

Halbsandwich-Cyclopentadienylkomplexe von Germanium, Zinn und Blei mit zusätzlicher Metall-Olefin-Wechselwirkung

Franz X. Kohl^a, Reiner Dickbreder^a, Peter Jutzi^{a*}, Gerhard Müller^b und Brigitte Huber^b

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

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München^b,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 1. Dezember 1988

Key Words: Group 14 metallocenes, σ -cyclopentadienyl ligands / Group 14 metallocenes, protonation / Group 14 element-alkene complexes / Germanium(II)-alkene complexes, crystal structure / Tin(II)-alkene complexes, crystal structure

Die Umsetzung von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$, SnCl_2 und PbCl_2 mit zwei Äquivalenten monometalliertem 1,1'-(Dimethylsilandiyl)bis-(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien) (2) führt zu den Metallocenen 3, 4 und 5. Protonierung mit Tetrafluoroborsäure (Trifluormethansulfonsäure) führt unter Abspaltung jeweils eines Liganden zu ionischen Verbindungen $(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{El}^+ \text{BF}_4^- (\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ mit $\text{El} = \text{Ge}$: 6a (6b), Sn : 7a (7b), Pb : 8a (8b). Die Reaktion von monometalliertem 1 mit zwei Äquivalenten $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ führt zu $(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{Ge}^+ \text{GeCl}_3^-$ (6c). Kristallstrukturuntersuchungen an den Komplexen 6c und 7a bestätigen einen metallocenophanartigen Bau, wobei das Zentralatom neben der Pentahapto-Bindung zum basalen Cyclopentadienylring eine schwache Dihapto-Koordination zu einer Doppelbindung des Cyclopentadienyliganden aufweist.

Wechselwirkungen organischer Grundstoffe, insbesondere ungesättigter Kohlenwasserstoffe, mit Übergangsmetallzentren sind seit jeher von großem Interesse, besonders unter dem Aspekt der Relevanz für die Katalyse. Auch bei Hauptgruppenelementen werden neuerdings vermehrt Wechselwirkungen mit verschiedenen ungesättigten, zumeist aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet^{1a,b)}. Für Bindungsbeziehungen einfacher Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungssysteme mit Hauptgruppenmetallzentren lagen jedoch bisher nur wenige, gesicherte Erkenntnisse vor¹⁻³⁾.

Für Wechselwirkungen mit einfachen ungesättigten Kohlenwasserstoffen schienen uns insbesondere Kationen des Typs $\text{R}_5\text{C}_5\text{El}^+$ ($\text{El} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)^{4,5)} geeignet. Spezies dieser Art stellen zwar elektronisch abgesättigte Systeme dar – das 4B-Element verfügt formal über ein Elektronenoktett, und auch die Gesamtelektronenbilanz entspricht der für *nido*-Clusterstrukturen geforderten⁶⁻⁸⁾ – dennoch zeigt das apicale Metallatom deutlich elektrophilen Charakter. So wird schon bei Anwesenheit nur wenig nucleophiler Gegenionen wie $\text{C}_5(\text{CO}_2\text{Me})_5^-$ oder CF_3SO_3^- ^{9,10)} eine Tendenz zu koordinativen Wechselwirkungen beobachtet, während im Fall stärker nucleophiler Anionen wie CF_3CO_2^- , $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$ und Cl^- eindeutig kovalente Verbindungen des Typs $\text{Me}_5\text{C}_5\text{ElX}$ vorliegen. Zum elektronischen Ausgleich verrin-

Half-Sandwich Cyclopentadienyl Complexes of Germanium, Tin, and Lead with Additional Metal-Olefin Interactions

Treatment of $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$, SnCl_2 , and PbCl_2 with two equivalents of monometallated 1,1'-(dimethylsilanediy)bis(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadiene) (2) yields the metallocenes 3, 4, and 5. Protonation with tetrafluoroboric acid (trifluoromethanesulfonic acid) leads under ligand abstraction to the ionic species $(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{El}^+ \text{BF}_4^- (\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ with $\text{El} = \text{Ge}$: 6a (6b), Sn : 7a (7b), and Pb : 8a (8b). Reaction of monometallated 1 with two equivalents of $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$ provides $(\text{Me}_4\text{C}_5\text{H})\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{Ge}^+ \text{GeCl}_3^-$ (6c). Crystal structure investigations of the complexes 6c and 7a confirm a metallocenophane-like structure, in which the central atom is pentahapto bonded to the cyclopentadienyl ring and furthermore weakly dihapto-bound to one of the double bonds of the cyclopentadiene ligand.

gert sich gleichzeitig die Haptizität des Cyclopentadienyliganden¹⁰⁾. Das Akzeptorverhalten des $\text{Me}_5\text{C}_5\text{El}^+$ -Systems gegenüber nucleophilen Neutralliganden ist anhand von Addukten mit Pyridin¹¹⁾ und anderen Azinen¹²⁾ belegt; bemerkenswerterweise zeigen andere nucleophile Neutralliganden, wie z. B. tertiäre Amine, eine nur geringe Affinität gegenüber dem Clusterkation. Offenbar liegt in den Azin-Addukten zusätzlich zur einfachen koordinativen Bindung ein gewisses Maß an Rückbindung unter Beteiligung geeigneter LUMOs des Liganden vor.

Mit der Fähigkeit der $\text{Me}_5\text{C}_5\text{El}^+$ -Kationen zur Ausbildung einer solchen synergetischen Bindungsbeziehung dürfte jedoch eine entscheidende Voraussetzung für Wechselwirkungen mit Olefinen erfüllt sein. Um im Falle einer nur schwachen Wechselwirkung das Olefin ständig in der Nähe des Metallzentrums zu halten und einer Dissoziation unter fortschreitendem Verlust an Olefin entgegenzuwirken, schien es zweckmäßig, den potentiellen Komplexliganden am Basisfünfring der $\text{R}_5\text{C}_5\text{El}^+$ -Einheit zu fixieren; ein entsprechendes kombiniertes Ligandensystem liegt z. B. im monometallierten 1,1'-(Dimethylsilandiyl)bis(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien)^{13,14)} (2) vor.

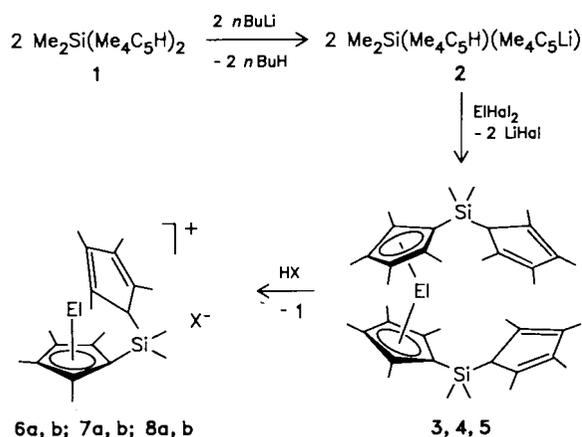
Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über Synthese und Struktur metallocenophanartiger Kation-Komplexe

der zweiwertigen Elemente Germanium, Zinn und Blei, die neben der Pentahapto-Bindung eines basalen Cyclopentadienyl-Liganden zusätzlich eine Dihapto-Koordination eines am Basisfünfring terminal gebundenen Cyclopentadienyl-Systems zeigen.

Synthese und Eigenschaften der Komplexe

Ausgehend von 1,1'-(Dimethylsilandiyl)bis(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien) (**1**)^{13,14} werden nach Monometallierung mit *n*-Butyllithium zu **2** und Umsetzung mit jeweils einem halben Äquivalent GeCl₂ · Dioxan, SnCl₂ bzw. PbCl₂ die Metallocene **3**, **4** und **5** erhalten (Schema 1). Die Verbindungen fallen (aus Hexan) in Form langer Nadeln an, deren Farbe von blaß gelbgrün (**3**) über zitronengelb (**4**) bis ziegelrot (**5**) variiert. In ihren Eigenschaften den entsprechenden Decamethylmetallocenen^{5,15} weitgehend ähnlich, sind die Verbindungen jedoch weniger luftempfindlich. Vermutlich wird das freie Elektronenpaar am Zentralatom durch die σ -Cyclopentadienylliganden gut abgeschirmt¹⁶. Die Identität von **3**–**5** ist durch analytische und spektroskopische Daten belegt (siehe Tab. 2).

Schema 1. Synthese von **3**–**8**



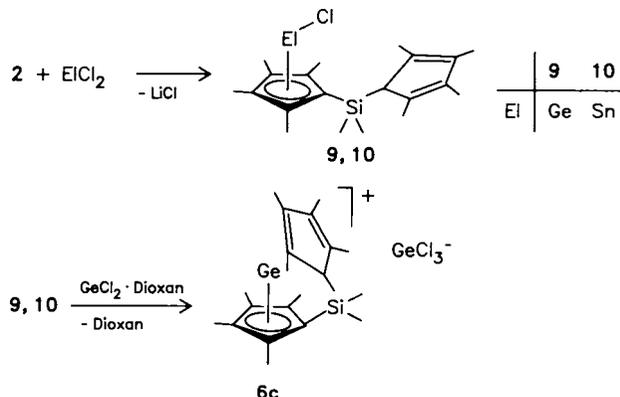
X			ElHal ₂
El	BF ₄	CF ₃ SO ₃	
Ge	3	6a	GeCl ₂ · Dioxan
Sn	4	7a	SnCl ₂
Pb	5	8a	PbCl ₂

Protonierung der Metallocene bei –80 °C mit etherischer Tetrafluoroborsäure oder Trifluormethansulfonsäure führt unter Abtrennung jeweils eines Liganden **1** zu den Tetrafluoroboraten **6a**, **7a** und **8a** bzw. zu den Trifluormethansulfonaten **6b**, **7b** und **8b** (Schema 1).

Die (aus Toluol) als farblose Nadeln erhaltenen Germanium- und Zinnverbindungen **6a**, **7a** und **7b** färben sich bei Luftzutritt rasch violett, während die gelben Kristalle der Bleiverbindungen **8a** und **8b** deutlich weniger empfindlich sind. Die Tetrafluoroborate **6a**, **7a** und **8a** lösen sich nur in polaren Solventien (unter Dissoziation), wohingegen die Trifluormethansulfonate **6b**, **7b** und **8b** auch in wenig polaren

Medien löslich sind. Die Identität der Verbindungen ist durch analytische und spektroskopische Daten (siehe Tab. 2) sowie im Falle der Zinnverbindung **7a** auch durch Röntgenstrukturanalyse (siehe unten) gesichert.

Schema 2. Synthese von **9**, **10**, **6c**



Bei 1:1-Umsetzung der Lithiumverbindung **2** mit GeCl₂ · Dioxan ist das Chlorgermylen **9** zugänglich, das durch Halogenidabstraktion mit weiterem GeCl₂ · Dioxan in das Trichlorogermanat **6c** übergeführt wird¹⁷. Dagegen reagiert das durch Umsetzung von **2** mit SnCl₂ erhaltene Chlorstannylen **10** mit GeCl₂ · Dioxan unter Austausch des Zentralatoms zu **6c**.

Die Chloride **9** und **10** werden als farblose bis blaßgelbe Kuben erhalten (aus Benzol). Kryoskopische Molmassenbestimmungen zeigen, daß im polaren Medium (Nitrobenzol) Dissoziation eintritt. Das in farblosen Kuben (aus Dichlormethan) anfallende Trichlorogermanat **6c** weist rein salzartigen Charakter auf. In ihren Eigenschaften ähneln die Verbindungen **9**, **10** und **6c** weitgehend den Me₅C₅-substituierten Analoga¹⁸; ihre Identität ist durch analytische und spektroskopische Daten (siehe Tab. 2) sowie im Falle des Trichlorogermanats **6c** auch durch eine Röntgenstrukturanalyse (siehe unten) gesichert.

Kristall- und Molekülstrukturen von **6c** und **7a**

Im Germanium-Komplex **6c** ist der substituierte η^5 -Cyclopentadienylring wie in einem Halbsandwich-Komplex pentahapto an das zentrale Germaniumatom (Ge1) gebunden (Abb. 1). Die Ge–C(Cp)-Abstände (Tab. 1) deuten eine geringe Abweichung von der idealen Pentahapto-Koordination an, wobei sich das Si-substituierte C-Atom C21 etwas näher am Zentralatom befindet. Dies spiegelt sich auch im Winkel von 2.5° zwischen der Normalen der Cp-Ebene und der Geraden Ge1–D (Mittelpunkt des Cp-Rings) wider. Die Koordinationssphäre des Germaniumatoms wird ergänzt durch eine Doppelbindung des Cyclopentadien-Teils des Liganden [Ge–C32/C33 3.34(1)/3.18(1) Å] sowie durch zwei Cl-Atome des ψ -pyramidalen GeCl₃[–]-Gegenions, wobei die entsprechenden Ge1–Cl-Abstände sehr lang sind. Außerdem koordiniert noch ein Cl-Atom (Cl1') des Nachbarmoleküls an das Ge1-Zentrum, so daß insgesamt die in Abb. 1 (unten) wiedergegebenen zentrosymmetrischen Dimere re-

sultieren. Auffallend ist dabei besonders, daß die genannten Cl- und C-Kontakte sich um die Spitze der Ge1 – Cp-Pyramide herum anordnen, die selbst frei bleibt. Es erscheint daher plausibel, an dieser Koordinationsstelle das freie Elektronenpaar von Ge(II) anzusiedeln¹¹⁾.

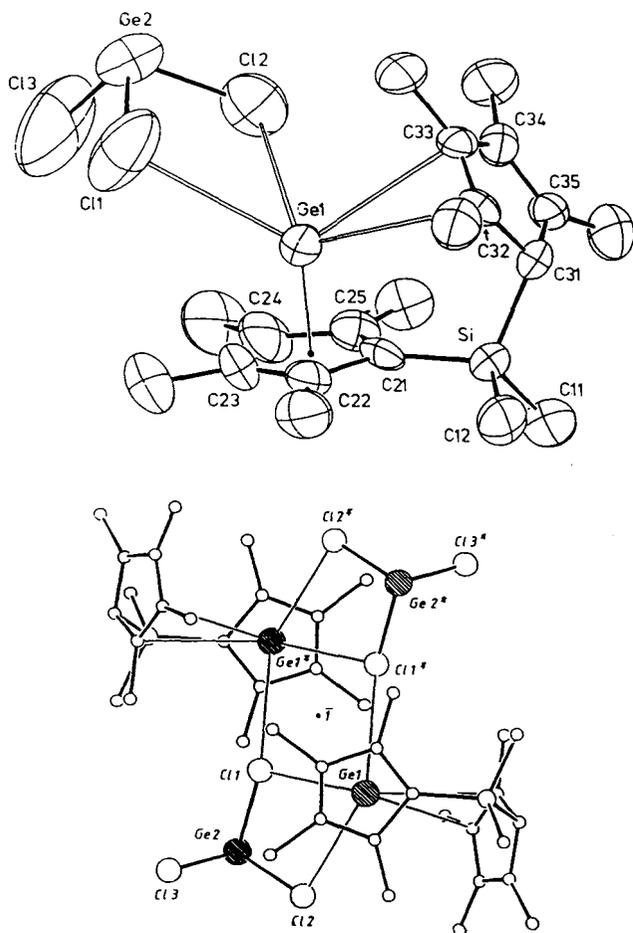


Abb. 1. Struktur von **6c** im Kristall (ORTEP; die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; für das fehlgeordnete GeCl_5^- -Ion ist nur eine Alternative gezeichnet; ohne H-Atome). Unten: Struktur des zentrosymmetrischen Dimeren (ORTEP, willkürliche Atomradien)

Einen prinzipiell ähnlichen Aufbau des Cyclopentadienyl-Element-Teils findet man auch in der Zinnverbindung **7a** (Abb. 2). Erwartungsgemäß sind die El – Cp-Abstände deutlich länger als in **6c** (Tab. 1)¹⁹⁾. Die El – C-Abstände der koordinierten Doppelbindung sind jedoch in **7a** überraschenderweise geringfügig *kürzer*. Der Winkel zwischen der Geraden Sn – D und der Normalen auf den Cp-Ring beträgt 3.15° in **7a**. Obwohl das BF_4^- -Gegenion allgemein nur einen sehr geringen nucleophilen Charakter hat, werden hier schwache Metall-Fluor-Wechselwirkungen beobachtet, so daß hier wie auch bei $\text{Me}_5\text{C}_5\text{PbBF}_4$ ²⁰⁾ zwei BF_4^- -Anionen zwei Moleküle zu einem zentrosymmetrischen Dimer verknüpfen (Abb. 2, unten). Wegen der starken Fehlordnung des BF_4^- -Ions ist es aber sicher nicht gerechtfertigt, von ausgeprägten F – Sn-Wechselwirkungen zu sprechen.

Der Vergleich einiger Strukturparameter von **6c** und **7a** erlaubt es, die hier besonders interessierende El-Olefin-

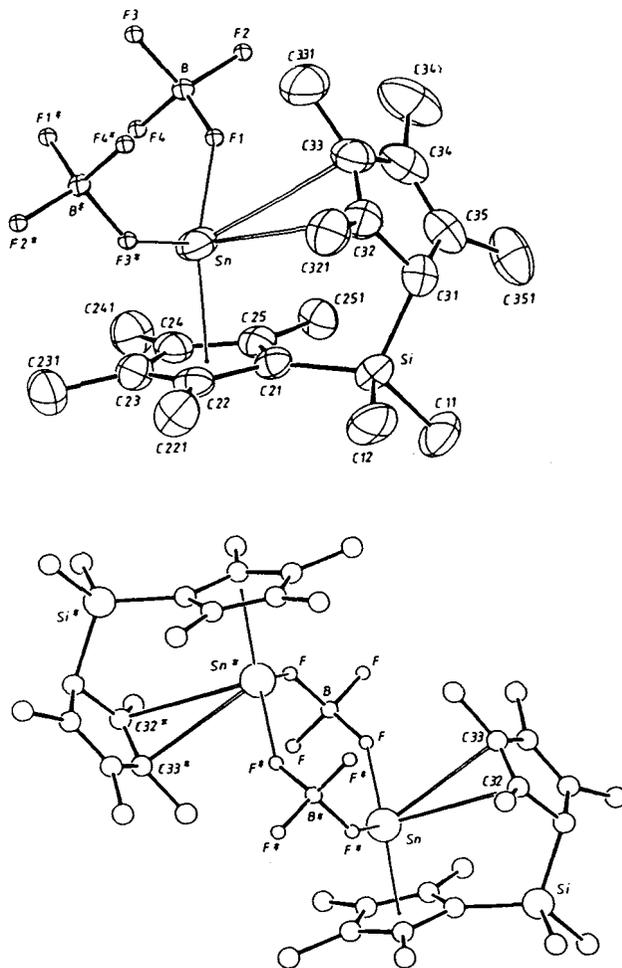


Abb. 2. Struktur des Kations **7a** mit beiden koordinierenden Gegenionen (ORTEP, 50%; für die fehlgeordneten BF_4^- -Ionen ist jeweils nur eine Alternative gezeichnet; B-, F-Atome mit willkürlichen Radien; ohne H-Atome). Unten: Struktur des zentrosymmetrischen Dimeren (ORTEP, willkürliche Radien)

Wechselwirkung genauer zu charakterisieren. Die El – C-(Olefin)-Abstände sind deutlich länger als die El – Cp-Abstände, jedoch vergleichbar mit den El – C-Abständen in den von Amma et al.²¹⁾ beschriebenen Hauptgruppenmetall-Komplexen *ungeladener* Arene. Entsprechend den langen El-Olefin-Abständen wird der Dien-Teil durch die Komplexbildung nicht nennenswert verzerrt. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, sind die C – C-Bindungslängen vergleichbar mit denen im freien Butadien, und auch die Abstände C32 – C33 und C34 – C35 zeigen keine Unterschiede. Das Cyclopentadiensystem ist praktisch planar, der Winkel zwischen den Ebenen C32 – C35 und C32, C31, C35 beträgt lediglich $6.7/4.6^\circ$ für **6c/7a**. Bemerkenswerterweise stehen jedoch die Ebenen El, C32, C33 und C32 – C35 annähernd senkrecht aufeinander (**6c**: 80.5° ; **7a**: 79.5°). In beiden Komplexen sind die Methylgruppen an den Fünfringen allesamt etwas vom Zentralatom weggeneigt. Der Effekt ist allerdings bei der komplexierten Doppelbindung nicht größer als bei der unkomplexierten.

El-Olefin-Abstände und Haptizität des Diens sind durch die kurze und relativ starre SiMe_2 -Brücke mitbedingt. So

Tab. 1. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in den Strukturen von **6c** (El = Ge1) und **7a** (El = Sn) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern. D = Mittelpunkt des Cp-Rings C21–C25)

6c		7a	
El-C21	2.24 (1)		2.425 (6)
El-C22	2.27 (1)		2.474 (6)
El-C23	2.31 (2)		2.532 (6)
El-C24	2.28 (2)		2.530 (5)
El-C25	2.29 (1)		2.452 (6)
El-D	1.93		2.22
El-C31	3.90 (1)		3.924 (6)
El-C32	3.34 (1)		3.301 (6)
El-C33	3.18 (1)		3.169 (6)
El-C34	3.72 (1)		3.752 (6)
El-C35	4.16 (1)		4.182 (6)
Ge1-C11	3.24 (2)	Sn-F1	2.82 (2)
Ge1-C12	3.39 (2)	Sn-F3'	2.74 (2)
Ge1-C11'	3.69 (2)		
Si-C11	1.88 (2)		1.880 (8)
Si-C12	1.87 (2)		1.855 (7)
Si-C21	1.85 (1)		1.888 (7)
Si-C31	1.90 (1)		1.904 (6)
C21-C22	1.44 (2)		1.46 (1)
C22-C23	1.43 (2)		1.401 (9)
C23-C24	1.34 (3)		1.432 (9)
C24-C25	1.44 (2)		1.41 (1)
C25-C21	1.51 (2)		1.457 (7)
C31-C32	1.48 (2)		1.52 (1)
C32-C33	1.37 (2)		1.35 (1)
C33-C34	1.44 (2)		1.47 (1)
C34-C35	1.37 (2)		1.34 (1)
C35-C31	1.50 (2)		1.50 (1)
C22-C21-C25	105 (1)		104.9 (5)
C21-C22-C23	108 (1)		109.2 (5)
C22-C23-C24	111 (1)		108.6 (6)
C23-C24-C25	110 (1)		108.1 (6)
C24-C25-C21	106 (1)		109.3 (6)
C22-C21-Si	130.6 (9)		128.9 (4)
C25-C21-Si	124.3 (9)		126.0 (5)
C21-Si-C31	111.7 (5)		112.0 (3)
C11-Si-C12	103.8 (6)		104.9 (4)
C32-C31-C35	103.1 (9)		102.7 (6)
C31-C32-C33	109 (1)		109.0 (6)
C32-C33-C34	110 (1)		109.3 (7)
C33-C34-C35	109 (1)		109.4 (7)
C34-C35-C31	109 (1)		109.4 (7)
C32-C31-Si	111.7 (8)		112.6 (5)
C35-C31-Si	114.7 (9)		115.2 (4)

Symmetrieoperationen:
 C1': 1-x, 1-y, -z; F3': 1-x, -y, -z

scheint die SiMe₂-Brücke im Komplex **6c** einer besseren Komplexierung eher abträglich zu sein. Im Komplex **7a** sind die kürzeren Sn-Olefin-Abstände sicherlich erst durch die längeren Sn-Cp-Bindungen möglich, wodurch dem Dien-Teil des Liganden eine größere Annäherung an das Zentralmetall ermöglicht wird. Außerdem kann sicherlich auch ein Einfluß der unterschiedlichen Nucleophilie des jeweiligen Gegenions auf die Olefin-Komplexierung nicht ausgeschlossen werden. Eine in den Komplexen **6c** und **7a** ebenfalls denkbare η^4 -Koordinierung des Cyclopentadienliganden wäre durch Drehung um die Si-C21/C31-Bindungen möglich, würde aber notgedrungen zu längeren El-C(Olefin)-Abständen führen.

Struktur der Olefinkomplexe in Lösung

Wie die röntgenographisch bestimmten Strukturen von **6c** und **7a** zeigen, liegen neben der Koordination des Olefins schwache Wechselwirkungen des Zentralatoms zu den Anionen (GeCl₃⁻ bzw. BF₄⁻) vor; in Lösung wird jedoch eine Dissoziation der Salze beobachtet (Molmassenbestimmung,

siehe Exp. Teil). Dabei geht offenbar auch die Dissymmetrie der Olefinkoordination verloren, da die NMR-Spektren der Verbindungen keine Hinweise auf das Vorliegen einer der Kristallstruktur entsprechenden niederen Symmetrie des Cyclopentadien-Teils im Molekül erkennen lassen. Ob in Lösung überhaupt eine Koordination des Cyclopentadiensystems an das Zentralmetall eintritt, ist anhand der NMR-Daten nicht zu klären. So beobachtet man in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe **6**, **7** und **8** für den Cyclopentadien-Teil so geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen im Vergleich zu den Metallocenen **3–5** und den Halbsandwich-Verbindungen **9** und **10**, daß daraus nicht auf eine Wechselwirkung mit dem jeweiligen Zentralmetall geschlossen werden kann. Bezüglich der Olefinkoordination verhalten sich die Komplexe **6–8** in Lösung wie die von Schmidbaur näher untersuchten Arenkomplexe von einwertigem Gallium, Indium und Thallium²²). Es handelt sich demnach auch hier um Systeme mit schwachen Wechselwirkungen zwischen einem Hauptgruppenelement und einem neutralen π -System^{1b,23}).

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

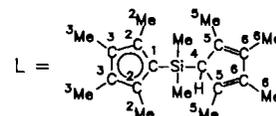
Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon ausgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — Schmelzpunkte: Büchi-510-Schmelzpunktbestimmungsapparat; Probenröhrchen abgeschmolzen, Werte unkorrigiert. — NMR-Spektren (Tab. 2): Bruker AM 300: ¹H (300.1 MHz) ext. TMS, ¹¹B (96.3 MHz) ext. B(OMe)₃, ¹³C{¹H} (75.4 MHz) ext. TMS, ¹⁹F (282.2 MHz) ext. CFCl₃, ²⁹Si{¹H} (59.6 MHz) ext. TMS, ¹¹⁹Sn{¹H} (111.9 MHz) ext. Me₄Sn, ²⁰⁷Pb{¹H} (62.7 MHz) ext. Me₄Pb, Messungen in CDCl₃. — Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300 μ A Emission); es sind nur charakteristische, zumeist metallorganische Fragmente angegeben. — CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller (Göttingen) und analytisches Laboratorium der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld. Halogenbestimmungen nach Schöniger. — Molmassenbestimmungen kryoskopisch.

Röntgenstrukturanalysen von 6c und 7a: Geeignete Einkristalle von **6c** (aus Dichlormethan) und **7a** (aus Toluol) wurden unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen. Tab. 3 enthält die Zellkonstanten sowie Angaben zu den Strukturanalysen. Weitere Einzelheiten zu der bei der Datensammlung, -reduktion und Strukturverfeinerung verwendeten Methodik siehe Lit.²⁴).

Die Struktur von **6c** wurde durch direkte Methoden (MULTAN 80) gelöst und durch Fourier-Synthesen vervollständigt. Acht H-Atome wurden gefunden, 23 nach idealisierter Geometrie berechnet. Sie wurden konstant in die Strukturfaktorenberechnung einbezogen. Die Verfeinerung wurde durch Fehlordnung des GeCl₃⁻-Gegenions beeinträchtigt. Durch alternative Lagen von Ge2 und Cl3 resultiert eine invertierte GeCl₃-Pyramide, die in guter Näherung mit der ursprünglichen Pyramide (Abb. 2) die koordinierten Cl-Atome Cl1 und Cl2 gemeinsam hat. Die fehlgeordneten Atome wurden anisotrop in getrennten Blöcken im Besetzungsverhältnis 80:20 verfeinert, wobei die Ge-Cl-Bindungslängen auf 2.30(1) \AA gehalten wurden. Die Restelektronendichte ergab Maxima an Ge1 sowie am fehlgeordneten GeCl₃⁻-Ion.

Die Struktur von **7a** wurde durch Patterson-Methoden gelöst. 17 H-Atome wurden gefunden, 14 berechnet. Das stark fehlgeord-

Tab. 2. Kernresonanzdaten der Verbindungen; in Klammern Kopplungskonstanten [in Hz]; Kopplungen J_{SnH} und J_{SnC} bzw. J_{PbH} und J_{PbC} sind nur angegeben, soweit eindeutig beobachtet

	LH 1	L ₂ Ge 3	LGe ⁺ BF ₄ ⁻ 6a	LGe ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻ 6b	LGe-Cl 9	Ge ⁺ GeCl ₃ ⁻ 6c	
¹ H-NMR							
SiMe (s)	-0.35	0.02	0.49	0.44	0.28	0.39	
^{2,3} Me (s)	—	1.94, 1.96	2.14, 2.16	2.12, 2.15	2.03, 2.1	2.15, 2.19	
^{5,6} Me (br. s)	1.82, 1.98	1.71, 1.77	1.78, 1.88	1.77, 1.86	1.71, 1.7	1.81	
H (m)	3.16	3.04	2.98	2.98	3.04	2.98	
¹³ C{ ¹ H}-NMR							
SiMe	-5.52	0.12	0.21	0.08	-0.76	0.14	
^{2,3} Me	—	10.46, 12.95	9.56, 11.95	9.75, 12.11	10.26, 12.79	10.26, 12.39	
^{5,6} Me	11.08, 14.71	11.04, 14.18	11.34, 14.63	11.37, 14.59	11.13, 14.13	11.45, 14.50	
C-1	—	114.40	110.64	111.93	110.50	113.19	
C-2,3	—	123.64, 126.21	127.13, 131.43	127.16, 130.4	126.62, 130.86	127.51, 129.9	
C-4	54.48	55.47	54.71	54.62	54.74	54.33	
C-5,6	133.20, 136.20	133.66, 135.14	134.15, 138.46	133.67, 138.2	132.88, 136.60	133.15, 138.1	
F ₃ C (¹ J _{CF})	—	—	—	119.94 (320.7)	—	—	
¹¹ B-NMR	—	—	-19.60	—	—	—	
¹⁹ F-NMR	—	—	-144.0	—	-78.43	—	
²⁹ Si{ ¹ H}-NMR	1.67	-8.40	-5.03	-5.37	-6.10	4.00	
	L ₂ Sn 4	LSn ⁺ BF ₄ ⁻ 7a	LSn ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻ 7b	LSn-Cl 10	L ₂ Pb 5	LPb ⁺ BF ₄ ⁻ 8a	LPb ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻ 8b
¹ H-NMR							
SiMe (s)	0.06	0.53	0.45	0.34	0.04	0.46	0.41
^{2,3} Me (s)	2.01, 2.02	2.12	2.09, 2.11	2.06, 2.08 (11.82) (9.29)	2.14, 2.20 (14.82) (14.7)	2.28, 2.39 (15.21) (14.2)	2.27, 2.35
^{5,6} Me (br. s)	1.69, 1.77	1.78, 1.95	1.77, 1.88	1.76, 1.78	1.68, 1.76	1.77, 1.92	1.77, 1.89
H (m)	3.05	3.03	3.01	3.01	3.03	3.20	3.15
¹³ C{ ¹ H}-NMR							
SiMe	0.43	1.21	0.73	0.62	0.55	1.23	0.73
^{2,3} Me	10.65, 13.18 (21.2) (19.4)	9.89, 12.48	9.91, 12.50	10.50, 13.03	10.30, 11.01 (21.98)	9.25, 11.30 (34.17)	9.48, 11.23
^{5,6} Me	11.05, 14.19	11.54, 14.87	11.37, 14.60	11.40, 14.75	12.79, 14.21 (19.54)	11.92, 14.81 (24.42)	11.95, 14.66
C-1	112.61 (41.7)	107.27 (52.5)	109.32 (43.9)	110.45 (48.8)	112.82	109.80	111.64
C-2,3	122.96, 124.95 (13.1) (15.4)	126.16, 129.97 (51.3) (39.1)	126.00, 128.17 (40.0) (31.6)	125.34, 126.7 (33.5) (27.0)	123.53, 125.81 (41.15) (43.95)	128.75, 130.36 (39.06)	128.43, 129.08
C-4	55.49	56.12	55.69	55.53	55.55	56.54	56.00
C-5,6	133.74, 135.11	136.27, 138.14	135.09, 137.32	134.16, 136.6	133.71, 135.06	136.19, 137.17	135.07, 136.68
F ₃ C (¹ J _{CF})	—	—	119.78 (319.3)	—	—	—	119.80 (318.0)
¹¹ B-NMR	—	-19.59	—	—	—	-19.65	—
¹⁹ F-NMR	—	-138.3	-78.4	—	—	-138.86	-78.56
²⁹ Si{ ¹ H}-NMR	-8.91	-6.61	-6.82	-7.50	-10.15	-8.60	-8.65
¹¹⁹ Sn{ ¹ H}-NMR	-2166	-2184	-2116	-1579	—	—	—
²⁰⁷ Pb{ ¹ H}-NMR	—	—	—	—	-4538.2	-4858	-4861

nete BF₄⁻-Ion wurde isotrop mit drei Sätzen alternativer F-Atome (50:25:25) in getrennten Blöcken an einem gemeinsamen B-Atom und B-F/F-F-Abständen von 1.370(7)/2.237(7) Å verfeinert. Alle anderen Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden konstant gehalten (SHELX-76²⁵).

Quellen der Atomformfaktoren sowie weitere Angaben zu den verwendeten Programmen siehe Lit.²⁴. Tab. 4 und 5 enthalten die Atomkoordinaten der Nicht-H-Atome. Vollständige Atomparameter- und Strukturdatenlisten wurden hinterlegt²⁶.

1,1'-(Dimethylsilyl)bis(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien), „LH“ (1) wurde nach der bereits früher beschriebenen Methode¹³ hergestellt.

Bis{[dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)silyl]-tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl}germanium, „L₂Ge“ (3): Zu einer Lösung von 1 (4.63 g, 15.4 mmol) in 50 ml THF wird eine 1.55 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (10.0 ml, 15.5 mmol) getropft. Nach 2 h wird der orangefarbenen Lösung unter Kühlen auf -40°C eine Suspension von GeCl₂ · Dioxan (1.78 g, 7.7 mmol) in 70 ml

Tab. 3. Kristallstrukturdaten für 6c und 7a

	6c	7a
Formel	C ₂₀ H ₁₁ Cl ₂ Ge ₂ Si	C ₂₀ H ₁₁ BF ₄ SiSn
M _r	551.10	505.05
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a	9.866(2)	10.951(2)
b	13.535(3)	19.688(2)
c	19.246(3)	11.409(2)
β [°]	97.71(1)	113.66(1)
V [Å ³]	2546.8	2253.1
Z	4	4
D _{ber} [g·cm ⁻³]	1.437	1.489
μ(MoK _α) [cm ⁻¹]	27.0	12.2
F(000)	1120	1024
T [°C]	22	22
Strahlung	Mo-K _α , λ = 0.71069 Å,	Graphit-Monochromator
Diffraktometer	Syntex P2 ₁	Enraf-Nonius CAD4
Scan	ω	θ - 2θ
Scan-Breite [° in φ]	0.9	1.1 + 0.35 tan θ
Scan-Geschw [°min ⁻¹]	0.8-29.3	1-10
(sin θ/λ) _{max} [Å ⁻¹]	0.572	0.704
hkl-Bereich	+11,+15,±22	±15,+27,+16
Abs.-Korrektur	empirisch	—
rel. Transmission	0.70-1.00	—
Gem. Reflexe	4443	7017
Unabh. Reflexe	3995	6542
R _{int}	0.06	0.02
"Beobachtete" Reflexe	2227	4071
[I≥2.0 σ(I)]		
Verf. Parameter	253	251
R ^a	0.088	0.057
R ^b	0.100	0.052
w	[σ ² (F ₀ +0.00064F ²)] ⁻¹	1/σ ² (F ₀)
(shift/Fehler) _{max}	0.7	0.8
Δρ _{fin} (max/min) [e/Å ³]	+1.1/-0.99	+1.0/-1.34

$$a_R = \Sigma (|F_0| - |F_c|) / |F_0|$$

$$b_{R_w} = [\Sigma w (|F_0| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_0^2]^{1/2}$$

Tab. 4. Fraktionelle Koordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für 6c [U_{eq} = (U₁U₂U₃)^{1/3}], wobei U_i die Eigenwerte der U_i-Matrix sind]

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(eq)
Ge1	0,5756(1)	0,3158(1)	0,0654(1)	0,059
Ge2	0,4000(3)	0,2997(2)	-0,1580(1)	0,094
Ge22	0,3109(12)	0,2656(8)	-0,1167(8)	0,197
C11	0,3898(8)	0,4131(5)	-0,0684(3)	0,134
C12	0,5238(5)	0,1881(4)	-0,0876(3)	0,106
C13	0,2014(10)	0,2255(11)	-0,1538(6)	0,190
C123	0,3156(39)	0,3197(20)	-0,2291(9)	0,139
Si	0,7871(4)	0,2436(3)	0,2280(2)	0,049
C11	0,7930(15)	0,1252(11)	0,2792(6)	0,078
C12	0,8182(13)	0,3408(11)	0,2969(6)	0,071
C21	0,6167(12)	0,2571(10)	0,1753(6)	0,045
C22	0,5159(13)	0,3342(11)	0,1746(6)	0,054
C23	0,3951(13)	0,3036(13)	0,1299(8)	0,067
C24	0,4137(15)	0,2153(15)	0,1017(8)	0,075
C25	0,5460(13)	0,1769(10)	0,1294(6)	0,056
C221	0,5303(16)	0,4254(11)	0,2179(8)	0,073
C231	0,2689(16)	0,3675(18)	0,1150(10)	0,112
C241	0,3095(16)	0,1507(17)	0,0559(10)	0,099
C251	0,6003(15)	0,0807(11)	0,1132(6)	0,072
C31	0,9301(12)	0,2532(9)	0,1717(6)	0,045
C32	0,9094(10)	0,3377(8)	0,1224(6)	0,038
C33	0,8939(11)	0,3032(11)	0,0551(6)	0,045
C34	0,9130(12)	0,1975(11)	0,0557(6)	0,053
C35	0,9414(12)	0,1668(9)	0,1241(6)	0,046
C321	0,9110(13)	0,4449(11)	0,1451(6)	0,072
C331	0,8712(15)	0,3646(11)	-0,0115(6)	0,063
C341	0,9075(15)	0,1351(12)	-0,0080(6)	0,075
C351	0,9840(16)	0,0683(13)	0,1492(8)	0,086

THF zugesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Abkondensieren der Solventien i. Vak. wird der Rückstand mit ca. 70 ml Hexan aufgenommen. Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile, gefolgt von Einengen und Kühlen der Lösung auf -25°C, liefert 3.25 g

(63%) blaßgelbgrüne Nadeln, Schmp. 165°C. — MS [m/z (rel. Int.)]: LGe⁺ 373 (100), (Me₂Si)Me₄C₅Ge⁺ 252 (5), Me₄C₅HGe⁺ 195 (33).

C₄₀H₆₂GeSi₂ (671.7)

Ber. C 71.53 H 9.31 Gef. C 71.54 H 9.29

Molmasse 685 (kryoskop. in Benzol)

Tab. 5. Fraktionelle Koordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für 7a

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(eq)
Sn	0,4805(1)	0,0838(1)	0,1086(1)	0,042
Si	0,2960(2)	0,2086(1)	0,2290(2)	0,038
C11	0,3087(6)	0,2311(4)	0,3937(6)	0,054
C12	0,2436(8)	0,2884(3)	0,1356(6)	0,057
C21	0,4630(6)	0,1769(3)	0,2403(5)	0,033
C22	0,5455(6)	0,2025(3)	0,1758(5)	0,034
C23	0,6668(6)	0,1673(3)	0,2210(6)	0,040
C24	0,6674(6)	0,1197(3)	0,3160(5)	0,037
C25	0,5444(6)	0,1251(3)	0,3280(5)	0,033
C221	0,5121(8)	0,2595(3)	0,0803(6)	0,050
C231	0,7829(6)	0,1811(4)	0,1877(6)	0,055
C241	0,7815(6)	0,0747(4)	0,3921(6)	0,053
C251	0,5075(6)	0,0846(3)	0,4207(5)	0,042
C31	0,1575(6)	0,1445(3)	0,1477(6)	0,040
C32	0,1607(6)	0,1162(4)	0,0250(6)	0,043
C33	0,1765(6)	0,0484(4)	0,0363(6)	0,047
C34	0,1791(6)	0,0269(4)	0,1607(8)	0,051
C35	0,1630(6)	0,0814(4)	0,2239(6)	0,047
C321	0,1390(6)	0,1589(4)	-0,0907(6)	0,056
C331	0,1822(8)	-0,0016(5)	-0,0585(9)	0,070
C341	0,1894(8)	-0,0458(4)	0,2018(9)	0,076
C351	0,1412(6)	0,0806(5)	0,3467(6)	0,061
B	0,5686(4)	-0,1101(2)	0,2320(4)	0,101
F1	0,5086(9)	-0,0492(3)	0,2082(9)	0,128
F2	0,5051(9)	-0,1537(4)	0,2848(9)	0,125
F3	0,5671(9)	-0,1412(4)	0,1245(6)	0,126
F4	0,7010(6)	-0,1050(5)	0,3165(8)	0,154
F5	0,4633(13)	-0,1419(9)	0,1392(13)	0,191
F6	0,6540(17)	-0,1567(8)	0,3117(16)	0,229
F7	0,6353(16)	-0,0709(6)	0,1772(16)	0,117
F8	0,5228(15)	-0,0680(6)	0,3022(13)	0,090
F9	0,5608(15)	-0,1373(6)	0,3370(10)	0,091
F10	0,6722(12)	-0,1365(9)	0,2094(15)	0,135
F11	0,4513(10)	-0,1212(9)	0,1251(10)	0,113
F12	0,5849(19)	-0,0406(4)	0,2466(17)	0,178

Bis{[dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)silyl]-tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl}zinn, „L₂Sn“ (4): Zu einer Lösung von 1 (4.71 g, 15.7 mmol) in 50 ml THF wird eine 1.55 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (10.1 ml, 15.7 mmol) getropft. Nach 2 h wird unter Kühlen auf -40°C eine Lösung von SnCl₂ (1.50 g, 7.9 mmol) in 50 ml THF zugesetzt. Aufarbeitung analog zu 2 liefert 3.35 g (60%) gelbe Kristalle, Schmp. 123–125°C. — MS [m/z (rel. Int.)]: LSn⁺ 419 (12), Me₄C₅HSn⁺ 241 (15), (Me₂Si)Me₄C₅⁺ 179 (100).

C₄₀H₆₂Si₂Sn (717.8)

Ber. C 66.93 H 8.71 Gef. C 66.92 H 8.86

Molmasse 711 (kryoskop. in Benzol)

Bis{[dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)silyl]-tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl}blei, „L₂Pb“ (5): Zu einer Lösung von 1 (2.48 g, 8.25 mmol) in 50 ml THF wird eine 1.55 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (5.40 ml, 8.37 mmol) getropft. Nach 2 h wird der orangefarbenen Lösung bei 0°C eine Suspension von PbCl₂ (1.15 g, 4.13 mmol) in 50 ml THF zugesetzt. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung tiefrot. Nach Abkondensieren der Solventien i. Vak. wird der Rückstand mit 70 ml Hexan aufgenommen. Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile, gefolgt von Einengen und Kühlen der Lösung auf -25°C, liefert 1.95 g (59%) dunkelrote Nadeln, Schmp. 157°C. — MS [m/z (rel. Int.)]: LPb⁺ 507 (5),

(Me₂Si)Me₄C₅PbH⁺ 387 (1), Me₄C₅HPb⁺ 329 (2), LH 300 (8), (Me₄C₅H)Me₂Si⁺ 179 (100).

C₄₀H₆₂PbSi₂ (806.3)

Ber. C 59.58 H 7.75 Gef. C 59.36 H 7.68

Molmasse 794 (kryoskop. in Benzol)

{[Dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl-η⁵-2,4-cyclopentadien-1-yl)silyl]-tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl}germanium-tetrafluoroborat, „LGeBF₄“ (6a): Zur auf -80°C gekühlten Lösung von 3 (2.92 g, 4.35 mmol) in 60 ml Diethylether wird 9.51 M etherische Tetrafluoroborsäure (0.45 ml, 4.30 mmol) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird der farblose Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Umkristallisation aus 150 ml Toluol liefert 0.19 g (10%) farblose Nadeln, Schmp. 160°C (Zers.).

C₂₀H₃₁BF₄GeSi (459.0)

Ber. C 52.34 H 6.81 Gef. C 52.12 H 6.93

Molmasse 241 (kryoskop. in Nitrobenzol)

{[Dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl-η⁵-2,4-cyclopentadien-1-yl)silyl]-tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl}zinn-tetrafluoroborat, „LSnBF₄“ (7a): Zur auf -80°C gekühlten Lösung von 4 (1.39 g, 1.94 mmol) in 70 ml Diethylether wird 9.51 M etherische Tetrafluoroborsäure (0.20 ml, 1.90 mmol) getropft, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Aufarbeitung analog zu 6a (Umkristallisation aus ca. 250 ml Toluol) liefert 0.10 g (10%) blaßgelbgrüne Nadeln, Schmp. 143°C (Zers.).

C₂₀H₃₁BF₄SiSn (505.1)

Ber. C 47.56 H 6.19 Gef. C 47.63 H 6.16

Molmasse 272 (kryoskop. in Nitrobenzol)

{[Dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl-η⁵-2,4-cyclopentadien-1-yl)silyl]-tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl}blei-tetrafluoroborat, „LPbBF₄“ (8a): Zur auf -80°C gekühlten Lösung von 5 (1.21 g, 1.50 mmol) in 50 ml Diethylether wird 10.0 M etherische Tetrafluoroborsäure (0.15 ml, 1.50 mmol) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird der gelbe Niederschlag abfiltriert und aus 40 ml Toluol umkristallisiert; Ausb. 80 mg (9%) gelbe Kristalle, Schmp. 137°C.

C₂₀H₃₁BF₄PbSi (593.6) Ber. C 40.47 H 5.26

Gef. C 40.34 H 5.14

{[Dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl-η⁵-2,4-cyclopentadien-1-yl)silyl]-tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl}germanium-trifluormethansulfonat, „LGeCF₃SO₃“ (6b): Zu einer Lösung von 3 (2.49 g, 3.71 mmol) in 70 ml Hexan wird bei -80°C Trifluormethansulfonsäure (556 mg, 3.71 mmol) getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemp. erwärmen und filtriert vom Ungelösten ab. Einengen des Filtrates zur Sättigung und Kühlen auf -20°C liefert 425 mg (22%) farblose Kristalle, Schmp. 120°C.

C₂₁H₃₁F₃GeO₃SSi (521.2)

Ber. C 48.39 H 5.99 Gef. C 48.98 H 6.34

Molmasse 261 (kryoskop. in Nitrobenzol)

{[Dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl-η⁵-2,4-cyclopentadien-1-yl)silyl]-tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl}zinn-trifluormethansulfonat, „LSnCF₃SO₃“ (7b): Zu einer Lösung von 4 (2.39 g, 3.33 mmol) in 70 ml Hexan wird bei -80°C langsam Trifluormethansulfonsäure (500 mg, 3.33 mmol) getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemp. erwärmen und filtriert vom Ungelösten ab. Einengen des Filtrates und Kühlen auf -20°C liefert 570 mg (30%) gelbe Kristalle, Schmp. 110°C (Zers.).

C₂₁H₃₁F₃O₃SSiSn (567.3)

Ber. C 44.46 H 5.51 Gef. C 44.20 H 5.99

Molmasse 285 (kryoskop. in Nitrobenzol)

{[Dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl-η⁵-2,4-cyclopentadien-1-yl)silyl]-tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl}blei-trifluormethansulfonat, „LPbCF₃SO₃“ (8b): Zu einer Lösung von 5 (3.57 g, 4.43 mmol) in 70 ml Hexan wird bei -80°C langsam Trifluormethansulfonsäure (665 mg, 4.43 mmol) getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemp. erwärmen und filtriert vom Ungelösten ab. Einengen des Filtrates und Kühlen auf -20°C liefert 850 mg (30%) gelbe Kristalle, Schmp. 125°C (Zers.).

C₂₁H₃₁F₃O₃PbSSi (655.8) Ber. C 38.45 H 4.76

Gef. C 38.29 H 4.55

{[Dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)silyl]-tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl}germanium-chlorid, „LGeCl“ (9): Zu einer Lösung von 1 (3.07 g, 10.2 mmol) in 50 ml THF wird eine 1.55 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (6.60 ml, 10.2 mmol) getropft. Nach 2 h wird der orangefarbenen Lösung unter Kühlen auf -40°C eine Suspension von GeCl₂ · Dioxan (2.61 g, 11.3 mmol) in 20 ml THF zugesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Abdampfen der Solventien i. Vak. wird der Rückstand mit ca. 50 ml Benzol aufgenommen. Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile, gefolgt von Einengen und Kühlen der Lösung, liefert 2.04 g (49%) gelbe Kuben, die aus Benzol umkristallisiert werden, Schmp. 95°C. — MS [*m/z* (rel. Int.)]: LGe⁺ 373 (5), (Me₂Si)Me₄C₅GeCl⁺ 287 (100), Me₄C₅HGe⁺ 195 (9).

C₂₀H₃₁ClGeSi (407.6)

Ber. C 58.93 H 7.66 Cl 8.70 Gef. C 58.55 H 7.45 Cl 8.9

Molmasse 430 (kryoskop. in Benzol), 207 (kryoskop. in Nitrobenzol)

{[Dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)silyl]-tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl}zinn-chlorid, „LSnCl“ (10): Zu einer Lösung von 1 (5.08 g, 16.9 mmol) in 100 ml THF wird eine 1.51 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (11.2 ml, 16.9 mmol) getropft. Nach 2 h wird unter Kühlen auf -50°C eine 2.23 M Lösung von SnCl₂ in THF (7.8 ml, 17.4 mmol) zugesetzt; Aufarbeitung analog zu 9 liefert 3.66 g (48%) farblose Rhomben, die aus Benzol umkristallisiert werden, Schmp. 113–115°C. — MS [*m/z* (rel. Int.)]: LSn⁺ 419 (11), (Me₂Si)Me₄C₅SnCl⁺ 333 (100), Me₄C₅HSn⁺ 241 (23).

C₂₀H₃₁ClSiSn (453.7)

Ber. C 52.94 H 6.89 Cl 7.82 Gef. C 52.39 H 6.96 Cl 8.0

Molmasse 466 (kryoskop. in Benzol)

{[Dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl-η⁵-2,4-cyclopentadien-1-yl)silyl]-tetramethyl-η⁵-cyclopentadienyl}germanium-trichlorogermanat, „LGeGeCl₃“ (6c)

a) Aus „LH“ (1): Zu einer Lösung von 1 (3.03 g, 10.1 mmol) in 50 ml THF wird eine 1.55 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (6.51 ml, 10.1 mmol) getropft. Nach 2 h wird unter Kühlung auf -40°C eine Suspension von GeCl₂ · Dioxan (5.18 g, 22.4 mmol) in 50 ml THF zugesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Abdampfen der Solventien i. Vak. wird der Rückstand mit ca. 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile, gefolgt von Einengen und Kühlen der Lösung, liefert 2.72 g (49%) farblose Kristalle, Schmp. 130–135°C. — MS [*m/z* (rel. Int.)]: LGe⁺ 373 (6), (Me₂Si)Me₄C₅GeCl⁺ 287 (100), Me₄C₅HGe⁺ 195 (36).

C₂₀H₃₁Cl₃Ge₂Si (551.1)

Ber. C 43.59 H 5.67 Cl 19.30 Gef. C 43.67 H 5.98 Cl 19.5

Molmasse 281 (kryoskop. in Nitrobenzol)

b) Aus „LGeCl“ (9): Eine Lösung von 9 (500 mg, 1.22 mmol) in 3 ml CDCl₃ wird mit GeCl₂ · Dioxan (310 mg, 1.35 mmol) versetzt, wobei die in Chloroform sehr schwerlösliche Substanz sofort in Lösung geht. — ¹H-NMR (vgl. Tab. 2): δ = 0.39 (s), 1.79, 1.80 (2 br. s), 2.15, 2.19 (2 s), 2.98 (m), 3.67 (s; Dioxan). — ¹³C{¹H}-NMR (vgl. Tab. 2): δ = 0.16, 10.26, 11.45, 12.36, 14.51, 54.33, 67.09 (Dioxan), 113.28, 127.52, 129.98, 133.15, 138.14.

c) Aus „*LSnCl*“ (10): Eine Lösung von 10 (3.29 g, 7.25 mmol) in 50 ml CH_2Cl_2 wird mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ (1.68 g, 7.25 mmol) versetzt. Nach kurzem Rühren geht das Reagens in Lösung, und ein feiner Niederschlag fällt aus. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird die Lösung i. Vak. zur Trockne eingedunstet und der Rückstand erneut mit CH_2Cl_2 aufgenommen. Einengen zur Sättigung und Kühlen liefert 1.19 g (60%, bezogen auf Ge) farblose Rhomben von 6c; Schmp. 130–135°C. — $^1\text{H-NMR}$ (vgl. Tab. 2): $\delta = 0.37$ (s), 1.80, 1.81 (2 br. s), 2.15, 2.19 (2 s), 2.98 (m).

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{Ge}_2\text{Si}$ (551.1) Ber. C 43.59 H 5.67
Gef. C 43.67 H 5.98

CAS-Registry-Nummern

1: 89597-05-7 / 2: 118799-33-0 / 3: 118799-34-1 / 4: 118799-35-2 /
5: 118799-36-3 / 6a: 118799-39-6 / 6b: 118799-44-3 / 6c: 118799-
47-6 / 7a: 118799-41-0 / 7b: 118799-45-4 / 8a: 118799-43-2 / 8b:
118799-46-5 / 9: 107555-59-9 / 10: 118799-37-4 / $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$:
28595-67-7 / SnCl_2 : 7772-99-8 / PbCl_2 : 7758-95-4

- ¹⁾ ^{1a)} P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 217. — ^{1b)} H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **97** (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 893.
- ²⁾ R. Köster, *Organoboron Heterocycles*, in *Progress in Boron Chemistry*, Bd. 1, S. 314, Pergamon, Oxford 1964.
- ³⁾ H. Schnöckel, M. Leimkühler, R. Lotz, R. Mattes, *Angew. Chem.* **98** (1986) 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 921.
- ⁴⁾ P. Jutzi, F. X. Kohl, C. Krüger, *Angew. Chem.* **91** (1979) 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 59.
- ⁵⁾ P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **113** (1980) 757.
- ⁶⁾ K. Wade, *Chem. Br.* **11** (1975) 177.
- ⁷⁾ R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 210.
- ⁸⁾ R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 446.
- ⁹⁾ P. Jutzi, F. X. Kohl, E. Schlüter, M. B. Hursthouse, N. P. C. Walker, *J. Organomet. Chem.* **271** (1984) 393.
- ¹⁰⁾ F. X. Kohl, P. Jutzi, *Chem. Ber.* **114** (1981) 488.
- ¹¹⁾ P. Jutzi, F. Kohl, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann, P. Stauffert, *Angew. Chem.* **94** (1982) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 70; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 25.
- ¹²⁾ F. X. Kohl, E. Schlüter, P. Jutzi, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann, P. Stauffert, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1178.
- ¹³⁾ P. Jutzi, R. Dickbreder, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1750.
- ¹⁴⁾ C. M. Fendrick, E. A. Mintz, L. D. Schertz, T. J. Marks, V. W. Day, *Organometallics* **3** (1984) 819.
- ¹⁵⁾ J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 925.
- ¹⁶⁾ Dieses Argument wird zur Erklärung der Unempfindlichkeit gegenüber Oxidation auch bei anderen Metallocenen angeführt: H. Schumann, Ch. Janiak, E. Hahn, Ch. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckerman, M. J. Heeg, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2656.
- ¹⁷⁾ F. X. Kohl, R. Dickbreder, P. Jutzi, G. Müller, B. Huber, *J. Organomet. Chem.* **309** (1986) C 43.
- ¹⁸⁾ F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 31.
- ¹⁹⁾ Ähnliche Werte werden auch in Mono-Cp-Komplexen des Germaniums und Zinns gefunden und sind charakteristisch für Komplexe dieser Elemente mit anionischen Aromaten. Vgl. Ge: L. Fernholt, A. Haaland, P. Jutzi, F. X. Kohl, R. Seip, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **38** (1984) 211; A. Haaland, B. E. R. Schilling, *ibid.* **38** (1984) 217. Sn: siehe auch Lit.⁴⁾ Dicyclopentadienylkomplexe dieser Elemente haben dagegen deutlich längere El—C-Abstände: H. Schumann, Ch. Janiak, E. Hahn, Ch. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckerman, M. J. Heeg, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2656. Siehe auch Lit.^{1a)}.
- ²⁰⁾ P. Jutzi, R. Dickbreder, H. Nöth, *Chem. Ber.* in Vorbereitung.
- ²¹⁾ Die Sn—C-Abstände in Sn(II)-Aren-Komplexen sind durchwegs länger als 3.0 Å: M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 751; P. F. Rodesiler, Th. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 7405. Siehe auch Lit.^{1b)}.
- ²²⁾ H. Schmidbaur, J. M. Wallis, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1837.
- ²³⁾ Für die Aren-Komplexe mit zweiwertigem Zinn und Blei als Zentralatom liegen keine Informationen über die Bindungsverhältnisse in Lösung vor: siehe Lit.²¹⁾ und A. G. Gash, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2429.
- ²⁴⁾ H. Schmidbaur, A. Schier, C. M. F. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 976.
- ²⁵⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England 1976.
- ²⁶⁾ Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53493, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.

[333/88]