	0.3568(2)	C99	0.3985(7)	0.3688(4)	0.3572(6)
C96	1.0373(3)	0.3831(2)	0.8923(3)	C96	1.0400(2)	0.3795(2)	0.8990(2)	C96	1.0417(7)	0.3787(4)	0.9015(7)
C97	0.9982(3)	0.3621(2)	0.8160(2)	C97	0.9988(2)	0.3600(2)	0.8219(2)	C97	1.0012(7)	0.3596(4)	0.8247(6)
C101	0.7999(3)	0.6336(2)	0.6891(2)	C101	0.7990(2)	0.6363(1)	0.6932(2)	C101	0.7988(7)	0.4372(4)	0.7034(5)
C102	0.7824(3)	0.6323(1)	0.6790(2)	C102	0.7866(2)	0.6549(1)	0.7778(2)	C102	0.7874(7)	0.4562(4)	0.7818(6)
C103	0.8560(3)	0.4808(2)	0.8234(3)	C103	0.8605(3)	0.4820(1)	0.8337(2)	C103	0.8612(6)	0.4818(4)	0.8382(6)
C106	0.8444(4)	0.3012(2)	0.8944(3)	C104	0.8500(4)	0.3018(2)	0.9046(2)	C104	0.8468(1)	0.4612(5)	0.9059(7)
C105	0.7398(3)	0.6947(2)	0.1090(3)	C105	0.7652(4)	0.6959(2)	0.9198(2)	C105	0.767(1)	0.4951(5)	0.8226(7)
C106	0.6834(4)	0.4666(2)	0.8370(3)	C106	0.6909(3)	0.4685(2)	0.8681(2)	C106	0.693(1)	0.4608(5)	0.8672(6)
C107	0.6983(3)	0.4638(2)	0.8757(3)	C107	0.7017(3)	0.4679(2)	0.8798(2)	C107	0.7021(6)	0.4488(4)	0.7862(5)

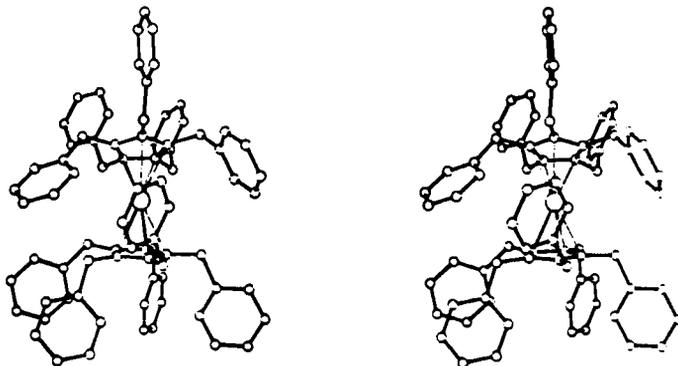


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung eines Moleküls von Decabenzylgermanocen (2)

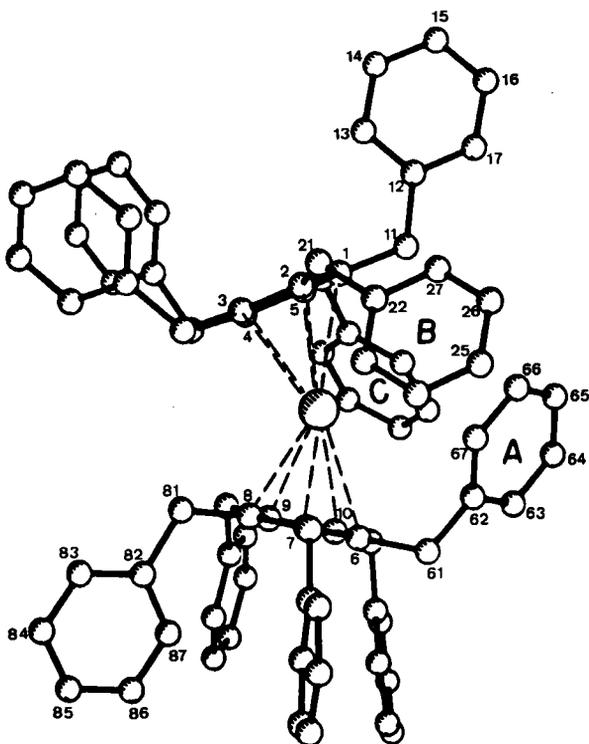


Abb. 2. PLUTO-Darstellung eines Moleküls von Decabenzylstannocen (3) mit dem angewandten Numerierungsschema für die C-Atome

koordinaten angegeben (C1 bis C5 sind die Kohlenstoffatome des einen Cyclopentadienylrings mit den Benzylgruppen 1–5 (C11–C17 bis C51–C57) und C6 bis C10 bzw. C61 bis C107 die C-Atome des zweiten Pentabenzylcyclopentadienyl-Liganden). Abb. 1 zeigt das Molekül von 2 in stereoskopischer Darstellung und Abb. 2 eine PLUTO-Darstellung des Moleküls von 3 mit der Numerierung der einzelnen C-Atome.

Tab. 3. Vergleich von Strukturparametern für die Metallocene **2**, **3** und **4**<sup>a)</sup>

Parameter	(C <sub>5</sub> Bzl <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ge <b>2</b>	(C <sub>5</sub> Bzl <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Sn <b>3</b>	(C <sub>5</sub> Bzl <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Pb <b>4</b>
d(M-C) [Å] <sup>b)</sup>	Cp <sup>1</sup> 2.53(9)	2.72(8)	2.80(7)
	2.429(3) - 2.636(4)	2.615(3) - 2.818(3)	2.680(9) - 2.871(9)
	Cp <sup>2</sup> 2.59(12)	2.70(5)	2.78(1)
	2.441(4) - 2.723(4)	2.640(3) - 2.756(3)	2.740(9) - 2.818(9)
b, b' [Å] <sup>c)</sup>	Cp <sup>1</sup> 2.228	2.428	2.499
	Cp <sup>2</sup> 2.265	2.410	2.497
c, c' [Å] <sup>d)</sup>	Cp <sup>1</sup> 2.240(4)	2.439(3)	2.507(10)
	Cp <sup>2</sup> 2.288(4)	2.415(3)	2.500(10)
d, d' [Å] <sup>e)</sup>	Cp <sup>1</sup> 0.232	0.21	0.20
	Cp <sup>2</sup> 0.324	0.16	0.12
α [°] <sup>f)</sup>	31.0(1)	32.8(2)	33.3
β [°] <sup>g)</sup>	149.0(1)	147.2(2)	146.7
γ [°] <sup>h)</sup>	163.1(1)	155.89(9)	153.4
d(M-Ph) [Å]	A 3.635 - 5.509	3.472 - 5.192	3.399 - 5.029
	B 4.107 - 5.847	4.092 - 5.745	4.116 - 5.747
	C 3.739 - 5.554	3.627 - 5.381	3.557 - 5.299

<sup>a)</sup> Die geschätzten Standardabweichungen für die letzte Ziffer sind in Klammern angegeben. — <sup>b)</sup> Mittlerer Metall-Kohlenstoffabstand und Bereich für jeden Cyclopentadienylring. — <sup>c)</sup> Rechtwinklige Projektion vom Metallatom auf die Ringebene; die Ringnormale zum Metallatom, Metall-Ringebenen-Abstand. — <sup>d)</sup> Abstand zwischen Metallatom und Ringmittelpunkt. — <sup>e)</sup> Abstand zwischen dem Ringmittelpunkt und der Normalen zum Metallatom, berechnet gemäß  $d(c^2 - b^2)^{1/2}$  und  $d'(c'^2 - b'^2)^{1/2}$ . — <sup>f)</sup> Winkel zwischen den beiden Ringebenen an ihrer Schnittlinie. — <sup>g)</sup> Winkel zwischen den beiden Projektionen, Normalen  $b, b'$  vom Metallatom auf die Ringebenen ( $\alpha + \beta = 180^\circ$ ). — <sup>h)</sup> Winkel zwischen den beiden Projektionen,  $c, c'$ , vom Metallatom auf die Ringmittelpunkte.

Die Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß die isostrukturellen Verbindungen **2**, **3** und **4** monomer vorliegen und daß die beiden Cyclopentadienylringe am Zentralatom  $\eta^5$ -gebunden sind. Tab. 3 zeigt die Bereiche der Metall-Cyclopentadienyl-Kohlenstoffabstände, ihren Mittelwert, die Metall-Ringebenen- und -Ringmittelpunktsabstände, die Versetzung des Metallatoms vom Schnittpunkt der Cyclopentadienylring-Mittelpunktsachsen (in Richtung auf die Schnittlinie der Ringebenen), die Winkel zwischen den beiden Ringebenen, die Winkel am Metallzentrum (siehe Abb. 3) und die Bereiche der Metall-Kohlenstoff-Abstände der drei zum Metallatom hin orientierten Phenylgruppen.

Erwartungsgemäß nimmt mit der Größe des Zentralatoms der Metall-Ringabstand zu, wobei die Zunahme beim Übergang von **2** zu **3** ausgeprägter ist als von **3** zu **4**.

Der Winkel zwischen den Ringebenen ( $\alpha$ ) bzw. zwischen den Ringnormalen zum Metall ( $\beta$ ) zeigt beim Wechsel des Zentralatoms lediglich eine Zu- bzw. Abnahme von  $1.8^\circ$  (**2** zu **3**) und  $0.5^\circ$  (**3** zu **4**). Die auffallende Verkleinerung des Winkels zwischen den Verbindungslinien vom Metall zu den Ringzentren ( $\gamma$ ) um  $7.2^\circ$  beim Übergang von **2** nach **3** ist weniger auf die Veränderung des Winkels zwischen den Ringebenen zurückzuführen als vielmehr auf die geringere Versetzung des

größeren Zinnatoms vom Schnittpunkt der Cyclopentadienyl-Mittelpunktsachsen. Das Ausmaß der Versetzung läßt sich beim Cyclopentadienylring am Abstand zwischen Ringmittelpunkt und Ansatz der Normalen zum Metallatom ablesen ( $d$ -Wert, 0.324 Å bei **2** zu 0.16 Å bei **3**, siehe Abb. 3).

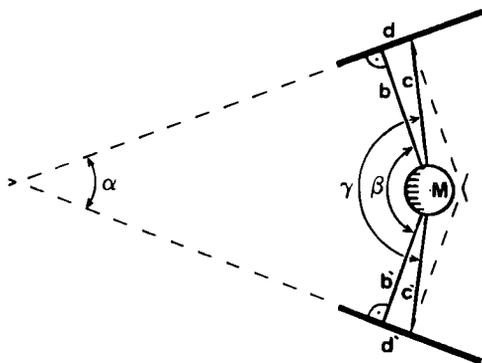


Abb. 3. Darstellung der Winkel und Abstände zwischen den beiden Pentabenzylcyclopentadienyl-Liganden und den Zentralatomen in **2**, **3** und **4**

Der Effekt der stärkeren Versetzung des kleineren Zentralatoms in Richtung auf die Schnittlinie der Cyclopentadienyl-Ringebenen ist unter anderem auch beim Vergleich der Strukturen von Germanocen und Stannocen festzustellen<sup>15)</sup>. Auch von den verwandten Decamethylmetallocenen stehen Strukturdaten zur Verfügung. So sind die gemittelten Metall-Ringkohlenstoffabstände von  $\text{Ge}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ <sup>16)</sup> und  $\text{Sn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ <sup>17)</sup> etwas kürzer als die von **2** und **3**, während die entsprechenden Werte für  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ <sup>18)</sup> im Bereich der Abstände von **4** liegen. Bei  $\text{Sn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  beträgt der Winkel  $\beta$  143.6° bzw. 144.6° (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle)<sup>17)</sup>, in  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  der Winkel  $\gamma$  151°<sup>18)</sup>.

Besonders bemerkenswert ist, daß sich in den Komplexen **2**, **3** und **4** von den jeweils zehn Benzylgruppen sieben vom Zentralatom weg und drei zu ihm hin orientieren. Abb. 2 zeigt diese Verhältnisse für **3**. Die Phenylringebene der am C-Atom C6 gebundenen Benzylgruppe wird dabei vom anzunehmenden Vektor des freien Elektronenpaares am Metallatom durchstoßen. Die Benzylgruppen C21 – C27 und C51 – C57 flankieren die Wirkungssphäre des freien Elektronenpaares. Dem Metallatom am nächsten gelegen sind jeweils die *ortho*-Kohlenstoffatome der Phenylringe mit Ausnahme der Phenylgruppe B in **2**, deren tertiäres C-Atom den geringsten Abstand zum Germaniumatom aufweist.

Diese Art der Ligandenanordnung ergibt einen wirksamen Schutzschild für die Metallatome und erklärt die erstaunliche Stabilität der Verbindungen, insbesondere der Komplexe **2** und **3** gegenüber Luftsauerstoff. Demgegenüber sind die entsprechenden Cyclopentadienyl- und Decamethylcyclopentadienylgermanium- und -zinn-Derivate luftempfindlich.

In den bisher bekannten Zinn(II)-Komplexen  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>19)</sup>,  $p\text{-(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{SnCl}(\text{AlCl}_4)$ <sup>20)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{SnCl}(\text{AlCl}_4)$ <sup>20)</sup>,  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]_2\text{Sn}$ <sup>21)</sup> geht von den  $6\pi$ -Ringsystemen ein vergleichbarer Schutz für das freie Elektronenpaar des zwei-

wertigen Zinns aus, was unter anderem die außergewöhnliche Luftstabilität der letztgenannten Verbindung erklärt. In Tab. 4 sind die Abstände der auf diese Weise mit dem Zinnatom in Wechselwirkung tretenden Aromaten angegeben. Obgleich die Abstände Sn—C<sub>Ph</sub> in **3** im Vergleich zu jenen in den letztgenannten Sn<sup>II</sup>-Verbindungen und auch zu jenen in η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Übergangsmetall-Komplexen relativ lang sind, erscheint eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares mit den 6π-Systemen doch sehr wahrscheinlich. Das gilt besonders, wenn man ein freies Elektronenpaar mit stark gerichtetem Charakter annimmt. So weisen SCF-Xα-SW-Berechnungen für Stannocen dieses Elektronenpaar im 5. besetzten Orbital, ca. 2 eV stabiler als das HOMO, aus<sup>22)</sup>.

Tab. 4. Vergleich von bisher bekannten Sn<sup>II</sup>-Aromaten-π-Wechselwirkungen

Verbindung	d(Sn-Aromat) [Å]	Lit.
<sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Sn(AlCl <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3.03 bis 3.08	19)
<sup>6</sup> -p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SnCl(AlCl <sub>4</sub> )	2.93 bis 3.27	20)
<sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> SnCl(AlCl <sub>4</sub> )	3.05 bis 3.39	20)
[((C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Sn] <sub>2</sub>	3.46 bis 4.32	21)
(C <sub>5</sub> Bzl <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Sn	3.472 bis 5.192	diese Arbeit

Bisher sind noch keine Strukturen von Bis(pentabenzylcyclopentadienyl)-Komplexen von Übergangsmetallen ohne gerichtete Elektronenpaare bekannt, an Hand derer man entscheiden könnte, ob die gefundene Orientierung der Benzylgruppen in **2**, **3** und **4** allein auf elektronische Effekte oder aber auch auf sterische Effekte zurückzuführen ist. (C<sub>5</sub>Bzl<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub>, der erste röntgenographisch aufgeklärte Mono(pentabenzylcyclopentadienyl)-Komplex eines Übergangsmetalls zeigt allerdings, daß von den fünf Benzylgruppen des C<sub>5</sub>Bzl<sub>5</sub>-Ringes vier vom Cobalt weg und eine in Richtung auf die Co(CO)<sub>2</sub>-Gruppe orientiert sind<sup>23)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie dem *U.S. Office of Naval Research (J.J.Z.)* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Diese Untersuchungen wurden außerdem durch Sondermittel der *TU Berlin* im Rahmen des Austauschprogrammes *TU Berlin-University of Oklahoma* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von trockenem, Sauerstoff-freiem Argon mittels Schlenk- und Vakuumtechniken durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet und von blauem Natriumbenzophenonketyl unter Argon abdestilliert, um sie dann direkt zu verwenden oder unter Argon aufzubewahren.

Die Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen, Argon-gefüllten Kapillaren bestimmt, die C,H-Analysen mit einem Perkin-Elmer 240 C CHN-Elemental-Analyzer und die Metallanalysen mit einem Atomabsorptions-Spektrometer Perkin-Elmer 2380 angefertigt. Dabei wurden die Germaniumproben als Aceton-Lösung, die Zinn- und Bleiproben in wäßriger Phase nach Aufschluß mit konz. HCl(Sn) bzw. HNO<sub>3</sub>(Pb) vcrmessen.

**Pentabenzylcyclopentadienyllithium (1):** Zu einer Lösung von 1.50 g (2.90 mmol) Pentabenzylcyclopentadien in 10 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren bei 0°C innerhalb von 15 min 2.0 ml einer 1.5 M Lösung von Butyllithium in Hexan. Die Lösung färbt sich augenblicklich rot. Nach beendeter Zugabe wird die tiefrote Lösung noch 15 min bei 0°C gerührt und anschließend direkt zur Synthese von **2**, **3** und **4** eingesetzt.

**Decabenzylgermanocen (2):** Zu einer Suspension von 0.47 g (1.45 mmol)  $\text{GeI}_2$  in 5 ml Tetrahydrofuran tropft man bei 0°C eine Lösung von 2.90 mmol **1** in 15 ml Tetrahydrofuran/Hexan. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittelgemisch i. Vak. abgezogen, der braune, ölige Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen, von Unlöslichem dekantiert und die klare, gelborange Lösung bis zum Auftreten eines Niederschlages eingengt. Durch Übersichten mit Pentan werden blaßgelbe Kristalle erhalten, die zur Befreiung von anhaftenden Lithiumverunreinigungen noch zweimal aus Benzol durch Übersichten mit Pentan umkristallisiert werden. Ausb. 0.42 g (26%), Zers.-P. 105°C. — IR<sup>24</sup> (CsI): 3097, 3076, 3054, 3020, 2995, 2913, 2832, 1601, 1582, 1492, 1450, 1440, 1425, 1414, 1335, 1325, 1290, 1264, 1180, 1155, 1105, 1075, 1029, 755, 740, 731, 711, 707, 694, 473, 462, 456, 330, 299, 272, 218 cm<sup>-1</sup>. — Raman<sup>25</sup>: 1603, 1584, 1032, 1004, 96 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR<sup>26</sup> ([D<sub>6</sub>]Benzol, Konz. 29 mg/ml):  $\delta = 4.02$  (s; 20H, CH<sub>2</sub>), 7.08 (s; 50H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR<sup>27</sup> ([D<sub>6</sub>]Benzol, Konz. 31 mg/ml):  $\delta = 32.21$  (s; CH<sub>2</sub>), 124.88 (s; C<sub>3</sub>), 126.01 (s; Ph-C-4), 128.44, 129.15 (Ph-C-2/6, -3/5), 141.33 (s; Ph-C-1). — MS<sup>28</sup> (12 eV, 270°C):  $m/z = 589$  (20%) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>5</sub>Ge]<sup>+</sup>, 516 (90) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>5</sub>H]<sup>+</sup>, 514 (100) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>5</sub> — H]<sup>+</sup>, 425 (50) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>4</sub>H]<sup>+</sup>, 423 (10) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>4</sub> — H]<sup>+</sup>, 333 (10) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>3</sub>H]<sup>+</sup>, 331 (10) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>3</sub> — H]<sup>+</sup>, 257 (15) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>2</sub>HCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 255 (20) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>2</sub>HCH<sub>2</sub> — H]<sup>+</sup>, 91 (60) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>. — (70 eV, 240°C):  $m/z = 589$  (1%), 516 (10), 514 (10), 425 (10), 423 (2), 333 (3), 331 (3), 257 (3), 255 (10), 91 (100).

C<sub>80</sub>H<sub>70</sub>Ge (1104.0) Ber. C 87.03 H 6.39 Ge 6.58 Gef. C 87.43 H 6.47 Ge 6.55

**Decabenzylstannocen (3):** Eine Lösung von 0.31 g (1.65 mmol) SnCl<sub>2</sub> in 15 ml Tetrahydrofuran wird bei 0°C zu einer Lösung von 3.30 mmol **1** in 15 ml Tetrahydrofuran/Hexan getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Lösungsmittelgemisch i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 30 ml Toluol aufgenommen und die Lösung dekantiert. Unter Eiskühlung und gleichzeitigem Einengen der Lösung erhält man ein gelbes Kristallpulver. Ausb. 1.05 g (55%), Zers.-P. 95°C. — IR<sup>24</sup> (CsI): 3096, 3077, 3055, 3020, 2993, 2958, 2908, 2832, 1601, 1581, 1492, 1450, 1428, 1409, 1334, 1325, 1290, 1260, 1180, 1153, 1100, 1073, 1028, 820, 801, 755, 740, 730, 712, 705, 693, 473, 457, 297, 270, 219 cm<sup>-1</sup>. — Raman<sup>25</sup>: 1597, 1578, 1400, 1034, 1006, 804, 341, 336, 304, 202, 191, 182, 113, 88, 48 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR<sup>26</sup> ([D<sub>6</sub>]Benzol, Konz. 13 mg/ml):  $\delta = 3.98$  (s; 20H, CH<sub>2</sub>), 7.11 (s; 50H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR<sup>27</sup> ([D<sub>6</sub>]Benzol, Konz. 17 mg/ml):  $\delta = 32.26$  (s; CH<sub>2</sub>), 123.63 (s; C<sub>3</sub>), 126.04 (s; Ph-C-4), 128.49, 129.19 (Ph-C-2/6, -3/5), 142.24 (s; Ph-C-1). — MS<sup>28</sup> (12 eV, 280°C):  $m/z = 635$  (?) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>5</sub>Sn]<sup>+</sup>, 516 (85%), 514 (100), 425 (65), 423 (15), 333 (10), 331 (15), 257 (10), 255 (15), 91 (100). — (70 eV, 240°C):  $m/z = 635$  (?), 516 (5%), 514 (5), 425 (5), 423 (1), 333 (1), 331 (1), 257 (1), 255 (3), 91 (100).

C<sub>80</sub>H<sub>70</sub>Sn (1150.1) Ber. C 83.55 H 6.13 Sn 10.32 Gef. C 83.62 H 6.42 Sn 10.11

**Decabenzylplumbocen (4):** Darstellung analog **2**, aber bei Raumtemp., aus 0.32 g (0.98 mmol) Pb(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 10 ml Tetrahydrofuran und 1.96 mmol **1** in 15 ml Tetrahydrofuran/Hexan. Nach beendeter Zugabe wird noch 12 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog **3**. Ausb. 0.61 g (50%), Zers.-P. 110°C. — IR<sup>24</sup> (CsI): 3096, 3072, 3052, 3019, 2993, 2907, 2832, 1601, 1580, 1492, 1450, 1428, 1405, 1334, 1327, 1290, 1260, 1180, 1153, 1072, 1028, 755, 741, 729, 713, 699, 693, 473, 460, 455, 295, 269, 218 cm<sup>-1</sup>. — Raman<sup>25</sup>: 1605, 1585, 1467, 1409, 1034, 1005, 802, 367, 342, 329, 300, 222, 190, 180, 94, 72 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR<sup>26</sup> ([D<sub>6</sub>]Benzol, Konz. 15 mg/ml):  $\delta = 4.05$  (s; 20H, CH<sub>2</sub>), 7.116, 7.125 (s; 50H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR<sup>27</sup>

([D<sub>6</sub>]Benzol, Konz. 22 mg/ml):  $\delta$  = 31.99 (s; CH<sub>2</sub>), 124.31 (s; C<sub>5</sub>), 126.02 (s; Ph-C-4), 128.53, 128.80 (Ph-C-2/6, -3/5), 143.16 (s; Ph-C-1). — MS<sup>28)</sup> (12 eV, 240°C):  $m/z$  = 722 (?) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>3</sub>Pb]<sup>+</sup>, 516 (100%), 514 (90), 425 (30), 423 (5), 333 (4), 331 (5), 257 (5), 255 (10), 91 (20). — (70 eV, 210°C):  $m/z$  = 722 (?), 516 (15%), 514 (20), 425 (10), 423 (3), 333 (4), 331 (5), 257 (3), 255 (10), 91 (100).

C<sub>80</sub>H<sub>70</sub>Pb (1238.6) Ber. C 77.58 H 5.70 Pb 16.73 Gef. C 77.64 H 5.76 Pb 16.44

## CAS-Registry-Nummern

1: 103149-51-5 / 2: 103149-52-6 / 3: 103149-53-7 / 4: 103149-54-8 / GeI<sub>2</sub>: 13573-08-5 / SnCl<sub>2</sub>: 7772-99-8 / Pb(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 301-04-2 / Pentabenzylcyclopentadien: 67209-29-4

<sup>1)</sup> H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, J. Loebel und J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* **97**, 765 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 733 (1985).

<sup>2)</sup> M. J. Heeg, C. Janiak und J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4259 (1984).

<sup>3)</sup> R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **79**, 885 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 819 (1967).

<sup>4)</sup> M. J. Heeg, C. Janiak, H. Schumann und J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, in Vorbereitung.

<sup>5)</sup> S. W. Ng und J. J. Zuckerman, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **29**, 297 (1985).

<sup>6)</sup> S. S. Hirsch und W. J. Bailey, *J. Org. Chem.* **43**, 4090 (1978).

<sup>7)</sup> P. G. Harrison und J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6865 (1969).

<sup>8)</sup> P. G. Harrison und M. A. Healy, *J. Organomet. Chem.* **51**, 153 (1973).

<sup>9)</sup> P. G. Harrison und J. A. Richards, *J. Organomet. Chem.* **116**, C 7 (1976).

<sup>10)</sup> P. Jutzi und F. Kohl, *J. Organomet. Chem.* **164**, 141 (1979).

<sup>11)</sup> Pentabenzylcyclopentadien, C<sub>5</sub>Bzl<sub>5</sub>H, MS<sup>28)</sup> (12 eV, 200°C):  $m/z$  = 516 (100%) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>5</sub>H]<sup>+</sup>, 425 (65) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>4</sub>H]<sup>+</sup>, 333 (5) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>3</sub>H]<sup>+</sup>, 257 (10) [C<sub>5</sub>Bzl<sub>2</sub>HCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 91 (25) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>. — (70 eV, 60°C):  $m/z$  = 516 (5%), 425 (5), 333 (1), 257 (1), 91 (100).

<sup>12)</sup> Ranger Engineering Spectrometer. NaI-Scintillationszähler, konstante Beschleunigung, Quelle und Standard Ca<sup>119m</sup>SnO<sub>3</sub> bzw. Ca<sup>119</sup>SnO<sub>3</sub>, 77 K.

<sup>13)</sup> T. S. Dory und J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **264**, 295 (1984).

<sup>14)</sup> J. J. Zuckerman, in *Chemical Mössbauer Spectroscopy* (R. H. Herber, ed.), S. 267, Plenum Press, 1984.

<sup>15)</sup> M. Grenz, E. Hahn, W. W. du Mont und J. Pickardt, *Angew. Chem.* **96**, 69 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 61 (1984).

<sup>16)</sup> L. Fernholt, A. Haaland, P. Jutzi, F. X. Kohl und R. Seip, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **38**, 211 (1984).

<sup>17)</sup> P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger und Y. H. Tsai, *Chem. Ber.* **113**, 757 (1980).

<sup>18)</sup> J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones und C. A. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 925.

<sup>19)</sup> P. F. Rodesiler, T. Auel und E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7405 (1975).

<sup>20)</sup> M. S. Weiniger, P. F. Rodesiler und E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **18**, 751 (1975).

<sup>21)</sup> J. L. Lefferts, K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm und J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **21**, 1410 (1982).

<sup>22)</sup> S. G. Baxter, A. H. Cowley, J. G. Lasch, M. Lattman, W. P. Sharum und C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4064 (1982).

<sup>23)</sup> J. W. Chambers, A. J. Baskar, S. G. Bott, J. L. Atwood und M. D. Rausch, *Organometallics*, im Druck.

<sup>24)</sup> Perkin-Elmer Infrarot-Spektrophotometer 580 B.

<sup>25)</sup> Cary-82 Raman-Spektrophotometer mit Krypton-Laser.

<sup>26)</sup> Bruker WP 80 SI, 80 MHz, gegen TMS.

<sup>27)</sup> Bruker WP 80 SI, 33.6 MHz, gegen TMS.

<sup>28)</sup> HP-5985 B GC/MS-System. Angegebene Intensitäten wurden bei Werten über 5% auf volle 5- oder 10%-Stufen auf- bzw. abgerundet.

<sup>29)</sup> G. M. Sheldrick, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, 1976.

<sup>30)</sup> *International Tables for Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.

[59/86]