

JOM 23447

Tetraphenylzirconacyclopentadien-Derivate als Synthone für Tetraphenylthiophenmonoxid und substituierte Germanole

Frank Meier-Brocks und Erwin Weiss

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-Platz 6, W-2000-Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 9. November 1992)

Abstract

Improved syntheses for the five-membered heterocycles 2,3,4,5-tetraphenylthiophene-1-monoxide (**1**), 1,1-dichloro-2,3,4,5-tetraphenylgermole (**3**) and 1,1-dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylgermole (**4**) are reported. They make use of bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1-zirconacyclopentadiene (**2**), easily prepared in a one-step reaction from Cp_2ZrCl_2 , $n\text{BuLi}$ and diphenylethyne. Further reaction of **2** with SOCl_2 , GeCl_4 or Me_2GeCl_2 yields the desired products and allows recovery of Cp_2ZrCl_2 . Crystal structure analyses of **1** and **4** demonstrate folded five-membered rings with a diene system. Starting from **3** the following derivatives have been synthesized: $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ($\text{R} = \text{H}, ^i\text{Bu}, \text{Ph}$), $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{GeCl}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ (**10**) and $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{GeCl}[\text{WCp}(\text{CO})_3]$. Moreover spectral data (IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR) of all compounds and the crystal structure of **10** are reported.

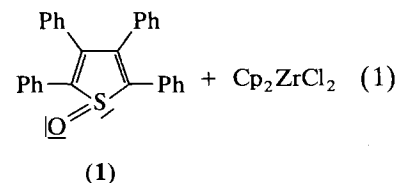
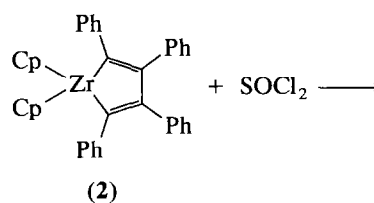
Zusammenfassung

Verbesserte Synthesen für die Fünfring-Heterocyclen 2,3,4,5-Tetraphenylthiophen-1-monoxid (**1**), 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraphenylgermole (**3**) und 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylgermole (**4**) werden beschrieben. Sie basieren auf Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1-zirconacyclopentadien (**2**), das durch eine Einstufenreaktion aus Cp_2ZrCl_2 , $n\text{BuLi}$ und Diphenylethin leicht zugänglich ist. Die weitere Umsetzung von **2** mit SOCl_2 , GeCl_4 oder Me_2GeCl_2 liefert die gewünschten Produkte bei weitgehender Rückgewinnung von Cp_2ZrCl_2 . Kristallstrukturanalysen belegen für **1** und **4** gefaltete Fünfringe mit einem Dien-System. Ausgehend von **3** wurden folgende Verbindungen synthetisiert: $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ($\text{R} = \text{H}, ^i\text{Bu}, \text{Ph}$), $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{GeCl}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ (**10**) und $\text{Ph}_4\text{C}_4\text{GeCl}[\text{WCp}(\text{CO})_3]$. Weiterhin werden die Spektraldaten (IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR) aller Verbindungen und die Kristallstruktur von **10** mitgeteilt.

1. Einleitung

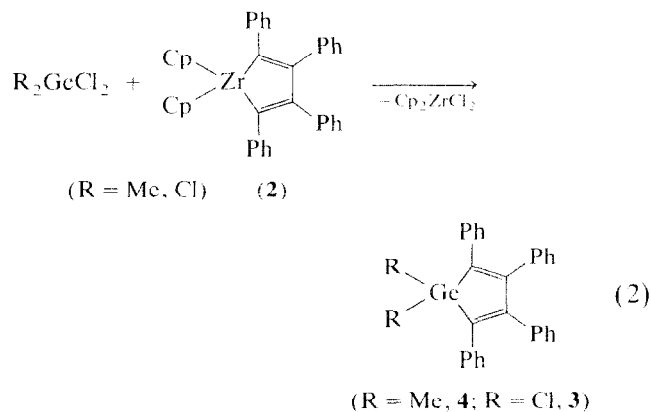
Vor kurzem berichteten wir ausführlicher über die Eignung von Thiophendioxiden als Liganden für Übergangsmetalle, speziell gegenüber Carbonylverbindungen des Eisens [1] und Cobalts [2]. In diesem Zusammenhang interessierte auch das Verhalten der noch wenig erforschten Thiophenmonoxide. Synthesemöglichkeiten hierfür sind auf einige spezielle Derivate beschränkt und erfordern meist aufwendige Methoden. Für das in der Literatur nur kurz beschriebene [3] Tetraphenylthiophen-monoxid (**1**) konnten wir die Darstellungsweise verbessern und seine

Kristallstruktur ermitteln. Die Synthese beruht auf der Einführung der SO-Gruppe in ein Zirconacyclopentadien-System (Gl. (1)).



Correspondence to: Prof. Dr. E. Weiss.

Diese Methode ermöglicht auch die Darstellung weiterer Metallacyclopentadiene, z.B. mit den Heteroatomen Se, P, As, Sb, Bi, Ge und Sn. Wir nutzen sie zur Synthese der substituierten Germole (Tetraphenylgermacyclopentadiene) **3** und **4** (Gl. (2)), von denen sich das Dichlorid besonders zur Darstellung weitere Derivate, auch solcher mit Germanium-Metall- σ -Bindungen eignet.



2. Darstellung von 2,3,4,5-Tetraphenylthiophen-1-monoxid (**1**)

Ähnlich den Thiophendioxiden [1] sind auch Thiophenmonoxide nur bei entsprechender Substitution (z.B. Phenyl, t-Butyl) hinreichend stabil. Unsubstituiertes Thiophenmonoxid (**6**) ist nur kurzzeitig in Lösung nachweisbar [4] und dimerisiert als reaktionsfähiges Dien rasch unter SO-Abspaltung.

Einfache Darstellungsmethoden für Thiophenmonoxide sind nicht bekannt. Sie entstehen manchmal durch Oxidation von Thiophenen. Zu den wenigen beschriebenen Vertretern gehört 2,5-Di-t-butylthiophen-1-monoxid, das aus 2,5-Di-t-butylthiophen durch Oxidation mit 3-Chlorperbenzoesäure in 5% Ausbeute entstehen soll [5]. Auch zur Darstellung des Tetraphenylthiophen-1-monoxids **1** scheint zunächst die Oxidation des einfach zugänglichen Tetraphenylthiophens naheliegend. Eigene Versuche mit 3-Chlorperbenzoesäure (1/1, in CH_2Cl_2) oder Magnesium-monoperoxyphthalat lieferten jedoch neben unumgesetzten Edukt nur das Thiophendioxid.

Die Synthese von **1** muß daher auf anderem Weg erfolgen. Sie gelang bisher nur aus Thionylchlorid und Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1-zirkonacyclopentadien (**2**) und wurde nur kurz und ohne Arbeitsvorschrift publiziert [3]. Der Zirkonacyclus **2** wird durch Reduktion von Cp_2ZrCl_2 mit Magnesiumspänen (Raumtemperatur) oder n-Butyllithium (-78°C) in Gegenwart von Diphenylethin erhalten [6]. Durch rasche säulenchromatographische Aufarbeitung konn-

ten wir die Ausbeute an **2** auf 92% steigern. Als besondere Vereinfachung kann die Reaktion bis **1** als "Eintopf-Reaktion" durchgeführt werden. Das primär gebildete **2** braucht nicht isoliert zu werden und kann weiter zu **1** umgesetzt werden (Ausbeute 59%). Auch die Rückgewinnung des relativ teuren Cp_2ZrCl_2 wurde optimiert und eine Rückgewinnungsrate von 66% erzielt.

Diese Darstellungsmethode von Heterocyclen über den Zirkonacyclus ist relativ einfach und ausbaufähig; man umgeht die komplizierte Darstellung der 1,4-Dilithiobutadien-Derivate [7,8]. Zudem gelingt im Falle von **1** die Synthese aus dem entsprechenden (*E,E*)-(1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-butadien-1,4-yliden)dilithium nicht. Die große Reduktionsfähigkeit der Dilithio-Verbindung führt zur Zersetzung des Thionylchlorids, wie das Auftreten von elementarem Schwefel zeigt.

3. Struktur und Reaktionsverhalten von Tetraphenylthiophenmonoxid (**1**)

Thiophenmonoxide sind schon lange von strukturellem Interesse. Ziel unserer Untersuchungen war daher auch die röntgenographische Aufklärung der Bindungsverhältnisse am Schwefelatom in **1**. Bekanntlich ist das S-Atom in Sulfoxiden pyramidal von drei Substituenten (und dem freien Elektronenpaar) koordiniert. Entsprechendes soll für Thiophenmonoxide gelten, die dementsprechend ein Dien-System enthalten. Diese Struktur wird u.a. durch die Meßbarkeit einer Inversionsbarriere bewiesen und ist auch nach MNDO-Rechnungen für Thiophenmonoxid favorisiert [9].

Alternativ denkbar ist eine aromatische Struktur, wobei das freie Elektronenpaar zur Bildung des Elektronensextetts zur Verfügung gestellt wird. Dann muß am S-Atom eine trigonale Hybridisierung angenommen werden, die SO-Gruppe sollte in der Fünfring-Ebene liegen und die C-C-Bindungslängen sollten sich, ähnlich wie in den Thiophenen, weitgehend angleichen.

Eine Röntgenstrukturanalyse des Dibenzothiophenmonoxids **5** [9] ergab bei den C-C-Abständen deutliche Unterschiede und ein mit dem Fünfring nicht koplanares O-Atom. Unsere Strukturuntersuchungen an **1** wurden durch Fehlordnung im Bereich der SO-Gruppe erschwert. Die Ergebnisse (Abb. 1) bestätigen aber auch hier die Struktur eines cyclischen Diens (vgl. Röntgenographischer Teil). Dennoch schlugen Umsetzungen von **1** mit metallorganischen Dienophilen [1,2] fehl. Bei Versuchen mit gängigen metallorganischen Reagenzien (wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{COT})_2$, $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) erfolgte stets vollständige Zersetzung der Edukte.

4. Germole

Zunächst sei kurz auf bekannte Germole und ihre Synthesen eingegangen. Ab 1959 [7,10] gelang die schon erwähnte Darstellung neuer heterocyclischer Pentadiene (Thiophene, Stannole, Phosphole, Arsole, Stibole) durch Umsetzung von (*E,E*)-(1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-butadien-1,4-yliden)dilithium mit verschiedenen Hauptgruppenelement-halogeniden. Diese Synthese bleibt prinzipiell auf Tetraphenyl-Derivate beschränkt. Mit Dialkyl- b.z.w. Diaryldihalogengermanen wurden auch diverse am Ge-Atom substituierte Germole erhalten, so mit Me_2GeCl_2 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylgermol (**4**) [12] und mit Ph_2GeCl_2 das 1,1-Diphenylgermol [10]. Die letztgenannte Publikation enthält allerdings keine Arbeitsvorschrift. Auch halogensubstituierte Germole wurden so synthetisiert [11], nämlich **3** durch Umsetzung mit GeCl_4 (Ausb. 70%). Später wurden auch Germole bekannt, die am Ring einfachere Substituenten als Phenyl, z.B. Me oder H, tragen. Ihre Synthese ist aufwendig und verläuft i.a. mit schlechten Ausbeuten [13].

4.1. 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (**3**) und 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (**4**)

Den für die Synthese der Germole **3** und **4** (Gl. 2) benötigten Zirkonacyclus **2** erhielten wir wieder durch Reduktion von Cp_2ZrCl_2 mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von Diphenylethin (Molverhältnis 1/2/2). Zur Erzielung einer optimalen Ausbeute an **2** ist das exakte

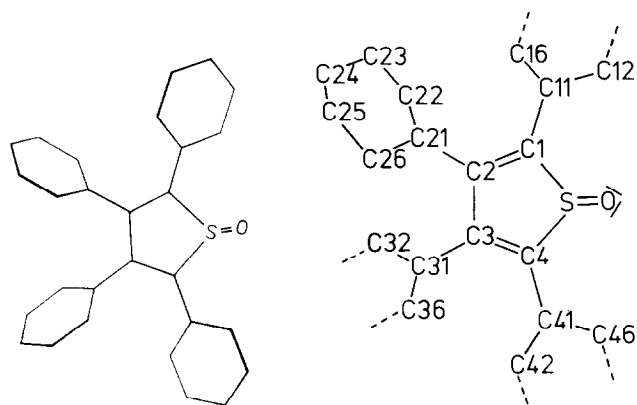


Abb. 1. Strichzeichnung und Atomnumerierung von Tetraphenylthiophenmonoxid (1).

Durchlaufen des Temperaturintervalls von -78 bis -10°C wichtig. Auch hier kann auf eine Isolierung von **2** verzichtet und direkt weiter zu **3** bzw. **4** umgesetzt werden. Die Ausbeuten (45% für **3**, 95% für **4**) übertreffen diejenigen anderer Darstellungsmethoden [11,12] und sonst beobachtete Nebenprodukte (Digermadihydrofulvalen und eine Germanium-bispiroverbindung) treten nicht auf.

Interessant ist auch hier die Rückgewinnung des Cp_2ZrCl_2 , das erneut zur Synthese des Zirkonacyclus **2** dienen kann. Die Rückgewinnungsquote liegt bei 70–80%. Die beschriebene Methode ist ausbaufähig; bei Verwendung anderer Alkine als Diphenylethin sind die entsprechenden Tetramethyl- und Tetraethyl-Derivate schon bekannt [6].

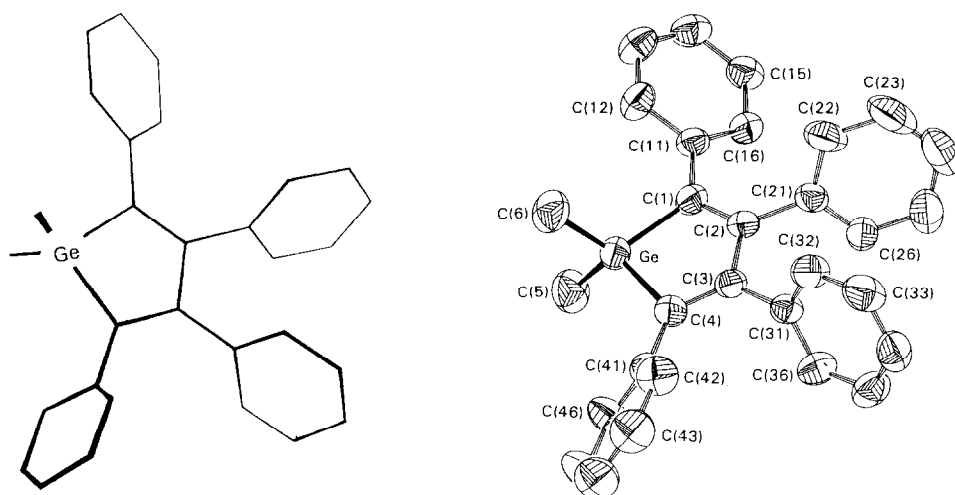


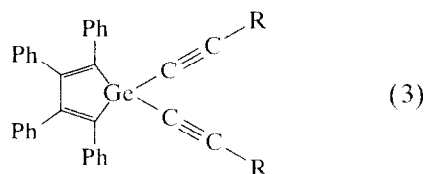
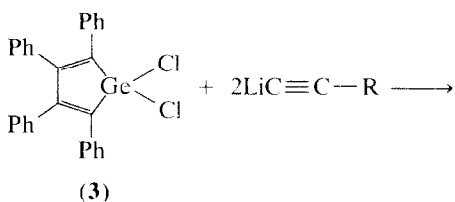
Abb. 2. ORTEP-Zeichnung und Strichzeichnung von **4** (ohne H-Atome). Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar. Bei der Numerierung wird nicht zwischen Molekül 1 und 2 der asymmetrischen Einheit unterschieden.

Von **4** wurde die Kristallstruktur bestimmt (Abb. 2). Das Diensystem ist annähernd planar. Charakteristisch ist eine Abwinkelung der GeMe_2 -Gruppe aus der Ebene des Diens. Der Faltungswinkel im Fünfring ist im Vergleich zu anderen Heterocyclen sehr klein (4.6°). Durch diese Abwinkelung ergeben sich im Festkörper für die Methyl-Gruppen eine *exo*- und eine *endo*-Position. Nach den Lösungs-NMR-Spektren von **4** sind die beiden Methyl-Gruppen jedoch chemisch äquivalent, was einen freien Umklappmechanismus des Fünfrings anzeigt.

4.2. Alkynyl-substituierte Germole aus **3**

Einige Wege zu Germolen mit verschiedenen Substituenten am Germanium seien kurz vorgestellt: Wichtig ist die Umsetzung von Dialkyl- b.z.w. Diaryldihalogenid-germanen mit (*E,E*)-(1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-butadien-1,4-yliden)-dilithium [10]. Manche germaniumsubstituierte Derivate wurden aus **3** durch Reaktion mit Grignard-Reagenzien erhalten [14].

Wir untersuchten das Reaktionsverhalten von **3** gegenüber verschiedenen Lithiumalkynylen. Nach dem Reaktionsschema in Gl. (3) lassen sich die 1,1-Dialkynyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien-Verbindungen **7–9** mit Ausbeuten um 50% darstellen. Monoalkin-substituierte Verbindungen wurden dabei nicht beobachtet.

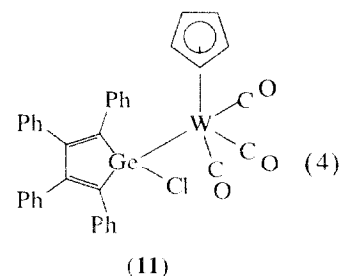
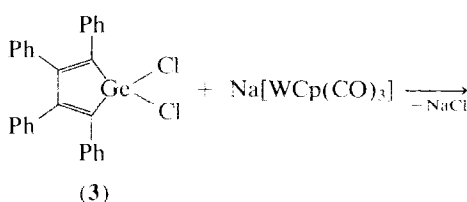
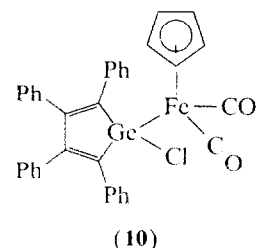
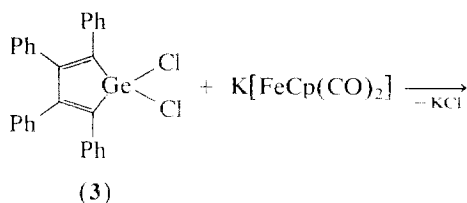


(R = H, **7**; R = ^tBu, **8**; R = Ph, **9**)

4.3. Übergangsmetall-substituierte Germole aus **3**

Germole wurden schon kurz nach ihrer Erstsynthese auf ihre Eignung als Komplex-Liganden untersucht. Sie können gegenüber Metallcarbonyl-Gruppen als η^4 -Liganden [15,16] fungieren. Es sind aber auch Komplexe mit Übergangsmetall-Ge- σ -Bindungen möglich, z.B. $[\text{M}]\text{GeR}_3$ [17] oder $[\text{M}]\text{GeH}_3$ [18].

Das Reaktionsverhalten von **3** gegenüber dem Carbonylferrat-Anion $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ entsprechend Gl. (4) wurde bereits untersucht und das Produkt **10** kurz beschrieben [11].



Wir bestimmten die Kristallstruktur von **10** und synthetisierten zusätzlich **11**.

4.3.1. 1-Chlor-1-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen]-2,3,4,5-tetraphenylgermol (**10**)

Die Eisenverbindung **10** wurde mit 65% Ausbeute erhalten. Abbildung 3 zeigt ihre Kristallstruktur. Die Substitution des einen Chlor-Atoms hat, mit Ausnahme des Faltungswinkels, keinen Einfluß auf die Bindungsverhältnisse im Diensystem. Es wird ein relativ kurzer Fe-Ge-Abstand von 230.8(1) pm gefunden. Das Fe-Atom bildet mit den beiden CO-Liganden und dem Ge-Atom eine trigonale Pyramide. Im $\text{FeCp}(\text{CO})_2$ -Fragment sind alle Metall-Kohlenstoff-Abstände wie in strukturanalogen Verbindungen.

Analog verläuft die Reaktion von **3** mit $[\text{Na}[\text{CpW}(\text{CO})_3]]$ zum 1-Chlor-1-[tricarbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram]germol (**11**) (Ausbeute 49%). Nicht aufklärbare Produkte lieferte die Umsetzung von **3** mit dem Chromat-Anion $[\text{CrCp}(\text{CO})_3]^-$. Auch mit $[\text{Na}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]]$ konnte keine zu **11** analoge Molybdän-Verbindung isoliert, ihre Existenz in der Reaktionslösung aber IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

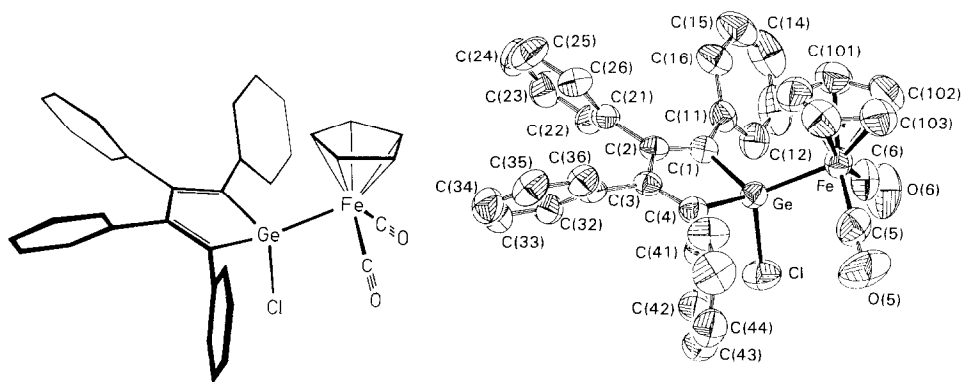


Abb. 3. ORTEP-Zeichnung und Strichzeichnung von **10** (ohne H-Atome). Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

5. Röntgenographische Untersuchungen [19]

5.1. 2,3,4,5-Tetraphenylthiophen-1-monoxid (**1**) (Abb. 1)

Einkristalle von **1** wurden aus CH_2Cl_2 /Hexan bei Raumtemperatur erhalten. Mittels Direkter Methoden wurden die S-, O- und C-Atomlagen bestimmt. Im untersuchten Kristall zeichnete sich in der Fouriersynthese eine Fehlordnung der SO-Gruppe ab, weshalb zunächst zwei O-Lagen mit einer Besetzungsdichte von 0.6 [O(1)] bzw. 0.4 [O(2)] angenommen wurden (Fehlordnungsmodell Abb. 4). Weiterhin fällt die große Ausdehnung des thermischen Schwingungsellipsoiden des S-Atoms senkrecht zu der aus den Atomen C(1) bis C(4) gebildeten Ebene auf.

Beide O-Lagen wurden, zusammen mit denen der übrigen Gerüstatome, mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle H-Lagen wurden berechnet (C-H-Abstand 96 pm, gemeinsamer, isotroper Temperaturfaktor 0.08). Da die Intensitäten der Reflexe mit sehr kleinen hkl -Werten die Bedingung einer Sekundärestinktion erfüllten ($F_o \ll F_c$), erfolgte eine Extinktionskorrektur, die zum R -Wert 0.061 führte.

5.1.1. Korrektur der Fehlordnung

Zur genaueren Aufklärung der Bindungssituation am S-Atom von **12** erfolgte ein Vergleich mit der bekannten Struktur des Dibenzothiophenmonoxids **5** [9] und einem MNDO-Modell [9] für unsubstituiertes Thiophenmonoxid **6**.

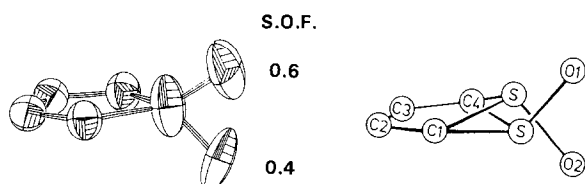


Abb. 4. Fehlordnungsmodell von **1** mit Besetzungsfaktoren der O-Atome.

Es ist bemerkenswert, daß – neben der starken Abwinkelung der SO-Gruppe – sowohl bei der Röntgenstrukturanalyse von **5**, als auch bei den MO-Berechnungen von **6** eine geringe entgegengerichtete Abwinkelung der S-Atome aus der von C(1)–C(4) gebildeten Ebene festgestellt wird (-4.3°). Dies deutet sich auch im Fehlordnungsmodell von **1** (Abb. 4) durch große thermische Parameter am S-Atom an. Daher ist auch für **1** eine entsprechende Faltung des Fünfrings anzunehmen. Eine entsprechende Korrektur [20] mit Auslenkung des S-Atoms um -4.3° bewirkt einige Abstandsänderungen. Die korrigierten Abstände und Winkel sind: S–O 149 (vorher 137 pm), C–S 177 (vorher 176.5 pm, Mittel), C–S–O-Winkel 111 (vorher 115 und 120°) und stimmen nun gut mit denen von **5** (110°) und **6** (109°) überein (vgl. auch S–O 147 pm in Thionylchlorid).

5.1.2. Strukturbeschreibung von Tetraphenylthiophenmonoxid (**1**)

Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den anschließenden Tabellen aufgeführt. Nach seiner Kristallstruktur ist **1** ein klassisches Dien. Für die C–C-Bindungsabstände des Ringsystems ergeben sich die hierfür erwarteten Werte: Doppelbindungen zwischen C(1)–C(2) und C(3)–C(4) (134–135 pm) und Einfachbindung zwischen C(2) und C(3) (148.7(6) pm). Auffallend ist die ungleichmäßige Verdrehung der vier Phenylringe zum Gerüst-Fünfring. Hierauf wird noch eingegangen.

5.2. 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (**4**)

Einkristalle von **4** wurden durch Abkühlen einer mit Hexan überschichteten Lösung in Toluol auf -30°C erhalten. Strukturlösung sowohl mittels Direkter als auch Patterson-Methoden (Ge und die meisten C-Atome). Lokalisierung der übrigen C-Atome in nach-

TABELLE 1. Kristallstrukturdaten von **1**

Summenformel	C ₂₈ H ₂₀ SO
Molmasse (g mol ⁻¹)	404.53
Kristallgröße (mm ³)	0.3 × 0.3 × 0.1
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (triklin)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	1.27
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Cu K}\alpha)$ (cm ⁻¹)	13.79
Zellparameter (pm, °)	
<i>a</i>	1005.1(2)
<i>b</i>	1013.8(2)
<i>c</i>	1201.3(6)
α	73.09(2)
β	87.94(2)
γ	65.19(1)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	1058(1)
Gemessener θ -Bereich (°)	4.5–130
Anzahl gemessener Reflexe	3917
davon signifikant	2225
Signifikanzgrenze	$[F > 4\sigma(F)]$
Anzahl verfeinerter Parameter	282
<i>R</i> -Werte (anisotrop, H-Atome isotrop berechnet)	$R = 6.1\%$ $R_w = 6.9\%$
Gewichtung	$[\sigma^2(F) + 0.0008 F^2]^{-1}$
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Meßtemperatur (K)	293

folgenden Differenzfouriersynthesen. Alle H-Lagen wurden berechnet und mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren (Phenyl-H 0.1 und Methyl-H 0.18) verfeinert.

5.2.1. Strukturbeschreibung von **4**

Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle. Da die Bindungsabstände und Winkel der beiden Moleküle innerhalb der Standardabweichungen übereinstimmen, werden hier nur Mittelwerte diskutiert. Ausgewählte Werte finden sich in Tabelle 6.

Die Dimethylgermanium-Gruppe ist aus der Ebene des Diens abgewinkelt. Der Faltungswinkel (zwischen Ebene I und II) beträgt 4.6° und ist im Vergleich zu anderen Heterocyclen, wie z.B. Tetraphenylthiophendioxid in CoCp(TPDTO) (37.2°) [2], sehr klein.

Der Dienteil ist annähernd planar. Hier liegen die C–C-Doppelbindungs-Abstände sehr gleichmäßig bei 134.7(4) pm. Der gemittelte Abstand zwischen C(12)–C(13) und C(22)–C(23) von 150.8(4) entspricht gut einer C–C-Einfachbindung.

Die Ge–C-Abstände sowohl zu den Methyl-Gruppen (194.4(5) pm) als auch zu den Ring-C-Atomen (194.5(3) pm) sind nahezu identisch; vgl. auch Ge–C 194.5 pm in GeMe₄ [21]. Beide Methyl-Gruppen schließen am Ge-Atom einen fast tetraedrischen Winkel ein (110.2(2)°). Dagegen weicht der C–Ge–C-

TABELLE 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{eq} von **1**

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
S	0.15384(12)	0.42551(13)	0.80024(13)	0.0766(15)
O(1) ^a	0.2752(5)	0.4040(6)	0.7396(5)	0.088(7)
O(2) ^b	0.2573(8)	0.3111(9)	0.8750(8)	0.079(10)
C(1)	0.0513(4)	0.6036(4)	0.8250(3)	0.047(4)
C(2)	–0.0906(4)	0.6608(4)	0.7827(3)	0.045(4)
C(3)	–0.1213(4)	0.5624(4)	0.7265(3)	0.044(4)
C(4)	–0.0003(4)	0.4357(4)	0.7274(3)	0.048(4)
C(11)	0.1271(4)	0.6610(4)	0.8890(3)	0.050(4)
C(12)	0.2723(5)	0.6336(5)	0.8728(4)	0.076(5)
C(13)	0.3438(6)	0.6891(6)	0.9293(5)	0.092(6)
C(14)	0.2724(6)	0.7737(6)	1.0009(4)	0.089(7)
C(15)	0.1303(6)	0.7989(5)	1.0203(4)	0.077(6)
C(16)	0.0570(5)	0.7427(4)	0.9659(3)	0.059(5)
C(21)	–0.2068(4)	0.8085(4)	0.7890(3)	0.047(4)
C(22)	–0.1890(4)	0.9417(4)	0.7402(3)	0.055(4)
C(23)	–0.2962(6)	1.0786(5)	0.7459(4)	0.069(5)
C(24)	–0.4197(6)	1.0854(6)	0.7982(5)	0.087(7)
C(25)	–0.4382(5)	0.9547(6)	0.8471(5)	0.093(7)
C(26)	–0.3318(4)	0.8173(5)	0.8424(4)	0.072(5)
C(31)	–0.2692(4)	0.6078(4)	0.6703(3)	0.045(4)
C(32)	–0.3403(4)	0.7446(4)	0.5827(4)	0.061(5)
C(33)	–0.4746(5)	0.7826(5)	0.5275(4)	0.070(5)
C(34)	–0.5405(5)	0.6832(6)	0.5599(4)	0.078(6)
C(35)	–0.4723(5)	0.5486(5)	0.6468(4)	0.070(5)
C(36)	–0.3376(4)	0.5088(4)	0.7035(4)	0.057(4)
C(41)	0.0247(4)	0.3144(4)	0.6741(4)	0.052(4)
C(42)	–0.0493(4)	0.3444(5)	0.5669(4)	0.056(4)
C(43)	–0.0171(5)	0.2287(5)	0.5170(4)	0.071(5)
C(44)	0.0886(5)	0.0843(5)	0.5712(4)	0.075(5)
C(45)	0.1618(5)	0.0542(5)	0.6755(4)	0.073(5)
C(46)	0.1295(5)	0.1663(4)	0.7280(4)	0.063(5)

^a Besetzungsdichte = 0.6. ^b Besetzungsdichte = 0.4.

Winkel im Fünfring mit 89.9(1)°) deutlich davon ab als Konsequenz des Diensystems und der damit verbundene sp²-Hybridisierung.

TABELLE 3. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) in **1**

S–O(1)	136.8(6) ^a	C(2)–C(21)	148.5(6)
S–O(2)	129.7(9) ^a	C(3)–C(31)	148.1(6)
S–C(1)	177.2(4) ^a		
S–C(4)	175.7(4) ^a	<i>gemittelte Abstände in den</i>	
C(1)–C(2)	134.7(6)	<i>Phenylringen:</i>	
C(3)–C(4)	134.6(6)	C(11)–C(16)	137.7(7)
C(2)–C(3)	148.7(6)	C(21)–C(26)	137.3(7)
C(1)–C(11)	147.8(6)	C(31)–C(36)	138.2(7)
C(4)–C(41)	147.4(6)	C(41)–C(46)	138.1(7)
C(1)–S–C(4)	92.4(2) ^a	C(2)–C(1)–C(11)	131.2(4)
O(1)–S–C(1)	120.0(3) ^a	C(1)–C(2)–C(21)	124.2(4)
O(1)–S–C(4)	115.8(3) ^a	C(3)–C(2)–C(21)	122.2(4)
C(1)–C(2)–C(3)	113.5(3)	C(2)–C(3)–C(31)	122.0(3)
C(2)–C(3)–C(4)	112.8(4)	C(4)–C(3)–C(31)	125.1(4)
S–C(1)–C(11)	118.6(3) ^a	C(3)–C(4)–C(41)	131.8(4)
S–C(4)–C(41)	117.0(3) ^a	S–C(1)–C(2)	110.1(3)
		S–C(4)–C(3)	111.1(3)

^a Ohne Korrektur für S-Fehlordnung.

TABELLE 4. Kristallstrukturdaten von **4**

Summenformel	C ₃₀ H ₂₆ Ge
Molmasse (g mol ⁻¹)	459.13
Kristallgröße (mm ³)	0.1 × 0.1 × 0.3
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (triklin)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	1.268
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Cu K}\alpha)$ (cm ⁻¹)	16.69
Zellparameter (pm, °)	
<i>a</i>	908.7(5)
<i>b</i>	1415.4(7)
<i>c</i>	1885.9(11)
α	85.74(4)
β	89.28(4)
γ	83.97(4)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	2405(2)
Gemessener θ -Bereich (°)	4.5–153
Anzahl gemessener Reflexe	10922
davon signifikant	8632
Signifikanzgrenze	[<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]
Anzahl der verfeinerten Parameter	564
<i>R</i> -Werte (anisotrop, H-Atome isotrop berechnet)	<i>R</i> = 5.5% <i>R</i> _w = 7.3%
Gewichtung	[$\sigma^2(F) + 0.0002F^2$]
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Meßtemperatur (K)	293

5.3. Röntgenstrukturanalyse von Ph₄C₄GeCl[FeCp(CO)₂] (**10**)

Einkristalle wurden aus einer mit Hexan überschichteten Lösung der Substanz in Toluol durch Abkühlen auf –30°C erhalten. Sie zersetzten sich leicht nach ihrer Entnahme aus der Mutterlauge. Als hilfreich erwies sich die Präparation mit der Öltropfen-Methode bei tiefer Temperatur [22].

Raumtemperaturmessung mit Cu K α -Strahlung. Fe-, Ge- und Cl-Atomlagen ergaben sich mittels Patterson-Methode. Ihre Positionen und die eines großen Teils der Gerüst-C-Atome konnten auch durch Direkte Methoden ermittelt werden. Nachfolgende Differenz-fourier-Synthesen lieferten die übrigen C- und O-Atome. H-Lagen wurden berechnet und mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren (Phenyl-H 0.1 und Cyclopentadienyl-H 0.1) verfeinert. Es erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur [23].

5.3.1. Strukturbeschreibung von **10** (Abb. 3)

Die Substitution eines Cl-Atoms im Dichlorgermol **3** durch die FeCp(CO)₂-Gruppe bewirkt, daß die Faltung des Fünfrings nahezu aufgehoben wird und der Faltungswinkel in **10** nur noch 0.6(3)° beträgt, verglichen mit 4.6° im Dimethyl-Derivat **4**.

Der Ge–Fe-Abstand mit 230.8(1) pm ist kurz; in (μ -GeMe₂)₃Fe₂(CO)₆ [24] beträgt der vergleichbare Wert 240 pm. Die Winkel C(1)–Ge–Fe und C(4)–Ge–

TABELLE 5. Atomkoordinaten und thermische Parameter *U*_{eq} von **4**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
<i>Molekül 1</i>				
Ge(1)	0.10409(4)	0.70075(2)	0.86583(3)	0.0484(3)
C(11)	–0.0434(3)	0.6646(2)	0.9359(1)	0.046(2)
C(12)	–0.0185(3)	0.7069(2)	0.9960(1)	0.043(2)
C(13)	0.1082(3)	0.7675(2)	0.9948(1)	0.043(2)
C(14)	0.1947(3)	0.7700(2)	0.9364(2)	0.047(2)
C(15)	0.2245(4)	0.5961(3)	0.8263(2)	0.074(4)
C(16)	0.0253(5)	0.7915(3)	0.7890(2)	0.077(4)
C(111)	–0.1571(3)	0.5989(2)	0.9257(2)	0.046(2)
C(112)	–0.2208(4)	0.5983(2)	0.8590(2)	0.059(3)
C(113)	–0.3309(4)	0.5406(2)	0.8481(2)	0.064(3)
C(114)	–0.3762(3)	0.4798(2)	0.9015(2)	0.061(3)
C(115)	–0.3100(3)	0.4763(2)	0.9674(2)	0.057(3)
C(116)	–0.2013(3)	0.5349(2)	0.9794(2)	0.051(3)
C(121)	–0.1066(3)	0.6984(2)	1.0629(2)	0.050(2)
C(122)	–0.2517(3)	0.7389(3)	1.0652(2)	0.074(4)
C(123)	–0.3280(5)	0.7332(4)	1.1309(3)	0.104(6)
C(124)	–0.2624(6)	0.6899(4)	1.1896(3)	0.108(6)
C(125)	–0.1182(5)	0.6468(3)	1.1870(2)	0.085(5)
C(126)	–0.0415(4)	0.6524(3)	1.1239(2)	0.060(3)
C(131)	0.1297(3)	0.8207(2)	1.0591(2)	0.044(2)
C(132)	0.0252(4)	0.8934(2)	1.0765(2)	0.062(3)
C(133)	0.0407(4)	0.9403(3)	1.1377(2)	0.073(4)
C(134)	0.1586(4)	0.9145(3)	1.1812(2)	0.071(4)
C(135)	0.2640(4)	0.8433(2)	1.1644(2)	0.065(3)
C(136)	0.2504(3)	0.7963(2)	1.1033(2)	0.057(3)
C(141)	0.3228(3)	0.8250(2)	0.9223(2)	0.049(2)
C(142)	0.3174(4)	0.9204(2)	0.9354(2)	0.066(3)
C(143)	0.4413(5)	0.9698(3)	0.9198(2)	0.080(4)
C(144)	0.5660(5)	0.9263(3)	0.8916(2)	0.085(5)
C(145)	0.5729(5)	0.8327(3)	0.8793(3)	0.093(5)
C(146)	0.4504(4)	0.7829(3)	0.8931(2)	0.075(4)
<i>Molekül 2</i>				
Ge(2)	0.48396(5)	0.25715(3)	0.39513(2)	0.0659(4)
C(21)	0.5986(4)	0.3108(2)	0.4654(2)	0.058(3)
C(22)	0.5549(3)	0.2782(2)	0.5299(2)	0.049(2)
C(23)	0.4403(3)	0.2080(2)	0.5334(1)	0.047(2)
C(24)	0.3868(3)	0.1864(2)	0.4708(2)	0.053(3)
C(25)	0.5935(6)	0.1747(4)	0.3307(2)	0.117(7)
C(26)	0.3573(7)	0.3569(3)	0.3426(3)	0.117(7)
C(211)	0.7040(4)	0.3832(3)	0.4483(2)	0.065(3)
C(212)	0.8012(6)	0.3711(4)	0.3922(2)	0.104(6)
C(213)	0.8992(6)	0.4399(5)	0.3746(3)	0.128(8)
C(214)	0.8978(6)	0.5188(4)	0.4112(3)	0.108(6)
C(215)	0.7994(5)	0.5330(3)	0.4652(3)	0.089(5)
C(216)	0.7018(4)	0.4658(3)	0.4842(2)	0.071(4)
C(221)	0.6159(3)	0.3067(2)	0.5975(1)	0.046(2)
C(222)	0.7675(3)	0.2874(2)	0.6108(2)	0.057(3)
C(223)	0.8260(4)	0.3148(2)	0.6725(2)	0.064(3)
C(224)	0.7366(4)	0.3617(3)	0.7206(2)	0.068(4)
C(225)	0.5866(4)	0.3816(2)	0.7073(2)	0.063(3)
C(226)	0.5271(3)	0.3536(2)	0.6463(2)	0.055(3)
C(231)	0.3941(3)	0.1655(2)	0.6042(1)	0.047(2)
C(232)	0.4948(3)	0.1131(2)	0.6496(2)	0.054(3)
C(233)	0.4488(4)	0.0706(2)	0.7139(2)	0.064(3)
C(234)	0.3000(5)	0.0810(3)	0.7330(2)	0.072(4)
C(235)	0.1997(4)	0.1335(3)	0.6878(2)	0.070(4)
C(236)	0.2445(3)	0.1756(2)	0.6241(2)	0.057(3)

TABELLE 5 (continued)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(241)	0.2875(3)	0.1128(2)	0.4581(2)	0.055(3)
C(242)	0.2968(3)	0.0245(2)	0.4964(2)	0.055(3)
C(243)	0.2067(4)	-0.0441(2)	0.4796(2)	0.064(3)
C(244)	0.1064(4)	-0.0264(3)	0.4255(2)	0.074(4)
C(245)	0.0971(5)	0.0592(3)	0.3870(2)	0.087(5)
C(246)	0.1881(5)	0.1281(3)	0.4020(2)	0.080(4)

Fe mit 121.9° (Mittel) liegen außerhalb des Tetraederwinkels. Ähnlich wie im Dimethyl-Derivat **4** beträgt der C(1)–Ge–C(4)-Winkel nur 89.5°.

Das Fe-Atom bildet mit den CO-Liganden und dem Ge-Atom eine trigonale Pyramide. Der am Fe-Atom von den CO-Gruppen eingeschlossene Winkel 93.1(3)° ist vergleichbar dem Ge–Fe–C(CO)-Winkel (89.3(2)°, Mittelwert). Im FeCp(CO)₂-Teil sind alle Metall–C-Abstände wie in strukturanalogen Verbindungen mit einem durchschnittlichen Fe–C(Cp)-Abstand von

TABELLE 6. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) in **4**

	Molekül 1	Molekül 2
Ge(1)–C(15)	193.6(4)	Ge(2)–C(25) 194.0(5)
Ge(1)–C(16)	195.4(4)	Ge(2)–C(26) 194.4(5)
Ge(1)–C(11)	195.0(3)	Ge(2)–C(21) 194.1(3)
Ge(1)–C(14)	194.9(3)	Ge(2)–C(24) 193.9(3)
C(11)–C(12)	135.4(4)	C(21)–C(22) 133.9(4)
C(13)–C(14)	134.6(4)	C(23)–C(24) 135.0(4)
C(12)–C(13)	150.5(4)	C(22)–C(23) 151.1(4)
C(11)–C(111)	148.4(4)	C(21)–C(211) 149.0(5)
C(14)–C(141)	147.8(4)	C(24)–C(241) 148.2(4)
C(12)–C(121)	148.9(4)	C(22)–C(221) 149.5(4)
C(13)–C(131)	150.0(4)	C(23)–C(231) 149.7(4)

gemittelte Abstände in den Phenylringen:

C(111)–C(116)	138.4(5)	C(211)–C(216)	138.1(7)
C(121)–C(126)	138.1(6)	C(221)–C(226)	138.3(5)
C(131)–C(136)	137.8(5)	C(231)–C(236)	138.6(5)
C(141)–C(146)	137.8(5)	C(241)–C(246)	138.2(5)

	Molekül 1	Molekül 2
C(11)–Ge(1)–C(14)	89.9(1)	C(21)–Ge(2)–C(24) 89.8(1)
C(15)–Ge(1)–C(16)	109.6(2)	C(25)–Ge(2)–C(26) 110.8(2)
C(11)–Ge(1)–C(15)	115.6(2)	C(21)–Ge(2)–C(25) 116.7(2)
C(11)–Ge(1)–C(16)	114.2(2)	C(21)–Ge(2)–C(26) 110.6(2)
C(14)–Ge(1)–C(15)	117.6(1)	C(24)–Ge(2)–C(25) 112.5(2)
C(14)–Ge(1)–C(16)	108.8(2)	C(24)–Ge(2)–C(26) 115.2(2)
C(11)–C(12)–C(13)	117.1(2)	C(21)–C(22)–C(23) 117.5(3)
C(12)–C(13)–C(14)	117.9(2)	C(22)–C(23)–C(24) 116.7(2)
Ge(1)–C(11)–C(12)	107.5(2)	Ge(2)–C(21)–C(22) 107.9(2)
Ge(1)–C(14)–C(13)	107.2(2)	Ge(2)–C(24)–C(23) 108.0(2)

Ebene I: Ge(1), C(11), C(14); Ebene II: C(11), C(12), C(13), C(14); Winkel zwischen den Ebenen I–II: 4.6(2)°

TABELLE 7. Kristallstrukturdaten von **10**

Summenformel	C ₃₈ H ₂₅ O ₂ ClFeGe
Molmasse (g mol ⁻¹)	641.47
Kristallgröße (mm ³)	0.2 × 0.2 × 0.3
Raumgruppe	P2 ₁ /c (monoklin)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	1.435
Linearer Absorptionskoeffizient, μ(Cu Kα) (cm ⁻¹)	60.5
Zellparameter (pm, °)	
a	1195.4(1)
b	2067.6(2)
c	1259.9(1)
β	107.54(1)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	2969(0)
Gemessener 2θ-Bereich (°)	4.5–130
Anzahl gemessener Reflexe	5002
davon signifikant	3422
Signifikanzgrenze	[F > 4σ(F)]
Anzahl verfeinerte Parameter	362
R-Werte (anisotrop, H-Atome isotrop ber.)	R = 4.4%
Gewichtung	R _w = 4.4%
Diffraktometer	[σ ² (F) + 0.0004F ²] ⁻¹
(Cu Kα = 154.056 pm)	Enraf-Nonius CAD4
Meßtemperatur (K)	293

208.2(6) pm und Fe–C(CO)-Abständen von 175.1(6) pm.

Die Substitution hat, mit Ausnahme des Faltungswinkels, keinen Einfluß auf die Bindungsverhältnisse im Diensystem. Für die olefinischen Bindungen (C(1)–C(2) und C(3)–C(4)) (135.3(6) pm) und die Einfachbindung (C(2)–C(3)) (152.1(5) pm) werden die erwarteten Werte gefunden.

5.3.2. Rotation der Phenyl-Gruppen in den Tetraphenylcyclopentadienen

In allen untersuchten Heterocyclen **1**, **4** und **10** sind die Phenyl-Gruppen gegenüber der aus den vier C-Atomen (C1–C4) gebildeten Ebene des Diensystems aus sterischen Gründen verdreht. Die Verdrillung ist am stärksten in **1** und **4** bei den inneren, an C(2) und C(3) gebundenen Ringen, die auch besonders nahe zueinander liegen. Beim Eisen-substituierten Germol **10** ist das Gegenteil zu beobachten. Ein Vergleich aller Werte (Tabelle 10) läßt für die Verdrillung keine Gesetzmäßigkeit erkennen. Daß dabei auch Packungseffekte eine Rolle spielen, ergibt sich aus dem Auftreten zweier Moleküle mit unterschiedlichen Abständen und Winkeln beim Dimethylgermol **4**.

6. IR- und NMR-Spektren

6.1. IR-Spektren (alle Aufnahmen in KBr)

I: Sulfonyl-Gruppe: intensive ν(SO)-Bande bei 1045 cm⁻¹. Wenig charakteristisch sind die Banden der

TABELLE 8. Atomkoordinaten und thermische Parameter U_{eq} von **10**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ge	0.13733(5)	0.15937(2)	0.29288(4)	0.0473(5)
Fe	0.22094(7)	0.24184(3)	0.21917(5)	0.0546(8)
Cl	-0.04551(11)	0.14055(6)	0.18979(10)	0.0718(14)
C(1)	0.1349(4)	0.1639(2)	0.4467(3)	0.047(4)
C(2)	0.1805(4)	0.1084(2)	0.4986(3)	0.044(4)
C(3)	0.2133(3)	0.0566(2)	0.4276(3)	0.043(4)
C(4)	0.2033(4)	0.0721(2)	0.3208(3)	0.048(4)
C(11)	0.1043(4)	0.2239(2)	0.4958(3)	0.056(5)
C(12)	0.0024(5)	0.2566(2)	0.4417(4)	0.069(6)
C(13)	-0.0259(6)	0.3144(3)	0.4822(6)	0.103(9)
C(14)	0.0501(7)	0.3413(3)	0.5765(6)	0.110(10)
C(15)	0.1503(6)	0.3106(3)	0.6297(5)	0.091(8)
C(16)	0.1799(5)	0.2517(2)	0.5913(4)	0.070(6)
C(21)	0.1949(4)	0.0950(2)	0.6185(3)	0.045(4)
C(22)	0.1038(4)	0.1065(2)	0.6617(3)	0.058(5)
C(23)	0.1154(5)	0.0948(3)	0.7718(4)	0.075(7)
C(24)	0.2178(6)	0.0704(3)	0.8394(4)	0.083(7)
C(25)	0.3095(5)	0.0585(3)	0.7993(4)	0.077(7)
C(26)	0.3003(5)	0.0714(2)	0.6886(4)	0.061(5)
C(31)	0.2460(4)	-0.0093(2)	0.4744(3)	0.046(4)
C(32)	0.1732(4)	-0.0438(2)	0.5211(4)	0.057(5)
C(33)	0.2021(5)	-0.1043(3)	0.5643(4)	0.073(6)
C(34)	0.3052(6)	-0.1323(3)	0.5626(4)	0.079(7)
C(35)	0.3793(5)	-0.0994(3)	0.5172(4)	0.074(6)
C(36)	0.3500(4)	-0.0378(2)	0.4728(3)	0.060(5)
C(41)	0.2224(4)	0.0303(2)	0.2337(3)	0.049(5)
C(42)	0.1286(5)	-0.0020(2)	0.1610(3)	0.060(5)
C(43)	0.1427(6)	-0.0399(2)	0.0762(4)	0.074(7)
C(44)	0.2492(7)	-0.0466(3)	0.0612(4)	0.085(8)
C(45)	0.3433(6)	-0.0149(3)	0.1301(5)	0.099(8)
C(46)	0.3297(5)	0.0236(3)	0.2156(4)	0.077(7)
C(101)	0.3204(5)	0.2941(3)	0.3558(5)	0.082(7)
C(102)	0.3316(6)	0.3217(3)	0.2548(5)	0.090(8)
C(103)	0.3797(5)	0.2752(3)	0.2031(5)	0.091(8)
C(104)	0.3991(5)	0.2185(3)	0.2687(5)	0.086(7)
C(105)	0.3634(5)	0.2312(3)	0.3620(5)	0.081(7)
C(5)	0.1756(5)	0.2031(3)	0.0901(4)	0.081(7)
O(5)	0.1455(5)	0.1785(3)	0.0054(3)	0.135(7)
C(6)	0.0899(5)	0.2859(3)	0.1929(5)	0.079(7)
O(6)	0.0057(4)	0.3156(2)	0.1745(4)	0.121(6)

TABELLE 9. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) in **10**

Ge-Fe	230.8(1)	Fe-C(5)	174.6(5)
Ge-Cl	221.5(2)	Fe-C(6)	175.5(6)
Ge-C(1)	194.9(4)	Fe-C(101)	207.6(6)
Ge-C(4)	195.8(4)	Fe-C(102)	207.8(7)
		Fe-C(103)	208.6(6)
C(1)-C(2)	135.2(6)	Fe-C(104)	208.7(6)
C(3)-C(4)	135.3(5)	Fe-C(105)	208.3(6)
C(2)-C(3)	152.1(5)	C(5)-O(5)	113.8(7)
C(1)-C(11)	148.2(6)	C(6)-O(6)	114.2(8)
C(4)-C(41)	146.9(6)		
C(2)-C(21)	149.4(5)	<i>gemittelte Abstände im Cyclopentadienyl-Ring:</i>	
C(3)-C(31)	148.9(6)	C(101)-C(105)	140.3(9)
		<i>gemittelte Abstände in den Phenylringen:</i>	
C(11)-C(16)	137.8(8)	C(31)-C(36)	137.8(8)
C(21)-C(26)	137.6(8)	C(41)-C(46)	137.3(8)
Fe-Ge-Cl	111.4(0)	C(2)-C(1)-C(11)	128.6(3)
C(1)-Ge-C(4)	89.5(2)	C(3)-C(4)-C(41)	128.0(4)
C(1)-Ge-Fe	120.2(1)	Ge-Fe-C(5)	89.2(2)
C(1)-Ge-Cl	106.5(2)	Ge-Fe-C(6)	89.4(2)
C(4)-Ge-Fe	123.6(1)	C(5)-Fe-C(6)	93.1(3)
C(4)-Ge-Cl	102.5(1)		
C(1)-C(2)-C(3)	116.8(3)	Fe-C(5)-O(5)	179.2(6)
C(2)-C(3)-C(4)	117.1(3)	Fe-C(6)-O(6)	178.4(6)
Ge-C(1)-C(11)	122.3(3)	Ge-C(1)-C(2)	108.4(3)
Ge-C(4)-C(41)	123.6(3)	Ge-C(4)-C(3)	107.9(3)

Ebene I: Ge, C(1), C(4); Ebene II: C(1), C(2), C(3), C(4);
Winkel zwischen den Ebenen I-II: 0.6(3)°

10, **11**: zwei bzw. drei $\nu(\text{CO})$ -Banden: (2014, 1970 und 2015, 1938, 1915 cm^{-1}).

6.2. NMR-Spektren

6.2.1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (vgl. Tabelle 11)

4: Gut aufgespaltenes Multiplett der Phenyl-Gruppen (6.76–7.23 ppm), Methyl-Gruppen bei 0.69 ppm.

C=C-Valenzschwingungen der Phenylringe (1573, 1484 und 1442 cm^{-1}).

3, **4**: Die Spektren sind ähnlich. In **4** zeigen sich die Methyl-Gruppen durch C-H-Valenzschwingungen bei 2905 cm^{-1} . Weiterhin findet man $\nu(\text{C}=\text{C})$ der Aromaten: 1597, 1492, 1441 (**3**); 1593, 1488 1441 (**4**), C-H-out-of-plane-Schwingungen: 789, 766 (**3**); 763, 754 (**4**) und Ringdeformations-Schwingungen: 710, 697 (**3**) bzw. 702, 692 cm^{-1} (**4**).

7, **8**, **9**: Die Acetylid-Substitution ist durch C \equiv C-Valenzschwingungen erkennbar (**7**: 2035; **8**: 2182 und 2148, **9**: 2157 cm^{-1}). Charakteristisch für **8** sind $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Valenzschwingungen der ^1Bu -Gruppen (2968 cm^{-1}).

TABELLE 10. Winkel zwischen den LSQ-Ebenen I–V von **1**, **4** und **10**

Ebene I	C(1)–C(4) des Fünfrings, wobei C(1) und C(4) mit dem Hetero-Atom verbunden sind							
Ebene II	Phenyl-Gruppe 1 C(11)–C(16) an C(1) gebunden							
Ebene III	Phenyl-Gruppe 2 C(21)–C(26) an C(2) gebunden							
Ebene IV	Phenyl-Gruppe 3 C(31)–C(36) an C(3) gebunden							
Ebene V	Phenyl-Gruppe 4 C(41)–C(46) an C(4) gebunden							
Winkel (°) zwischen den Ebenen:								
	I, II	I, III	I, IV	I, V	II, III	III, IV	IV, V	
1	33.4	57.8	56.7	36.0	55.6	56.0	60.3	
4 Molekül 1	37.6	67.0	67.3	49.1	63.9	47.3	66.1	
4 Molekül 2	43.5	61.4	58.6	41.9	59.4	55.2	60.6	
10	50.7	48.9	55.3	82.4	59.9	50.2	76.7	

TABELLE 11. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (ppm) von **4**, **7**, **8**, **10** und **11**

Verbindung	Ph	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-^1\text{Bu}$	Me oder Cp	Lösungsmittel
4	6.76–7.23 (m, 20H)			0.69 (s, 6H)	Aceton- d_6
7	6.80–7.24 (m, 20H)	2.34 (s, 2H)			CD_2Cl_2
8	6.88–7.26 (m, 20H)		1.22 (s, 18H)		Aceton- d_6
10	6.97–7.34 (m, 20H)			4.94 (s, 5H)	Aceton- d_6
11	6.67–7.39 (m, 20H)			5.43 (s, 5H)	Aceton- d_6

Intensitätsverhältnis 20/6 entsprechend der Molekülstruktur.

7, **8**: Schlecht aufgespaltene Multipletts der Phenyl-Gruppen, Singulett für Protonen der ^1Bu -Gruppe; korrektes Intensitätsverhältnis 20/18 für **8**. Schwaches, hochfeldverschobenes Signal für die acetylidischen Protonen in **7**.

10, **11**: Nach dem Intensitätsverhältnis (20 Ph-Protonen/5 Cp-Protonen) ist jeweils nur ein Metallat-Substituent vorhanden. Aufgespaltene Multipletts der Phenyl-Protonen.

6.2.2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (vgl. Tabelle 12)

1: Den C-Atomen des heterocyclischen Fünfrings können die Resonanzen 141.1 und 146.4 ppm zugeordnet werden. Der Sulfonyl-Gruppe benachbarte *quartäre* C-Atome zeigen erfahrungsgemäß eine geringere Intensität, daher sind C1 und C4 für die Resonanz bei 141.1 ppm anzunehmen.

In **1** und allen folgenden Verbindungen liegen jeweils zwei Paare von chemisch nichtäquivalenten

Phenylgruppen vor. Für deren C-Atome sind daher jeweils Dubletts zu erwarten. So zeigt **1** Dubletts der nahe zusammenliegenden Resonanzen der *o*-, *m*- und *p*-C-Atome zwischen 128.2 und 129.8 ppm. Die *p*-C-Atome sind aufgrund geringerer Signalintensität eindeutig zuzuordnen. Zum tieferen Feld hin folgen die Dubletts der *o*- und dann der *m*-ständigen C-Atome. Diese Reihenfolge ist für Phenyl-Gruppen an ungesättigten Ringsystemen typisch. Auch die vier *ipso*-C-Atome erzeugen jeweils ein Dublett bei tiefem Feld (130.7 und 133.5 ppm). Entsprechende Zuordnungen gelten auch für die folgenden Verbindungen.

3, **4**: Die Signale der C-Atome des Fünfrings (C1–C4) sowie der *ipso*-C-Atome in der Dimethyl-Verbindung **4** sind im Vergleich zu **3** leicht zu tieferem Feld verschoben. Den C-Atomen der Methyl-Substituenten in **4** kann die Resonanz bei 7.1 ppm zugewiesen werden. Eine Hochfeld-Verschiebung ist für an Ge-Atome gebundenen Methyl-Gruppen typisch.

8, **10**, **11**: In **8** ergeben die sechs C-Atome der *t*-Butylethynyl-Gruppen erwartungsgemäß vier ver-

TABELLE 12. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **1**, **3**, **4**, **8**, **10** und **11** (in CDCl_3 , δ in ppm, Atomnumerierungen wie vorher)

	C1,2,3,4	C1,4	C2,3	<i>ipso</i> -C11,21,31,41	C5,6(Me)
1		141.1	146.4	133.5, 130.7	
3	150.1, 136.7			134.8, 131.6	
4	151.3, 144.0			140.4, 139.5	7.1
8	152.1, 137.3			138.9, 138.6	
10	147.1, 145.0			139.7, 138.1	
11	147.6, 145.4			140.1, 137.7	
	<i>o</i> -C12,16 ... 42,46	<i>m</i> -C13,15 ... 43,45		<i>p</i> -C14 ... 44	
1	128.2, 128.3	129.8		128.6, 128.7	
3	129.6	128.1, 128.4		127.5, 127.7	
4	128.9, 130.2	127.4, 127.9		125.5, 126.0	
8	129.6, 129.9	127.5, 127.6		126.0, 126.4	
10	129.1, 130.2	127.3, 127.9		126.0, 126.2	
11	128.9, 130.2	127.0, 127.9		125.9, 126.1	
	C5	C6	C7(^1Bu)	C8,9,10(^1Bu)	CO
8	117.7	74.4	28.5	30.7	
10					211.5
11					212.5, 217.6
					Cp
					83.5
					89.5

schiedene Signale. Die drei Methylgruppen sind chemisch äquivalent, sie treten gemeinsam bei 30.7 ppm in Resonanz.

10 und **11**: ihre $\text{MCp}(\text{CO})_n$ -Gruppen ergeben die Signale für die Atome der CO und der Cp-Ringe (Singulett bei 83.5 ppm für **10**). In **11** findet man trotz eines Kernspins von $I = 1/2$ für das ^{183}W -Atom nur eine Signal bei 89.5 ppm für den Cp-Liganden, $^1J(^{183}\text{W},^{13}\text{C})$ -Kopplungen treten nur bei W-C- σ -Bindungen auf. Bei W-C- π -Bindungen werden nur gelegentlich kleine Kopplungen beobachtet. Für die Carbonyl-C-Atome ist eine $J(^{183}\text{W},^{13}\text{C})$ -Kopplung zu erkennen (zwei Signale bei 212.5 und 217.6 ppm). Die beiden Carbonyl-C-Atome der eisenhaltigen Verbindung treten bei 211.5 ppm in Resonanz.

7. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten in geschlossenen Apparaturen unter Argon-Atmosphäre und mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln. Bei der Säulenchromatographie dienten als stationäre Phase Kieselgel 60 (Korngröße: 0.063–0.200 mm) und Aluminiumoxid 90 aktiv neutral (Korngröße: 0.063–0.200 mm, Merck).

^1H -NMR-Spektren (80 MHz) wurden mit einem Gerät WP 80 und ^{13}C -NMR-Spektren mit dem Gerät AM-360 (Bruker, 90 MHz, PFT, ^1H -Entkopplung) aufgenommen. Für die Röntgenstrukturanalyse benötigte Einkristalle wurden unter Argon in Lindemann-Kapillaren präpariert und mit rechnergesteuerten Vierkreis-Diffraktometern (Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan-Technik) vermessen. Zur Strukturlösung und Verfeinerung dienten die Programme SHELXS-86 [25] und SHELX-76 [26]. Molekül- und Zellzeichnungen erfolgten mit den Programmen SCHKAL [27] und ORTEP [28].

7.1. Verbesserte Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1-zirkonacyclopentadien (**2**)

Es wird unter Lichtausschluß gearbeitet. Eine Lösung von 5.0 g (17.1 mmol) Cp_2ZrCl_2 und 6.1 g (34.2 mmol) Tolan in 200 ml THF wird auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von 21 ml Butyllithium (1.6 M in Hexan) wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Ab -4°C (nach ca. 6 h) färbt sich die Lösung langsam blutrot. Diese Reaktionslösung kann direkt weiter umgesetzt werden. Zur Isolation des Produktes wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Vakuum abgezogen, der Rückstand zur Entfernung von unumgesetztem Tolan dreimal mit 20 ml Ether gewaschen, anschließend in 50 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Das kristalline Produkt erhält man nach erneutem Einengen und Umkristallisation des Rückstandes aus einem

Dichlormethan/Pentan-Gemisch. Ausb. 8.99 g, 15.6 mmol (91%). Eigensch. [6].

7.2. Umsetzung von **2** mit Thionylchlorid

Zu einer frisch hergestellten Lösung von **2** (17.1 mmol) wird bei -10°C 1.3 ml (17.9 mmol) Thionylchlorid in 50 ml THF unter Lichtausschluß zugetropft. Die Reaktionslösung färbt sich sofort gelbbraun und wird bei 0°C zur Trockene eingengt. Man nimmt den Rückstand in Toluol auf und filtriert vom farblosen Rückstand ab (durch LiCl verunreinigtes Cp_2ZrCl_2). Das Filtrat wird auf eine Kieselgel-Säule (Säule: l 10 cm; \varnothing 3 cm) aufgetragen und rasch chromatographiert. Die erste Fraktion erhält noch Cp_2ZrCl_2 . Aufgrund des schlechten Laufverhaltens kann **1** durch Abheben der gelben Zone isoliert werden. Anschließend eluiert man es mit Hexan. Aus dieser Lösung kristallisiert **1** bei 6°C .

2,3,4,5-Tetraphenylthiophen-1-monoxid (1): Leuchtend gelbe plättchenförmige Kristalle, löslich in Toluol, THF, Diethylether, wenig löslich in Pentan und Hexan. Ausb. 4.09 g, 10.1 mmol (59%). Ausb. an zurückgewonnenem Cp_2ZrCl_2 3.3 g, 11.3 mmol (66%). Schmp. 225°C (Zers.). Gef.: C, 82.0; H, 5.1; O, 4.0. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{SO}$ (404.53) ber.: C, 83.14; H, 4.98; O, 3.96%.

7.3. Umsetzung von **2** mit Germaniumtetrachlorid

Unter Lichtausschluß werden bei -10°C 2.0 ml (3.75 g; 17.5 mmol) GeCl_4 in 50 ml THF zu einer Lösung von **2** (17.1 mmol) (vgl. 7.1.), getropft. Nach Erwärmen der Lösung auf 0°C ist diese von rot nach leuchtend gelb umgeschlagen. Es wird sofort zur Trockene eingengt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Anschließend filtriert man den Rückstand aus LiCl und Cp_2ZrCl_2 ab. Durch fraktionierte Kristallisation erhält man zuerst noch wenig Cp_2ZrCl_2 . Die Mutterlauge wird abfiltriert, zur Trockene eingengt und der Rückstand aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Das Produkt fällt bei -30°C kristallin aus.

1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germanacyclopentadien (3): Leuchtend gelbe Kristalle, löslich in THF, Toluol und CH_2Cl_2 , schlecht in Pentan und Hexan. Hydrolyseempfindlich. Ausb. 3.85 g, 7.7 mmol (45%). Ausb. an zurückgewonnenem Cp_2ZrCl_2 3.66 g, 12.5 mmol (73%). Schmp. $197\text{--}199^\circ\text{C}$. Gef.: C, 66.9; H, 4.2; Cl, 14.2; Ge, 14.3. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{GeCl}_2$ (499.98) ber.: C, 67.26; H, 4.03; Cl, 14.18; Ge, 14.52%.

7.4. Umsetzung von **2** mit Dimethyldichlorgerman

Es wird unter Lichtausschluß gearbeitet. Zu einer Vorlage aus 17.1 mmol (**2**) in 200 ml THF (Reaktionslösung aus 7.1.) werden bei -10°C 3.0 g (17.3 mmol) Dimethyldichlorgerman (dargestellt aus

GeMe_4 und CH_3COCl in Gegenwart von AlCl_3 [29] oder aus GeMe_4 und GeCl_4 [30,31]) in 20 ml THF getropft. Bei 0°C wird die gelbgrüne Reaktionslösung zur Trockene eingeeengt und der Rückstand durch portionsweise Zugabe von Hexan extrahiert. Aus den vereinigten, eingeeengten Extrakten erhält man durch Aufbewahren bei 6°C das Produkt. Der farblose Extraktionsrückstand besteht aus Cp_2ZrCl_2 und LiCl .

1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (4): Blasse grüngelbe Kristallplättchen, wenig löslich in Hexan, gut in Toluol, THF. Im Vak. sublimierbar. Ausb. 7.5 g, 16.3 mmol (95%). Ausb. an zurückgewonnenem Cp_2ZrCl_2 3.9 g, 13.3 mmol (78%). Schmp. 181°C . Gef.: C, 78.5; H, 5.8; Ge, 15.6. $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Ge}$ (459.15) ber.: C, 78.48; H, 5.71; Ge, 15.81%.

7.5. Umsetzung von 3 mit Lithiumacetylid

0.20 g (6.2 mmol) Lithiumacetylid [32] werden in 20 ml Ether vorgelegt. Hierzu gibt man 1.35 g (2.7 mmol) des Dichlorgermols, gelöst in 30 ml Ether. Nach 14 h wird die blaßgelbe Reaktionslösung mit Wasser ausgeschüttelt. Die etherische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der ölige Rückstand wird in der Siedehitze in Hexan aufgenommen; das Produkt kristallisiert bei 6°C aus.

1,1-Di-ethinyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (7): Gelbgrünes Kristallpulver, löslich in Toluol, THF, schlecht löslich in Pentan und Hexan, wenig luftempfindlich, lichtempfindlich. Ausb. 0.63 g, 1.32 mmol (49%). Schmp. 169°C . Gef.: C, 79.4; H, 4.8; Ge, 14.6. $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{Ge}$ (479.12) ber.: C, 80.22; H, 4.63; Ge, 15.15%.

7.6 Umsetzung von 3 mit Lithium-*t*-butylacetylid

Es werden 0.55 g (6.2 mmol) Lithium-*t*-butylacetylid [32] in 20 ml Ether gelöst und mit 1.45 g (2.9 mmol) des Germols, gelöst in 30 ml Ether, versetzt. Die Lösung verfärbt sich langsam von leuchtend gelb nach blaßgelb-grün. Nach 15 h Rühren bei Raumtemp. wird die etherische Lösung mit Wasser extrahiert. Anschließend engt man die organische Phase, nach Trocknung über Na_2SO_4 , zur Trockene ein und nimmt den öligen Rückstand in Hexan auf. Bei -30°C kristallisiert das Produkt.

*1,1-Di-*t*-butylethinyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (8)*: Grüngelbe, plättchenförmige Kristalle, wenig löslich in Pentan und Hexan, löslich in THF, Toluol, lichtempfindlich. Ausb. 0.77 g, 1.3 mmol (45%). Schmp. $171\text{--}173^\circ\text{C}$. Gef.: C, 79.5; H, 6.6; Ge, 11.8. $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Ge}$ (591.35) ber.: C, 81.24; H, 6.48; Ge, 12.28%.

7.7. Umsetzung von 3 mit Lithiumphenylacetylid

Zu einer Lösung von 0.85 g (7.9 mmol) Lithiumphenylacetylid, in 20 ml Ether werden 1.6 g (3.2

mmol) des Germols in 30 ml Ether getropft. Nach beendeter Zugabe (4 h) wird noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase, nach Trocknen über Na_2SO_4 , zur Trockene eingeeengt. Nach Aufnahme in Hexan kristallisiert das gelbe Produkt bei -30°C .

1,1-Di-phenylethinyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (9): Schwach gelbe kristalline Nadeln, wenig löslich in Hexan, löslich in Toluol und THF. Als Feststoff lichtempfindlich. Ausb. 1.07 g, 1.7 mmol (53%). Schmp. $217\text{--}220^\circ\text{C}$ (Zers.). Gef.: C, 82.6; H, 5.4; Ge, 10.9. $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{Ge}$ (631.33) ber.: C, 83.71; H, 4.79; Ge, 11.50%.

7.8. Umsetzung von 3 mit $\text{K}[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2]$

Zu einer Lösung von 0.70 g (1.4 mmol) des Germols in 50 ml THF wird bei -78°C eine Suspension von 0.31 g (1.5 mmol) $\text{K}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ in 20 ml THF und 15 ml Toluol getropft. Die braune Lösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschließend noch 18 h lang gerührt. Nach Einengen auf 10 ml fällt ein feiner dunkelbrauner Niederschlag aus. Die Lösung wird über Al_2O_3 (Säule: l 2.5 cm; \varnothing 2.5 cm) filtriert und mit Toluol nachgewaschen. Aus der zweiten orangen Fraktion wird das Produkt bei 6°C kristallin erhalten.

1-Chlor-1-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen]-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien (10): Orangebraune Kristalle, die leicht verwittern, stabil nur unter Lösungsmitteln. Löslich in THF, Toluol, wenig in Hexan und Pentan. Ausb. 0.58 g, 0.9 mmol (65%). Schmp. $207\text{--}210^\circ\text{C}$ (Zers.). Gef.: C, 65.8; H, 4.2; Cl, 5.3; Fe, 8.4. $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{ClFeGeO}_2$ (641.49) ber.: C, 65.53; H, 3.93; Cl, 5.53; Fe, 8.71%.

7.9. Umsetzung von 3 mit $\text{Na}[\text{W}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_3]$

Bei -78°C werden 0.90 g (1.8 mmol) des Dichlorgermols, gelöst in 100 ml THF, portionsweise mit 0.70 g (2.0 mmol) $\text{Na}[\text{WCp}(\text{CO})_3]$ versetzt. Anschließend wird die rotbraune Reaktionslösung 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die trübe Lösung wird über Al_2O_3 (Säule: l 2 cm, \varnothing 2 cm) filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeeengt. Nach Aufnahme des Rückstandes in wenig Toluol wird nochmals über Al_2O_3 (Säule wie vorher) filtriert und das klare Filtrat mit Hexan überschichtet. Bei -30°C kristallisiert das Produkt. Laut Elementaranalyse enthält es Kristall-Toluol.

1-Chlor-1-[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram]-2,3,4,5-tetraphenyl-1-germacyclopentadien-toluol (I/I) (11): Blaßgelbe Kristalle, wenig löslich in Pentan, Hexan, löslich in Toluol und THF, luftempfindlich. Ausb. 0.70 g, 0.88 mmol (49%). Schmp. 176°C (Zers.). Gef.: C, 57.5; H, 3.7; Cl, 4.1; Ge, 7.5. $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{ClGeO}_3\text{W} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (889.62) ber.: C, 58.06; H, 3.74; Cl, 3.99; Ge, 8.16%.

7.10. Umsetzung von **3** mit $\text{Na}[\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_3]$

Zu einer Lösung von 0.70 g (1.4 mmol) von **3** in 50 ml THF wird bei -78°C eine Suspension von 0.40 g (1.5 mmol) $\text{Na}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$ in 20 ml THF und 15 ml Toluol getropft. Die rote Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend noch 2 h gerührt. Nach Einengen auf 10 ml fällt ein feiner dunkelroter Niederschlag aus. Es wird über Al_2O_3 (Säule l 9.5 cm, \varnothing 2.5 cm) filtiert und mit Toluol nachgewaschen. Als Vorlauf erhält man eine dunkelrote Fraktion, welche $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ enthält (IR-Spektrum und Schmp.). Eine zweite grünlichgelbe Fraktion enthält $[\text{Ph}_4\text{C}_4\text{GeCl}]_2$ (Schmp. [10]).

Dank

Wir danken Frau U. Sazama für Hilfe bei den präparativen Arbeiten und Frau C. Topf für die röntgenographischen Messungen. Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte unsere Arbeiten durch Sachmittel.

Literatur

- 1 R. Albrecht und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 163.
- 2 R. Albrecht und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 413 (1991) 355.
- 3 P.J. Fagan und W.A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2310.
- 4 M. Prochazka, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 30 (1965) 1158.
- 5 W.L. Mock, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1610.
- 6 S. Thanedar und M.F. Farona, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 65.
- 7 E.H. Braye, W. Hübel und I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4406.
- 8 (a) J.J. Eisch (Hrsg), *Organometallic Syntheses*, Academic Press, New York, Vol. 2, 1981, p. 98; (b) J.J. Eisch, J.E. Galle und S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 379.
- 9 J.A. Hashmall, V. Horak, L.E. Khoo, C.O. Quicksall und M.K. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 289.
- 10 (a) F.C. Leavitt, T.A. Manuel und F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3163; (b) F.C. Leavitt, T.A. Manuel, F. Johnson, L.U. Matternas und D.S. Lehman, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5099.
- 11 M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6011.
- 12 N.K. Hota und C.J. Willis, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 89.
- 13 (a) A. Laporterie, H. Iloughmane und J. Dubac, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 3521; (b) J. Dubac, A. Laporterie und H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 295.
- 14 P. Jutzi und A. Karl, *J. Organomet. Chem.*, 215 (1981) 19.
- 15 P. Jutzi und A. Karl, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 57; *ibid.*, 215 (1981) 27.
- 16 G.T. Burns, E. Colomer, R.J.P. Corriu, M. Lheureux, J. Dubac, A. Laporterie und H. Iloughmane, *Organometallics*, 6 (1987) 1398.
- 17 S.A.R. Knox und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc.*, (1971) 2874.
- 18 (a) D. Melzer und E. Weiss, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2464; (b) H. Pohlmann und E. Weiss, *ibid.*, 121 (1988) 1427.
- 19 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für technisch-wissenschaftliche Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56721, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 20 F. Meier-Brocks, *Dissertation*, Universität Hamburg, 1991.
- 21 (a) J. Hencher und F.J. Mustoe, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 3542; (b) J.R. Durig und K.L. Hellams, *J. Mol. Struct.*, 29 (1975) 349.
- 22 N.P. Lorenzen, *Dissertation*, Universität Hamburg, 1989.
- 23 DIFABS, N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158; überarbeitete Version: H. Maelger, Universität Hamburg, 1990.
- 24 M. Edler und D. Hall, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1424.
- 25 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.
- 26 G.M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1975.
- 27 E. Keller, SCHARAKL88, *Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg, Deutschland, 1988.
- 28 C.K. Johnson, ORTEP, *Report ORNL-TM-5138, Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge, TN, USA, 1976.
- 29 H. Sakurai, K. Tominaga, T. Wanatabe und M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 5493.
- 30 E.H. Brooks und H. Glockling, *Inorg. Synth.*, 12 (1970) 58.
- 31 R.C. Job und D. Curtis, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (1972) 251.
- 32 G. Fracnkel und P. Pramanik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1527.