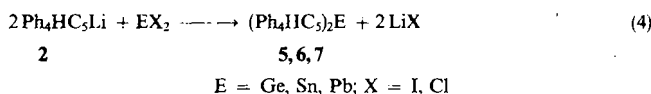


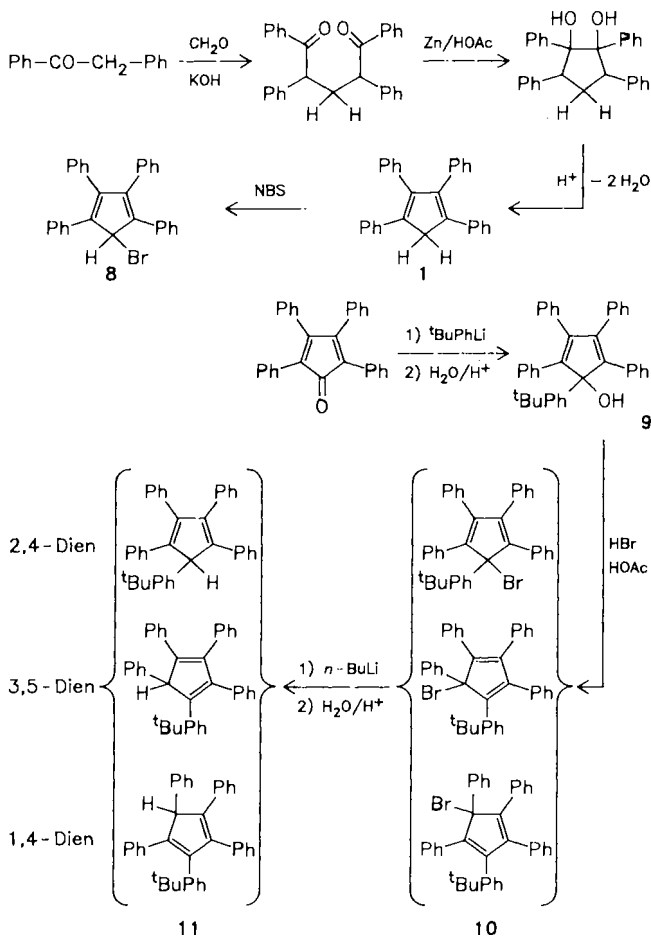
fallen hierbei in lösungsmittelfreier Form an. Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Hexan führt dagegen zur Isolierung der Tetrahydrofuran-Komplexe **2a**–**4a**. **3a** kann zusätzlich aus **1** und Natriumamid in heißem Tetrahydrofuran (THF) synthetisiert werden (Gl. 3).

Die in hohen Ausbeuten anfallenden, hochschmelzenden Verbindungen sind luftempfindlich. Sie lösen sich sehr gut in Tetrahydrofuran und Dimethylsulfoxid, nicht jedoch in Toluol und Hexan. **2a** und **3a** werden als gelbrote Kristalle bzw. farblose bis gelbliche lange Nadeln erhalten.

2 reagiert mit GeI_2 in Diethylether oder Toluol bzw. mit SnCl_2 oder PbCl_2 in Diethylether unter Bildung von Octaphenylgermanocen (**5**), -stannocen (**6**) und -plumbocen (**7**) (Gl. 4).



Schema 1. Darstellung von Tetraphenyl- und (4-*tert*-Butylphenyl)-tetraphenylcyclopentadien

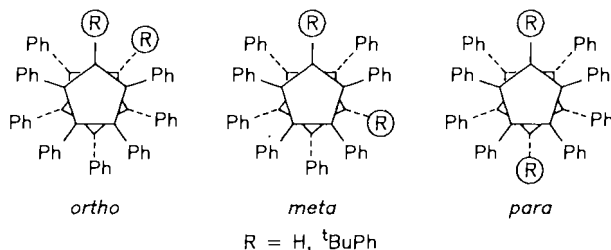


Die Verbindungen werden in mittelmäßigen Ausbeuten aus Benzol oder Toluol teilweise unter Hexanzusatz und Kühlung als feine, blaßgelbe (Ge), gelbe (Sn) oder rote (Pb) Kristallpulver erhalten. Die Luftstabilität nimmt von **5** zu **7** zu. Während bei **5** nach mehreren Tagen Zersetzung zu beobachten ist, bleibt **7** über mehrere Monate luftstabil. Ther-

misch zersetzen sich die Verbindungen bei ca. 200°C. Die Octaphenylmetallocene sind in Benzol oder Toluol mäßig aber weit besser löslich, als die entsprechenden Decaphenylmetallocene. In Tetrahydrofuran zersetzen sich die Verbindungen innerhalb weniger Minuten. Das zeigte sich bereits beim Versuch ihrer Synthese in diesem Lösungsmittel. Das Auftreten von grau-schwarzen Metall-Niederschlägen deutet daraufhin, daß in THF-haltigem Medium auch eine Reduktion der Metalldihalogenide durch **2a** oder **3a** als Konkurrenzreaktion abläuft. Beim Bleisalz ist dessen Reduktion auch in Diethylether noch eine deutlich erkennbare Nebenreaktion. Massenspektrometrisch wird neben Tetraphenylcyclopentadien als Zersetzungs- bzw. Reduktionsprodukt das dimere Bis(tetraphenylcyclopentadien), $(\text{Ph}_4\text{HC}_5)_2$, beobachtet.

Die Züchtung von zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen gelang bis jetzt nicht, was auf die unsymmetrischen Liganden und damit zusammenhängend die mögliche Existenz von drei Rotameren (siehe Schema 2) zurückgeführt werden könnte. NMR-spektrometrische Untersuchungen an Octaphenylferrocen (parallele Cyclopentadienylringe) ergaben jedoch keinen Hinweis auf eine eingeschränkte Rotation der Cp-Ringe oberhalb -95°C^4) und auch die Octaphenylmetallocene **5**–**7** zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein scharfes Singulett für das Methinproton, was gegen eine Rotationsbarriere der Cp-Ringe spricht.

Schema 2. Mögliche Rotamere bei Verwendung unsymmetrischer Liganden



Die Synthese von (4-*tert*-Butylphenyl)tetraphenylcyclopentadien (**11**) lehnt sich an die Darstellung von Pentaphenylcyclopentadien^{1,11}) an. Tetraphenylcyclopentadienon wird durch 4-*tert*-Butylphenyllithium in das farblose Cyclopentadienol (**9**) übergeführt, aus dem unter Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig leicht orangegelbes (4-*tert*-Butylphenyl)tetraphenylcyclopentadienylbromid (**10**) gebildet wird. Dieses wird über das Lithiumsalz und dessen Zersetzung zum Kohlenwasserstoff reduziert (Schema 1).

Die Verschiedenartigkeit der Arylsubstituenten am Cyclopentadienylring hat zur Folge, daß **10** und **11** als Isomergemische aus jeweils 2,4/3,5 und 1,4-Dien erhalten werden. Eine Auftrennung in einzelne Isomere wurde nicht versucht, da in beiden Fällen ein Nachweis der Isomeren $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch durch leicht veränderte Verschiebungen des $t\text{-C}_4\text{H}_9$ -Signals möglich ist. Im Falle von **11** wird zusätzlich eine unterschiedliche chemische Verschiebung für das C_5 -Ringproton beobachtet.

Die Bildung eines solchen Isomergemisches ist in beiden Fällen zu erwarten^{23a)}, da bei **10** der säurekatalysierte

Austausch von OH^- (bzw. H_2O) gegen Br^- in einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion über eine Carbenium-Ion-Zwischenstufe verläuft mit Delokalisierung der positiven Ladung im C_5 -Ring. Bei der Reduktion zum Kohlenwasserstoff **11** liegt in der Stufe des Lithium-Salzes ein freies Cyclopentadienylianion (Carbanion) vor, wobei die negative Ladung im C_5 -Ring verteilt ist. Bemerkenswert ist nun aber, daß in beiden Fällen kein statistisches Gemisch aus 20% 2,4-, 40% 3,5- und 40% 1,4-Bromdien bzw. Dien entsteht. Die Integration der $t\text{-C}_4\text{H}_9$ -Signale ergibt dagegen für **10** ein $21(\pm 2)/27(\pm 2)/52(\pm 4)\%$ -Gemisch und für **11** ein $30(\pm 2)/16(\pm 1)/54(\pm 3)\%$ -Gemisch. Die angegebenen Daten sind Mittelwerte aus zwei oder drei Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln. Mit der Reihenfolge der Aufzählung ist in beiden Fällen keine Zuordnung verbunden, diese ist aufgrund der vorliegenden Daten nicht eindeutig möglich.

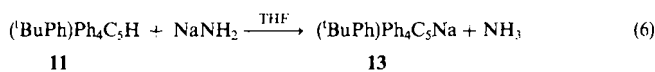
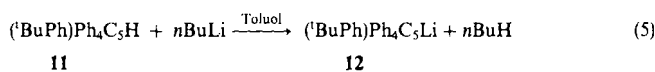
Diese deutliche Abweichung von der statistischen Verteilung kann nur mit einer Überlappung der π -Orbitale der beiden verschiedenen Arylsubstituenten mit dem p -Orbital des C_5 -C-Atoms, an das sie gebunden sind, erklärt werden, was zu einer unterschiedlichen Resonanzstabilisierung^{23b)} der dort befindlichen Ladung führt. Es ist interessant, daß sich diese Überlappung trotz einer Winkelung der Arylgruppen¹⁾, d. h. trotz fehlender Coplanarität von Phenyl- und C_5 -Ringsystem bemerkbar macht. In diesem Zusammenhang sind auch neuere ab-initio-Valence-Bond-(VB-)Rechnungen am Benzolmolekül zu berücksichtigen, die eine strenge Lokalisierung der sechs π -Elektronen an ihrem C-Atom zum Ergebnis haben²⁴⁾. Übertragen auf das 6π -aromatische Cyclopentadienylianion bedeutet dies, daß sich die Verschiedenartigkeit der Resonanzeffekte der Arylsubstituenten vor allem auf das direkt gebundene C_5 -C auswirkt und nicht durch Delokalisierung auf den C_5 -Ring übertragen wird. Der Resonanzeffekt des $t\text{-BuPh}$ -Substituenten sollte, bedingt durch den elektronenspendenden induktiven Effekt der $t\text{-Bu}$ -Gruppe, zur Stabilisierung einer positiven Ladung und Destabilisierung einer negativen Ladung am C1-Atom des Fünfringes führen (immer im Vergleich zum Ph-Substituenten). Allein aus diesen Überlegungen heraus kann allerdings weder die Prozentverteilung erklärt, noch eine Isomerenzuordnung getroffen werden. Hier sind noch weitere Effekte, insbesondere die Stabilisierung der Ionen durch das Lösungsmittel (Ion-Dipol-Wechselwirkungen) zu berücksichtigen. Ein sterischer Effekt seitens der $t\text{-Bu}$ -Gruppe sollte nach Molekülmodellstudien dagegen keine Rolle spielen.

Der Nachweis einer Ph- C_5 -C- π -Orbitalüberlappung ist auch für die Delokalisierung von Metallelektronen in Sandwichverbindungen von Interesse. Bisherige Fenske-Hall-MO-Berechnungen an Decaphenylstannocen²⁵⁾ verneinen zwar die Möglichkeit einer Delokalisierung des "lone pairs" am Zinn in den Cyclopentadienylring oder gar in die Phenylgruppen, aber es fragt sich, inwieweit die Möglichkeit einer Ph- C_5 -C-Überlappung berücksichtigt wurde.

Es sei noch bemerkt, daß sich eine Reindarstellung von **10** und **11**, bedingt durch eine gute Löslichkeit und fehlende Tendenz zur Kristallisation (Isomerengemisch) schwierig gestaltet. Das Vorliegen als Isomerengemisch erklärt auch einen fehlenden scharfen Schmelzpunkt, insbesondere beim Bromid. **11** zeigt gegenüber Pentaphenylcyclopentadien eine deutlich verbesserte Löslichkeit.

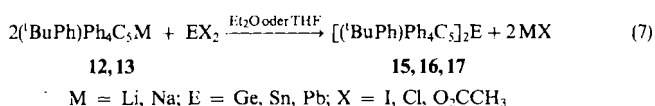
Das Lithiumsalz **12** wird durch Reaktion von **11** mit n -Butyllithium in heißem Toluol (Gl. 5), das Natriumsalz **13**

aus **11** und Natriumamid in heißem Tetrahydrofuran (THF) (Gl. 6) erhalten.



Die in hohen Ausbeuten anfallenden, hochschmelzenden, beigen Verbindungen sind luftempfindlich und sehr gut in Tetrahydrofuran und Dimethylsulfoxid löslich.

12 und **13** reagieren mit Germaniumdiodid, Zinnchlorid und Bleidichlorid oder Bleidiacetat in Diethylether oder Tetrahydrofuran unter Bildung von Bis[(4-*tert*-butylphenyl)tetraphenylcyclopentadienyl]germanium (**15**)*, -zinn (**16**) und -blei (**17**) (Gl. 7), im folgenden der Einfachheit halber als Di-*tert*-butyldecaphenylmetalloccene bezeichnet.



Die Verbindungen werden in mäßigen Ausbeuten aus Toluol als feines weißbeiges (Ge), gelbes (Sn) und rotes (Pb) Pulver erhalten. Sie sind luftstabil und zersetzen sich thermisch erst weit oberhalb 300°C .

Bei der Aufarbeitung bereitet der feindisperse Charakter des Reaktionsgemisches Schwierigkeiten. Erst nach wiederholter, langwieriger, kontinuierlicher Extraktion des Produktes mit heißem Toluol gelang es, insbesondere im Falle von **15**, befriedigende Elementaranalysen zu erhalten. Die Bildung des Monosubstitutionsproduktes, $(\text{BuPh})\text{Ph}_4\text{C}_5\text{MX}$, kann nicht ausgeschlossen werden und könnte die mäßigen Ausbeuten und Probleme bei der Reindarstellung zum Teil erklären.

Eine verbesserte Löslichkeit gegenüber den Decaphenylmetalloccenen scheint lediglich bei **17** gegeben, **15** und **16** erfüllen diese Anforderung nicht. Der Versuch, durch Anfügen einer *tert*-Butylgruppe am Pentaphenylsystem bessere Löslichkeit zu induzieren, war somit nicht erfolgreich und führte sogar zu Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung und Reindarstellung der Substanzen.

Infrarot- und Raman-Spektren, Röntgenpulverdiagramme

Tetraphenylcyclopentadien und Derivate: Die Infrarot- und Raman-Spektren von **5**, **6** und **7** stimmen nahezu überein und sind weitgehend dem Spektrum des Liganden Tetraphenylcyclopentadien ähnlich. Charakteristisch für die Metalloccene ist eine zusätzliche Bande mittlerer Intensität bei 310 cm^{-1} im IR. Analog den entsprechenden Banden bei den Decaphenyl³⁾ und Decabenzylmetalloccenen³⁾ legt die Indifferenz der Wellenzahl dieser Bande gegenüber dem Wech-

*¹⁾ Die Ziffer **14** (sic entspräche dem hier nicht synthetisierten Kaliumsalz von **11**) wurde zwecks einheitlicher Numerierung (gleiche Endziffer für gleiche Metalle) nicht vergeben.

sel des Zentralatoms eine Zuordnung zum asymmetrischen Ring-Tilt nahe.

Die Röntgenpulverdiagramme der Octaphenylmetallocene gleichen einander ebenfalls weitgehend. Dies und die Ähnlichkeit der IR- und Ramanspektren läßt den Schluß auf einen isostrukturellen Charakter der Verbindungen zu. Rückschlüsse über eine Winkelung am Zentralatom, etwa durch Vergleich mit entsprechenden Untersuchungen an den Decaphenyl- und -benzyl-Komplexen, können aber nicht gezogen werden.

(4-*tert*-Butylphenyl)tetraphenylcyclopentadien und *Derivate*: Die Infrarotspektren von **15**, **16** und **17** sind fast dekungsgleich. Vom Spektrum des Liganden unterscheiden sie sich durch charakteristische Abweichungen im Bereich 900–680 cm^{-1} und durch eine zusätzliche markante Gruppe von drei Banden zwischen 375 und 330 cm^{-1} .

Röntgenpulverdiagramme des Zinn- und Blei-Derivates (eine Probe der Germanium-Verbindung war amorph) zei-

gen Übereinstimmung, was den Schluß eines isostrukturellen Charakters für beide zuläßt.

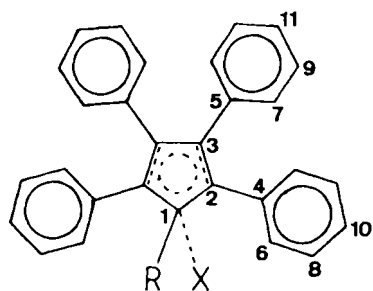
Kernresonanzspektren

Tetraphenylcyclopentadien und Derivate: Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ gelösten Alkalimetallsalze **2a**, **3a** und **4a** zeigen ein Singulett für das C_5 -Proton, ein Multiplett für die Phenylprotonen im Verhältnis (1:20) und die THF-Multipletts aus deren Integralvergleich sich die Zahl der koordinierten THF-Moleküle berechnete.

In den protonenentkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **1**, **2**, **3**, **4** und **8** werden von 11 möglichen Peaks mindestens 10, oft aber alle 11 aufgelöst (siehe Tab. 1).

Mit DEPT-Aufnahmetechnik²⁶⁾ aufgezeichnete entkoppelte Spektren ermöglichen die Zuordnung als quartäre, tertiäre und sekundäre Kohlenstoff-Atome. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Alkalimetallsalze sind nahezu dek-

Tab. 1. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren perphenylierter Cyclopentadienylsysteme^{a)}



^{a)} Ein Schrägstrich zwischen zwei Zahlen (.../...) bedeutet, daß keine weitere Zuordnung möglich ist; ein hochgesetztes Sternchen (*) steht für sehr vage Zuordnung. — ^{b)} In Analogie zu Tetraphenylfulven und 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenylcalicen²⁸⁾, bei denen der quartäre-Ph-(5)-Kohlenstoff der Verschiebung bei höherem Feld zugeordnet wird. — ^{c)} In Analogie zu den unter b) aufgeführten Fulvensystemen: *meta*-Ph-C bei höherem Feld als *ortho*-Ph-C. — ^{d)} Zuordnung aufgrund der allgemein beobachteten Hochfeldverschiebung von *para*-Ph-C gegenüber *ortho/meta*-Ph-C²⁸⁾ sowie der im Vergleich zu letzteren ungefähr halbierten Intensität des Signals. — ^{e)} Diese Arbeit. — ^{f)} Zuordnung durch Spektrenvergleich zwischen $\text{Ph}_3\text{C}_2\text{OH}$ und $\text{Ph}_3\text{C}_2\text{Br}$. — ^{g)} Aus Spektrenvergleich zwischen $\text{Ph}_3\text{C}_2\text{OH}$ und $\text{Ph}_3\text{C}_2\text{Br}$, außerdem halbierte Signalintensität gegenüber allen anderen *ortho/meta*-Ph-C-Signalen im Spektrum. — ^{h)} Zuordnung durch Spektrenvergleich mit $\text{Ph}_3\text{C}_2\text{OH}$. — ⁱ⁾ Spektrenvergleich zwischen $\text{Ph}_3\text{C}_2\text{OH}$ und $(\text{BuPh})\text{Ph}_4\text{C}_5\text{OH}$, sowie geringere Signalintensität im Vergleich zu anderen quartären bzw. tertiären Kohlenstoffen im Spektrum. — ^{j)} Die Tertiärbutilgruppe bewirkt als Substituent am direkt gebundenen Ph-C eine starke Tieffeldverschiebung. — ^{k)} $(\text{BuPh})\text{Ph}_4\text{C}_5\text{Br}$ und $(\text{BuPh})\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}$ liegen als Isomeregemisch aus 2,4/3,5- und 1,4-Dien vor, d. h. X sitzt an den Positionen 1, 2 oder 3, daher komplexe Signalmuster und Numerierungsschema nicht mehr voll beizubehalten; es wird daher unterschieden, ob X Substituent ist ($\text{C}_5\text{-C-X}$) bzw. in Nachbarstellung steht (quart. Ph-C- $\text{C}_5\text{-X}$ oder 1,2- $\text{C}_5\text{-X}$); Zuordnung oft vage (siehe*) und durch Spektrenvergleich mit allen übrigen hier zitierten Daten. — ^{l)} Signal teilweise von Lösungsmittelsignal überdeckt, daher nur ein Peak erkennbar. — ^{m)} Keine Unterscheidung zwischen *ortho/meta*-Aryl-C der beiden Arylsubstituenten und *para*-Ph-C mehr möglich. — ⁿ⁾ Jeweils geringere Signalintensität im Vergleich zu anderen quartären- bzw. tertiären-Ph-C im Spektrum.

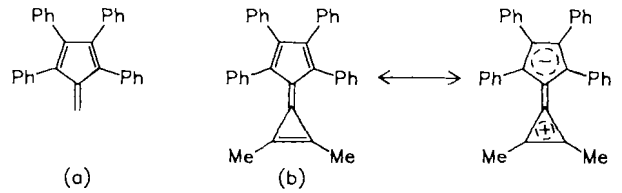
R	X	Lösungsmittel	$\text{C}_5\text{-C}$			quartäre-Ph-C ^{b)}		
			1	2	3	4	5	
H	H (1)	CDCl_3	45.83	136.50/136.65		144.58	139.74	
		C_6D_6	46.16	136.98/137.23		144.81	140.45	
	Li (2)	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	109.35	120.62/120.96		143.15		
		Na (3)	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	109.29	120.55/120.87		143.09	
		K (4)	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	109.27	120.53/120.88		143.03	
H	Fe	$\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$	67.24	86.11	91.98	135.54	135.34	
H	Br (8)	CDCl_3	(CH_2Cl_2)			143.62	141.75	
			52.55	134.08/135.14				
Ph	OH	CDCl_3	90.22	133.90/135.13		148.04	142.04	
Ph	Br	CDCl_3	76.61	134.16/134.74		148.34	141.85	
Ph	Li	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	119.80			142.40		
^t BuPh	OH ^{h)} (9)	CDCl_3	90.19	134.01/135.28		148.05	142.46	
		C_6D_6	90.63	134.65/135.96		148.98	142.37	
		$\text{C}_5\text{-C-X}$ übrige- $\text{C}_5\text{-C}$			$\text{q-Ph-C-C}_5\text{-X}$	übrige q-Ph-C		
^t BuPh	Br ^{k)} (10)	CDCl_3	76.53 ^{l)}	134.28/134.85		136.02*	141.85 (2 P)	
			(je 2 P=Peaks)			136.23*	141.50 (2 P)	147.87 (2 P)
	H ^{k)} (11)	CDCl_3	62.47	135.80/135.98		132.80*	143.91/144.20/	
(2 Peaks)			136.24/136.71	133.00*	145.91/146.27/			
			62.81			146.58		
			1	2	3	4	5	
^t BuPh	Li (12)	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	119.93 ⁿ⁾	119.76	142.47			
^t BuPh	Na (13)	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	119.89 ⁿ⁾	119.71	142.43			

kungsgleich. Diese auch bei den Alkalimetallsalzen von Pentaphenylcyclopentadienid²⁷⁾ gemachte Beobachtung spiegelt die Tatsache wider, daß die Kationen in DMSO nicht näher mit den Anionen assoziiert sind.

Die Hochfeldverschiebung der *p*-Phenyl-C-Atome in den NMR-Spektren der Alkalimetallsalze gegenüber den entsprechenden Signalen im reinen Kohlenwasserstoff oder seinem Bromid um ca. 6 ppm (vergleiche Tab. 1) ist auf die bei ersteren vorhandene erhöhte Elektronendichte im C₅-Ring und deren Delokalisierung in die Phenylringe zurückzuführen. Die *p*-Positionen der Phenylgruppen sind für die Delokalisierung der Elektronendichte eines substituierten Fünfringes empfindliche Sonden, wie es bereits bei der ¹³C-NMR-spektrometrischen Untersuchung von Tetraphenylfulven (Schema 3, a) und dem Tetraphenylcalicen (Schema 3, b) nachgewiesen wurde²⁸⁾.

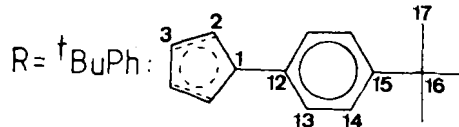
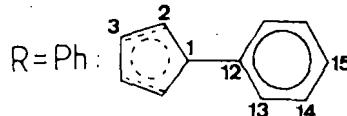
In Übereinstimmung mit der polaren Resonanzstruktur wird beim Calicen eine Hochfeldverschiebung der *p*-Phenyl-

Schema 3. 1,2,3,4-Tetraphenylfulven (a) und 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenylcalicen (b) mit polarer Grenzstruktur



C-Signale um 1.0–1.9 ppm gegenüber dem Fulven gefunden. Bei den Alkalimetallsalzen von Pentaphenyl- und *tert*-Butylpentaphenylcyclopentadienid wird ebenfalls eine Verschiebung der *p*-Aryl-C-Atome zu höherem Feld um ca. 6 ppm im Vergleich zum Alkohol oder Bromid des Kohlenwasserstoffes beobachtet.

In geringerem Umfang – mit einer Verschiebung um 1 bis 2 ppm – ist dieser Effekt auch bei den *m*-Arylkohlenstoffen zu diagnostizieren.



ortho-Ph-C ^{c)} 6/7	meta-Ph-C ^{c)} 8/9	para-Ph-C ^{d)} 10/11						Lit.	
128.09/129.85	127.81/128.03	126.37/126.65							
128.45/130.27	128.36/128.45	126.74/127.03							
127.09/131.26	126.48/126.59	120.09/121.88							
126.99/131.18	126.41/126.49	119.99/121.79							
127.05/131.19	126.42/126.54	120.08/121.87							
129.44 132.41	127.28 126.73	126.13 126.03							
128.82/129.73	127.99/128.04	127.27/127.32	quartäre-Ph 12	ortho-Ph 13	meta-Ph 14	para-Ph 15	16	17	
129.55/129.92	127.73/127.88	127.00	140.24 ^{f)}	128.43	125.08 ^{g)}	127.00			e
130.03/130.46	127.37/127.72	127.14	135.87 ^{f)}	128.34 ^{g)}	(127.37)	127.14			e, l
131.00	125.80	120.80							27
129.59/129.92	127.66/127.84	126.87/126.97	136.90 ⁱ⁾	125.31/124.74 ⁱ⁾	149.70 ^{i, j)}	34.38	31.36		e
130.09/130.37	128.04/128.32	127.33	137.93 ⁱ⁾	125.73/125.35 ⁱ⁾	149.79 ^{i, j)}	34.35	31.33		e
			12-C ₅ -X sonst.						
129.07/129.77	127.32	127.05	131.56* 135.26*	124.30/124.55/ 125.17	149.77/ 150.14 ^{j)}	34.39	31.25		e
130.04/130.51	127.60/128.32								
130.85									
6-11/13/14 ^{m)}									
124.63/125.43/126.23/126.44/126.60/127.62/127.79/ 127.90/128.36/128.48/129.07/129.71/130.13			130.98* 138.27* 138.54*	s.6-11 s.6-11	149.07/ 149.55 ^{j)}	34.33/ 34.41	31.20/ 31.32		e
6/7	8/9	10/11	12						
131.21	126.13	121.05	139.27 ⁿ⁾	130.73 ⁿ⁾ 122.79	142.97 ^{j, n)}	33.66	31.44		e
131.16	126.08	121.01	139.21 ⁿ⁾	130.67 ⁿ⁾ 122.74	142.93 ^{j, n)}	33.62	31.39		e

Von den Octaphenylmetallocenen **5**, **6** und **7** konnten ^1H -NMR-Spektren aufgenommen werden (für ^{13}C -NMR-Spektren war die Löslichkeit zu gering). Die fast deckungsgleichen Spektren der in $[\text{D}_6]$ Benzol gelösten Verbindungen zeigen ein Singulett für das Methin-Proton und ein breites Multipllett für die Phenylprotonen im Verhältnis 1:20. Bei **6** und **7** koppelt das Cyclopentadienylproton mit $^{117,119}\text{Sn}$ bzw. ^{207}Pb : $^2J(^{117,119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 27.20 \text{ Hz}$, $^2J(^{207}\text{Pb}-^1\text{H}) = 43.30 \text{ Hz}$.

Die Zinn-Kopplungssignale zeigen bei Spektrendehnung eine erkennbare Dublettaufspaltung: $^2J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 26.60 \text{ Hz}$ und $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 27.80 \text{ Hz}$ ²⁹. Diese Kopplungskonstanten liegen in einer Größenordnung wie bei den anderen Stannocenen beobachtet: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$: $^2J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 31.4 \text{ Hz}$, $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 32.2 \text{ Hz}$ ^{30,31}, $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}$ (Temperatur 233 K, keine Kopplung bei 308 K): $^2J(^{117,119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 17.0 \text{ Hz}$ ³². Für entsprechende Plumbocene wurde keine Kopplungskonstante beobachtet^{30,32}.

Die scharfe Resonanz für das Methin-Proton kann im Sinne eines nicht starren Systems interpretiert werden. Die Beobachtung von $^{117,119}\text{Sn}-^1\text{H}$ -Spin-Spin-Kopplungen zeigt, daß es sich dabei um intramolekulare Vorgänge handelt, daß also freie Drehbarkeit der Tetraphenylcyclopentadienylliganden und kein intermolekularer Austausch derselben vorliegt^{33,34}.

Die Tieffeldverschiebung der Methin-Resonanz bei den Octaphenylmetallocenen gegenüber den Alkalimetallsalzen von Tetraphenylcyclopentadienid um ca. 0.3 ppm entspricht der Verschiebung, wie sie bei Stannocen ($\delta = 5.85 \text{ ppm}$)³⁰ gegenüber Natriumcyclopentadienid ($\delta = 5.5 \text{ ppm}$)³⁵ gefunden wird.

(4-*tert*-Butylphenyl)tetraphenylcyclopentadien und Derivate: In den ^1H -NMR-Spektren spiegelt sich im Falle von **10** und **11** das Vorliegen als Isomerenmischung wider. Beide Verbindungen zeigen für die Protonen der *tert*-Butylgruppe jeweils drei um 0.02 bis 0.07 ppm deutlich auseinanderliegende Signale, entsprechend den drei möglichen Isomeren (2,4/3,5- und 1,4-Dien), während für die übrigen Derivate (**9**, **12**, **13**, **15**, **16**, **17**) ein scharfes Singulett beobachtet wird. Die geringfügig veränderte chemische Verschiebung für die drei Isomeren beruht auf einer unterschiedlichen räumlichen Lage der *tert*-Butylphenylgruppe relativ zu den übrigen Substituenten am nicht ebenen Cyclopentadien-Gerüst. Im übrigen wird ein korrektes Intensitätsverhältnis zu den Arylprotonen (9:24) beobachtet.

Bei dieser Verbindungsklasse mit nur wenigen markanten ^1H -NMR-Signalen kommt der ^{13}C -NMR-Spektroskopie eine größere Bedeutung zur Charakterisierung der Verbindungen zu. Die ^{13}C -NMR-Spektren von **9**, **12** und **13** sind klar und durch Vergleich eindeutig zu interpretieren. Von 17 möglichen Peaks werden beim Alkohol auch 17, bei den Alkalimetallsalzen 12 beobachtet. Die Spektren der Isomerenmischungen Bromid und Dien sind komplex und mit den hier angewandten Methoden (DEPT-Technik²⁶, Spektrenvergleich) nicht zweifelsfrei zuzuordnen.

Die Spektren der Alkalimetallsalze sind nahezu deckungsgleich, was eine nur geringe Assoziation von Kationen und Anionen in DMSO widerspiegelt. Wie bereits oben erwähnt,

ist die Hochfeldverschiebung der *p*-Arylkohlenstoffe bei den Alkalimetallsalzen gegenüber dem reinen Kohlenwasserstoff, seinem Bromid oder Alkohol, um ca. 6 ppm (vergleiche Tab. 1) Ausdruck einer Delokalisierung der erhöhten Elektronendichte des Cyclopentadienylrings in die Arylgruppen.

Die ^1H -NMR-Spektren (für ^{13}C -NMR-Spektren war die Löslichkeit nicht ausreichend) der in $[\text{D}_6]$ Benzol gelösten Di-*tert*-butyldecaphenylmetallocene zeigen in sehr ähnlichen Spektren ein scharfes Singulett für die *tert*-Butylprotonen und ein breites Multipllett für die Arylprotonen im Verhältnis 9:24.

Zur besseren Übersicht ist die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren der Tetraphenyl- und *tert*-Butylpentaphenyl-Derivate in Tab. 1 zusammengefaßt. Für den Vergleich sind auch die Spektren von Octaphenylferrocen⁴) sowie von Pentaphenylcyclopentadienyl-Derivaten²⁷) mit eingeschlossen.

Massenspektren

Tetraphenylcyclopentadien und Derivate: Die Massenspektrometrie bietet eine elegante Möglichkeit zur Identifizierung dieser Verbindungen. Die Octaphenylmetallocene **5**, **6** und **7** zeigen zwar kein Molekül-Ion, aber ein sehr intensives Metall-Ligand-Fragment (jeweils korrekte Isotopenverteilung), welches bei **5** und **6** (12 eV) sogar den Basispeak bildet: $[\text{Ph}_4\text{HC}_5\text{M}]^+$. Es ist zugleich das einzige Metall-enthaltende Teilchen. Ein Auftreten von Metall-Halogenid-Fragmenten – charakteristisch bei Vorliegen von CpMX-Verbindungen – wird nicht beobachtet. Das weitere Signalmuster beruht auf der Fragmentierung des Liganden (Abspaltung von Phenyl- und Tropyliumgruppen (siehe Experimententeil)) in Analogie zum freien Kohlenwasserstoff.

Die Beobachtung von Signalen bei $m/z = 370$ ($\text{Ph}_4\text{HC}_5 + 1$), deren Intensität über die normale ^{13}C -Isotopenverteilung (ca. 32%) des Ph_4HC_5^+ -Peaks (369) hinausgeht, also in der Differenz auf das Teilchen $\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}_5^+$ zurückzuführen ist, beruht nicht auf in der Probe vorliegenden Kohlenwasserstoff-Verunreinigungen. Diese werden, sofern vorhanden, während der langsamen Aufheizung der Probe bereits bei geringerer Temperatur verdampft und registriert, was im Ionenstrom-Temperatur/Zeit-Chromatogramm deutlich zu erkennen ist. Das Kohlenwasserstoff-Molekül-Ion kann also nur mit einem H^+ -Einfang eines Cyclopentadienylkations oder eines thermolytisch gebildeten Cyclopentadienylradikals mit nachfolgender Ionisierung erklärt werden. Eine ähnliche Deutung gilt auch für das bereits bei **6**, insbesondere aber in den Spektren von **7** beobachtete Signal bei $m/z = 738$, was einem dimeren Tetraphenylcyclopentadienylkation, $[(\text{Ph}_4\text{HC}_5)_2]^+$, entspricht, dessen Bildung wohl auf einer Reaktion im Massenspektrometer beruht, da seine zunehmende Intensität in den Spektren vom Germanium zum Blei mit einer Abnahme der Intensität des Metall-Ligand-Fragmentes korreliert zu sein scheint. Wie massenspektrometrische Untersuchungen an den Zersetzungsprodukten der in THF-haltigem Medium geführten Reaktionen zeigen, kann die Bildung des Dimeren wohl aber auch in Lösung erfolgen.

(4-*tert*-Butylphenyl)tetraphenylcyclopentadien und Derivate: Die Massenspektren der Di-*tert*-butyldecaphenylmetalloene sind gekennzeichnet durch einen schwachen Ionenstrom, die relativen Intensitäten der Signale sind daher nicht unbedingt aussagekräftig. Da der Zersetzungspunkt der Verbindungen weit oberhalb 300°C liegt und die maximal erreichbare Proben temperatur im hier verwendeten Massenspektrometer 270°C beträgt, lagen die Proben nach der Messung noch unzersetzt vor. Aus einer geringfügigen, langsamen Verdampfung der Probe bei 270°C resultiert bei schwachem Ionenstrom ein deutlich erkennbares Metall-Ligand-Fragment, $[(\text{BuPh})\text{Ph}_4\text{C}_5\text{M}]^+$, dessen Intensität aber geringer ist als das des entsprechenden Fragmentes in den Spektren der Octaphenyl- und Decaphenyl⁸¹-metalloene. Wieder wird bei $m/z = 502$ ein (Ligand + 1)-Ion beobachtet. Aus dem Ionenstrom-Temperatur/Zeit-Chromatogramm ist deutlich abzulesen, daß dieses Kohlenwasserstoffsignal keinesfalls auf Verunreinigungen desselben, sondern auf einen H⁺-Einfang des Cyclopentadienylkations, entsprechend dem $\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}_2^+$ -Signal bei den Octaphenylmetalloenen, zurückzuführen ist.

Das Ligandenfragmentierungsmuster ist dem des Kohlenwasserstoffes analog mit Ausnahme einer zusätzlich zum Methyl-Verlust ($-15 \rightarrow m/z = 487$) beobachteten Abspaltung der *tert*-Butylgruppe ($-57 \rightarrow m/z = 444$). Im Kohlenwasserstoff findet man diese Fragmentierung aufgrund des fehlenden $(\text{BuPh})\text{Ph}_4\text{C}_5^+$ -Ions nicht.

Ansonsten ist die Fragmentierung des Kohlenwasserstoffes geprägt von der schrittweisen Abspaltung des *tert*-Butylphenylsubstituenten, einer Phenyl- und Acetylengruppe.

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

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders erwähnt, wurden sämtliche Arbeiten routinemäßig in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff mittels Schlenk- und Vakuumtechniken ausgeführt. Glasgeräte wurden direkt vor Gebrauch unter Vakuum flammengetrocknet. Lösungsmittel wurden über flüssiger Na/K-Legierung (25 Gew.-% Na/75 Gew.-% K) getrocknet, unter Schutzgas destilliert und aufbewahrt. Die Schmelzpunktsbestimmungen, Raman, und NMR-Messungen der Organometallprodukte wurden in unter Vakuum abgeschmolzenen Kapillaren bzw. NMR-Röhrchen durchgeführt. Die Spektren und Analysen wurden mit folgenden Geräten (unter den angegebenen Bedingungen) aufgenommen bzw. angefertigt: IR: Perkin-Elmer-580B-Infrarot-Spektrophotometer (CsI-Preßling, typische Probenkonzentration 2–3 mg Substanz/300 mg CsI, gegen CsI als Referenz). – Raman: Jobin-Yvon-Raman-Spektrometer (Krypton-Laser, Raumtemperatur, Meßbereich 100–2000 cm^{-1} , ν_w = sehr schwache, ν_s = schwache, ν_m = mittelstarke, ν_{ss} = starke, ν_{vs} = sehr starke Absorptionsbande, ν_{br} = breit, ν_{sh} = Schulter). – Röntgenpulverdiagramme: Rigaku-Geigerflex-Zählrohrdiffractometer (Raumtemperatur, Cu-K α -Strahlung, $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$), nur 2-Theta-Werte mit Intensität (gerundet) $\geq 3\%$. – ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WP 80 SY (80 bzw. 20.15 MHz, gegen TMS). – MS: HP-

5985B, GC/MS-System (Elektronenstoßionisation). – C,H-Analysen: Perkin-Elmer-240C-CHN-Elemental-Analyser. – Metallanalysen: Atomabsorptions-Spektrometer, Perkin-Elmer 2380 [wäßrige Lösungen, Zersetzung der Substanz mit konz. HNO₃ (bei Ge und Pb) oder konz. HCl (bei Sn)].

Tetraphenylcyclopentadien (1): Darstellung nach Vorschrift in Lit.¹¹ (Ausb. 56.6 g, 60%; Schmp. 178.5–179.5°C; Lit.: 177°C¹², 180°C¹⁹, 180–182°C²⁰, 179°C²¹, 180–181°C²²). – IR: Siehe Lit.¹⁰. – Raman [cm^{-1}]: 1604 m, 1596s, 1576w bis m, 1546vs, 1496w, 1483w, 1441w bis m, 1339m, 1334m, 1189w, 1132w, 994vs, 902m, 760w, 655w, 579w, 527w, 411w, 405w, 249w bis m, 217w, 143s, 121s, 94vs, 74s, 58s, 51s. – Röntgenpulverdiagramm: 2-Theta [$^\circ$] (Intensität, %) = 7.45(6), 8.35(29), 8.55(45), 8.75(65), 11.35(4), 11.70(9), 13.90(24), 14.15(35), 14.55(4), 16.95(3), 17.10(3), 17.85(4), 18.15(6), 20.50(66), 20.80(100), 21.75(28), 22.05(50), 22.25(40), 22.60(6), 23.00(7), 23.25(9), 24.25(11), 24.55(18), 25.50(3), 25.80(3), 27.45(11), 27.75(14), 28.25(11), 28.55(5), 30.15(5), 30.50(6), 33.70(3), 33.90(5), 34.20(6), 34.85(4), 38.55(4), 38.85(4). – ¹H-NMR (C₆D₆, $c = 33 \text{ mg/ml}$): $\delta = 3.84$ (s; 2H, C₅-H₂), 7.01–7.42 (m; 20H, C₆H₅); (CDCl₃, $c = 68 \text{ mg/ml}$): $\delta = 4.08$ (s; 2H, C₅-H₂), 7.05–7.42 (m; 20H, C₆H₅); Lit.²¹: (CDCl₃): $\delta = 4.01$ (s; 2H), 7.2 (m; 20H). – ¹³C-NMR (C₆D₆, $c = 37 \text{ mg/ml}$): Siehe Tab. 1; (CDCl₃, $c = 74 \text{ mg/ml}$): Siehe Tab. 1. – MS (70 eV, 100°C): m/z (%) = 370 (100) $[\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}_2]^+$ = M⁺, 291 (14) $[\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}_2 - \text{C}_6\text{H}_7]^+$, 289 (11) $[\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}_2 - \text{C}_6\text{H}_7 - \text{H}_2]^+$, 279/278 (7/8) $[\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}_2 - \text{C}_7\text{H}_{7/8}]^+$, 277/276 (6/6) $[\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}_2 - \text{C}_{7/8} - \text{H}_2]^+$, 265 (5) $[\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}_2 - \text{C}_6\text{H}_7 - \text{C}_2\text{H}_2]^+$, 215 (14) $[\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}_2 - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_5]^+$, 191 (4), 189 (4), 165 (8) $[\text{C}_{13}\text{H}_9]^+$, 91 (6) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 78 (5) $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$, 77 (3) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$; (12 eV, 130°C): m/z (%) = 370 (100) M⁺, 293 (1) $[\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}_2 - \text{C}_6\text{H}_5]^+$, 279 (1).

C₂₉H₂₂ (370.5) Ber. C 94.02 H 5.98
Gef. C 94.13 H 5.99

Tetraphenylcyclopentadienyllithium (2): Zu einer Lösung von 8.00 g (21.6 mmol) 1 in 50 ml Toluol tropft man bei 90–100°C innerhalb 30 min 13.9 ml einer 1.55 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan. Es bildet sich augenblicklich ein weißer Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h unter Rückfluß gekocht, anschließend läßt man abkühlen, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Toluol nach und trocknet ihn im Vakuum bei ca. 90°C (Ausb. 7.20 g, 88%; Zers.-P. oberhalb 300°C).

C₂₉H₂₁Li (376.4) Ber. C 92.53 H 5.62
Gef. C 92.12 H 5.80

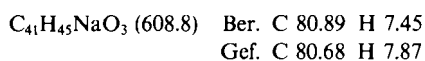
Tetraphenylcyclopentadienyllithium-tris(tetrahydrofuran) (2a): Wie vorstehend beschrieben werden zunächst 5.50 g (14.8 mmol) 1 mit 10.6 ml einer 1.46 M *n*-Butyllithium-Hexanlösung in 30 ml Toluol bei 90°C zu 2 umgesetzt. Das getrocknete, weiße Pulver von 2 wird in ca. 30 ml Tetrahydrofuran (THF) aufgenommen und von wenig Unlöslichem abdekantiert. Durch Übersichten der rotbraunen THF-Lösung mit 40 ml Hexan werden gelb-rote Kristalle erhalten. Das Lösungsmittel wird abdekantiert, die Kristalle werden 1 h im Vakuum (10⁻¹ Torr) bei Raumtemperatur getrocknet (Ausb. 7.62 g, 87%; Schmp. oberhalb 350°C). Nach einiger Zeit Aufbewahrung unter Schutzgas und bei Raumtemperatur zeigen die Kristalle eine orangebraune Farbe. – ¹H-NMR [(CD₃)₂SO, $c = 220 \text{ mg/ml}$]: $\delta = 1.78$ (m; 12H, THF-CH₂), 3.62 (m; 12H, THF-CH₂), 6.10 (s; 1H, C₅-H), 6.93 (m; 20H, C₆H₅). – ¹³C-NMR [(CD₃)₂SO, $c = 250 \text{ mg/ml}$]: $\delta = 25.12$ (THF-CH₂), 67.01 (THF-CH₂), und Daten in Tab. 1.

C₄₁H₄₅LiO₃ (592.8) Ber. C 83.08 H 7.65
Gef. C 83.73 H 7.76

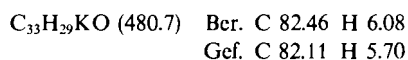
Tetraphenylcyclopentadienyllithium-tris(tetrahydrofuran) (3a): a) Eine Lösung von 5.50 g (14.84 mmol) 1 in 40 ml Toluol wird mit

0.68 g (29.58 mmol) Natrium bei 110°C 24 h gerührt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach Abziehen des Toluols und Trocknen des weiß-beigen Rückstandes bei 70°C im Vakuum wird letzterer in ca. 30 ml THF aufgenommen und die braune THF-Lösung abdekantiert. Durch Überschichten mit 40 ml Hexan werden blaßgelbe, lange Nadeln erhalten. Das Lösungsmittel wird abdekantiert, und die Kristalle werden im Vakuum getrocknet, nach längerer Aufbewahrungszeit unter Schutzgas bei Raumtemperatur zeigen sie eine gelb-braune bis orange-braune Farbe (Ausb. 8.08 g, 89%; Schmp. oberhalb 350°C).

b) Eine Suspension von 6.65 g (17.94 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.78 g (90proz. 17.94 mmol) Natriumamid (Aldrich) 3 h unter Rückfluß gekocht. Die gebildete braun-rote Lösung läßt man abkühlen, dekantiert von etwas verbliebenem Natriumamid ab und überschichtet mit 30 ml Hexan. Nach einigen Tagen wird die Mutterlauge von den beigen, nadelförmigen Kristallen abgetrennt und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird wieder in 15 ml THF aufgenommen und mit 20 ml Hexan überschichtet. Man erhält eine zweite Kristallfraktion von beigen Nadeln, die mit der Hauptfraktion vereinigt wird (Ausb. 10.61 g, 97%). — ¹H-NMR [(CD₃)₂SO, c = 240 mg/ml]: δ = 1.78 (m; 12H, THF-CH₂), 3.62 (m; 12H, THF-CH₂), 6.12 (s; 1H, C₅-H), 6.93 (m; 20H, C₆H₅). — ¹³C-NMR [(CD₃)₂SO, c = 250 mg/ml]: δ = 25.12 (THF-CH₂), 67.01 (THF-CH₂), und Daten in Tab. 1.



Tetraphenylcyclopentadienylkalium-mono(tetrahydrofuran) (**4a**): Eine Lösung von 5.50 g (14.84 mmol) **1** in 70 ml Toluol wird mit 0.58 g (14.84 mmol) Kalium bei 110°C 24 h gerührt. Es bildet sich ein bräunlicher Niederschlag. Nach Abziehen des Toluols und Trocknen bei 80–100°C wird der braune Rückstand in ca. 30 ml THF aufgenommen und die schwarz-braune THF-Lösung abdekantiert. Durch Überschichten mit 40 ml Hexan wird ein orange-braunes feinkristallines Pulver erhalten (Ausb. 5.33 g, 75%; Schmp. 296–298°C). — ¹H-NMR [(CD₃)₂SO, c = 380 mg/ml]: δ = 1.78 (m; 4H, THF-CH₂), 3.62 (m; 4H, THF-CH₂), 6.20 (s, 1H, C₅-H), 7.00 (m; 20H, C₆H₅). — ¹³C-NMR [(CD₃)₂SO, c = 230 mg/ml]: δ = 25.12 (THF-CH₂), 67.01 (THF-CH₂), und Daten in Tab. 1.



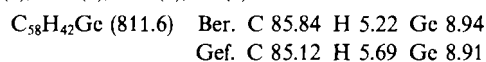
Octaphenylgermanocen (**5**): a) Zu einem Gemisch aus 1.13 g (3.00 mmol) **2** und 0.49 g (1.50 mmol) GeI₂³⁶ werden bei 0°C 40 ml vorgekühlter Diethylether gegeben. Die gelb-beige Suspension wird zunächst 6 h bei 0°C, sodann noch 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der beige Rückstand kontinuierlich mit 60 ml Toluol unter Vakuum über eine Fritte extrahiert (Heizbadtemperatur ca. 40°C). Das Produkt fällt als gelbliches Pulver an. Nach dem Abkühlen wird die gelbliche Toluollösung zwecks Abtrennung von Tetraphenylcyclopentadien-Verunreinigungen verworfen, das Pulver zur weiteren Reinigung nochmals mit 60 ml Toluol kontinuierlich unter Vakuum extrahiert. Die zweite Extraktionslösung wird nach dem Abkühlen wieder verworfen, das ausgefallene gelbliche Pulver getrocknet (Ausb. 0.70 g, 57%).

b) Ein Gemisch aus 2.65 g (7.04 mmol) **2** und 1.15 g (3.52 mmol) GeI₂³⁶ wird in 40 ml Toluol bei Raumtemperatur 2 d gerührt. Nach Zusatz von 20 ml Toluol wird die gelb-beige Suspension auf eine Fritte gegeben und unter Vakuum kontinuierlich extrahiert (Heizbadtemperatur ca. 40°C). Die Toluollösung wird nach dem Abkühlen verworfen, das ausgefallene leicht gelbliche Pulver zur weiteren Reinigung nochmals mit 70 ml Benzol kontinuierlich unter Vakuum extrahiert. Nach beendeter Extraktion wird die langsam

abgekühlte Benzollösung von nur wenig ausgefallenem feinkristallinem Pulver (0.18 g) abdekantiert. Durch Überschichten mit 30 ml Hexan und Eiskühlung wird ein feinkristalliner Niederschlag erhalten (1.20 g; Ausb. 1.38 g, 48%).

c) Ein Gemisch aus 1.61 g (4.29 mmol) **2** und 0.70 g (2.14 mmol) GeI₂ wird in 40 ml Diethylether bei Raumtemperatur 14 h gerührt. Der Ether wird von der weiß-beigen Suspension im Vakuum abgezogen und der Rückstand sechsmal mit je 20 ml Benzol bei Raumtemperatur extrahiert. Durch Überschichten der abdekantierten, leicht gelblichen Benzolextrakte mit je 20 ml Hexan und Eiskühlung für einige Tage wird das Produkt als gelbliches Kristallpulver erhalten (Ausb. 0.60 g, 34%). Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen eine geringfügige Verunreinigung mit **1** an. Durch Einengen der Mutterlauge lassen sich 0.85 g einer stark mit **1** verunreinigten Fraktion erhalten. Der Benzol-unlösliche Rückstand wird zu 0.62 g ausgewogen (100% LiI = 0.57 g).

d) Ein Gemisch aus 1.39 g (2.28 mmol) **3a** und 0.57 g (1.77 mmol) GeI₂ wird in 20 ml Diethylether bei Raumtemperatur 2 d gerührt. Man erhält eine weiß-beige Suspension mit schwarzen (Metall-) Flittern. Der Ether wird im Vakuum abgezogen, der weiß-beige Rückstand in 40 ml Benzol aufgenommen, die honiggelbe Benzollösung abdekantiert, bis auf wenige ml eingengt und mit Hexan überschichtet (20 ml). Die ersten gebildeten feinen Kristalle konnten massenspektrometrisch als **5** identifiziert werden, bei der Hauptmenge des Niederschlages handelt es sich aber um **1**. Nach Abziehen der Lösungsmittel wurden zusammen 0.70 g (83%) **1** erhalten. **5** ist über mehrere Tage luftstabil (Zers.-P. um 200°C). — IR [CsI, cm⁻¹]: 3110 sh, 3085 sh, 3055 m, 3030 m, 2990 sh, 1970–1665 vw-w, 1598 s, 1575 m, 1512 m-s, 1499 m-s, 1479 vw, 1462 m, 1452 vw, 1446 vw, 1439 m, 1413 w, 1398 w, 1330 vw, 1310 vw, 1279 w, 1241 vw, 1191 m, 1175 m, 1153 w, 1108 vw, 1087 w, 1072 m, 1063 m, 1027 m, 1021 sh, 999 vw, 990 vw, 963 vw, 925 vw, 915 m, 910 sh, 848 w-m, 839 w, 803 m, 787 s, 760 vs, 734 s, 700 s, 695 vs, 679 w, 660 w, 650 vw, 639 w, 632 m, 614 w, 539 m, 521 m, 512 m, 507 sh, 391 m, 381 w, 320 sh, 305 m, 250 vw. — Raman [cm⁻¹]: 1602 s, 1510 m, 1416 m, 1402 m, 999 s, 530 w, 415 w, 329 w, 255 w, 187 vw, 158 m, 149 m, 81 s, 52 m, 34 vs. — Röntgenpulverdiagramm: 2-Theta [°] (Intensität, %) = 8.05(23), 10.05(21), 10.65(100), 12.40(4), 15.35(34), 17.05(18), 17.50(6), 18.10(32), 18.60(3), 19.20(17), 19.65(25), 20.00(28), 20.45(19), 21.05(36), 21.90(47), 22.25(30), 22.85(18), 25.15(16), 26.40(33), 26.70(18), 27.35(20), 28.35(10), 28.95(4), 29.40(4), 29.70(5), 30.20(14), 30.80(5), 31.60(4), 32.00(8), 32.45(3), 33.15(4), 34.40(4), 35.00(9), 35.55(6), 35.80(10), 36.50(8), 36.95(6), 37.60(14). — ¹H-NMR (C₆D₆, gesättigte Lösung): δ = 6.42 (s; 2H, C₅-H), 6.93–7.32 (m; 40H, C₆H₅). — MS (70 eV, 270°C): m/z (%) = 443 (100) [Ph₄HC₅⁷⁴Gc]⁺, 370 (13) [Ph₄HC₅H]⁺, [Ph₄HC₅]⁺ mit einem ¹³C-Atom, 369 (10) [Ph₄HC₅]⁺, 291 (18) [Ph₄HC₅(H) – C₆H₆₍₇₎]⁺, 289 (26) [Ph₄HC₅(H) – C₆H₆₍₇₎ – H₂]⁺, 278 (6) [Ph₄HC₅(H) – C₇H₇₍₈₎]⁺, 277/276 (5/7) [Ph₄HC₅(H) – C₇H₇₍₈₎ – H₂]⁺, 265 (7) [Ph₄HC₅(H) – C₆H₆₍₇₎ – C₂H₂]⁺, 215 (5) [Ph₄HC₅(H) – C₆H₅₍₆₎ – C₆H₅]⁺, 191 (15), 189 (8), 167 (4) [C₁₃H₁₁]⁺, 165 (10) [C₁₃H₉]⁺, 91 (19) [C₇H₇]⁺; (12 eV, 240°C): m/z (%) = 443 (100), 370 (21), 369 (8), 291 (2), 191 (1), 167 (1), 91 (2).



Octaphenylstannocen (**6**): a) Zu einem Gemisch aus 1.67 g (4.43 mmol) **2** und 0.42 g (2.22 mmol) SnCl₂ werden bei 0°C 40 ml vorgekühlter Diethylether gegeben. Man erhält sogleich eine kräftig gelbe Suspension, die zunächst 6 h bei 0°C, sodann 2 d bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der gelbe Rückstand kontinuierlich mit 60 ml Toluol unter Vakuum über eine Fritte extrahiert (Heizbadtemperatur ca. 40°C). Die gelbe Toluollösung wird nach dem Abkühlen verworfen,

das ausgefallene gelbe Pulver zur weiteren Reinigung nochmals mit 60 ml Toluol kontinuierlich unter Vakuum extrahiert. Der abgekühlte zweite Toluolextrakt wird vom wenigen Niederschlag abdekantiert, Überschichtung mit 30 ml Hexan und Eiskühlung ergibt **6** als feinkristallines gelbes Pulver (Ausb. 0.70 g, 37%).

b) Ein Gemisch aus 2.18 g (5.79 mmol) **2** und 0.55 g (2.90 mmol) SnCl₂ wird in 50 ml Diethylether bei Raumtemperatur 18 h gerührt. Der Ether wird von der gelb-grünlichen Suspension abgezogen und der Rückstand siebenmal mit je 20 ml Benzol bei Raumtemperatur extrahiert. Überschichtung der Benzolextrakte mit je 20 ml Hexan und Eiskühlung für einige Tage ergibt das Produkt als gelbes Kristallpulver (0.83 g). Durch vorsichtiges Einengen der Mutterlauge läßt sich eine zweite, nach massenspektrometrischen Untersuchungen von Ph₄C₅H₂-Verunreinigungen noch relativ freie Produktfraktion erhalten (0.52 g, Gesamtausb. 1.35 g, 54%). Weitere fraktionierende Kristallisation ergibt nur noch ein stark mit **1** verunreinigtes Produkt (0.56 g). Der Benzol-unlösliche Rückstand wird zu 0.34 g ausgewogen (100% LiCl = 0.25 g).

c) Eine Lösung von 0.39 g (2.06 mmol) SnCl₂ in 10 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.56 g (4.14 mmol) **2** in 20 ml Tetrahydrofuran getropft. Es tritt eine intensive Gelbfärbung auf. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 30 ml Toluol aufgenommen und heiß (60°C) abdekantiert. Einengen der Toluollösung und Überschichten mit Hexan ergibt lediglich **1** (nach IR-Spektrum).

d) Ein Gemisch aus 1.37 g (2.30 mmol) **2a** und 0.33 g (1.74 mmol) SnCl₂ wird bei Raumtemperatur 30 min in 30 ml Diethylether gerührt. Der Ether wird von der intensiv gelben Suspension abgezogen, zweimalige Umkristallisation des Rückstandes durch Aufnehmen in heißem Toluol und Überschichten mit Hexan ergibt fast ausschließlich **1**. Das Massenspektrum zeigt etwas **6**, erkennbar am Fragment [Ph₄HC₅Sn⁺] an.

e) Ein Gemisch aus 1.19 g (1.95 mmol) **3a** und 0.29 g (1.53 mmol) SnCl₂ wird in 20 ml Diethylether 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ether wird von der intensiv gelben Suspension abgezogen. Der Rückstand wird mit insgesamt 35 ml Benzol (kalt) bis zur Entfärbung extrahiert. Einengen der Benzollösung und Überschichten mit Hexan ergibt hauptsächlich **1**. Eine massenspektrometrische Untersuchung der ersten Kristallfraktion zeigt nur in Spuren das gewünschte Produkt.

6 ist über mehrere Wochen luftstabil (Zers.-P. 200°C, bis 200°C leichte reversible Farbvertiefung). — IR: Sehr ähnlich dem IR von **5**. — Raman [cm⁻¹]: 1598m, 1507m, 1411w, 1397m, 998m, 524m, 411w, 328m, 253w, 182vw, 156s, 146s, 109w, 80w, 48w, 37m. — Röntgenpulverdiagramm: 2-Theta [°](Intensität, %) = 8.10(37), 9.60(8), 9.85(22), 10.65(100), 12.25(9), 12.45(13), 12.75(3), 14.90(7), 15.35(46), 15.65(27), 17.20(53), 17.75(42), 18.80(15), 19.00(18), 20.45(8), 20.65(21), 20.85(8), 21.30(16), 21.80(17), 22.35(33), 23.00(14), 24.65(6), 24.90(22), 25.15(44), 25.65(20), 26.15(79), 26.60(31), 27.05(48), 28.25(18), 29.10(10), 29.35(12), 30.00(26), 30.45(25), 31.45(21), 31.85(9), 32.10(17), 32.60(14), 32.90(15), 33.10(6), 33.95(21), 34.45(20), 34.75(7), 35.70(40), 36.05(22), 36.65(15), 37.10(19), 37.60(30), 38.10(22), 38.75(8), 39.40(8). — ¹H-NMR (C₆D₆, gesättigte Lösung): δ = 6.41 (s; 2H, C₅-H, ²J(¹¹⁹Sn-C-¹H) = 27.80 Hz, ²J(¹¹⁷Sn-C-¹H) = 26.60 Hz, 6.95–7.33 (m; 40H, C₆H₅). — MS (70 eV, 240°C): *m/z* (%) = 738 (1) [(Ph₄HC₅)₂]⁺, 489 (58) [Ph₄HC₅¹²⁰Sn]⁺, 370 (100) [Ph₄C₅H₂]⁺, [Ph₄HC₅]⁺ mit einem ¹³C-Atom, 369 (40) [Ph₄HC₅]⁺, 291 (58) [Ph₄HC₅(H) — C₆H₆₍₇₎]⁺, 289 (55) [Ph₄HC₅(H) — C₆H₆₍₇₎ — H₂]⁺, 278 (21) [Ph₄HC₅(H) — C₇H₇₍₈₎]⁺, 277/276 (15/20) [Ph₄HC₅(H) — C₇H₇₍₈₎ — H₂]⁺, 265 (18) [Ph₄HC₅(H) — C₆H₆₍₇₎ — C₂H₂]⁺, 215 (20) [Ph₄HC₅(H) — C₆H₅₍₆₎ — C₆H₅]⁺, 191 (40), 189 (16), 169 (34), 167

(15) [C₁₃H₁₁]⁺, 165 (28) [C₁₃H₉]⁺, 91 (50) [C₇H₇]⁺; (12 eV, 270°C): *m/z* (%) = 738 (4), 489 (100), 370 (80), 369 (76), 291 (35), 278 (10), 207 (8), 191 (21), 167 (11), 91 (12).

C₅₈H₄₂Sn (857.7) Ber. C 81,23 H 4.94 Sn 13.84
Gef. C 80.68 H 4.53 Sn 13.12

Octaphenylplumbocen (**7**): a) Zu einem Gemisch aus 1.30 g (3.45 mmol) **2** und 0.48 g (1.73 mmol) PbCl₂ werden bei 0°C 40 ml vorgekühlter Diethylether gegeben. Die beige Suspension wird zunächst 6 h bei 0°C, sodann 6.5 d bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit geht die Farbe der Suspension in ein kräftiges Dunkelrot über, und es ist etwas schwarz-grauer (Metall-) Niederschlag zu beobachten. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der rote Rückstand kontinuierlich mit 60 ml Toluol unter Vakuum über eine Fritte extrahiert. (Heizbadtemperatur ca. 40°C). Die rote Toluollösung wird nach dem Abkühlen verworfen, das ausgefallene rote Pulver zur weiteren Reinigung nochmals mit 60 ml Benzol kontinuierlich heiß (Heizbadtemperatur ca. 105°C) extrahiert. Während der Extraktion fällt kaum Niederschlag aus. Beim Stehenlassen der Extraktlösung über 2 Wochen bei Raumtemperatur fällt das Produkt Octaphenylplumbocen langsam als rotes Kristallpulver aus. Eine weitere Produktfraktion läßt sich ebenfalls als Kristallpulver durch Überschichten der abdekantierten Benzollösung mit 30 ml Hexan erhalten (Ausb. 0.90 g, 55%).

b) Ein Gemisch aus 1.57 g (4.20 mmol) **2** und 0.68 g (2.10 mmol) Pb(O₂CCH₃)₂ wird in 50 ml Diethylether bei Raumtemperatur 9 d gerührt. Der Ether wird von der rosaroten Suspension abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 30 ml Benzol bis zur Entfärbung bei Raumtemperatur extrahiert. Überschichtung der roten Benzollösung mit je 20 ml Hexan und Eiskühlung für einige Tage ergibt das Produkt als rotes feinkristallines Pulver (Ausb. 0.34 g, 17%).

c) Ein Gemisch aus 1.43 g (2.41 mmol) **2a** und 0.61 g (1.90 mmol) (Pb(O₂CCH₃)₂) wird bei Raumtemperatur 3 d in 20 ml Diethylether gerührt. Der Ether wird von der roten Suspension im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 40 ml Toluol heiß extrahiert, die rote Toluollösung etwas eingengt und mit 35 ml Hexan überschichtet. Man erhält 0.14 g eines roten Pulvers, das massenspektrometrisch als Octaphenylplumbocen neben etwas **1** identifiziert wird.

d) Ein Gemisch aus 1.21 g (1.99 mmol) **3a** und 0.49 g (1.51 mmol) Pb(O₂CCH₃)₂ wird in 30 ml Diethylether 6 d bei Raumtemperatur gerührt. Der Ether wird von der orange-roten Suspension abgezogen, der Rückstand heiß mit 50 ml Benzol extrahiert. Einengen der roten Benzollösung und Überschichten mit Hexan ergibt hauptsächlich **1**. Eine massenspektrometrische Untersuchung der ersten Kristallfraktion zeigt nur in Spuren das gewünschte Produkt.

7 ist luftstabil (Schmp. 211–213°C mit Zers., bis 200°C reversible Farbvertiefung, Thermochromie). — IR: Sehr ähnlich dem IR von **5**. — Raman [cm⁻¹]: 1598w, 1511w, 1396w, 995w, 520w, 326m, 157m-s, 144s. — Röntgenpulverdiagramm: 2-Theta [°](Intensität, %) = 7.60(6), 8.00(23), 9.50(6), 9.70(16), 10.60(100), 12.30(10), 12.65(4), 15.25(36), 15.60(17), 15.90(3), 17.20(53), 17.55(10), 18.75(32), 19.25(4), 19.85(15), 20.25(15), 20.55(39), 20.95(9), 21.15(20), 21.40(17), 21.75(34), 22.30(27), 22.60(7), 23.05(19), 23.85(5), 25.00(23), 25.55(13), 25.95(42), 26.55(19), 26.90(35), 28.10(10), 28.65(7), 29.00(9), 29.40(14), 30.05(20), 30.35(28), 31.25(19), 31.80(8), 32.20(8), 32.70(19), 33.20(7), 33.60(9), 34.05(8), 34.75(12), 35.20(24), 35.60(22), 36.05(12), 36.30(13), 36.85(12), 37.20(12), 37.55(23), 38.00(10), 38.35(10), 38.95(6). — ¹H-NMR (C₆D₆, gesättigte Lösung): δ = 6.37 (s; 2H, C₅-H, ²J(²⁰⁷Pb-C-¹H) 43.30 Hz), 6.94–7.43 (m; 40 H, C₆H₅). — MS (70 eV, 240°C): *m/z* (%) = 738 (11) [(Ph₄HC₅)₂]⁺, 577 (25) [Ph₄HC₅²⁰⁸Pb]⁺, 370 (60) [Ph₄C₅H₂]⁺, [Ph₄HC₅]⁺ mit einem ¹³C-Atom, 369 (74) [Ph₄HC₅]⁺, 291 (100) [Ph₄HC₅(H) — C₆H₆₍₇₎]⁺, 289 (64) [Ph₄HC₅(H) —

$C_6H_{6(7)} - H_2)^+$, 278 (31) $[Ph_4HC_5(H) - C_7H_{7(8)}]^+$, 277/276 (16/24) $[Ph_4HC_5(H) - C_7H_{7(8)} - H_2]^+$, 265 (25) $[Ph_4HC_5(H) - C_6H_{6(7)} - C_7H_7]^+$, 252 (22) $[Ph_4HC_5 - C_7H_7 - C_7H_7]^+$, 215 (20) $[Ph_4HC_5 - (H) - C_6H_{5(6)} - C_6H_5]^+$, 213 (30) $[Ph_4HC_5 - 2C_6H_6]^+$, 191 (87), 189 (22), 178 (19), 167 (39) $[C_{13}H_{11}]^+$, 165 (45) $[C_{13}H_9]^+$, 163 (15), 152 (14), 145 (19), 91 (76) $[C_7H_7]^+$, 77 (9) $[C_6H_5]^+$; (12 eV, 270°C): m/z (%) = 738(35), 577(32), 370(88), 369(100), 291(29), 278(7), 191(14), 167(9), 91(10), 78(4) $[C_6H_6]^+$.

$C_{38}H_{42}Pb$ (946.2) Ber. C 73.63 H 4.47 Pb 21.90
Gef. C 73.72 H 4.59 Pb 22.00

Tetraphenylcyclopentadienylbromid (8): Darstellung nach Lit.^{37,38)} (Ausb. 8.48 g, 70%; Schmp. 193–195°C, Lit.: 190 bis 191°C³⁷⁾. — ¹H-NMR (CDCl₃, *c* = 55 mg/ml): δ = 5.96 (s; 1H, C₅-H), 7.10 bis 7.00 (m; 20H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃, *c* = 100 mg/ml): Siehe Tab. 1. — MS (70 eV, 130°C): m/z (%) = 448 (19) $[Ph_4HC_5 - ^{79}Br]^+$ = M⁺, 370 (52) $[Ph_4C_5H_2]^+$, $[Ph_4HC_5]^+$ mit einem ¹³C-Atom, 369 (100) $[Ph_4HC_5]^+$, 291 (43) $[Ph_4HC_5 - C_6H_6]^+$, 289 (32) $[Ph_4HC_5 - C_6H_6 - H_2]^+$, 278 (13) $[Ph_4HC_5 - C_7H_7]^+$, 276 (11) $[Ph_4HC_5 - C_7H_7 - H_2]^+$, 215 (6) $[Ph_4HC_5 - 2C_6H_5]^+$, 213 (3) $[Ph_4HC_5 - 2C_6H_6]^+$, 191 (28), 189(8), 169(12), 167(13) $[C_{13}H_{11}]^+$, 165(12) $[C_{13}H_9]^+$, 163(12), 145(29), 91 (27) $[C_7H_7]^+$, 78 (6) $[C_6H_6]^+$, 77 (4) $[C_6H_5]^+$; (12 eV, 160°C): m/z (%) = 448 (29) M⁺, 370 (37), 369 (100), 291 (9), 278 (2), 191 (4), 167 (3), 91 (3), 78 (1).

$C_{29}H_{21}Br$ (449.4) Ber. C 77.51 H 4.71 Gef. C 77.30 H 4.80

4-tert-Butylphenyllithium (vgl. Lit.³⁹⁾): In einem 100-ml-Zweihalschlenkkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler werden 0.88 g (126.80 mmol) feingeschnittenes Lithium in 40 ml Diethylether vorgelegt. Mit einer Spritze werden 12.36 g (58.00 mmol) *p*-Brom-*tert*-butylbenzol (Aldrich) unter Rühren zugegeben, worauf die Reaktion unter heftigem Sieden meistens gleich anspringt. Nach Abflauen der Umsetzung wird noch 0.5 h unter Rückfluß gekocht. Die bräunliche Lösung oder Suspension steht nach dem Abkühlen für Umsetzungen zur Verfügung.

1-(4-tert-Butylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-ol (9) (vgl. I. it.¹¹⁾): In eine frisch aus 0.88 g (126.8 mmol) Li und 12.36 g (58.0 mmol) *p*-^tBuC₆H₄Br in 40 ml Diethylether bereitete Lösung von *p*-^tBuC₆H₄Li werden 10.00 g (26.0 mmol) festes Tetraphenylcyclopentadienon (Merck) vorsichtig eingetragen, das tiefviolette Enon wird sofort entfärbt, anschließend wird noch 1 h unter Rückfluß gekocht, das Reaktionsprodukt vorsichtig mit H₂O zersetzt, die leicht rötliche Etherphase abgetrennt, der Ether im Vakuum abgezogen und der halb feste Rückstand aus heißem Hexan umkristallisiert. **9** kristallisiert in farblosen Parallelepipedes (Ausb. 10.30 g, 76%; Schmp. 175–176°C). — ¹H-NMR (C₆D₆, *c* = 33 mg/ml): δ = 1.22 [s; 9H, (CH₃)₃C], 2.02 (s; 1H, OH), 6.90–7.45 (m; 18H, C₆H₅, *o/m-C*₆H₄), 7.92 (d; 2H, *o/m-C*₆H₄, ³*J*_{ortho} = 8.7 Hz); (CDCl₃, *c* = 60 mg/ml): δ = 1.31 [s; 9H, (CH₃)₃C], 7.00–7.60 (m; 24H, C₆H₅, C₆H₄). — ¹³C-NMR (C₆D₆, *c* = 50 mg/ml): Siehe Tab. 1; (CDCl₃, *c* = 120 mg/ml): Siehe Tab. 1. — MS (70 eV, 130°C): m/z (%) = 518 (100) $[(^tBuPh)Ph_4C_5OH]^+$ = M⁺, 462 (5) $[(^tBuPh)Ph_4C_5OH - C_4H_8]^+$, 441/440 (5/4) $[(^tBuPh)Ph_4C_5OH - C_6H_5]^+$, 384 (21) $[(^tBuPh)Ph_4C_5OH - ^tBuPh]^+$, 356 (25) $[(^tBuPh)_4C_5 - ^tBuPhCOH]^+$, 279/278 (22/16) $[(^tBuPh)Ph_4C_5 - OH - ^tBuPhCOH - C_6H_5]^+$, 265/252 (15/12) $[(^tBuPh)Ph_4C_5 - OH - ^tBuPhCOH - C_7H_7]^+$, 219 (11), 202 (10) $[(^tBuPh)Ph_4C_5 - OH - ^tBuPhCOH - 2C_6H_5]^+$, 178 (56), 165 (19) $[C_{13}H_9]^+$, 152 (10), 105 (33) $[(^tBuPhCOH - ^tBu)^+]$, 91 (15) $[C_7H_7]^+$, 77 (15) $[C_6H_5]^+$; (12 eV, 160°C): m/z (%) = 518 (100) M⁺, 462 (2), 441/440 (1/1), 384 (7), 356 (2).

$C_{39}H_{34}O$ (518.7) Ber. C 90.32 H 6.61
Gef. C 90.78 H 6.67

1/2/3-Brom-1-(4-tert-butylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylcyclopenta-2,4/3,5/1,4-dien (10) (vgl. Lit.¹¹⁾): Die Umsetzung wird ohne Schutzgas durchgeführt. Zu einer Lösung von 5.00 g (9.64 mmol) **9** in 25 ml heißem Essigsäure gibt man 1.2 ml (10.68 mmol) einer 48proz. wäßrigen Bromwasserstoffsäure. Die gelborange Lösung färbt sich sofort rot, und es wird noch 15 min unter Rückfluß gekocht. In der Hitze bildet sich kein Niederschlag, beim Abkühlen scheidet sich **10** zunächst in Form öligler Tröpfchen ab, die schließlich zu einer festen Masse erstarren. Bei Zugabe von 50 ml H₂O fällt noch weiteres gelöstes Bromid als gelbes Pulver aus der essigsäuren Lösung aus. Das feste Bromid wird abgetrennt, im Vakuum unter leichtem Erwärmen getrocknet und mehrfach durch Aufnahme in wenig heißem Pentan und Tiefkühlung der Pentanlösung umgelöst. Es fällt als gelb-oranges Pulver an (Ausb. 4.11 g, 73%; kein Schmp., Sintern bei 80°C, langsames Erweichen bis ca. 130°C). — ¹H-NMR (C₆D₆, *c* = 25 mg/ml): δ = 1.12 [s; Integral, *I* = 14.3, 55%, (CH₃)₃C], 1.14 [s; *I* = 6.6, 25%, (CH₃)₃C], 1.21 [s; *I* = 5.2, 20%, (CH₃)₃C], 6.93–7.48 (m; 24H, C₆H₅, C₆H₄); (CDCl₃, *c* = 72 mg/ml): δ = 1.24 [s; Integral, *I* = 19.6, 48%, (CH₃)₃C], 1.27 [s; *I* = 11.6, 29%, (CH₃)₃C], 1.32 [s; *I* = 9.3, 23%, (CH₃)₃C], 6.96–7.49 (m; 24H, C₆H₅, C₆H₄). — ¹³C-NMR (CDCl₃, *c* = 194 mg/ml): Siehe Tab. 1. — MS (12 eV, 90°C): m/z (%) = 580 (19) $[(^tBuPh)Ph_4C_5^{79}Br]^+$ = M⁺, 501 (100) $[(^tBuPh)Ph_4C_5]^+$, 444 (14) $[(^tBuPh)Ph_4C_5 - ^tBu]^+$, 367 (28) $[(^tBuPh)Ph_4C_5 - ^tBuPh]^+$, 267 (4), 167 (6) $[C_{13}H_{11}]^+$, 57 (5) $[^tBu]^+$.

$C_{39}H_{33}Br$ (581.6) Ber. C 80.54 H 5.72
Gef. C 81.47 H 5.78

1-(4-tert-Butylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylcyclopenta-2,4/3,5/1,4-dien (11) (vgl. Lit.¹¹⁾): Zu einer Lösung von 10.3 g (17.71 mmol) **10** in 50 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren bei –78°C 12.0 ml einer 1.5M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan. Eine Farbänderung der orangefarbenen Lösung wird nicht beobachtet. Nach beendeter Zugabe läßt man aufwärmen und zersetzt das gebildete Lithiumsalz vorsichtig mit wäßriger HCl. Die organische Phase hellt sich auf, ein weißer Produktniederschlag bildet sich nach dem Einengen der THF/Hexan-Lösung. Das Dien wird, aus heißem Hexan/Methanol umgelöst, als weiß-gelbes Pulver erhalten (Ausb. 8.3 g, 93%; Schmp. 201–204°C). — IR: Siehe Lit.¹⁰⁾. — ¹H-NMR (C₆D₆, *c* = 33 mg/ml): δ = 1.13 [s; Integral, *I* = 11.0, 52%, (CH₃)₃C], 1.16 [s; *I* = 3.5, 17%, (CH₃)₃C], 1.20 [s; *I* = 6.7, 31%, (CH₃)₃C], 5.14 (s, *I* = 0.7, 32%, C₅-H), 5.19 (s, *I* = 1.2, 55%, C₅-H), 5.21 (s, *I* = 0.3, 14%, C₅-H), 6.9–7.4 (m, 24H, C₆H₅, C₆H₄); (CDCl₃, *c* = 33 mg/ml): δ = 1.21 [s; *I* = 14.1, 57%, (CH₃)₃C], 1.25 [s; *I* = 4.1, 16%, (CH₃)₃C], 1.27 (s; *I* = 6.6, 27%, (CH₃)₃C), 5.08 (s; *I* = 1.3, 52%, C₅-H), 5.11 (s; *I* = 1.2, 48%, C₅-H), 6.86–7.27 (m; 24H, C₆H₅, C₆H₄). — ¹³C-NMR (C₆D₆, *c* = 48 mg/ml): δ = 31.17, 31.27 $[(CH_3)_3C]$, 34.31, 34.42 $[(CH_3)_3C]$, 63.32, 63.64 (C₅-CH), 125.13, 125.88, 126.76, 126.94, 127.07, 128.07, 128.26, 128.36, 128.87, 129.10, 129.57, 130.36, 130.58 (tertiäre Aryl-C), 133.48, 133.65, 135.56, 136.37, 136.74, 136.90, 137.18, 138.69, 139.00, 144.42 (4 Peaks), 146.80, 147.31, 149.43 (quartäre Aryl-C und C₅-C); (CDCl₃, *c* = 110 mg/ml): Siehe Tab. 1. — MS (70 eV, 60°C): m/z (%) = 502 (100) $[(^tBuPh)Ph_4C_5H]^+$ = M⁺, 487 (28) $[(^tBuPh)Ph_4C_5H - CH_3]^+$, 367 (9) $[(^tBuPh)Ph_4C_5H - ^tBuPh - H_2]$, 291/289 (16/20) $[(^tBuPh)Ph_4C_5H - ^tBuPh - C_6H_5]^+$, 265 (10) $[(^tBuPh)Ph_4C_5H - ^tBuPh - C_6H_5 - C_2H_2]^+$, 243 (30), 191 (15), 183 (14), 178 (12), 167 (12) $[C_{13}H_{11}]^+$, 165 (19) $[C_{13}H_9]^+$, 91 (23) $[C_7H_7]^+$; (12 eV, 120°C): m/z (%) = 502 (100) M⁺, 487 (7).

$C_{39}H_{34}$ (502.7) Ber. C 93.18 H 6.82 Gef. C 92.94 H 7.10

(4-tert-Butylphenyl)tetraphenylcyclopentadienyllithium (12): Zu einer Lösung von 5.00 g (9.95 mmol) **11** in 40 ml Toluol tropft man unter Rühren bei 90°C innerhalb 5 min 6.6 ml einer 1.5M Lösung

von *n*-Butyllithium in Hexan. Nach beendeter Zugabe ist zunächst eine Farbvertiefung zu beobachten, nach weiteren 5 min beginnt ein Niederschlag auszufallen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch ca. 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das beige Pulver ist luftempfindlich (Ausb. 4.21 g, 83%; Zers. oberhalb 300°C). — ¹H-NMR [(CD₃)₂SO, c = 156 mg/ml]: δ = 1.23 [s; 9H, (CH₃)₃C], 6.58–6.95 [m („sext“); 24H, C₆H₅, C₆H₄]. — ¹³C-NMR [(CD₃)₂SO, c = 156 mg/ml]: Siehe Tab. 1.

C₃₉H₃₃Li (508.6) Ber. C 92.10 H 6.54
Gef. C 91.93 H 6.87

(4-*tert*-Butylphenyl)tetraphenylcyclopentadienylnatrium (13): Ein Gemisch aus 5.80 g (11.53 mmol) 11 und 0.50 g (90proz., 11.53 mmol) Natriumamid (Aldrich) wird in 50 ml Tetrahydrofuran über Nacht unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die braune THF-Lösung von etwas überschüssigem Natriumamid abdekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das erhaltene braun-beige Pulver mehrere Stunden bei 80°C im Vakuum zur Entfernung von koordiniertem Tetrahydrofuran getrocknet (Ausb. 5.05 g, 91%; Zers. oberhalb 300°C). — ¹H-NMR [(CD₃)₂SO, c = 124 mg/ml]: δ = 1.22 [s; 9H, (CH₃)₃C], 6.56–6.94 [m („sext“); 24H, C₆H₅, C₆H₄]. — ¹³C-NMR [(CD₃)₂SO, c = 124 mg/ml]: Siehe Tab. 1.

C₃₉H₃₃Na (524.7) Ber. C 89.28 H 6.34
Gef. C 89.31 H 6.60

Di-*t*-butyldecaphenylgermanocen (15): a) Ein Gemisch aus 1.25 g (2.45 mmol) 12 und 0.40 g (1.23 mmol) GeI₂³⁶ wird in 20 ml Diethylether 26 h bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält eine gelblich-weiße Suspension. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand kontinuierlich mit 50 ml heißem Toluol extrahiert, bis nur noch wenig Frittenrückstand verbleibt. Man läßt abkühlen und den ausgefallenen Niederschlag absetzen. Die klare gelbliche Lösung wird abdekantiert und verworfen, der Niederschlag zwecks weiterer Reinigung noch zweimal der Extraktionsprozedur unterworfen. Das Produkt ist ein weiß-beiges Pulver (Ausb. 0.33 g, 25%).

b) Der Versuch wurde mit 2.25 g (4.29 mmol) 13 und 0.70 g (2.14 mmol) GeI₂ in 30 ml Tetrahydrofuran wiederholt. Unter leichter Erwärmung ist die bräunliche Farbe des Natriumsalzes nach 10 min weitgehend verblaßt, die weiß-beige Suspension wird nach 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der gelbliche Rückstand mit 70 ml Toluol kontinuierlich und heiß extrahiert, der ausfallende Niederschlag abgetrennt und noch zweimal mit 50 ml Toluol heiß in einem kontinuierlichen Prozeß extrahiert. Man erhält ein weiß-beiges Pulver (Ausb. 0.50 g, 22%).

15 ist luftstabil (ab ca. 295°C Zers. mit Schmelzen, wahrscheinlich auf Verunreinigung beruhend). — IR [CsI, cm⁻¹]: 3105 sh, 3080 w, 3050 w-m, 3035 w, 2960 m, 2900 vw, 2865 ww, 1950–1675 vw, 1600 m, 1577 vw, 1525 sh, 1515 sh, 1502 m-s, 1465 vw, 1443 w, 1393 vw, 1361 vw-w, 1269 w, 1245 vw, (br), 1200 vw, 1180 vw, 1154 vw, 1143 w, 1119 vw, 1109 vw, 1074 m, 1058 w, 1025 m, 1015 vw, 920 w, 840 m, 797 w-m, 780 m, 773 w, 753 w, 746 m, 736 w, 702 s, 698 s, 680 w, 660 vw, 587 vw, 570 m, 538 vw, 501 vw, 455 vw (br), 372 w, 348 vw, 330 vw. — ¹H-NMR (C₆D₆, gesättigte Lösung): δ = 1.26 [s; 9H, (CH₃)₃C], 6.8–7.2 (m; 24H, C₆H₅, C₆H₄). — MS (70 eV, 270°C): *m/z* (%) = 575 (25) [(^tBuPh)Ph₄C₅⁷⁴Ge]⁺, 502 (46) [(^tBuPh)Ph₄C₅H]⁺, [(^tBuPh)Ph₄C₅]⁺ mit einem ¹³C-Atom, 501 (28) [(^tBuPh)Ph₄C₅]⁺, 444 (18) [(^tBuPh)Ph₄C₅ – ^tBu]⁺, 367/365 (33/14) [(^tBuPh)Ph₄C₅ – ^tBuPhH/ – H₂]⁺, 289 (34) [(^tBuPh)Ph₄C₅ – ^tBuPhH – C₆H₆]⁺, 265 (24) [(^tBuPh)Ph₄C₅ – ^tBuPh – C₆H₅ – C₂H₂]⁺, 207 (47), 167 (30) [C₁₃H₁₁]⁺, 165 (33) [C₁₃H₉]⁺, 91 (64) [C₇H₇]⁺, 57 (100) [^tBu]⁺; (12 eV, 270°C): *m/z* (%) = 575 (28), 502

(100), 501 (84), 444 (7), 367 (20), 207 (71), 92 (43) [C₇H₈]⁺, 91 (21), 57 (9). In beiden Fällen sehr niedriger Ionenstrom.

C₇₈H₆₆Ge (1076.0) Ber. C 87.07 H 6.18 Ge 6.75
Gef. C 84.59 H 6.09 Ge 6.02

Di-*t*-butyldecaphenylstannocen (16): a) Ein Gemisch aus 1.23 g (2.43 mmol) 12 und 0.23 g (1.21 mmol) SnCl₂ wird in 20 ml Diethylether 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält eine gelbe Suspension. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der gelbe Rückstand kontinuierlich mit 40 ml heißem Toluol bis zur Entfärbung extrahiert. Man läßt abkühlen und den ausgefallenen gelben Produkt-Niederschlag absetzen. Die klare gelbe Lösung wird abdekantiert – beim Einengen wird nur etwas Ligand erhalten. Das Produkt wird zur weiteren Reinigung nochmals mit 40 ml Toluol kontinuierlich heiß extrahiert, die Extraktionslösung diesmal im Vakuum abgezogen, es verbleibt ein hellgelbes Pulver (Ausb. 0.70 g, 51%).

b) Der Versuch wurde mit 1.63 g (3.11 mmol) 13 und 0.29 g (1.55 mmol) SnCl₂ in 30 ml Tetrahydrofuran wiederholt. Nach 2.5 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel von der grün-braunen Suspension abgezogen, der grün-gelbe Rückstand mit 70 ml Toluol extrahiert, die Extraktionslösung eingengt, der Niederschlag kurz kontinuierlich mit heißem Hexan (60 ml) und nochmals mit 40 ml Toluol extrahiert. Die Hexanlösung wird verworfen (Abtrennung von Ligand) und das Toluol vom Niederschlag abgezogen. Man erhält ein gelbes Pulver (Ausb. 0.85 g, 49%).

16 ist luftstabil (Zers. oberhalb 340°C, bis dahin leichte reversible Farbvertiefung). — IR: Sehr ähnlich dem IR von 15. — Röntgenpulverdiagramm: 2-Theta [°](Intensität, %) = 7.65(100), 10.10(45), 11.40(13), 14.70(5), 15.20(19), 17.80(14), 18.70(30), 19.45(41), 19.85(14), 20.80(29), 21.15(31), 21.75(11), 22.80(21), 23.15(8), 23.75(5), 24.15(19), 24.90(32), 25.65(3), 27.10(9), 28.15(21), 28.50(6), 29.05(4), 30.45(11), 31.25(8), 31.75(4), 32.40(6), 34.10(6), 34.50(11), 35.10(8), 35.25(6), 35.70(12), 35.95(21), 36.60(6), 37.25(3), 37.50(4), 37.85(4), 38.10(5), 38.35(6). — ¹H-NMR (C₆D₆, gesättigte Lösung): δ = 1.24 [s; 9H, (CH₃)₃C], 6.9–7.2 (m; 24H, C₆H₅, C₆H₄). — MS (70 eV, 270°C): *m/z* (%) = 621 (6) [(^tBuPh)Ph₄C₅¹²⁰Sn]⁺, 502 (24) [(^tBuPh)Ph₄C₅H]⁺, 501 (5) [(^tBuPh)Ph₄C₅]⁺, 487 (6) [(^tBuPh)Ph₄C₅H – CH₃]⁺, 444 (4) [(^tBuPh)Ph₄C₅ – ^tBu]⁺, 367 (8) [(^tBuPh)Ph₄C₅ – ^tBuPhH]⁺, 289 (17) [(^tBuPh)Ph₄C₅ – ^tBuPhH – C₆H₆]⁺, 265 (14) [(^tBuPh)Ph₄C₅ – ^tBuPh – C₆H₅ – C₂H₂]⁺, 207 (26), 191 (14), 189 (11), 182 (11), 178 (13), 169 (12), 167 (17) [C₁₃H₁₁]⁺, 165 (22) [C₁₃H₉]⁺, 91 (100) [C₇H₇]⁺, 77 (16) [C₆H₅]⁺, 57 (31) [^tBu]⁺, sehr niedriger Ionenstrom.

C₇₈H₆₆Sn (1122.1) Ber. C 83.49 H 5.93 Sn 10.58
Gef. C 83.43 H 6.22 Sn 10.0 (±0.6)

(Gravimetrische Sn-Analyse, da Substanz für die Atomabsorption selbst von siedender konz. HCl nicht vollständig zersetzt wurde.)

Di-*t*-butyldecaphenylplumbocen (17): a) Ein Gemisch aus 0.97 g (1.91 mmol) 12 und 0.31 g (0.96 mmol) Pb(O₂CCH₃)₂ wird in 20 ml Diethylether drei Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird von der tiefroten Suspension abgezogen und der Rückstand kontinuierlich mit 60 ml Toluol heiß über eine Fritte bis zur Entfärbung extrahiert. Die Extraktionslösung wird eingengt, der rote Niederschlag kurz mit heißem Hexan (40 ml) und nochmals mit 60 ml Toluol kontinuierlich extrahiert. Die Hexanlösung wird verworfen, das Toluol vom Niederschlag im Vakuum abgezogen. Das Produkt fällt als rotes Pulver an (Ausb. 0.30, 26%).

b) Der Versuch wurde mit 1.21 g (2.31 mmol) 13 und 0.32 g (1.15 mmol) PbCl₂ in 30 ml Tetrahydrofuran wiederholt. Nach 3 Wochen Rühren bei Raumtemperatur wird die klare rote Lösung vom weißen Niederschlag abdekantiert. Durch Überschichtung mit

20 ml Hexan, Eis- und Tiefkühlung wird kein Niederschlag erhalten, daher wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der rote Rückstand zunächst mit 60 ml Hexan zwecks Entfernung von zurückgebildetem Kohlenwasserstoff und schließlich mit 50 ml Toluol kontinuierlich heiß extrahiert. Die Toluollösung wird vom roten Produkt im Vakuum unter leichtem Erwärmen abgezogen (Ausb. 0.35 g, 25%).

17 ist luftstabil (Zers. oberhalb 360°C, bis dahin reversible Farbvertiefung, Thermochromie). — IR: Sehr ähnlich dem IR von 15. — Röntgenpulverdiagramm: 2-Theta [°] (Intensität, %) = 6.95(5), 7.65(100), 9.30(9), 10.10(99), 11.45(18), 13.60(10), 14.70(21), 15.20(25), 16.00(6), 17.85(20), 18.50(27), 19.50(15), 20.85(18), 21.10(29), 21.60(18), 22.85(26), 23.15(18), 24.10(39), 24.70(23), 25.00(25), 25.70(3), 26.00(6), 27.15(14), 27.80(11), 28.05(21), 28.50(16), 29.05(7), 29.30(11), 29.60(10), 30.05(12), 30.55(20), 30.90(11), 31.20(13), 31.95(4), 32.20(9), 32.35(9), 32.65(7), 33.40(12), 33.60(15), 33.95(24), 34.55(17), 35.05(22), 35.90(35), 36.25(17), 36.80(5), 37.15(7), 37.40(10), 37.65(13), 37.85(13), 38.35(9), 38.70(10), 39.10(13), 39.40(8), 39.55(4). — ¹H-NMR (C₆D₆, gesättigte Lösung): δ = 1.23 [s; 9H, (CH₃)₃C], 6.97–7.25 (m; 24 H, C₆H₅, C₆H₄). — MS (70 eV, 270°C): m/z (%) = 709 (16) [(¹BuPh)Ph₄C₅²⁰⁸Pb]⁺, 502 (97) [(¹BuPh)Ph₄C₅H]⁺, 501 (34) [(¹BuPh)Ph₄C₅]⁺, 487 (23) [(¹BuPh)Ph₄C₅H – CH₃]⁺, 444 (23) [(¹BuPh)Ph₄C₅ – ¹Bu]⁺, 367 (40) [(¹BuPh)Ph₄C₅ – ¹BuPh]⁺, 289 (34) [(¹BuPh)₄C₅ – ¹BuPhH – C₆H₆]⁺, 265 (24) [(¹BuPh)Ph₄C₅ – ¹BuPh – C₆H₅ – C₂H₂]⁺, 207 (28), 190 (19), 181 (26), 169 (42), 167 (29) [C₁₃H₁₁]⁺, 165 (33) [C₁₃H₉]⁺, 91 (100) [C₇H₇]⁺, 57 (48) [¹Bu]⁺; (12 eV, 270°C): m/z (%) = 709 (53), 502 (85), 501 (48), 367 (18), 281 (16), 207 (100), 92 (64) [C₇H₉]⁺, 91 (20), 58 (21) [¹BuH]⁺. In beiden Fällen sehr niedriger Ionenstrom.

C₇₈H₆₆Pb (1210.6) Ber. C 77.39 H 5.50 Pb 17.12
Gef. C 77.76 H 5.72 Pb 17.39

CAS-Registry-Nummern

1: 15570-45-3 / 2: 58081-02-0 / 2a: 110486-54-9 / 3: 58081-03-1 / 3a: 110486-55-0 / 4: 58081-04-2 / 4a: 110486-56-1 / 5: 110486-40-3 / 6: 110486-41-4 / 7: 110486-42-5 / 8: 33924-69-5 / 9: 64706-17-8 / 10 (2,4-Dien): 110486-43-6 / 10 (3,5-Dien): 110486-50-5 / 10 (1,4-Dien): 110486-51-6 / 11 (2,4-Dien): 110486-44-7 / 11 (3,5-Dien): 110486-52-7 / 11 (1,4-Dien): 110486-53-8 / 12: 110486-45-8 / 13: 110486-46-9 / 15: 110486-47-0 / 16: 110486-48-1 / 17: 110486-49-2 / p-t-BuC₆H₄Li: 52866-85-0 / p-t-BuC₆H₄Br: 3972-65-4 / Tetraphenylcyclopentadienon: 479-33-4

¹⁾ M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4259.

²⁾ H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, J. Loebel, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* **97** (1985) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 733.

³⁾ H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckerman, M. J. Heeg, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2656.

⁴⁾ M. P. Castellani, J. M. Wright, S. J. Geib, A. L. Rheingold, W. C. Troglor, *Organometallics* **5** (1986) 1116.

⁵⁾ W. Kläui, L. Ramacher, *Angew. Chem.* **98** (1986) 107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 97.

⁶⁾ N. G. Connelly, S. J. Raven, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1613.

⁷⁾ J. W. Chambers, A. J. Baskar, S. G. Bott, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *Organometallics* **5** (1986) 1635.

⁸⁾ M. J. Heeg, R. H. Herber, C. Janiak, W. F. Manders, H. Schumann, J. J. Zuckerman, Publikation in Vorbereitung.

⁹⁾ H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **99** (1987) 789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 789.

¹⁰⁾ H. Schumann, C. Janiak, H. Khani, *J. Organomet. Chem.* **330** (1987) 347.

¹¹⁾ K. Ziegler, B. Schnell, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **445** (1925) 266.

¹²⁾ H. Charpentier, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **302** (1898) 223.

¹³⁾ B. J. Tabner, T. Walker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1975**, 1304.

¹⁴⁾ E. G. Perevalova, K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, T. V. Baukova, *J. Organomet. Chem.* **217** (1981) 403.

¹⁵⁾ T. V. Baukova, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **220** (1981) 125.

¹⁶⁾ T. V. Baukova, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **221** (1981) 375.

¹⁷⁾ V. Weinmayr, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 3012.

¹⁸⁾ S. Mcvey, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4312.

¹⁹⁾ N. O. V. Sonntag, S. Linder, E. I. Becker, P. E. Spierri, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2283.

²⁰⁾ M. P. Cava, K. Narasimhan, *J. Org. Chem.* **34** (1964) 3641.

²¹⁾ H. M. N. Bandara, N. D. S. Rajasekera, S. Sotheeswaran, *Tetrahedron* **30** (1974) 2587.

²²⁾ Ya. N. Kreitsberga, O. Ya. Neiland, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **14** (1978) 1532.

²³⁾ Siehe z.B.: R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 3. Aufl., 1986; ^{23a)} Kapitel 6.19–6.32; ^{23b)} Kapitel 9.14.

²⁴⁾ D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Ramondi, *Nature* **323** (1986) 699.

²⁵⁾ R. L. Williamson, M. B. Hall, *Organometallics* **5** (1986) 2142.

²⁶⁾ M. R. Bendall, D. M. Doddrell, D. T. Pegg, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4603; D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Res.* **48** (1982) 323; C. J. Turner, *Progr. NMR Spectrosc.* **16** (1984) 311; O. W. Sörensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **51** (1983) 477; R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* **95** (1983) 381; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 390.

²⁷⁾ R. Zhang, M. Tsutsui, D. E. Bergbreiter, *J. Organomet. Chem.* **229** (1982) 109.

²⁸⁾ L. Knothe, H. Prinzbach, H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 687.

²⁹⁾ Der beobachtete Quotient dieser Aufspaltung, (27.80:26.60) = 1.045, stimmt sehr gut mit dem theoretischen Wert aus den gyromagnetischen Verhältnissen (γ-Werte) der Sn-Isotope, (9.9708:9.5301) = 1.046, überein. Es gilt allgemein $J(^{119}\text{Sn-X}) = 1.046 J(^{117}\text{Sn-X})$.

³⁰⁾ L. D. Dave, D. F. Evans, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3684.

³¹⁾ In Lit.^{32,33)} und³⁴⁾ wurde für den mittleren Wert der Kopplungskonstante bei Stannocen fälschlicherweise 15.9 Hz zitiert, wohl als Ergebnis einer Fehlinterpretation der Originalangabe in Lit.³⁰⁾, die die Abstände der Zinn-Satelliten vom Hauptsignal mit ± 15.9 Hz beschreibt.

³²⁾ A. Bonny, A. D. McMaster, S. R. Stobart, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 935.

³³⁾ P. G. Harrison, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6885.

³⁴⁾ P. G. Harrison, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2577.

³⁵⁾ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979.

³⁶⁾ L. S. Foster, *Inorg. Synth.* **3** (1959) 63; L. S. Foster, A. F. Williston, *Inorg. Synth.* **2** (1946) 112.

³⁷⁾ H. Kainer, *Liebigs Ann. Chem.* **578** (1952) 232.

³⁸⁾ *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 15. Aufl., 1977, S. 214.

³⁹⁾ G. Wittig, *Angew. Chem.* **53** (1940) 241.

[201/87]