

Journal of Organometallic Chemistry, 164 (1979) 141–152
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE UND REAKTIONEN VON PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYLZINN-VERBINDUNGEN

PETER JUTZI * und FRANZ KOHL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland, D-8700 Würzburg
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. Juni 1978)

Summary

Pentamethylcyclopentadienylhalostannanes are accessible by alkylation of tin tetrachloride and organotrichlorostannanes with organolithium compounds and by oxidative addition reactions with decamethylstannocene, whose synthesis is also described. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dihalostannanes are attacked by halogen containing electrophiles at the pentamethylcyclopentadiene ring and transferred into pentamethylcyclopentadienyltrihalostannanes. After nucleophilic attack by pyridine a reductive elimination reaction under C—C-bond formation is observed between two pentamethylcyclopentadienyl fragments. The mass spectra of the new compounds are discussed.

Zusammenfassung

Pentamethylcyclopentadienyl-halogenstannane sind zugänglich durch Alkylierung von Zinntetrachlorid und Organotrichlorstannanen mit lithiumorganischen Verbindungen sowie durch oxidative Additionsreaktionen mit Decamethylstannocen, dessen Synthese ebenfalls beschrieben wird. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dihalogenstannane werden durch halogenhaltige Elektrophile am Pentamethylcyclopentadienring angegriffen und in Pentamethylcyclopentadienyltrihalogenstannane überführt. Nach nukleophilem Angriff durch Pyridin wird eine reduktive Eliminierungsreaktion unter C—C-Verknüpfung zwischen zwei Pentamethylcyclopentadienyl-Fragmenten beobachtet. Die Massenspektren der neuen Verbindungen werden diskutiert.

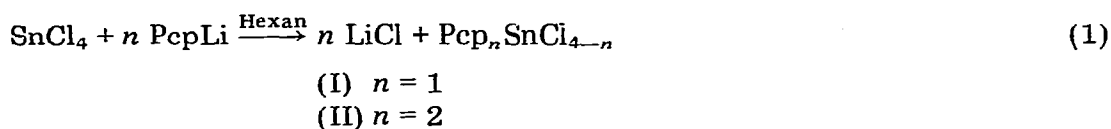
Obwohl die Chemie der Cyclopentadienylzinn-Verbindungen in den letzten Jahren recht intensiv untersucht worden ist [1–4], blieb der Übergang zur Klasse der am Cyclopentadienring permethylierten Zinnverbindungen — abgesehen von der Synthese des Pentamethylcyclopentadienyl-trimethylstannans [5] — aus.

Wir haben die Erfahrung gemacht, dass durch den Einbau von Methylgruppen am Cyclopentadienring die thermische Stabilität entsprechender Pcp*-Elementverbindungen wesentlich erhöht werden kann [6,7]. So sollte es auch möglich sein, durch die Einführung des Pcp-Liganden zu thermisch stabileren und besser charakterisierbaren Zinnverbindungen zu gelangen. Darüber hinaus waren von den Pcp-Liganden interessante sterische und elektronische Effekte zu erwarten, besonders im Hinblick auf die Synthese von ionischen Pcp-Zinnverbindungen mit Cluster-Struktur.

Wir berichten hier über die Synthese von Pentamethylcyclopentadienyl-zinn(IV)halogeniden vom Typ PcpRSnCl_2 , $\text{Pcp}_2\text{SnHal}_2$ und PcpSnHal_3 sowie über die Ergebnisse elektrophiler und nukleophiler Abbaureaktionen an Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zinndihalogeniden. Des weiteren stellen wir mit dem Decamethylstannocen Pcp_2Sn auch einen neuen Vertreter aus der Reihe der Organozinn(II)-Verbindungen vor.

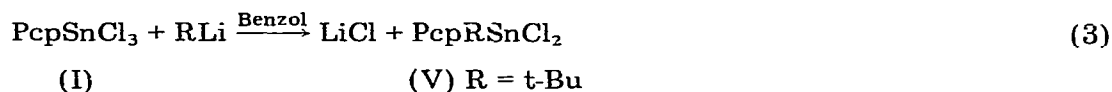
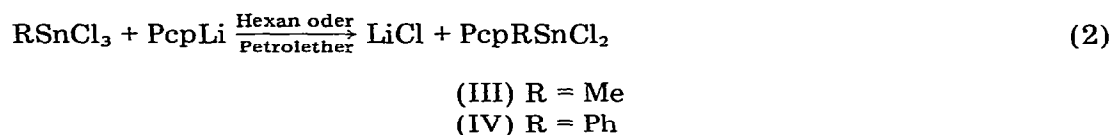
Synthesen mit Lithiumorganylen

Bei der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyllithium mit Zinntetrachlorid erfolgt unter Lithiumchloridabspaltung schrittweise Alkylierung am Zinnatom (Gl. 1).



Wir erhielten das Pentamethylcyclopentadienyl-trichlorstannan (I) nach Umkristallisation aus Hexan in intensiv dunkelroten, fast schwarzviolett glänzenden Nadeln; das Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dichlorstannan (II) fiel in Form goldgelber Kristallschuppen an (Umkrist. aus Ether). Die Verbindungen I und II sind etwas hydrolyseempfindlich, gut löslich in Benzol, Toluol und Ether und in Substanz unter Schutzgas bei -20°C nahezu unbegrenzt haltbar.

Die Synthese von Pentamethylcyclopentadienylchlorstannanen nach Gl. 1 ist jedoch auf die Verbindungen I und II beschränkt, da das Zentralatom nicht mehr als zwei der sterisch äusserst anspruchsvollen Pcp-Reste binden kann. Der Eintritt eines dritten sperrigen Liganden führt unter nukleophilem Abbau der Spezies II zur Zersetzung (siehe unten). Die Umsetzung von Organochlorstannanen mit Lithiumorganylen nach Gl. 2 und 3 führt in guten Ausbeuten zu Verbindungen des Typs PcpRSnCl_2 .



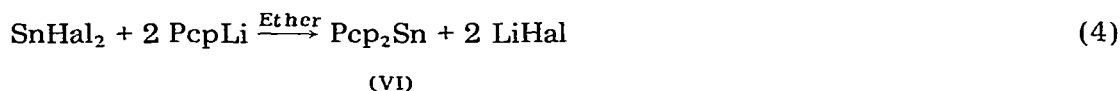
* Pcp = Pentamethylcyclopentadienyl.

Die erhaltenen Stannane III–V fielen (nach Umkristallisation aus Ether) in blassgelben Nadeln bzw. Rauten an, deren Eigenschaften weitgehend denen von II gleichen.

Versuche zur Synthese einer n-butyl-substituierten Spezies gemäss Gl. 3 lieferten neben unbekanntem Zersetzungsprodukten im wesentlichen das Dichlorstannan II; wir werten dies als Hinweis dafür, dass nicht mit jedem organischen Rest R stabile Produkte vom Typ $\text{PcpR}_2\text{SnCl}_2$ erwartet werden dürfen.

Synthesen mit Decamethylstannocen

Bei der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyllithium mit überschüssigem Zinn(II)halogenid (Gl. 4) erhielten wir das Decamethylstannocen VI, das bei stöchiometrischen Ansätzen (infolge unvollständiger Reaktion) nicht in reiner Form isoliert werden kann.



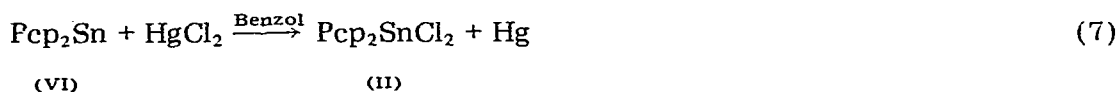
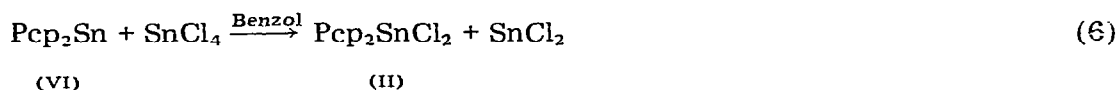
(Hal = Cl, Br)

Das in zitronengelben Rauten kristallisierende Produkt (aus Hexan und Ether) ist überraschend unempfindlich; so ist es in Substanz an der Luft bis zu mehreren Stunden haltbar und zeigt bei -20°C auch nach Monaten keine Alterung. Durch oxidative Addition von Brom bzw. Iod am Decamethylstannocen VI (Gl. 5) erhielten wir die Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dihalogenstannane VII und VIII. Im Gegensatz zu der glatten Halogenaddition trat mit Diphenyldisulfid keine Reaktion ein.



Die Verbindungen VII und VIII ähneln in ihren Eigenschaften weitgehend dem Dichlorstannan II; jedoch ist die Iodverbindung VIII, vor allem in Lösung, nur wenig beständig; in der Reihe der Dihalogenide reicht die Farbe der Kristalle vom goldgelben Dichlorid II über das orangegelbe Dibromid VII bis zum rubinroten Diiodid VIII, das zuweilen auch als dichromatfarbenes Kristallpulver anfällt.

Einen weiteren Typ von oxidativen Additionen am Decamethylstannocen VI bilden die Umsetzungen mit Zinntetrachlorid und Quecksilberchlorid (Gl. 6 und 7), die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt wurden.



Die bei Raumtemperatur sehr rasch verlaufenden Umsetzungen führten quantitativ zur Bildung des Stannans II.

Elektrophiler Abbau von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dihalogenstannanen

Ein elektrophiler Angriff an Verbindungen des Typs $\text{Pcp}_2\text{SnHal}_2$ richtet sich stets gegen einen Pentamethylcyclopentadienyl-Rest. Während sich die Zinnverbindung meist durch Aufnahme von Halogenid stabilisiert, unterliegt der abgetrennte, bzw. auf die Lewis-Säure übertragene Pcp-Rest in den meisten Fällen ungeklärten Zersetzungsreaktionen. Trotz Verwendung überschüssiger Lewis-Säure bleibt der Abbau in der Regel auf der Stufe des Mono(pentamethylcyclopentadienyl)zinntrihalogenids stehen (Gl. 8–11).



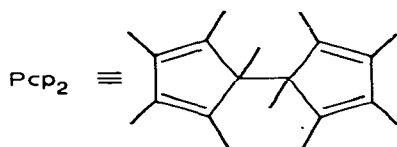
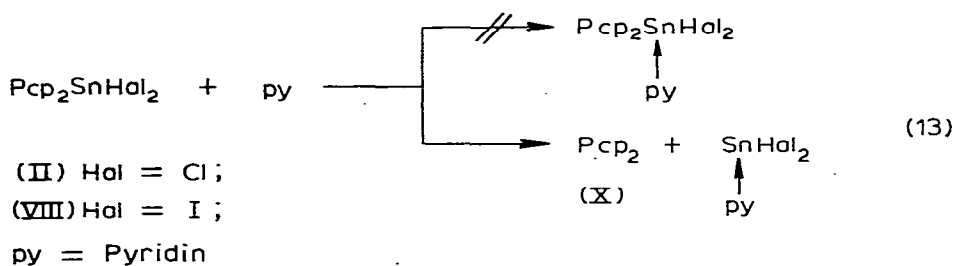
Die in Gl. 8–11 beschriebenen Umsetzungen besitzen synthetische Anwendbarkeit; bei der Reaktion nach Gl. 8 erhielten wir das Triiodstannan IX (nach Umkristallisation aus Hexan) in Form von intensiv dunkelroten, schwarzviolett glänzenden Nadeln, deren Eigenschaften denen des Trichlorstannans I weitgehend gleichen. Die Reaktionen nach Gl. 9–12 wurden NMR-spektroskopisch untersucht; dabei wurde nur bei der Umsetzung nach Gl. 12 eine Weiterreaktion der zunächst gebildeten Spezies I beobachtet, die allmählich zur vollständigen Zerstörung auch des letzten Pentamethylcyclopentadienylliganden führte.

Die bevorzugte Affinität elektrophiler Agentien zum Pentamethylcyclopentadienylring führen wir auf dessen elektronenreiches π -System zurück (induktiver Donoreffekt der Methylgruppen), das auch durch seine räumliche Ausdehnung vor den übrigen zinnständigen Substituenten ausgezeichnet ist.

Nukleophiler Abbau von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dihalogenstannanen

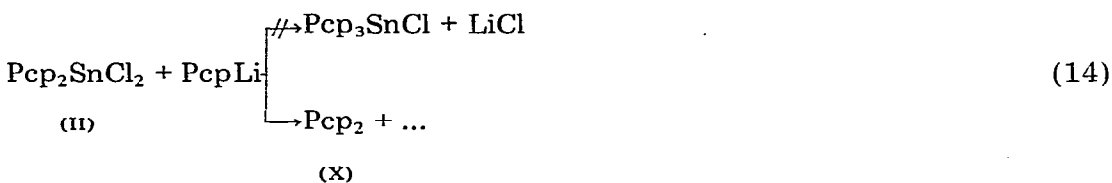
Ein nukleophiler Angriff an Verbindungen des Typs $\text{Pcp}_2\text{SnHal}_2$ richtet sich stets gegen das zentrale Zinnatom. Die sterisch sehr anspruchsvollen Pcp-Reste

lassen dabei eine Erhöhung der Koordination nicht zu, weshalb sie in einer reduktiven Spaltung des Moleküls nach C—C-Verknüpfung in Form des Bi[(1,2,3,4,5-pentamethyl)-2,4-cyclopentadienyl] (X) abgetrennt werden (Gl. 13).



Während die Iodverbindung VIII in Pyridin (Nukleophil und Solvens zugleich) innerhalb weniger Minuten quantitativ abreagiert, ist die Umsetzung der Chlorverbindung II erst nach etwa 48 Stunden abgeschlossen; bei Umsetzung der Iodverbindung VIII mit Triphenylphosphin in Benzol war auch nach mehreren Stunden noch keine Reaktion zu beobachten.

Bei der Alkylierung von Zinntetrachlorid mit mehr als zwei Äquivalenten Pentamethylcyclopentadienyllithium (Gl. 1) führt die Reaktion des zunächst gebildeten Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dichlorstannans II mit überschüssigem PcpLi ebenfalls langsam zum Dimeren X (Gl. 14), weshalb höhersubstituierte Pcp-Stannane nicht synthetisiert werden können.



Die Ergebnisse der Abbaureaktionen haben gezeigt, dass der elektrophile Abbau der Spezies $\text{Pcp}_2\text{SnHal}_2$ zu PcpSnHal_3 führt, während bei nukleophilem Abbau das dimere Pentamethylcyclopentadienyl X gebildet wird. Da die Spezies $\text{Pcp}_2\text{SnHal}_2$ selbst sowohl nukleophile als auch elektrophile Eigenschaften besitzt, ist sie prinzipiell auch zum intermolekularen Abbau fähig. Beim Erhitzen der Iodverbindung VIII in benzolischer Lösung wird Zersetzung beobachtet, die weitgehend zur Bildung der charakteristischen Abbauprodukte IX und X führt (Gl. 15), wie wir $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen haben.

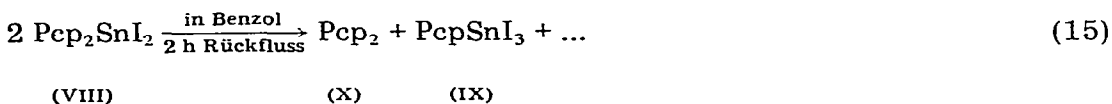


TABELLE 1

MASSENSPEKTREN DER PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL-ZINNVERBINDUNGEN I–IX und XI (Elektronenenergie 70 eV, Elektronenemission 210–230 μ A, Elektronenstossquelle 210–220°C; Temperatur des Probenziegels in Klammern)

PcpSnCl ₃ (I) (20°C)			Pcp-t-BuSnCl ₂ (V) (25°C)		
<i>m/e</i>	Ion ⁺	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	Ion ⁺	<i>I</i> (%)
360	<i>M</i>	19	382	<i>M</i>	13
269		11	291	PcpSnHCl	74
247		5	270		14
225	SnCl ₃	49	255	PcpSn	100
190	SnCl ₂	34	177		7
155	SnCl	100	155	SnCl	42
Pcp ₂ SnCl ₂ (II) (25°C)			Pcp ₂ Sn (VI) (70 bzw. 90°C)		
<i>m/e</i>	Ion ⁺	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	Ion ⁺	<i>I</i> (%)
460	<i>M</i>	5	390	<i>M</i>	1
384		7	255	PcpSn	100
340	PcpMeSnCl ₂ ^a	61	240		4
305	PcpMeSnCl ^a	23			
291		7	Pcp ₂ SnBr ₂ (VII) (48–65°C)		
269		22	<i>m/e</i>	Ion ⁺	<i>I</i> (%) ^b
255	PcpSn	16	550	<i>M</i>	
235		12	Pcp ₂ SnI ₂ (VIII) (60°C)		
227		14	<i>m/e</i>	Ion ⁺	<i>I</i> (%)
205	MeSnCl ₂ ^a	37	644	<i>M</i>	6
177		27	636	PcpSnI ₃ ^c	59
155	SnCl	100	628	SnI ₄	7
PcpMeSnCl ₂ (III) (20°C)			517	Pcp ₂ SnI	4
<i>m/e</i>	Ion ⁺	<i>I</i> (%)	509	PcpSnI ₂	2
340	<i>M</i>	58	501	SnI ₃ ^c	13
305	PcpMeSnCl	22	374	SnI ₂	27
290	PcpSnCl	3	255	PcpSn	100
255	PcpSn	13	247	SnI	70
225		4	Pcp ₂ SnI ₂ (VIII) (65°C)		
205	MeSnCl ₂	58	644	<i>M</i>	32
190	SnCl ₂	13	636	PcpSnI ₃ ^c	34
185	Me ₂ SnCl ^a	11	628	SnI ₄	6
155	SnCl	100	Pcp ₂ SnI ₂ (VIII) (72°C)		
PcpPhSnCl ₂ (IV) (25°C)			644	<i>M</i>	50
<i>m/e</i>	Ion ⁺	<i>I</i> (%)	636	PcpSnI ₃ ^c	14
402	<i>M</i>	22	628	SnI ₄	6
367	PcpPhSnCl	4	PcpSnI ₃ (IX) (38°C)		
344		7	<i>m/e</i>	Ion ⁺	<i>I</i> (%)
309		24	628	SnI ₄ ^d	28
289		52	501	SnI ₃	61
267	PhSnCl ₂	29	374	SnI ₂	31
255	PcpSn	11	247	SnI	100
247	PhMeSnCl ^a	9			
232	PhSnCl	22			
212		12			
197	PhSn	50			
155	SnCl	100			

TABELLE I (fortgesetzt)

PcpSnMe ₃ (XI) (25° C)		
<i>m/e</i>	Ion ⁺	<i>I</i> (%)
300	<i>M</i>	15
285	PcpSnMe ₂	10
255	PcpSn	14
239		4
207		13
165	Me ₃ Sn	100
151		24

^a Herkunft der Me-Gruppe aus Pcp-Rest. ^b Das Massenspektrum von VII ist im Bereich bis *m/e* 300 für eine sinnvolle Interpretation zu unübersichtlich. Weiter oberhalb zeigt es nur den Molpeak mit *m/e* 550 als stärkster Linie, entsprechend der häufigsten Isotopenkombination C₂₀H₃₀¹²⁰Sn⁷⁹Br⁸¹Br. ^c Teilweise Zersetzung: Pcp₂SnI₂ → PcpSnI₃. ^d Teilweise Zersetzung: PcpSnI₃ → SnI₄; kein Molpeak, da das entstehende SnI₄ aufgrund seiner Flüchtigkeit die Messung des PcpSnI₃ zu stark beeinträchtigte.

Die Verbindung X ist vermutlich schon von Illuminati et al. [8] bei der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyllithium mit Quecksilber(II)chlorid erhalten worden, wurde jedoch von den Autoren als Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-quecksilber formuliert.

Massenspektroskopische Untersuchungen

Neben den hier erstmals beschriebenen Zinnverbindungen wurde auch das schon bekannte Pentamethylcyclopentadienyl-trimethylstannan (XI) [5] massenspektrometrisch untersucht. Bei der Auswertung der Massenspektren wurden nur die anhand ihres charakteristischen Isotopenmusters erkennbaren zinnhaltigen Spezies berücksichtigt. Die in der Tabelle 1 vorgenommene Angabe definierter organischer Reste (anstelle von Summenformeln) soll im wesentlichen zur Übersichtlichkeit beitragen; naturgemäss wird mit einer solchen Zuordnung eher eine Aussage über die Herkunft eines Fragmentes als über seine tatsächliche Struktur getroffen.

Die Massenspektren lassen kein allgemeines Fragmentierungsschema erkennen; bei Abtrennung nur eines Liganden ist das Aufbrechen der Pcp-Sn-Bindung offenbar bevorzugt; diese Tendenz zeigt sich hauptsächlich bei den Verbindungen I, III, IV und XI. Daneben beobachtet man die Neigung des zinngebundenen Pentamethylcyclopentadienylrestes zur Fragmentierung nach Pcp-Sn⁺ → C₉H₁₂ + Me-Sn⁺. Dies führt im Falle der Verbindung II zur weitgehenden Umwandlung in die Methylverbindung III bzw. in die davon abgeleiteten Zerfallsprodukte, so dass die Massenspektren beider Verbindungen hinsichtlich einer Reihe von Fragmenten und deren Intensitäten übereinstimmen. Das Auftreten solchermassen entstandener Fragmente wurde relativ häufig beobachtet (Fussnote a).

In der Reihe der Pentamethylcyclopentadienylhalogenstannane nehmen die Iodide aufgrund ihrer hohen Reaktivität eine gewisse Sonderstellung ein. Schon bei geringfügiger thermischer Belastung beginnt der schrittweise Pcp-Abbau: Pcp₂SnI₂ → PcpSnI₃ → SnI₄. Da gleichzeitig die Flüchtigkeit der Verbindungen in dieser Reihenfolge zunimmt, traten im Spektrum des Diiodstannans VIII schon

die beiden obigen Folgeprodukte auf; im Spektrum des Triiodstannans IX wurde schliesslich nur noch Zinntetraiodid beobachtet. Die ebenfalls auftretenden Spezies Pcp_2^+ (m/e 270) und PcpI^+ (m/e 262) in den Spektren von VIII sowie das Auftreten des PcpI^+ im Spektrum von IX verdeutlichen die Parallele zu den Abbaureaktionen.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre ausgeführt; verwendete Geräte, Reagentien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 (60 MHz); $^1\text{H-NMR}$ -Tieftemperaturspektren: Varian XL 100 (100 MHz); Massenspektren: Varian MAT CH7 und Varian MAT SM1. CH-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts.

Pentamethylcyclopentadienyltrichlorstannan (I)

Eine Suspension von 40.0 mmol PcpLi in 170 ml Hexan wird langsam zu einer Lösung von 10.42 g SnCl_4 (40.0 mmol) in 40 ml Hexan zugegeben. Dabei erwärmt sich die Reaktionsmischung, und eine hellbraune, milchig trübe Lösung entsteht. Nach Abziehen der Solventien im Vakuum wird das verbliebene ockergelbe bis rotbraune Pulver mit 150 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das beim Abziehen des Benzols erhaltene rotbraune Öl wird nach Versetzen mit wenig Hexan nochmals filtriert; beim Kühlen der Lösung über Trockeneis tritt Kristallisation ein. Dabei fällt ein rohes, jedoch für weitere Umsetzungen geeignetes Produkt an; Ausbeute 5.20 g (36%). Nach dreimaliger Umkristallisation aus Hexan (wobei stets ein grosser Teil der Substanz als unlösliches rotes Öl verlorengeht) wird nach abschliessendem Trocknen im Hochvakuum das reine Produkt in tiefroten Nadeln vom Schmelzpunkt $63\text{--}68^\circ\text{C}$ erhalten; Ausbeute 2.17 g (15%).

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dichlorstannan (II)

Zu einer Suspension von 40.0 mmol PcpLi in 220 ml Hexan wird eine Lösung von 5.21 g SnCl_4 (20.0 mmol) in 50 ml Hexan zugetropft. Die erhaltene milchig gelbe Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingengt. Nach Aufnehmen mit Ether, Abfritten und erneutem Einengen der Lösung fällt eine kristalline Substanz an. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Ether und abschliessendem Trocknen im Hochvakuum liegt das Produkt in goldgelben Kristallschuppen vor; Schm. 95°C (Zers.); Ausbeute 1.50 g (16%).

Pentamethylcyclopentadienyl(methyl)dichlorstannan (III)

Eine Suspension von 40.0 mmol PcpLi in 200 ml Hexan wird langsam zu einer Lösung von 10.30 g Methyltrichlorstannan (40.0 mmol, da Reinheit nur 93%) in 100 ml Petrolether 50/70 zugegeben. Beim Abziehen der Solventien verbleibt ein milchiges, gelbbraunes Öl. Nach dem Aufnehmen mit etwa 60 ml Ether und mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird abfiltriert und die erhaltene klare, goldgelbe Lösung weitgehend eingengt. Beim Kühlen tritt Kristallisation ein. Nach dreimaliger Umkristallisation aus Ether und abschliessendem Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt in Form von etwas verklebten, blaugelben, rautenförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt $65\text{--}69^\circ\text{C}$ erhalten; Ausbeute 6.52 g (48%).

TABELLE 2

ZUSAMMENSTELLUNG DER ANALYTISCHEN DATEN DER PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYLZINN-VERBINDUNGEN I-IX

Verbindung	Summenformel	Molmasse ^d gef. (ber.)	Analysen gef. (ber.) (%)		¹ H-NMR ^b Solvens (Int. TMS)	δ (Pcp) (ppm) ($\delta(177/119\text{Sn})$) ^c	δ (oxg. Rest) (ppm) ($\delta(117/119\text{Sn})$)
			C	H			
I PepSnCl ₃	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₃ Sn	360 (360,3)	34,18 (33,34)	4,40 (4,20)	Benzol	1,62 (s) (79,3 u, 75,6 Hz)	
II Pep ₂ SnCl ₂	C ₂₀ H ₃₀ Cl ₂ Sn	460 (460,1)	52,12 (52,22)	6,92 (6,57)	Benzol	1,75 (s) (41,0 Hz)	
III PepMeSnCl ₂	C ₁₁ H ₁₈ Cl ₂ Sn	340 (339,9)	34,89 (36,88)	5,53 (5,34)	Benzol (ext. TMS)	1,72 (s; 15 H) (44,8 Hz)	0,00 (s; 3 H) (68,1 u, 64,8 Hz)
IV PepPhSnCl ₂	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₂ Sn	402 (401,9)	47,91 (47,81)	5,34 (5,02)	CCl ₄ ^d	1,88 (s; 15 H) ^d (44,4 u, 47,1 Hz)	7,0-7,6 (m; 5 H)
V Pep-t-BuSnCl ₂	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₂ Sn	382 (381,9)	44,65 (44,03)	6,29 (6,33)	Benzol	1,80 (s; 15 H) (37,5 Hz)	1,05 (s; 9 H)
VI Pep ₂ Sn	C ₂₀ H ₃₀ Sn	390 (389,2)	61,91 (61,73)	7,70 (7,77)	Benzol	2,06 (s)	
VII Pep ₂ SnBr ₂	C ₂₀ H ₃₀ Br ₂ Sn	550 (549,0)	45,88 (43,76)	5,85 ^e (5,51)	Benzol	1,75 (s) (41,8 Hz)	
VIII Pep ₂ SnI ₂	C ₂₀ H ₃₀ I ₂ Sn	644 (643,0)	37,64 (37,36)	4,56 (4,70)	Benzol	1,74 (s) (41,5 Hz)	
IX PepSnI ₃	C ₁₀ H ₁₅ I ₃ Sn	^f (634,6)	18,99 (18,93)	2,33 (2,37)	Benzol	1,62 (s) (77,5 u, 74,1 Hz)	

^a Die gefundenen Molmassen beziehen sich jeweils auf den intensivststärksten Peak des Isotopenmusters im Massenspektrum. ^b Von den Verbindungen Pep-t-BuSnCl₂ (V) und Pep₂SnCl₂ (II) wurden auch Tieftemperaturprotonenresonanzspektren (bei -80° C) aufgenommen (in Methylenchlorid); eine Aufspaltung des Pep-Singulets wurde dabei nicht beobachtet; dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Untersuchungen am PepSnMe₃ [5]. ^c Da in der Mehrzahl der Fälle die Kopplungskonstanten der Zinnsatelliten nicht getrennt vermessen werden konnten, wird keine Zuordnung zu den Isotopen gegeben. ^d In Benzol/int.-TMS beträgt die chemische Verschiebung des Pep-Restes 1,72 ppm. ^e Die Substanz hält Spuren von Silicofett auch nach Umkristallisationen hartnäckig fest. ^f Ir. Massenspektrum des PepSnI₃ (IX) tritt anstelle des Molpeaks nur das Signal des Zerfallsproduktes SnI₄ (*m/e* 628) auf.

Pentamethylcyclopentadienyl(phenyl)dichlorstannan (IV)

Eine Suspension von 40.4 mmol PcpLi in 150 ml Petrolether 50/70 wird langsam zu einer Lösung von 12.20 g Phenyltrichlorstannan (40.4 mmol) in 100 ml Petrolether 50/70 zugegeben. Beim Abziehen des Solvens im Vakuum verbleibt eine gelbe, schaumige Substanz. Nach dem Aufnehmen mit etwa 60 ml Ether und einstündigem Rühren wird abfiltriert und die erhaltene klare, blassgelbe Lösung auf etwa 20 ml eingeeengt; beim Kühlen tritt Kristallisation ein. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Ether und abschliessendem Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt in Form von grossen, hellgelben, etwas verklebten Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 68–73° C erhalten; Ausbeute 8.05 g (50%).

t-Butylpentamethylcyclopentadienyldichlorstannan (V)

Zu einer Lösung von 4.10 g PcpSnCl₃ (11.4 mmol) in 20 ml Benzol wird eine Lösung von t-BuLi in Pentan (etwa 2 M), mit Benzol auf das dreifache Volumen verdünnt, langsam zugegeben. Dabei wird unter ständiger Kontrolle des Reaktionsverlaufes anhand von NMR-Spektren nach und nach nur soviel Lösung zugetropft bis das Signal des Substrates (δ 1.62 ppm) verschwunden ist. Während der Umsetzung ändert sich die Farbe der Reaktionsmischung nach hellgelb, und ein feiner, weisslicher Niederschlag scheidet sich ab. Beim Abziehen der Solventien im Vakuum verbleibt ein milchiges, schmutzig gelbes Öl. Nach Aufnehmen mit 25 ml Ether wird für mehrere Stunden gerührt und abfiltriert. Die erhaltene klare, gelbe Lösung wird weitgehend eingeeengt. Beim Kühlen über Trockeneis tritt Kristallisation ein. Nach dreimaliger Umkristallisation aus Ether und abschliessendem Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt in blassgelben, rautenförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 92–97° C erhalten; Ausbeute 500 mg (11%).

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)stannylene, "Decamethylstannocen" (VI)

Zu einer Aufschlammung von 100 mmol PcpLi in 650 ml Ether werden 38.5 ml einer 2.00 M Lösung von SnCl₂ in THF zugegeben. Von der erhaltenen trüben, gelbbraunen Lösung werden die Solventien vollständig abgezogen. Die verbliebene gelbbraune Masse wird mit 250 ml Hexan aufgenommen. Nach Einengen auf etwa 200 ml wird abfiltriert und nach weiterem Einengen auf etwa 60 ml gekühlt. Die dabei anfallende Kristallmasse liefert nach mehrmaliger Umkristallisation aus Ether grosse, zitronengelbe Rauten vom Schmelzpunkt 59–64° C; Ausbeute 3.70 g (19%).

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dibromstannan (VII)

Zu einer Lösung von 700 mg Pcp₂Sn (1.80 mmol) in 25 ml Benzol wird eine 200 mM benzolische Bromlösung langsam zugetropft. Unter ständiger Kontrolle des Reaktionsverlaufes anhand von NMR-Spektren wird soviel Bromlösung zugesetzt, bis das Signal des Substrates (δ 2.06 ppm) verschwunden ist. Die zugesetzte Bromlösung entfärbt sich jeweils, und die Reaktionsmischung nimmt eine orangefarbene Färbung an. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbliebene orangefarbene Feststoff zweimal aus Ether umkristallisiert und abschliessend im Hochvakuum kurzzeitig getrocknet. Das Produkt fällt in orangefarbenen Kristallblättchen an; Schmp. 80° C (Zers.); Ausbeute 350 mg (35%).

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)diiodstannan (VIII)

Zu einer Lösung von 780 mg Pcp_2Sn (2.00 mmol) in 15 ml Benzol wird eine 100 mM benzolische Iodlösung langsam zugetropft (NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle wie oben). Die zugesetzte Iodlösung entfärbt sich jeweils sofort, und die Reaktionsmischung nimmt eine weinrote Farbe an. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der zähe, rote Rückstand aus Ether umkristallisiert und abschliessend im Hochvakuum kurzzeitig getrocknet. Das Produkt fällt in Form von roten Kristallnadeln, bisweilen auch als dichromatfarbenedes Kristallpulver an; Schmp. 67°C ; Ausbeute 410 mg (32%). (Während der Aufarbeitung sollte jegliche thermische Belastung der Substanz ebenso wie längeres Stehenlassen bei Raumtemperatur vermieden werden.)

Pentamethylcyclopentadienyltriiodstannan (IX)

Zu einer Suspension von 2.00 g rotem HgI_2 (4.40 mmol) in 30 ml Benzol wird eine Lösung von 1.30 g Pcp_2SnI_2 (2.02 mmol) in 20 ml Benzol zugesetzt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur ist das Substrat zwar verbraucht, jedoch haben sich erst geringe Mengen an PcpSnI_3 und zum überwiegenden Teil unbekanntes Zwischenverbindungen gebildet ($^1\text{H-NMR}$), deren Konzentration innerhalb von 4 Tagen unter Bildung von PcpSnI_3 stark abnimmt ($^1\text{H-NMR}$). Nach Abfritzen der Reaktionsmischung und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein schwarzbraunes, zähes Öl. Nach Aufnehmen mit Hexan und Filtration wird über Trockeneis gekühlt, wobei sich eine schwarze Kristallmasse abscheidet.

Nach zweimaliger Umkristallisation aus Hexan und abschliessendem Trocknen im Hochvakuum wird das Produkt in intensiv dunkelroten, fast schwarzvioletten Kristallnadeln vom Schmelzpunkt $70\text{--}75^\circ\text{C}$ erhalten; Ausbeute 500 mg (39%).

Bi[(1,2,3,4,5-pentamethyl)-2,4-cyclopentadienyl] (X)

In 10 ml Pyridin werden 1.35 g Pcp_2SnI_2 (2.10 mmol) unter Rühren gelöst. Aus der klaren, dunkelroten Lösung fällt nach wenigen Minuten ein gelbes Pulver aus, wobei sich die Lösung aufhellt; nach etwa 30 Minuten färben sich Lösung und Niederschlag rosarot. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit Hexan extrahiert; beim Einengen und Kühlen des Extraktes tritt Kristallisation ein. Nach einmaliger Umkristallisation aus Hexan und kurzzeitigem Trocknen im Vakuum wird X in Form farbloser, kubischer Kristalle vom Schmelzpunkt $43\text{--}45^\circ\text{C}$ erhalten; Ausbeute 100 mg (18%). (Die Beobachtung mittels NMR-Spektroskopie zeigt, dass die Reaktion quantitativ in Richtung auf das Produkt verläuft.) $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, int.-TMS): δ 1.70 und 1.78 ppm (d; 24 H, $sp^2\text{C-CH}_3$), δ 1.18 ppm (s; 6 H, $sp^3\text{C-CH}_3$). Analyse: Gef.: C, 88.11; H, 10.57; Molmasse (massenspektrometrisch) 270. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$ (270.5) ber.: C, 88.82; H, 11.18%.

Dank

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

Literatur

- 1 U. Schröer, H.-J. Albert und W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 291 und dort zitierte Literatur.
- 2 K.D. Bos, E.J. Bulten und J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) C 13 und dort zitierte Literatur.
- 3 P.G. Harrison und J.A. Richards, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) 35 und dort zitierte Literatur.
- 4 A.B. Cornwell, P.G. Harrison und J.A. Richards, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) 47 und dort zitierte Literatur.
- 5 A. Davison und P.E. Rakita, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 289.
- 6 P. Jutzi, H. Saleske und D. Nadler, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) C 8.
- 7 P. Jutzi and A. Seufert, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 44.
- 8 B. Floris, G. Illuminati und G. Ortaggi, *Chem. Commun.*, (1969) 492.