

- [18] *H. E. Westlake, jr. & G. Dougherty*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 149 (1942).
 [19] *S. V. Lieberman & R. Connor*, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 441 (1969).
 [20] *C. S. Marvel & S. M. McElvain*, Org. Syntheses, Coll. Vol. I 170 (1941); *W. L. McEwen*,
 Org. Syntheses, Coll. Vol. II 133 (1969).
 [21] *R. Adams & G. H. Coleman*, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 214 (1941).
 [22] *A. I. Vogel*, A Text-Book of Practical Organic Chemistry, 703, Longman 1970.

86. Über das fluktuierende Verhalten von triphenylmethyl-substituierten Cyclopentadienyl-Metallverbindungen

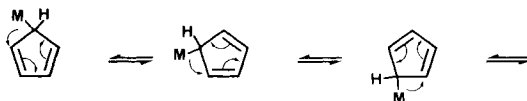
von **Wolfgang Kläui** und **Helmut Werner**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001, Zürich

(6. XI. 75)

The fluxional behaviour of triphenylmethyl substituted cyclopentadienyl metal compounds. – *Summary.* $^1\text{H-NMR}$. spectroscopy has been used to study the influence of the triphenylmethyl substituent on the metalotropic rearrangement in $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CPh}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CPh}_3)\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$. The most likely mechanism corresponds to a degenerate metal exchange between two neighbouring ring positions. The $AA'XX'$ spectrum of the cyclopentadienyl ring protons in $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CPh}_3)\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ has been analysed under rapid exchange conditions. The free energy of activation for the sigmatropic $[1,5]$ -Sn shift has been measured by comparison with computer simulated spectra for slow exchange.

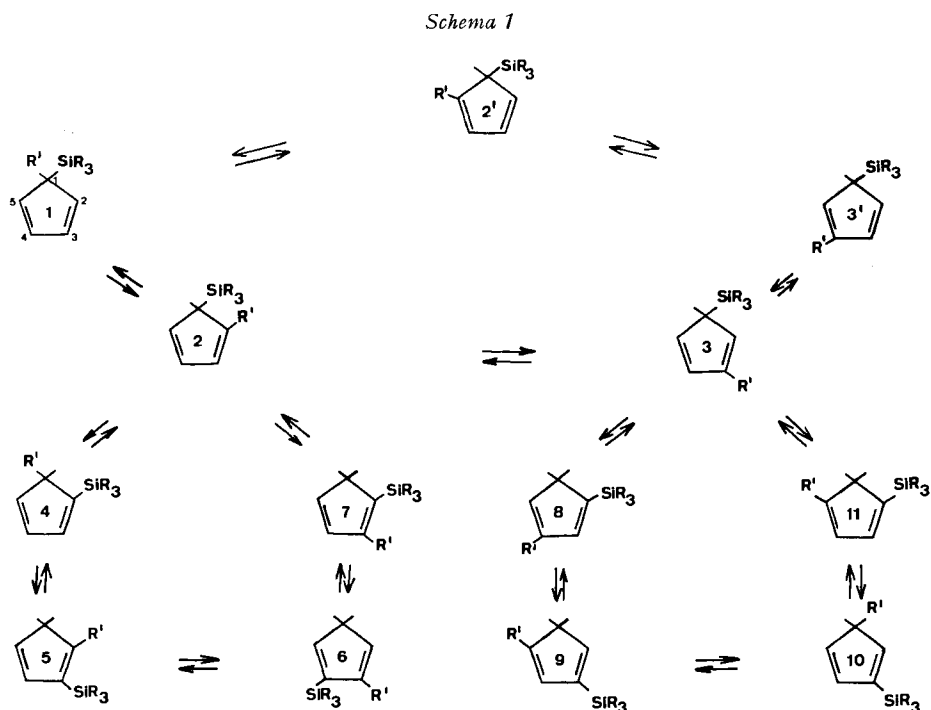
Einleitung. – Die Cyclopentadienylmetallverbindungen des Siliciums, Germaniums und Zinns gehören zu den ersten fluktuierenden metallorganischen Molekeln, die entdeckt und als solche erkannt worden sind [1]. In allen Fällen erfolgt die Umlagerung intramolekular als sigmatropische Metallverschiebung der Ordnung $[1,5]$ entsprechend dem Schema:



Die freie Aktivierungsenthalpie der Umlagerung nimmt in der Reihe $\text{M} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3 > \text{Ge}(\text{CH}_3)_3 > \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ mit steigender Ordnungszahl des Metalls ab [2]. Beim Ersatz von Methylgruppen durch Chlor, also z. B. in der Reihe $\text{M} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3 < \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} < \text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2 < \text{SiCl}_3$, nimmt ΔG^\ddagger zu [3]. Untersuchungen an Methylcyclopentadienyltrimethylsilan und -trimethylstannan sowie Pentamethylcyclopentadienyltrimethylstannan haben ausserdem gezeigt, dass die Methylsubstituenten den fluktuierenden Charakter dieser Verbindungen nur sehr wenig beeinflussen [4] [5]. Wie sich die Einführung einer Triphenylmethylgruppe in den Cyclopentadienylring auf die oben angegebene metallo trope Umlagerung für $\text{M} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ auswirkt, soll im folgenden gezeigt werden.

Ergebnisse. – 1. (*Triphenylmethyl-cyclopentadienyl*)-trimethyl-silan. Triphenylmethylcyclopentadien kann man durch Umsetzung von Dicyclopentadienylnickel $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit Triphenylmethylchlorid gewinnen [6]. Man erhält unter Gleichgewichtsbedingungen bei Raumtemperatur ein Isomergemisch von 21% 2- und 79% 3-substituiertem Cyclopentadien; das bei der Darstellung intermediär ent-

stehende 1-Isomere lässt sich im Gleichgewichtsgemisch nicht nachweisen. Durch Umsetzung von Triphenylmethyl-cyclopentadien mit Butyllithium und anschließender Reaktion des gebildeten $\text{LiC}_5\text{H}_4\text{CPh}_3$ mit Trimethylchlorsilan erhält man (Triphenylmethyl-cyclopentadienyl)-trimethyl-silan. Als Primärprodukte können die Isomeren **1**, **2** und **3** entstehen, die durch [1,5]-Silicium-Verschiebung ineinander übergehen und sich durch [1,5]-H-Wanderung in die Isomeren **4** bis **11** umwandeln können (s. *Schema 1*).



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gleichgewichtsgemisches im Bereich der Ringprotonensignale und die Temperaturabhängigkeit des Spektrums ist in Fig. 1 gezeigt. Im Bereich $\delta = 2,8\text{--}3,5$ ppm liegen die Signale der aliphatischen, zwischen $\delta = 5,9$ und $6,8$ ppm die Signale der olefinischen Ringprotonen.

Aus dem Vergleich der NMR.-Spektren von Cyclopentadienyl- [3] [7], Methylcyclopentadienyl- [4] und (Triphenylmethyl-cyclopentadienyl)-trimethyl-silan sieht man, dass die Koaleszenztemperatur, bei der die Methylen- und die Olefin-Protonensignale zusammenfallen, in der angegebenen Reihenfolge nur um etwa 20 bis 30° steigt. Dieser Befund ist auf den ersten Blick überraschend, da man aufgrund von Molekelmodellen nicht für $\text{R}' = \text{Methyl}$, wohl aber für $\text{R}' = \text{Triphenylmethyl}$ eine sehr starke Behinderung der Wanderung des Trimethylsilyl-Substituenten um den Ring herum erwartet. Er lässt sich zwanglos erklären, wenn man die relativen chemischen Verschiebungen der Ringprotonensignale der drei Cyclopentadienderivate betrachtet. Beim unsubstituierten Cyclopentadienyl-trimethyl-silan teilt das Hochtemperatursingulett (Intensität = 5 Protonen) den Abstand zwischen Olefinprotonen-

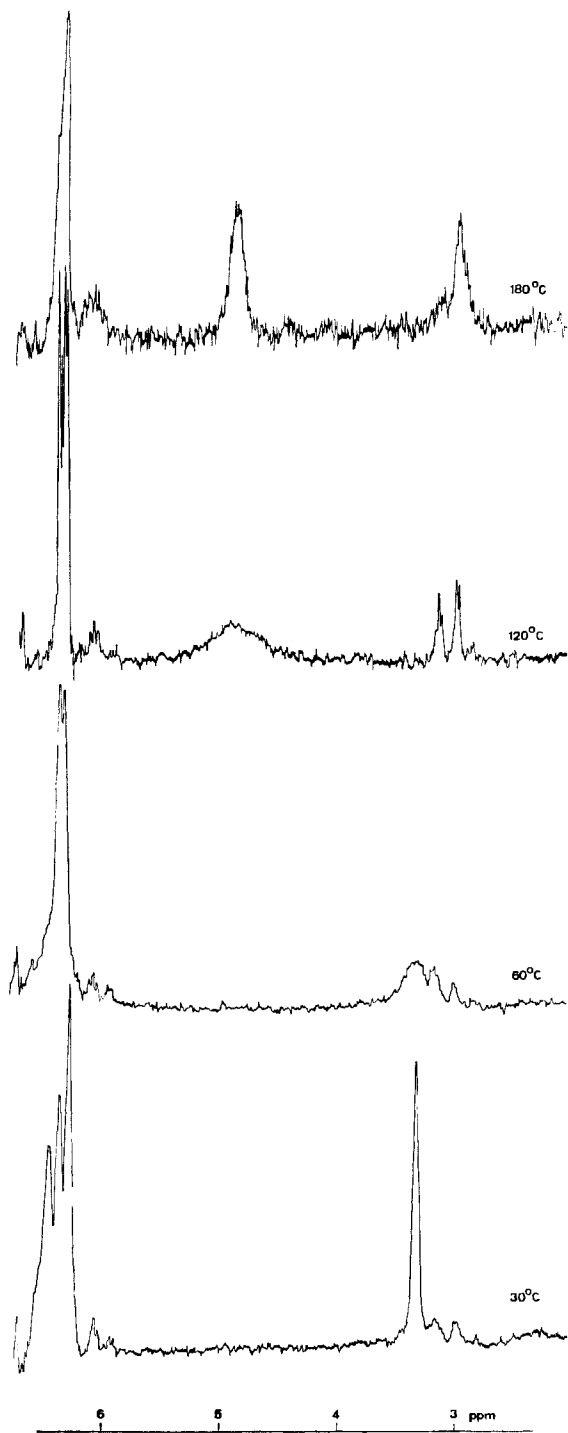
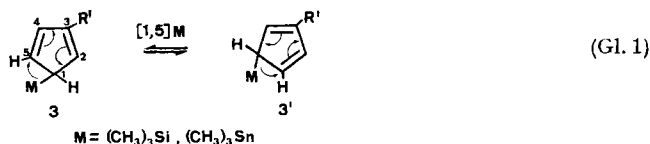


Fig. 1. 60 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [Ringprotonensignale] von $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CPh}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ in $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$ bei 30 bis 180°

signalen und Methylenprotonensignal im Verhältnis $4/5$ zu $1/5$. Die Mitte des $AA'BB'$ -Hochtemperaturspektrums (Intensität = 4 Protonen) von (Methylcyclopentadienyl)-trimethyl-silan teilt diesen Abstand etwa im gleichen Verhältnis¹⁾.

Im Gegensatz dazu erscheint im Spektrum von (Triphenylmethyl-cyclopentadienyl)-trimethyl-silan oberhalb etwa 100° nur ein neues Signal, und zwar genau in der Mitte zwischen den bei tiefer Temperatur beobachteten Signalen bei $\delta \approx 3,3$ und $\approx 6,3$ ppm (Fig. 1). Durch die degenerierte Umwandlung $3 \rightleftharpoons 3'$ (Gl. 1)



tauschen – wie beobachtet – *ein* cycloaliphatisches und *ein* olefinisches Proton ihre Stelle aus. Der gegenseitige Austausch der beiden anderen Protonen führt zu einem Signal, das wieder im olefinischen Bereich liegt und daher nicht als neues Signal beobachtet wird. Offensichtlich ist also $3 \rightleftharpoons 3'$ derjenige Prozess, der oberhalb 100° zu dem beobachteten neuen Signal führt. Damit wird auch zwanglos erklärt, warum trotz des grossen Triphenylmethylsubstituenten im NMR.-Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CPh}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ schon bei vergleichbaren Temperaturen wie im Fall des unsubstituierten Cyclopentadienyl-trimethyl-silans Koaleszenz eintritt; die sterische Behinderung durch den Triphenylmethylsubstituenten scheint für die Umwandlung $3 \rightleftharpoons 3'$ nicht sehr gross zu sein. In dieser Hinsicht verhält sich der Triphenylmethylsubstituent ganz analog wie ein Trimethylsilylsubstituent, denn die freie Aktivierungsenthalpie für $3 \rightleftharpoons 3'$ (Gl. 1, $M = R' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ist auch nur etwa 1 kcal höher als diejenige der metallotropen Umlagerung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [8]. Andererseits liegt das Gleichgewicht in Bis(trimethylsilyl)-cyclopentadien bei Raumtemperatur zu über 90% auf der Seite des 1,1-Isomeren [8], während in (Triphenylmethyl-cyclopentadienyl)-trimethyl-silan das 1,1-Isomere überhaupt nicht nachweisbar ist.

Bei Temperaturen oberhalb etwa 200° verbreitert sich im NMR.-Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CPh}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ das zunächst beobachtete Koaleszenzsignal wieder und verschwindet bei etwa 250° zusammen mit den Signalen der Methylen- und der Olefinprotonen der übrigen Isomeren praktisch völlig im Untergrund (vgl. Fig. 2). Erst bei dieser Temperatur fallen also die übrigen Umlagerungsprozesse ausser $3 \rightleftharpoons 3'$ ins Gewicht. Die beobachtete Signalverbreiterung oberhalb 200° wird ausser durch [1,5]-Siliciumwanderung auch durch [1,5]-H-Verschiebungen verursacht. Man erkennt dies daran, dass sämtliche Ringprotonensignale, auch die der Isomeren **4** bis **11** (bei denen keine [1,5]-Si-Umlagerung möglich ist), «verschwinden». (Triphenylmethyl-cyclopentadienyl)-trimethyl-silan bei noch höheren Temperaturen NMR.-spektroskopisch zu untersuchen ist nicht möglich, da die Verbindung sich dann unter Dunkelfärbung langsam zersetzt. Man beobachtet dabei im NMR.-Spektrum ein neues Signal bei $\delta \approx 5,5$ ppm, das einem noch nicht identifizierten Zersetzungspro-

1) Ein Verhältnis $4/5$ zu $1/5$ ist für ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 3 \rightleftharpoons 3' \rightleftharpoons 2' \rightleftharpoons 1$ zu erwarten, falls alle Isomeren gleich stark populiert sind, $3/4$ zu $1/4$ wenn in dem Gleichgewicht die Isomeren **2** und **3** gleich stark und **1** überhaupt nicht vertreten sind.

dukt zugeordnet werden muss (s. Fig. 2). Durch rasches Aufheizen auf 250° und anschliessendes Abkühlen kann man aber zeigen, dass die oberhalb 200° beobachtete Austauschverbreiterung reversibel ist.

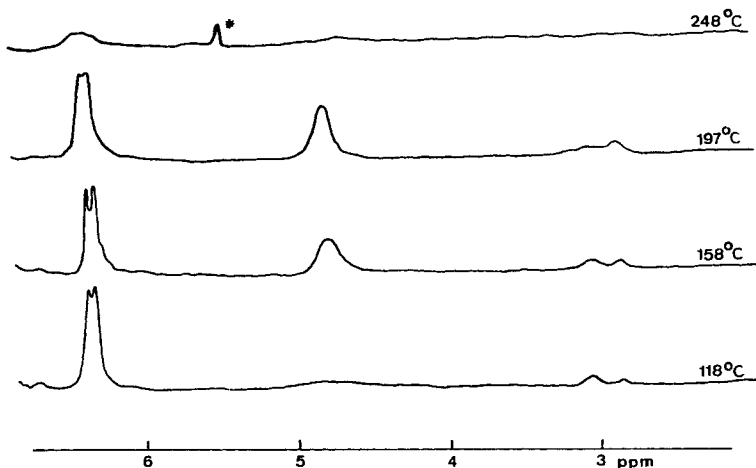


Fig. 2. 60-MHz- ^1H -NMR.-Spektrum [Ringprotonenbereich] von $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CPh}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (Schmelze) bei 118 bis 248° (* Signal erscheint irreversibel)

Zusammenfassend kann man sagen, dass (Triphenylmethyl-cyclopentadienyl)-trimethyl-silan hauptsächlich in Form des Isomeren **3** vorliegt. Aufgrund der Intensitäten der Ringprotonensignale lässt sich abschätzen, dass das Isomere **3** bei 150° 70% des Isomerengemisches ausmacht. Während die sigmatropische [1,5]-Verschiebung des Trimethylsilylrestes durch Einführung einer Methylgruppe am Cyclopentadienylring laut Literaturangaben nur wenig erschwert wird, ist im Triphenylmethyl-substituierten Cyclopentadienyl-trimethyl-silan nur noch die Umlagerung $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{3}'$ (Gl. 1, $\text{R}' = \text{CPh}_3$, $\text{M} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$) vergleichbar schnell. Die Koaleszenztemperatur für die übrigen Umlagerungsprozesse liegt bei etwa 250°.

2. (Triphenylmethyl-cyclopentadienyl)-trimethyl-stannan. (Triphenylmethyl-cyclopentadienyl)-trimethyl-stannan lässt sich ganz analog wie die entsprechende Si-Verbindung herstellen. Sie ist aber im Gegensatz zur Si-Verbindung an der Luft nicht stabil und wird durch Feuchtigkeit rasch hydrolysiert. Das dabei entstehende Triphenylmethyl-cyclopentadienyl liegt zunächst fast ausschliesslich als 3-(Ph_3C)- C_5H_5 vor. Es isomerisiert sich langsam durch eine sigmatropische [1,5]-H-Verschiebung zum Gleichgewichtsgemisch.

Das ^1H -NMR.-Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CPh}_3)\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ist in Fig. 3 wiedergegeben. Es zeigt Multiplette bei $\delta = 7,1$ ppm (15 H), $\delta = 6,1$ ppm (2 H) und $\delta = 5,0$ ppm (2 H) mit Zinn-Satelliten ($J = 47$ Hz) sowie ein Singulett bei $\delta = 0,05$ ppm (9 H) mit Zinn-Satelliten ($J = 53$ Hz).

Die beiden Hauptunterschiede zur analogen Silicium-Verbindung sind: 1) Die Verbindung liegt *ausschliesslich* als Isomeres **3** (Gl. 1, $\text{R}' = \text{CPh}_3$, $\text{M} = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) vor; 2) Die degenerierte Umlagerung $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{3}'$ verläuft schon bei Raumtemperatur rasch

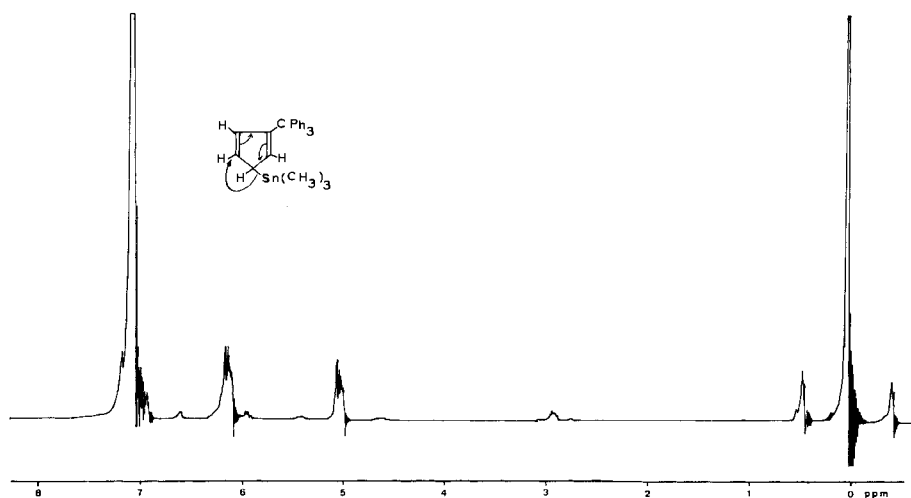


Fig. 3. 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum von $C_5H_4(CPh_3)Sn(CH_3)_3$ in CS_2 (bei $\delta = 2,80, 2,95$ und $6,65$ ppm Signale von $C_5H_5CPh_3$ -Verunreinigungen)

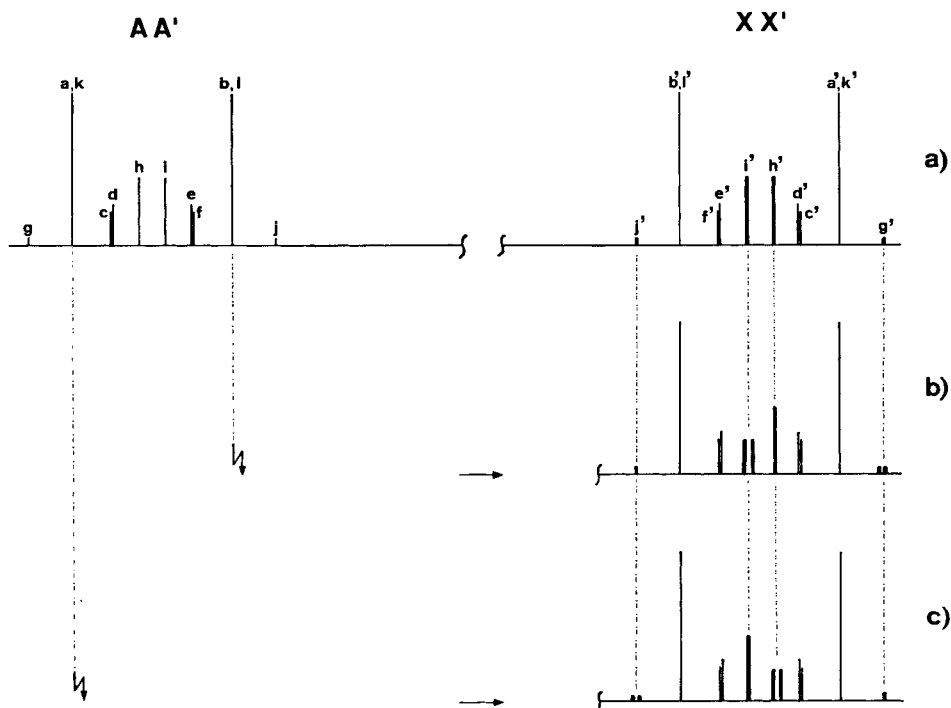


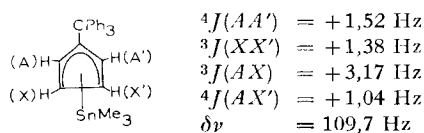
Fig. 4a. Schematische Darstellung des beobachteten AA'XX'-Spektrums (vgl. Fig. 5)

Fig. 4b. Spintickling-Experiment am Übergang b, l führt zur Aufspaltung der Linien g' und i' (vgl. Fig. 6a)

Fig. 4c. Spintickling-Experiment am Übergang a, k führt zur Aufspaltung der Linien h' und j' (vgl. Fig. 6b)

bezogen auf die NMR.-Zeitskala. Hervorgerufen durch die Dynamik der Molekel ergeben die 4 Ringprotonen ein symmetrisches $AA'XX'$ -Spektrum (Schema 2).

Schema 2



Zur Analyse des $AA'XX'$ -Spektrums wurde zunächst das symmetrische subspektrale Quartett g',h',i',j' vom antisymmetrischen Quartett c',d',e',f' im XX' -Teil des Spektrums mit einem Spintickling-Experiment unterschieden [9] (Fig. 4, 5 und 6). Aus den Linienlagen liessen sich dann direkt sämtliche Parameter berechnen (siehe Schema 2).

Die Kopplung von ${}^{117}\text{Sn}$ und ${}^{119}\text{Sn}$ mit den Protonen X und X' führt zu Satelliten im Abstand von 46,5 und 48,7 Hz (s. Fig. 5). Dieser Wert entspricht gut dem Mittel der Kopplungskonstanten, die man im Indenyltrimethylstannan [10] [11] findet: ${}^2J(\text{Sn}-\text{C}-\text{H}) = 91$ Hz, ${}^3J(\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-\text{H}) = -12$ Hz. Die Kopplung von ${}^{117},{}^{119}\text{Sn}$ mit den AA' -Protonen ist nicht beobachtbar und sicher kleiner als 5 Hz. Wenn man die Werte für ${}^3J(\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-\text{H}) = -12$ Hz und ${}^4J(\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}) = 18$ Hz im Indenyltrimethylstannan [10] [11] als vergleichbare Werte übernimmt, so ist für die gemit-

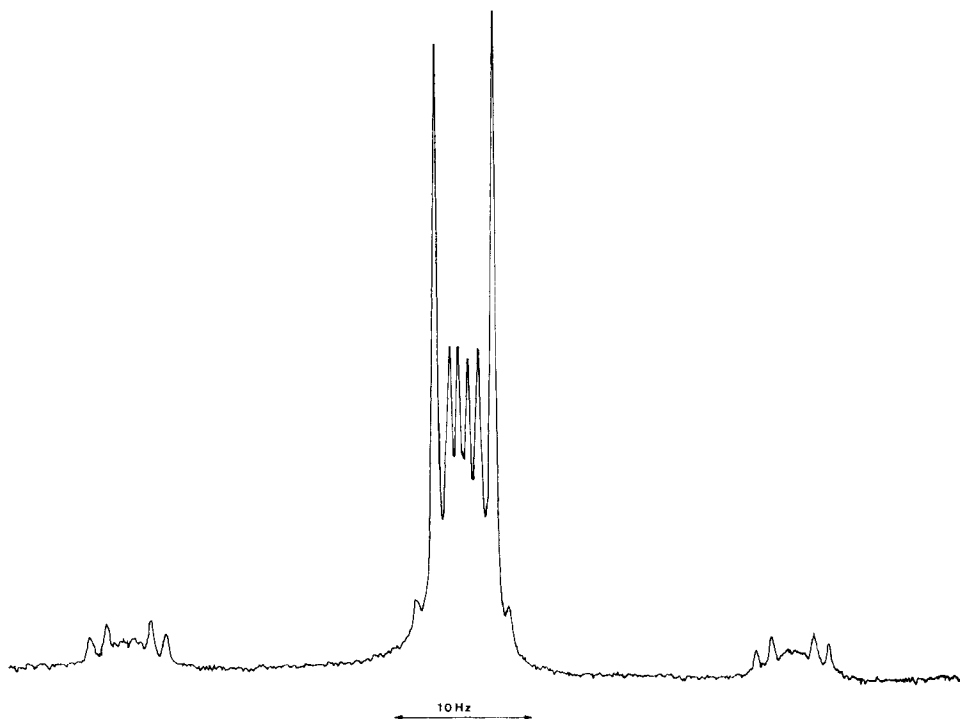


Fig. 5. 100-MHz- ${}^1\text{H}$ -MNR.-Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CPh}_3)\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ in CS_2 ; XX' -Teil der Ringprotonensignale mit Zinn-Satelliten.

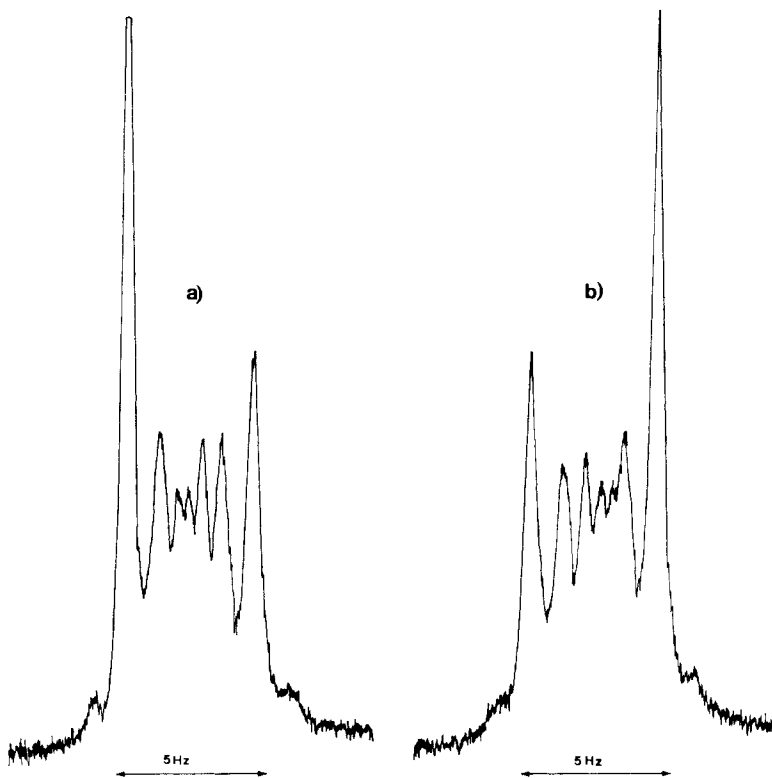


Fig. 6. XX' -Teil der Ringprotonensignale von $C_5H_4(CPh_3)Sn(CH_3)_3$.

6a) Spintickling der Übergänge b, l im AA' -Teil.

6b) Spintickling der Übergänge a, k im AA' -Teil.

telte Sn–H(AA')-Kopplungskonstante aufgrund des unterschiedlichen Vorzeichens von 3J und 4J nur ein Wert von etwa 3 Hz zu erwarten.

Wäre das $AA'XX'$ -Spektrum die Folge eines sich rasch einstellenden Gleichgewichtes $2 \rightleftharpoons 3 \rightleftharpoons 3' \rightleftharpoons 2'$ und nicht nur die Konsequenz der Reaktion $3 \rightleftharpoons 3'$, so müsste die Konstante $J(\text{Sn–H}(AA'))$ wegen der Beteiligung von ${}^2J(\text{Sn–C–H}) \approx 90$ bis 100 Hz an der Kopplungskonstante Sn–H(AA') wesentlich grösser sein als 5 Hz. Man kann daher die Tatsache, dass die Kopplungskonstante Sn–H(AA') sehr klein (≤ 5 Hz) ist, als einen eindeutigen Hinweis darauf nehmen, dass die Isomeren **1** und **2** neben **3** nicht messbar populiert sind.

Die Temperaturabhängigkeit des NMR.-Spektrums von (Triphenylmethyl-cyclopentadienyl)-trimethyl-stannan ist in Fig. 7 gezeigt. Bei Erniedrigung der Proben-temperatur verbreitert sich zuerst der XX' -Teil des Spektrums und unterhalb etwa -90° gelangt man in den Bereich des langsamen Austausches. Ab etwa -100° erscheint bei $\delta = 3,65$ ppm das Signal des cycloaliphatischen Protons, das bei Raumtemperatur zusammen mit einem olefinischen Ringproton den XX' -Teil des Hochtemperatur $AA'XX'$ -Spektrums bildet.

Die freie Aktivierungsenthalpie der degenerierten sigmatropischen Sn(CH_3)₃-Verschiebung $3 \rightleftharpoons 3'$ (Gl. 1. $R' = CPh_3$, $M = Sn(CH_3)_3$) wurde durch direkten Ver-

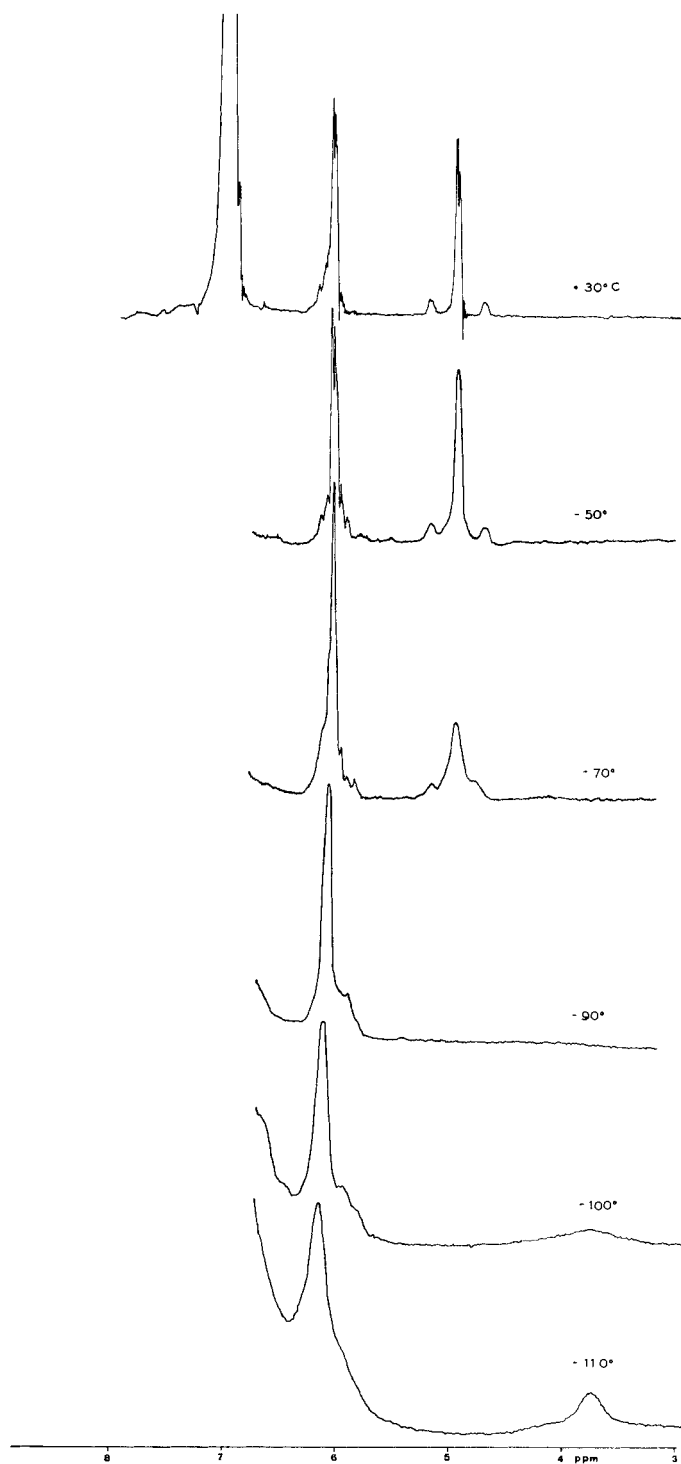
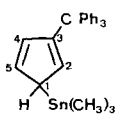
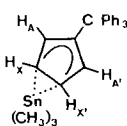
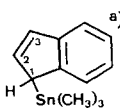
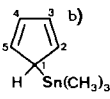


Fig. 7. 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum [Ringprotonenbereich] von $C_5H_4(CPh_3)Sn(CH_3)_3$ in CS_2 bei +30 bis -110°

gleich der in der Nähe der Koaleszenztemperatur gemessenen NMR.-Spektren mit simulierten Spektren zu $\Delta G^\ddagger = 8,3 \pm 0,3$ kcal/mol bestimmt. Die Simulation wurde mit Hilfe des Computer-Programms DNMR [12] [13] durchgeführt. Die dabei verwendeten Proton-Proton-Kopplungskonstanten sind zusammen mit vergleichbaren Literaturwerten in Tabelle 1 zusammengestellt. Für die Spektrensimulation wurden die Zinn-Proton-Kopplungen, die sich im Spektrum als Satelliten der nicht gekoppelten Signale äussern, nicht berücksichtigt. In den Berechnungen wurden für die chemische Verschiebung δ der Ringprotonen folgende Werte verwendet: H-C(1): 3,7 ppm, H-C(2): 6,0 ppm, H-C(4): 6,1 ppm, H-C(5): 6,2 ppm. Der gefundene Wert von $\Delta G^\ddagger = 8,3$ kcal/mol für die Reaktion $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{3}'$ (Gl. 1. R' = CPh₃, M = Sn(CH₃)₃) liegt nur etwa 1 kcal/mol über dem für die entsprechende Reaktion von C₅H₅Sn(CH₃)₃ [14]. Dies zeigt ganz analog wie im Fall der oben besprochenen Silicium-Verbindung C₅H₄(CPh₃)Si(CH₃)₃, dass der Triphenylmethylsubstituent die metallotrope Verschiebung insofern stark behindert, als von den möglichen Umlagerungen bei vergleichbaren Temperaturen nur noch die Isomerisierung $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{3}'$ übrig bleibt. Die Energie der Isomeren $\mathbf{1}$ und $\mathbf{2}$ im Vergleich zu $\mathbf{3}$ ist durch den Triphenylmethylsubstituenten offenbar so stark erhöht worden, dass das Gleichgewicht $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{3}$ ganz auf der Seite des Isomeren $\mathbf{3}$ liegt.

Tabelle 1. J(HH)-Kopplungskonstanten (in Hz) von Trimethylstannyl-cyclopentadienderivaten

			
${}^4J(\text{H}_2\text{H}_4) = 1,5$ ${}^3J(\text{H}_1\text{H}_5) = 1,4$ ${}^3J(\text{H}_4\text{H}_5) = 5,0^c)$ ${}^3J(\text{H}_1\text{H}_2) = 1,4^c)$ ${}^4J(\text{H}_2\text{H}_5) = 2,1^d)$ ${}^4J(\text{H}_1\text{H}_4) = 0,0^d)$	$J(\text{AA}') = 1,52$ $J(\text{XX}') = 1,38$ $J(\text{AX}) = 3,17$ $J(\text{AX}') = 1,04$	${}^3J(\text{H}_1\text{H}_2) = 1,5$ ${}^3J(\text{H}_2\text{H}_3) = 5,2$ ${}^4J(\text{H}_1\text{H}_3) = -1$	${}^4J(\text{H}_2\text{H}_4) = 1,2$ ${}^3J(\text{H}_1\text{H}_5) = 1,2$ ${}^3J(\text{H}_4\text{H}_5) = 5,0$ ${}^3J(\text{H}_1\text{H}_2) = 1,2$ ${}^4J(\text{H}_2\text{H}_5) = 2,1$ ${}^4J(\text{H}_1\text{H}_4) = 0,2$
a) Ref. [3], [10]; b) Ref. [3]; c) aus $J(\text{AX}) = J(\text{A}'\text{X}')$ und ${}^3J(\text{H}_1\text{H}_5) \approx {}^3J(\text{H}_1\text{H}_2)$; d) aus $J(\text{AX}') = J(\text{A}'\text{X})$ und Ref. [3].			

Den Herren Dr. P. Anstey und Dr. R. K. Harris, University of East Anglia, Norwich, England, sind wir für die Durchführung der Spektrensimulation und wertvolle Diskussionen zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Dipl. Chem. J. P. Matthieu danken wir für die Herstellung von Verbindungen und Herrn Prof. Dr. J. Lewis, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und die Royal Society London unterstützten die vorliegende Arbeit mit der Gewährung von Stipendien.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. (CH₃)₃SiCl, (CH₃)₃SnCl und n-C₄H₉Li waren Handelsprodukte, die ohne Reinigung eingesetzt wurden. C₅H₅CPh₃ wurde nach Literaturangaben [6] hergestellt.

Die 60-MHz-NMR.-Spektren wurden mit einem JEOL-Instrument C-60-HL und einem Perkin-Elmer-Gerät des Typs R-12 gemessen; zur Aufnahme der 100-MHz-NMR.-Spektren diente ein Varian HA-100 Spektrometer. Die Spintickling-Experimente wurden mit Hilfe eines Muirhead-Wigan-Decade-Oscillators durchgeführt.

Herstellung von (Triphenylmethyl-cyclopentadienyl)-trimethyl-silan. 6 g (19,5 mmol) $C_5H_5CPh_3$ [6] werden in 100 ml Benzol bei 40° gelöst. Zu der Lösung gibt man 20 ml einer ca. 2 molaren Lösung von $n-C_4H_9Li$ in Hexan (40 mmol) und rührt 24 Std. Anschliessend löst man den entstandenen Niederschlag durch Zugabe von THF auf, tropft nach weiteren 5 Std. 10 ml $(CH_3)_3SiCl$ (8,6 g, 80 mmol) zu und lässt das Gemisch 48 Std. reagieren. Dann dampft man zuerst im Wasserstrahlvakuum und zum Schluss im HV. alle flüchtigen Komponenten ab, schüttelt das Produkt zur Entfernung der wasserlöslichen Bestandteile mit Äther und Wasser aus und dampft die Ätherphase ein. Der feste Rückstand wird mit Hilfe einer Extraktionsfritte mit Pentan herausgelöst. Aus dieser Lösung kristallisieren 5 g Produkt (67% bezogen auf eingesetztes $C_5H_5CPh_3$). Die Zusammensetzung wurde durch MS. gesichert.

Herstellung von (Triphenylmethyl-cyclopentadienyl)-trimethyl-stannan. Zu einer Lösung von 2,13 g (6,91 mmol) $C_5H_5CPh_3$ [6] in 25 ml Benzol gibt man 8,9 mmol $n-C_4H_9Li$ in Hexan und rührt 24 Std. bei 25°. Es entsteht eine milchige Trübung und ein feiner weisser Niederschlag, der durch Zutropfen von Pentan vervollständigt wird. Man filtriert das ausgefallene $C_5H_4(CPh_3)Li$ ab, wäscht mit Pentan nach und trocknet i.HV. Zu einer Suspension von 0,6 g (1,91 mmol) $C_5H_4(CPh_3)Li$ in Benzol gibt man 0,4 g (2,01 mmol) $(CH_3)_3SnCl$, wobei sofort eine klare Lösung entsteht. Man dampft das Lösungsmittel ab und erhält durch Umkristallisieren des öligen Rückstandes aus CS_2 /Pentan $C_5H_4(CPh_3)Sn(CH_3)_3$ als weisses Pulver, das 48 Std. i.HV. getrocknet wird. Ausbeute 0,4 g (44% d. Th. bezogen auf eingesetztes $C_5H_4(CPh_3)Li$).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Wilkinson & T. S. Piper, J. inorg. nucl. Chemistry 2, 32 (1956); T. S. Piper & G. Wilkinson, J. inorg. nucl. Chemistry 3, 104 (1956).
- [2] A. V. Kisin, V. A. Korenevsky, N. M. Sergejev & Yu. A. Ustynyuk, J. organometal. Chemistry 34, 93 (1972).
- [3] N. M. Sergejev, G. I. Avramenko, A. V. Kisin, V. A. Korenevsky & Yu. A. Ustynyuk, J. organometal. Chemistry 32, 55 (1971).
- [4] A. Davison & P. E. Rakita, J. Amer. chem. Soc. 90, 4479 (1968).
- [5] A. Davison & P. E. Rakita, Inorg. Chemistry 9, 289 (1970).
- [6] H. Werner, G. Mattmann, A. Salzer & T. Winkler, J. organometal. Chemistry 25, 461 (1970).
- [7] H. P. Fritz & C. G. Kreiler, J. organometal. Chemistry 4, 313 (1965).
- [8] Yu. A. Ustynyuk, A. V. Kisin, I. M. Pribytkova, A. A. Zenkin & N. D. Antonova, J. organometal. Chemistry 42, 47 (1972).
- [9] H. Günther, Angew. Chem. 84, 907 (1972).
- [10] P. E. Rakita & A. Davison, Inorg. Chemistry 8, 1164 (1969).
- [11] A. Davison & P. E. Rakita, J. organometal. Chemistry 23, 407 (1970).
- [12] D. A. Kleier & G. Binsch, J. magn. Res. 3, 146 (1970).
- [13] R. K. Harris & M. Kinns, 'A Library of Computer Programs for NMR. Spectroscopy', Atlas Computer Laboratory, Chilton, Berkshire, England 1974.
- [14] Yu. K. Grishin, N. M. Sergejev & Yu. A. Ustynyuk, Org. magn. Res. 4, 377 (1972).