

## Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silyl-, -germyl- und -stannyl-phosphane. Röntgenstrukturanalyse von Chloro(dimethyl)tetramethylcyclopentadienylstannan und Tetracarbonyl[1-dimethyl-(tetramethylcyclopentadienyl)germyl-3,4-dimethylphospholen]eisen(0)

Herbert Schumann\*, Martin Schäfers, Holger Hemling und Roman Weimann

Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1996.

Professor Markus Wieber zum 60. Geburtstag gewidmet

**Inhaltsübersicht.**  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{SiCl}$  (**1**) ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{HMe}_4$ ) reagiert mit Magnesium und  $\text{R}_2\text{PCl}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{tBu}$ ) bzw.  $\text{PCl}_3$  in Tetrahydrofuran unter Bildung von  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{SiPPh}_2$  (**4**) und  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{SiP}^t\text{Bu}_2$  (**5**) bzw.  $(\text{Me}_2\text{Cp}'\text{Si})_3\text{P}$  (**6**). Durch Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiPPh}_2$  (**7**) oder  $\text{Me}_3\text{SiPC}_4\text{H}_4\text{Me}_2$  (**10**) mit  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{GeCl}$  (**2**) und  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{SnCl}$  (**3**) wurden  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{EPPh}_2$  ( $\text{E} = \text{Ge}$  (**8**),  $\text{Sn}$  (**9**)) bzw.  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{EPC}_4\text{H}_4\text{Me}_2$  ( $\text{E} = \text{Ge}$  (**11**),  $\text{Sn}$  (**12**)) erhalten. **11** reagiert mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  unter Bildung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4[(\text{PC}_4\text{H}_4\text{Me}_2)\text{GeCp}'\text{Me}_2]$  (**13**). **3** kristallisiert in der

Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$  mit  $a = 986,7(1)$ ,  $b = 1247,3(2)$ ,  $c = 1028,2(1)$  pm,  $\beta = 92,71(1)^\circ$ ,  $Z = 4$  und  $V = 1264,1(2) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  ( $R_1 = 0,0249$  für 2097 beobachtete Reflexe mit  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ). **13** kristallisiert in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$  mit  $a = 967,7(3)$ ,  $b = 1298,70(16)$ ,  $c = 1832,7(3)$  pm,  $\beta = 95,810(19)^\circ$ ,  $Z = 4$  und  $V = 2291,4(8) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  ( $R_1 = 0,0444$  für 4043 beobachtete Reflexe mit  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ). **13** ist trigonal bipyramidal mit dem Phosphanliganden **11** in axialer Position.

## Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silyl-, -germyl-, and -stannylphosphanes. X-Ray Structures of Chloro(dimethyl)tetramethylcyclopentadienyl-stannane and Tetracarbonyl[1-dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)germyl-3,4-dimethyl-phospholene]iron(0)

**Abstract.**  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{SiCl}$  (**1**) ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{HMe}_4$ ) reacts with magnesium and  $\text{R}_2\text{PCl}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{tBu}$ ) as well as  $\text{PCl}_3$  in tetrahydrofuran yielding  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{SiPPh}_2$  (**4**),  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{SiP}^t\text{Bu}_2$  (**5**) and  $(\text{Me}_2\text{Cp}'\text{Si})_3\text{P}$  (**6**) respectively. The reaction of  $\text{Me}_3\text{SiPPh}_2$  (**7**) or  $\text{Me}_3\text{SiPC}_4\text{H}_4\text{Me}_2$  (**10**) with  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{GeCl}$  (**2**) and  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{SnCl}$  (**3**) leads to the formation of  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{EPPh}_2$  ( $\text{E} = \text{Ge}$  (**8**),  $\text{Sn}$  (**9**)) and  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{EPC}_4\text{H}_4\text{Me}_2$  ( $\text{E} = \text{Ge}$  (**11**),  $\text{Sn}$  (**12**)). **11** reacts with  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  with formation of  $\text{Fe}(\text{CO})_4[(\text{PC}_4\text{H}_4\text{Me}_2)\text{GeCp}'\text{Me}_2]$  (**13**). **3** crystallizes in the space group  $\text{P2}_1/\text{n}$  with  $a = 986,7(1)$ ,  $b = 1247,3(2)$ ,  $c = 1028,2(1)$  pm,  $\beta = 92,71(1)^\circ$ ,  $Z = 4$  and  $V = 1264,1(2)$

$\cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ . The final refinement resulted in  $R_1 = 0,0249$  for 2097 observed reflexions with  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ . **13** crystallizes in the space group  $\text{P2}_1/\text{n}$  with  $a = 967,7(3)$ ,  $b = 1298,70(16)$ ,  $c = 1832,7(3)$  pm,  $\beta = 95,810(19)^\circ$ ,  $Z = 4$  and  $V = 2291,4(8) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  ( $R_1 = 0,0444$  for 4043 observed reflexions with  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ). **13** forms a trigonal bipyramide with the phosphane ligand **11** in an axial position.

**Keywords:** Silicon; germanium; tin compounds, phosphanes; tetramethylcyclopentadienyl; carbonyl complexes

### Einleitung

Heterobimetallkomplexe, in denen sowohl elektronenreiche, späte Übergangsmetalle wie beispielsweise Eisen, Cobalt und Nickel und deren schwere Homologe, als auch elektronenarme, hochgeladene Übergangsmetallionen wie  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  oder  $\text{Ln}^{3+}$  vorliegen, gewinnen wegen ungewöhnlicher katalytischer Fähigkeiten, die auf dem Zusammenwirken zweier verschiedener Metallzentren be-

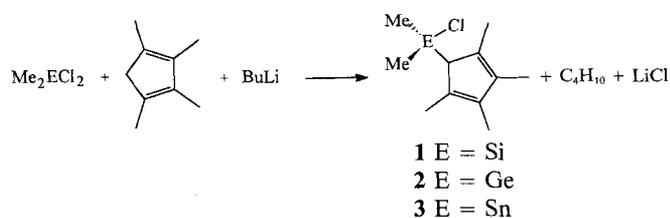
ruhen, zunehmend an Interesse [1]. Bei der Architektur solcher Komplexverbindungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die gewünschten elektronisch unterschiedlich ausgestatteten Metalle über Ligandensysteme, die neben den zur Koordination der frühen Übergangsmetalle und der Lanthanoide prädestinierten Cyclopentadienyl-Resten auch weiche, basische, zur Rückbindung befähigte Donatoratome wie Phosphor enthalten in einem Molekül zu vereinen [2–4]. Länger zurückliegende eigene Untersu-

chungen hatten gezeigt, daß sich Organosilicium-, Organogermanium- und Organozinnphosphine als sterisch anspruchsvolle Liganden für katalytisch aktive Komplexe elektronenreicher Übergangsmetalle [5], speziell auch des Rhodiums [6, 7], erweisen. Auf der anderen Seite führen auch Organosilyl- und Organogermysubstituenten am Cyclopentadienylring in Cyclopentadienyl-lanthanoidkomplexen zu interessanten Effekten bezüglich deren Stabilität und katalytischem Potential [8].

Unsere eigenen Erfahrungen auf beiden Gebieten ausnutzend, haben wir mit der Synthese von Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silyl-, -germyl- und -stannylphosphanen einen neuen Typ von Liganden erschlossen, der sich zur Gewinnung heterobimetallischer Komplexe hervorragend eignet. Über die Synthese und Charakterisierung einiger dieser Liganden und eines ihrer Tetracarbo-nyleisenkomplexe wird im Folgenden berichtet.

### Synthese und Eigenschaften

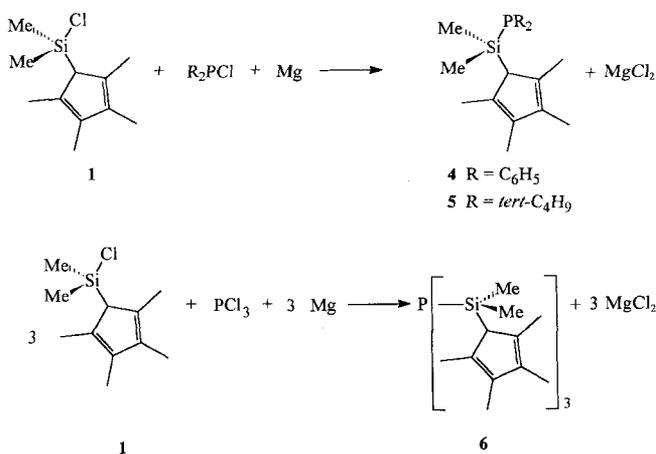
Dimethyl-bis(tetramethylcyclopentadienyl)silan  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2$  [9] und die analogen Germanium- und Zinn-derivate  $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2$  [10] und  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2$  [10] sind als interessante Ansa-Cyclopentadienylliganden für katalytisch aktive Lanthanoid- und Actinoidkomplexe durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan, -german, bzw. -stannan mit Tetramethylcyclopentadien und Butyllithium leicht zugänglich. Setzt man Tetramethylcyclopentadien mit Butyllithium und einem Äquivalent Trimethylchlorsilan, Trimethylchlorgerman bzw. Trimethylchlorstannan in Tetrahydrofuran um, so gelingt es Chloro-dimethyl-tetramethylcyclopentadienylsilan (1) [11, 12], -german (2) bzw. -stannan (3) in 75, 70 bzw. 50% Ausbeuten zu erhalten:



Organosilyl-, -germyl- und -stannylphosphane erhält man am einfachsten durch Abspaltung von Lithiumchlorid aus Organosilyl-, -germyl- oder -stannylchloriden und entsprechenden Organolithiumphosphiden [5, 13–20]. Diese Methode eignet sich aber schlecht zur Synthese der gewünschten Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)elementphosphane, da wegen der im Vergleich zu Di(alkyl/aryl)phosphanen ( $\text{pK}_s = 22–42$  [21]) höheren Acidität des Protons am Tetramethylcyclopentadien ( $\text{pK}_s = \text{ca. } 15–16$  [22]) mit Umlithierungen und Bildung von substituierten Cyclopentadienylanionen gerechnet werden muß. Wir wählten deshalb zur Synthese der gewünschten Organosilylphosphane eine vor einigen Jahren von uns speziell zur Synthese von Tris(trimethylsilyl)-

phosphan entwickelte Eintopfsynthese bei der Silicium-Phosphor-Bindungen durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Organochlorphosphanen bzw.  $\text{PCl}_3$  und Magnesium gebildet werden [23, 24].

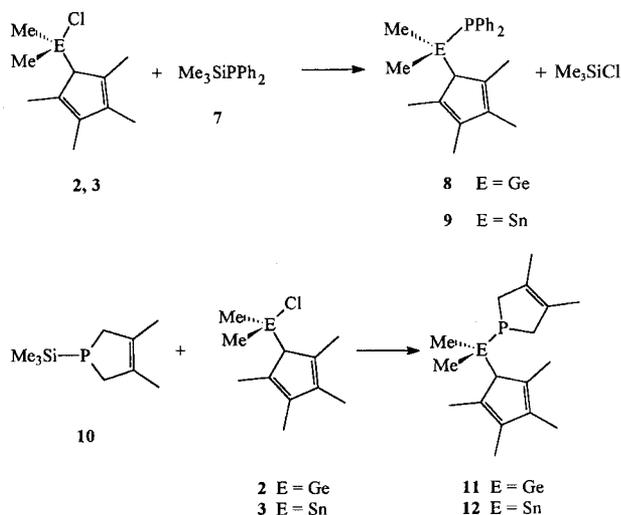
Chloro(trimethyl)tetramethylcyclopentadienylsilan reagiert in THF mit Magnesium und Chloro(diphenyl)phosphan, Di-*tert*-butyl(chloro)phosphan bzw. Phosphortrichlorid unter Berücksichtigung der verschiedenen stöchiometrischen Verhältnisse im Verlauf mehrerer Tage unter Bildung von Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silyl-diphenylphosphan (4), Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silyl-di-*tert*-butylphosphan (5) bzw. von Tris[dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silyl]phosphan (6) in jeweils ca. 50% Ausbeute:



Bei diesen Reaktionen fällt auf, daß mit zunehmender Sperrigkeit der Reaktionsprodukte die Zahl schwierig identifizierbarer Nebenprodukte zunimmt, was die Reinigung und Kristallisation der gewünschten Organosilylphosphane außerordentlich erschwert. Während es noch möglich war, das zunächst als gelbes Öl anfallende 4 durch Kristallisation in Diethylether bei  $-10^\circ\text{C}$  in einen Feststoff zu überführen, gelang die Kristallisation der gelben Öle für 5 und 6 nicht. Das führte auch zu wesentlich schlechteren Werten bei den Elementaranalysen.

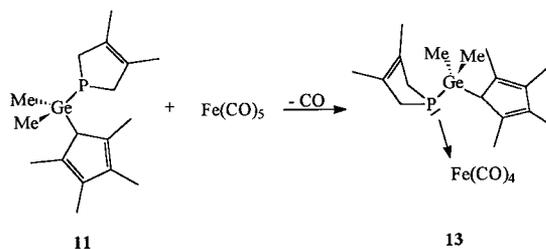
Organogermyl- und Organostannylphosphane können besser durch Metathesereaktionen zwischen Organosilylphosphanen und Organochlorgermanen bzw. -stannanen erhalten werden [25–27], wie die Umsetzung von Trimethylsilyldiphenylphosphan (7) [13] und 1-Trimethylsilyl-3,4-dimethylphospholen (10) [28] mit 2 und 3 zeigen. Die farblosen, kristallinen Verbindungen Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)germyl-diphenylphosphan (8) und Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)stannyl-diphenylphosphan (9), wie auch die öligen Flüssigkeiten Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)germyl-3,4-dimethylphospholen (11) und Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)stannyl-3,4-dimethylphospholen (12) kann-

ten so in Ausbeuten zwischen 80 und 90% erhalten werden:



Organosilyl-, -germyl- und -stannylphosphane reagieren mit Metallcarbonylen unter Substitution eines CO-Liganden und Bildung stabiler Organoelementphosphan-Metallcarbonylkomplexe [5]. Auch **11**, das neben dem zur Koordination an ein Übergangsmetall befähigten Phosphor mit dem an Germanium gebundenen Tetramethyl-

cyclopentadienylrest und der im Phospholen enthaltenen Olefinfunktion noch weitere, zu  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptor-Bindungen mit Übergangsmetallen befähigte Molekülbausteine verfügt, reagiert beispielweise mit Eisenpentacarbonyl in siedendem Toluol nur unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung von Tetracarbonyl[1-dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)-3,4-dimethylphospholen]eisen(0) (**13**).



Das mit 70% Ausbeute aus Diethylether kristallisierende **13** ist wie das bereits früher von uns beschriebene Organometallphosphan(tetracarbonyl)eisen-Komplexe [5, 29–31] weit stabiler gegenüber Hydrolyse und Luft-sauerstoff als das freie Organogermylphosphan **11**.

### Röntgenstrukturanalyse von **3** und **13**

Durch Kristallisation aus Diethylether konnten von **3** und **13** zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle er-

**Tabelle 1** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **3** und **13**

	<b>3</b>	<b>13</b>
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> ClSn	C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> FeGeO <sub>4</sub> P
Molmasse, g/mol	305,40	504,85
Kristallgröße, mm	0,23 × 0,23 × 0,46	0,10 × 0,20 × 0,30
Gitterkonstanten, pm bzw. °	a = 986,7(1) b = 1247,3(2) c = 1028,2(1) β = 92,71(1)	a = 967,7(3) b = 1298,70(10) c = 1832,7(3) β = 95,81(2)
Zellvolumen, 10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup>	1264,1(2)	2291,4(8)
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Dichte (berechnet), g/cm <sup>3</sup>	1,605	1,463
linearer Absorptionskoeffizient, cm <sup>-1</sup>	2,192	2,037
F(000)	608	1040
Strahlung, pm	MoKα, λ = 71,069	MoKα, λ = 71,069
Monochromator	Graphitkristall	Graphitkristall
Meßtemperatur, K	163(2)	105(2)
Meßbereich, °	3 < 2θ < 50	4 < 2θ < 52
h, k, l Grenzen	0 → 11, 0 → 14, -12 → 12	-11 → 11, 0 → 15, 0 → 22
Abtastmodus	ω-2θ	ω-2θ
Zahl der gemessenen Reflexe	2452	4337
Zahl der unabhängigen Reflexe	2144	4093
Zahl der beobachteten Reflexe	2097 [F <sub>o</sub> ≥ 4σ(F <sub>o</sub> )]	4043 [F <sub>o</sub> ≥ 4σ(F <sub>o</sub> )]
Restelektronendichte, e Å <sup>-3</sup>	max. 0,580, min. -0,357	max. 0,498, min. -0,400
Anzahl der verfeinerten Parameter	122	256
R1	0,0249	0,0441
wR2	0,0873	0,0951
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0,786	1,076

**Tabelle 2** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **3** mit Standardabweichungen in Klammern

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Sn	5377(1)	3078(1)	5877(1)	23(1)
Cl	5964(1)	4768(1)	6845(1)	35(1)
C(1)	3225(4)	3118(3)	5744(4)	34(1)
C(2)	6247(4)	1955(3)	7226(4)	34(1)
C(3)	6387(4)	2973(3)	4023(3)	26(1)
C(4)	7839(4)	3002(2)	4438(3)	25(1)
C(5)	8628(4)	4008(3)	4669(3)	32(1)
C(6)	8289(4)	1978(2)	4519(4)	25(1)
C(7)	9658(3)	1585(3)	5020(4)	31(1)
C(8)	7199(3)	1247(3)	4107(3)	26(1)
C(9)	7353(4)	60(3)	4070(4)	38(1)
C(10)	6080(4)	1828(3)	3752(3)	26(1)
C(11)	4754(4)	1433(3)	3171(4)	36(1)

**Tabelle 3** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **13** mit Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U(eq)
Fe	1056(1)	6718(1)	5449(1)	31(1)
Ge	1201(1)	8763(1)	6988(1)	30(1)
P	-149(1)	7810(1)	6099(1)	25(1)
C(1)	-1588(5)	7196(4)	6519(3)	30(1)
C(2)	-2865(5)	7484(4)	6018(3)	30(1)
C(3)	-2708(5)	8216(4)	5521(3)	31(1)
C(4)	-1284(5)	8684(4)	5525(3)	30(1)
C(5)	-4177(6)	6925(5)	6120(3)	45(1)
C(6)	-3790(6)	8639(5)	4962(3)	47(1)
C(7)	57(5)	9656(4)	7572(3)	32(1)
C(8)	-877(6)	9061(4)	8009(3)	35(1)
C(9)	-2195(5)	9261(4)	7741(3)	36(1)
C(10)	-2216(5)	10034(4)	7164(3)	35(1)
C(11)	-894(5)	10302(4)	7070(3)	33(1)
C(12)	-367(7)	8368(5)	8626(3)	55(2)
C(13)	-3494(7)	8813(5)	7989(4)	57(2)
C(14)	-3513(6)	10429(5)	6746(3)	50(2)
C(15)	-419(6)	11112(4)	6574(3)	46(1)
C(16)	2473(7)	9610(5)	6487(3)	55(2)
C(17)	2301(6)	7769(5)	7591(3)	49(2)
C(18)	2086(5)	7764(4)	5187(3)	36(1)
O(18)	2722(4)	8428(3)	4982(2)	53(1)
C(19)	2049(7)	5819(5)	4990(3)	50(2)
O(19)	2706(6)	5232(4)	4709(3)	80(2)
C(20)	1318(5)	5959(4)	6255(3)	34(1)
O(20)	1483(4)	5456(3)	6774(2)	50(1)
C(21)	-455(6)	6543(4)	4819(3)	38(1)
O(21)	-1387(4)	6469(3)	4385(2)	53(1)

halten werden. Die Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tab. 1, die Atompositionen und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter für **3** und **13** in Tab. 2 bzw. Tab. 3 und die wesentlichen Bindungsabstände und -Winkel in den Tabellen 4 für **3** und 5 für **13** zusammengestellt.

**Tabelle 4** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3** mit Standardabweichungen in Klammer

Abstand	[pm]	Winkel	[°]
Sn—C(1)	212,2(4)	C(1)—Sn—C(2)	115,4(2)
Sn—C(2)	212,4(3)	C(1)—Sn—C(3)	116,1(2)
Sn—C(3)	219,6(4)	C(2)—Sn—C(3)	109,97(14)
Sn—Cl	239,00(9)	C(1)—Sn—Cl	103,19(10)
C(3)—C(4)	147,6(5)	C(2)—Sn—Cl	103,10(10)
C(3)—C(10)	148,2(4)	C(3)—Sn—Cl	107,67(9)
C(4)—C(6)	135,4(4)	C(4)—C(3)—Sn	102,8(2)
C(6)—C(8)	145,8(5)	C(10)—C(3)—Sn	97,1(2)
C(8)—C(10)	135,6(5)		

**Tabelle 5** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **13** mit Standardabweichungen in Klammern

Abstand	[pm]	Abstand	[pm]
Ge—C(7)	199,0(5)	Fe—P	225,1(2)
Ge—C(16)	194,8(6)	Fe—C(18)	177,9(6)
Ge—C(17)	194,6(6)	Fe—C(19)	177,7(6)
Ge—P	233,68(14)	Fe—C(20)	177,3(5)
P—C(1)	184,0(5)	Fe—C(21)	178,3(6)
P—C(4)	183,5(5)		

Winkel	[°]	Winkel	[°]
C(17)—Ge—C(16)	107,9(3)	C(20)—Fe—C(18)	127,8(2)
C(17)—Ge—C(7)	112,5(2)	C(20)—Fe—C(19)	89,5(3)
C(16)—Ge—C(7)	109,7(3)	C(18)—Fe—C(19)	91,7(3)
C(7)—Ge—P	112,4(2)	C(20)—Fe—C(21)	120,5(2)
C(16)—Ge—P	107,8(2)	C(18)—Fe—C(21)	111,6(2)
C(17)—Ge—P	106,2(2)	C(19)—Fe—C(21)	93,3(3)
C(4)—P—C(1)	94,2(2)	C(20)—Fe—P	87,0(2)
C(4)—P—Ge	109,3(2)	C(18)—Fe—P	89,8(2)
C(1)—P—Ge	109,3(2)	C(19)—Fe—P	176,3(2)
C(4)—P—Fe	113,5(2)	C(21)—Fe—P	89,3(2)
C(1)—P—Fe	113,8(2)	C(8)—C(7)—Ge	112,9(4)
Fe—P—Ge	114,80(6)	C(11)—C(7)—Ge	109,7(3)

Wie Abbildung 1 zeigt, ist in **3** das Zinnatom verzerrt tetraedrisch von drei Kohlenstoff- und einem Chloratom umgeben. Die Winkel am Zinn variieren zwischen 103 ( $\text{Cl—Sn—C}_{\text{Methyl}}$ ) und 116° ( $\text{C}_{\text{Methyl}}\text{—Sn—C}_{\text{Cp}}$ ). Eine Koordinationspolymerisation über koordinative  $\text{Cl—Sn}$ -Wechselwirkungen und Erweiterung der Koordination am Zinn zur trigonalen Bipyramide wie bei anderen Triorganozinnhalogeniden ist nicht festzustellen. Die Abstände  $\text{Sn—C}_{\text{Methyl}}$  liegen mit 212 pm im üblichen Bereich [32], während der Abstand vom Zinn zum  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffatom des Cyclopentadienylringes mit 219,6 pm schon dem  $\text{Sn—C}$ -Abstand in  $(\text{ClCH}_2)_2\text{SnCl}_2$  [32] zu vergleichen ist. Der Cyclopentadienylring ist innerhalb der Fehlergrenzen planar. Er besitzt lokalisierte Doppelbindungen. Seine C—C- bzw. C=C-Abstände entsprechen den Erwartungen wie die Abstände von den Ringkohlenstoffatomen zu den an ihn gebundenen Methylgruppen [34].



maliges Umkondensieren bei 80 bis 100 °C/10<sup>-2</sup> Torr. Ausbeute: 21,4 g (70%) **2**.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ClGe (**2**) (259,31 g/mol) ber.: C 50,95, H 7,39; gef.: C 51,23, H 7,56%.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz): δ = 0,44 (s, 6H, GeCH<sub>3</sub>), 1,77 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 1,89 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 3,47 (s, 1H CpH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20,15 MHz): δ = -3,87 (s, SiCH<sub>3</sub>), 11,09 (s, C<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 15,38 (s, C<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 56,29 (m, CpCH), 131,64 (m, CpC<sup>2,5</sup>), 137,70 (s, CpC<sup>3,4</sup>).

*Chloro-dimethyl-tetramethylcyclopentadienylstannan (3)*. Analog zu **1** aus 12,5 g (100 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>, 63,9 ml einer 1,6 M Lösung (100 mmol) von *n*-Butyllithium und 22,0 g (100 mmol) Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>. Die Reinigung erfolgt hier durch zweimalige Sublimation des festen Rückstandes bei 25 °C/10<sup>-6</sup> Torr und Kristallisation aus Diethylether. Ausbeute: 15,5 g (52%) **3**. Fp.: 42 °C.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ClSn (**3**) (305,41 g/mol) ber.: C 43,26, H 6,27; gef.: C 43,32, H 6,30%.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz): δ = 0,43 (s, 6H, SnCH<sub>3</sub>), <sup>2</sup>J(SnH) = 53,6/56,8 Hz, <sup>1</sup>J(CH) = 132,8 Hz, 1,88 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 2,02 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 3,96 (s, 1H CpH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20,15 MHz): δ = -2,97 (s, SnCH<sub>3</sub>), 10,90 (s, C<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 13,05 (s, C<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 64,75 (m, CpCH), 127,28 (m, CpC<sup>2,5</sup>), 134,76 (s, CpC<sup>3,4</sup>).

MS (25 °C, Zinnisotopenmuster\*): m/z (%) = 306\*(26) [M]<sup>+</sup>, 271\*(9) [Cp'SnMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 241\*(10) [Cp'Sn]<sup>+</sup>, 185\*(36) [Me<sub>2</sub>SnCl]<sup>+</sup>, 122(17) [HCp']<sup>+</sup>, 121(100) [Cp']<sup>+</sup>.

*Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silyl-diphenylphosphan (4)*. Die Reaktion wird in einem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter durchgeführt. Dabei werden langsam in der Siedehitze 2,48 ml Ph<sub>2</sub>PCL (3,05 g = 13,8 mmol) zu einer Suspension aus 3,3 g Me<sub>2</sub>Cp'SiCl (**1**) (15,4 mmol) und 0,56 g Magnesium (23 mmol) mit katalytischen Mengen an Quecksilber in 40 ml THF getropft. Nach Ständigem Erhitzen entfernt man das Lösemittel, nimmt in Pentan auf, trennt das ausfallende MgCl<sub>2</sub> und die überschüssigen Magnesiumspäne mit einer D3-Fritte ab, entfernt erneut das Lösemittel und kristallisiert das anfallende gelbe Öl in wenig Pentan bei -10 °C aus, wobei ein weißer Feststoff erhalten wird. Ausbeute: 2,5 g (50%) **4**. Fp.: 98 °C.

C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>PSi (**4**) (364,54 g/mol) ber.: C 75,78, H 8,02; gef.: C 77,23, H 7,91%.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 80 MHz, 25 °C): δ = 0,17 (d, 6H, SiCH<sub>3</sub>), <sup>3</sup>J(PH) = 4,0 Hz, 1,81 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Cp'), 2,05 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Cp'), 3,03 (s, 1H, HCp'), 7,00-7,75 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20,15 MHz, 25 °C): δ = -2,84 (d, SiCH<sub>3</sub>), <sup>2</sup>J(PC) = 9,4 Hz, 11,43 (s, CH<sub>3</sub>Cp'), 15,18 (d, CH<sub>3</sub>Cp'), <sup>4</sup>J(PC) = 7,2 Hz, 54,90 (s(br), HCCp'), 127,69 (s, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128,54 (d, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(PC) = 6,5 Hz), 133,05 (s(br), Cp'), 134,56 (d, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J(PC) = 18,0 Hz), 136,49 (d, q-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J(PC) = 18,3 Hz), 136,67 (Cp'); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121,49 MHz, 25 °C): δ = -57,12 (s).

MS (EI, 125 °C, m/z (%)): 365(1,1) [M]<sup>+</sup>, 335(1,1) [M-2Me]<sup>+</sup>, 186(17) [HPPH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 179(9) [SiMe<sub>2</sub>Cp']<sup>+</sup>, 122(85) [HCp']<sup>+</sup>, 121(21) [Cp']<sup>+</sup>, 107(100) [HCp'-Me]<sup>+</sup>, 77(19) [Ph]<sup>+</sup>, 73(23) [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 59(72) [HSiMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 58(35) [SiMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

*Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silyl-di-tert.-butylphosphan (5)*: 2,0 g (9,3 mmol) Me<sub>2</sub>Cp'SiCl (**1**), 0,34 g (14 mmol) Magnesium und 1,6 g (8,9 mmol) <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PCL werden entsprechend der Darstellung von (**4**) miteinander umgesetzt. Man erhält wiederum ein gelbes Öl, das sich weder durch Auflösen und Fällen

aus diversen Lösemitteln wie Pentan, Benzol, Toluol, Chloroform, Diethylether, THF sowie Kombinationen dieser Lösemittel, noch durch Sublimation ohne Zersetzung reinigen läßt.

C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>PSi (**5**) (324,56 g/mol) ber.: C 70,31, H 11,49; gef.: C 64,26, H 10,71%.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 80 MHz, 25 °C): δ = 0,14 (d, 6H, SiCH<sub>3</sub>), <sup>3</sup>J(PH) = 3,2 Hz, 1,29 (d, 18H, <sup>t</sup>Bu, <sup>3</sup>J(PH) = 11,2 Hz), 1,70 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Cp'), 1,88 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Cp'), 3,55 (s, 1H, HCp'). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 67,89 MHz, 25 °C): δ = 0,73 (d, SiCH<sub>3</sub>), <sup>2</sup>J(PH) = 13,1 Hz, 11,31 (s, CH<sub>3</sub>Cp'), 14,35 (d, CH<sub>3</sub>Cp'), <sup>4</sup>J(PC) = 8,1 Hz, 29,94 (d, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(PC) = 17,2 Hz), 31,65 (d, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(PC) = 11,2 Hz), 56,56 (d, CHCp'), <sup>2</sup>J(PC) = 1,6 Hz, 136,13 (s, Cp'), 137,80 (s(br), Cp'). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 32,442 MHz, 25 °C): δ = 63,44 (s).

MS (EI, 80 °C, m/z (%)): 179(3) [SiMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 146(6) [H<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 122(100) [HCp']<sup>+</sup>, 121(47) [Cp']<sup>+</sup>, 107(77) [HCp'-Me]<sup>+</sup>, 57(71) [<sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>.

*Tris(dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silyl]phosphan (6)*: 4,1 g (19,1 mmol) Me<sub>2</sub>Cp'SiCl (**1**), 0,73 g (30 mmol) Magnesium und 0,78 g (5,7 mmol) PCl<sub>3</sub> werden entsprechend den Darstellungen von (**4**) und (**5**) miteinander umgesetzt. Als Rohprodukt wird erneut ein gelbes Öl gewonnen, das weder durch Umkristallisation oder Sublimation ohne Zersetzung gereinigt werden kann.

C<sub>33</sub>H<sub>57</sub>PSi (**6**) (569,05 g/mol) ber.: C 69,65, H 10,10; gef.: C 63,03, H 9,74%.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 80 MHz, 25 °C): δ = 0,22 (d, 18H, SiCH<sub>3</sub>), <sup>3</sup>J(PH) = 2,9 Hz, 1,80 (s, 18H, CH<sub>3</sub>Cp'), 2,06 (s, 18H, CH<sub>3</sub>Cp'), 2,98 (s, 3H, CHCp'). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20,15 MHz, 25 °C): δ = 2,60 (d, SiCH<sub>3</sub>), <sup>2</sup>J(PC) = 4,2 Hz, 11,32 (s, CH<sub>3</sub>Cp'), 15,42 (d, CH<sub>3</sub>Cp'), <sup>4</sup>J(PC) = 6,6 Hz, 56,30 (s(br), CHCp'), 133,54 (s(br), Cp'), 136,25 (Cp').

*Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)germyl-diphenylphosphan (8)*: 2,0 g (8,1 mmol) Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan (**7**) werden in wenig Toluol gelöst und die Lösung tropfenweise mit 2,10 g (8,1 mmol) Me<sub>2</sub>Cp'GeCl (**2**) versetzt und anschließend über Nacht gerührt. Das gebildete Me<sub>2</sub>SiCl wird zusammen mit dem Toluol im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Das zurückbleibende gelbe Öl wird in Pentan gelöst und bei -10 °C umkristallisiert. Man erhält **8** in Form eines weißen Feststoffes. Ausbeute: 3,0 g (90%). Zers.P.: 106-108 °C.

C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>GeP (**8**) (409,05 g/mol) ber.: C 67,54, H 7,15; gef.: C 68,74; H 7,03%.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 80 MHz, 25 °C): δ = 0,20 (d, 6H, GeCH<sub>3</sub>), <sup>3</sup>J(PH) = 2,6 Hz, 1,82 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Cp'), 2,00 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Cp'), 3,16 (s, 1H, HCp'), 7,70-7,70 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20,15 MHz, 25 °C): δ = -2,72 (d, GeCH<sub>3</sub>), <sup>2</sup>J(PC) = 6,0 Hz, 11,35 (s, CH<sub>3</sub>Cp'), 14,64 (d, CH<sub>3</sub>Cp'), <sup>4</sup>J(PC) = 6,4 Hz, 55,32 (s(br), CHCp'), 127,78 (s, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128,83 (d, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(PC) = 6,2 Hz), 133,00 (s(br), Cp'), 134,29 (d, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J(PC) = 18,1 Hz), 135,49 (s, Cp') 137,25 (d, q-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J(PC) = 24,2 Hz). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 32,442 MHz, 25 °C): δ = -48,05 (s).

MS (EI, 80 °C, m/z (%)); \*Germaniumisotopenmuster: 226\*(12) [Me<sub>2</sub>GeCp']<sup>+</sup>, 122(100) [HCp']<sup>+</sup>, 121(50) [Cp']<sup>+</sup>, 107(57) [HCp'-Me]<sup>+</sup>, 78(14) [HPH]<sup>+</sup>.

*Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)stannyl-diphenylphosphan (9)*: 1,27 g (4,9 mmol) Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan (**7**), gelöst in wenig Toluol, werden in einem Kolben vorgelegt

und 1,5 g (4,9 mmol) des ebenfalls in Toluol gelösten  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{SnCl}$  (**3**) langsam zugetropft. Nach der Vereinigung der beiden Lösungen entfernt man 12 h später das Lösemittel, versetzt das gelbe Öl bei  $-0^\circ\text{C}$  mit etwas Pentan, worauf **9** als weißer Feststoff ausfällt. Ausbeute: 2,0 g (90%). Zers.P.: 148–150°C.

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{PSn}$  (**9**) (455,15 g/mol) ber.: C 60,70, H 6,42; gef.: C 62,01; H 6,53%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0,04$  (d, 6H,  $\text{SnCH}_3$ ,  $^3J(\text{PH}) = 1,6$  Hz,  $^2J(\text{Sn-H}) = 28,8$  Hz und 46,4 Hz), 1,78 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ), 1,97 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ), 3,43 (s, 1H,  $\text{HCp}'$ ), 6,85–7,50 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20,15 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -8,33$  (d,  $\text{SnCH}_3$ ,  $^2J(\text{PC}) = 3,5$  Hz), 11,42 (s,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ), 14,26 (d,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ,  $^4J(\text{PC}) = 4,3$  Hz), 59,27 (d,  $\text{CHCp}'$ ,  $^2J(\text{PC}) = 4,7$  Hz), 127,60 (s, p- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128,73 (d, m- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^3J(\text{PC}) = 6,1$  Hz), 130,36 (s,  $\text{Cp}'$ ), 133,26 (s,  $\text{Cp}'$ ), 134,07 (d, o- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^2J(\text{PC}) = 17,9$  Hz), 137,81 (d, q- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^1J(\text{PC}) = 27,3$  Hz).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 32,442 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -48,44$  (s,  $^1J(\text{PSn}) = 775,7$  Hz und 811,4 Hz),  $-52,72$  (s,  $^1J(\text{PSn}) = 724,8$  Hz und 752,8 Hz).

MS (El,  $100^\circ\text{C}$ , m/z (%)); Zinnisotopenmuster\*: 456\*(17)  $[\text{M}]^+$ , 335\*(45)  $[\text{SnMe}_2\text{PPh}_2]^+$ , 320\*(11)  $[\text{SnMePPh}_2]^+$ , 305\*(18)  $[\text{SnPPh}_2]^+$ , 271\*(100)  $[\text{Cp}'\text{SnMe}_2]^+$ , 241\*(75)  $[\text{SnCp}'^+]$ , 186(31)  $[\text{HPPH}_2]^+$ , 185(44)  $[\text{PPh}_2]^+$ , 122(9)  $[\text{HCp}'^+]$ , 121(70)  $[\text{Cp}'^+]$ .

*Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)germyl-3,4-dimethylphospholen (II)*: 1,77 g (9,5 mmol) 1-Trimethylsilyl-3,4-dimethylphospholen (**10**) werden tropfenweise bei Raumtemperatur mit 2,47 g (9,5 mmol)  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{GeCl}$  (**2**) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird das gebildete  $\text{Me}_2\text{SiCl}$  im Ölpumpenvakuum entfernt und das verbleibende Öl wird fraktioniert destilliert. Ausbeute: 2,6 g (80%) **11**. Sdp.:  $174^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{GeP}$  (**11**) (336,98 g/mol) ber.: C 60,59, H 8,67; gef.: C 61,68, H 8,82%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0,05$  (s, 6H,  $\text{GeCH}_3$ ), 1,54 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  (Phospholen)), 1,70 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ), 1,86 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ), 2,08–2,92 (q(br), 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,07 (s, 1H,  $\text{HCp}'$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 67,89 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -4,42$  (d,  $\text{GeCH}_3$ ,  $^2J(\text{PC}) = 3,1$  Hz), 11,0 (s,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ), 14,69 (d,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ,  $^4J(\text{PC}) = 5,8$  Hz), 16,50 Hz (s,  $\text{CH}_3$  (Phospholen)), 34,05 (d,  $\text{CH}_2$ ,  $^1J(\text{PC}) = 19,3$  Hz), 131,53 (d, C=C (Phospholen),  $^3J(\text{PC}) = 3,6$  Hz), 132,97 (s(br),  $\text{Cp}'$ ), 134,66 (s,  $\text{Cp}'$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 36,43 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -95,7$  (s). MS (El,  $80^\circ\text{C}$ , m/z (%)); Germaniumisotopenmuster\*: 338\*(2)  $[\text{M}]^+$ , 226\*(90)  $[\text{Me}_2\text{GeCp}'^+]$ , 211\*(25)  $[\text{MeGeCp}'^+]$ , 114(100)  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{PH}]^+$ , 113(20)  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{P}]^+$ , 107(8)  $[\text{HCp}'-\text{Me}]^+$ .

*Dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)stannyl-3,4-dimethylphospholen (I2)*: 1,18 g (6,3 mmol) 1-Trimethylsilyl-3,4-dimethylphospholen (**10**) werden unter Rühren tropfenweise zu 1,93 g (6,3 mmol) festem  $\text{Me}_2\text{Cp}'\text{SnCl}$  (**3**) gegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das anfallende  $\text{Me}_2\text{SiCl}$  im Vakuum entfernt, das verbleibende gelbe Öl wird in Diethylether aufgenommen und bei  $-10^\circ\text{C}$  kristallisiert farbloses **12**. Ausbeute: 2,45 g (85%). Schmp.:  $49^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{PSn}$  (**12**) (383,08 g/mol) ber.: C 53,30, H 7,63; gef.: C 53,80, H 7,55%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -0,08$  (s, 6H,  $\text{SnCH}_3$ ,  $^2J(\text{SnH}) = 29,6$  Hz und 44,0 Hz), 1,56 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  (Phospholen)), 1,78 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ), 1,87 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ), 2,14–3,02 (m(br), 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,44 (s, 1H,  $\text{HCp}'$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20,15 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -10,15$  (s,  $\text{SnCH}_3$ ), 11,32 (s,

$\text{CH}_3\text{Cp}'$ ), 14,25 (d,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ,  $^4J(\text{PC}) = 3,1$  Hz), 16,52 (s,  $\text{CH}_3$  (Phospholen)), 36,64 (d,  $\text{CH}_2$ ,  $^1J(\text{PC}) = 20,0$  Hz), 57,94 (d,  $\text{CHCp}'$ ,  $^2J(\text{PC}) = 16,6$  Hz), 130,57 (d, C=C (Phospholen),  $^3J(\text{PC}) = 7,9$  Hz), 131,86 (d,  $\text{Cp}'$ ,  $^3J(\text{PC}) = 9,1$  Hz), 133,16 (s,  $\text{Cp}'$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 36,43 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -41,70$  (s,  $^1J(\text{PSn}) = 1431,5$  Hz).

MS (El,  $120^\circ\text{C}$ , m/z (%)); Zinnisotopenmuster\*: 271\*(45)  $[\text{Me}_2\text{SnCp}'^+]$ , 241\*(62)  $[\text{SnCp}'^+]$ , 122(22)  $[\text{HCp}'^+]$ , 121(43)  $[\text{Cp}'^+]$ , 114(14)  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{PH}]^+$ , 113(100)  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{P}]^+$ .

*Tetracarbonyl[1-(dimethyl-tetramethylcyclopentadienylgermyl)-3,4-dimethylphospholen]eisen(0) (I3)*: Zu einer Lösung von 0,35 g (1,8 mmol) Eisenpentacarbonyl in 30 ml Toluol werden 0,48 g **11** getropft. Anschließend wird zum Sieden erhitzt, wobei Gasentwicklung einsetzt, die nach ca. 30 min abgeschlossen ist. Die Reaktionslösung wird daraufhin vom Lösemittel befreit, der verbleibende Rückstand wird in Diethylether aufgenommen. Nach Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  kristallisiert **13**. Ausbeute: 0,5 g (70%). Schmp.:  $68-69^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{FeGeO}_4\text{P}$  (**13**) (504,87 g/mol) ber.: C 49,96, H 5,79; gef.: C 50,56, H 5,95%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300,13 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0,41$  (d, 6H,  $\text{GeCH}_3$ ,  $^3J(\text{PH}) = 6,0$  Hz), 1,35 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  (Phospholen)), 1,64 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ), 1,77 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ), 2,51–2,71 (q(br), 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,15 (s(br), 1H,  $\text{HCp}'$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75,47 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -1,22$  (d,  $\text{GeCH}_3$ ,  $^2J(\text{PC}) = 8,4$  Hz), 11,28 (d,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ,  $^4J(\text{PC}) = 6,4$  Hz), 14,37 (s,  $\text{CH}_3\text{Cp}'$ ), 15,83 (d,  $\text{CH}_3$  (Phospholen),  $^3J(\text{PC}) = 8,2$  Hz), 41,37 (d,  $\text{CH}_2$ ,  $^1J(\text{PC}) = 20,0$  Hz), 129,57 (s, C=C (Phospholen)), 136,59 (s,  $\text{Cp}'$ ), 214,42 (d, CO,  $^2J(\text{PC}) = 18,2$  Hz).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121,49 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 2,06$  (s).

MS (El,  $125^\circ\text{C}$ , m/z (%)); Germaniumisotopenmuster\*, Eisenisotopenmuster\*\*: 506\*(0,2)  $[\text{M}]^+$ , 478\*(2,0)  $[\text{M}-\text{CO}]^+$ , 450\*(2,0)  $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ , 422\*(15)  $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ , 338\*(7)  $[\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{GeP}]^+$ , 290(18)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{HCp}'^+]$ , 289\*(100)  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cp}'^+]$ , 121(4)  $[\text{Cp}'^+]$ .

*Röntgenstrukturanalyse von 3 und 13* [39]. Die Gittermetrik wurde durch Kleinste-Quadrate-Anpassung an die  $2\theta$ -Werte von 25 hochindizierten Reflexen bestimmt, wobei die Datensammlung mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius) bei variabler Abtastzeit (45 s) erfolgte. Die gemessenen Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations- (SDP-Software-Package) [40] und Absorptionskorrektur unterzogen. Alle Schweratompositionen wurden durch Patterson-Synthesen und alle Nichtwasserstoffatompositionen durch Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt [41, 42]. Die Wasserstoffatome sind auf berechneten Positionen mit  $d_{\text{C-H}} = 95$  pm und fixiertem  $U_{\text{iso,H}} = 0,05 \text{ \AA}^2$  [43] dem Modell beigefügt worden. Die Abbildungen 1 und 2 sind ORTEP-plots [44].

Diese Arbeit wurde finanziell vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Bundesminister für Bildung, Wissenschaft und Technologie (Förderkennzeichen 01 BM 414/4), sowie von E. Merck, Darmstadt durch wertvolle Chemikalienspenden unterstützt.

## Literatur

- [1] R. M. Bullock, C. P. Casey, Acc. Chem. Res. **20** (1987) 167 und dort zitierte Literatur
- [2] G. B. Deacon, A. Dietrich, C. M. Forsyth, H. Schumann, Angew. Chem. **101** (1989) 1374; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **28** (1989) 1370

- [3] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, W. C. Patalinghug, A. H. White, A. Dietrich, H. Schumann, *Austral. J. Chem.* **45** (1992) 567
- [4] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich, F. Görlitz, *J. Organomet. Chem.* **428** (1992) C27
- [5] H. Schumann, *Angew. Chem.* **81** (1969) 970; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 937
- [6] H. Schumann, M. Heisler, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1839
- [7] H. Schumann, G. Cielusek, S. Jurgis, E. Hahn, J. Pickardt, J. Blum, Y. Sasson, A. Zoran, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2825
- [8] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **95** (1995) 865 und dort zitierte Literatur
- [9] C. M. Fendrick, E. A. Mintz, L. D. Schertz, T. J. Marks, V. W. Day, *Organometallics* **3** (1984) 819
- [10] H. Schumann, L. Esser, J. Loebel, A. Dietrich, D. van der Helm, X. Ji, *Organometallics* **10** (1991) 2585
- [11] G. Jeske, Dissertation, Technische Universität Berlin 1985
- [12] D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1990) 9558
- [13] W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **92** (1959) 227
- [14] G. Fritz, G. Poppenburg, *Angew. Chem.* **72** (1960) 208
- [15] H. Schumann, H. Köpf, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **75** (1963) 672
- [16] F. Glockling, K. A. Hooton, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1963**, 146
- [17] H. Schumann, H. Köpf, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 159
- [18] I. G. M. Campell, G. W. A. Fowles, L. A. Nixon, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1389
- [19] G. Fritz, *Angew. Chem.* **78** (1966) 80
- [20] E. W. Abel, S. M. Illingworth, *Organometal. Chem. Rev.* **A5** (1970) 143
- [21] K. Issleib, R. Kümmel, *J. Organometal. Chem.* **3** (1965) 84
- [22] A. J. Gordon, R. A. Ford, *The Chemist's Companion*, J. Wiley and Sons, New York 1972, 61
- [23] H. Schumann, L. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **55** (1973) 257
- [24] H. Schumann, L. Rösch, *Chem. Ber.* **107** (1974) 854
- [25] H. Schumann, R. Fischer, *J. Chem. Res.* **1977**, (S) 272 (M) 3101
- [26] C. Couret, J. Satgé, J. Escudié, J. D. Andriamizaka, *J. Organomet. Chem.* **132** (1977) C5
- [27] H. Schumann, W. W. du Mont, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2261
- [28] H. Schumann, M. Schäfers, *Z. anorg. allg. Chem.* **622** (1996) 571
- [29] H. Schumann, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **13** (1968) P25
- [30] H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther, L. Rösch, *Chem. Ber.* **103** (1970) 2350
- [31] H. Schumann, L. Rösch, H. J. Kroth, H. Neumann, B. Neudert, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2487
- [32] J. L. Lefferts, K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. Van der Helm, J. J. Zuckermann, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) 349
- [33] T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2999
- [34] B. T. Kilbourn, U. A. Raeburn, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1906
- [35] J. Pickardt, L. Rösch, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **107** (1976) 241
- [36] P. E. Riley, R. E. Davis, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 159
- [37] G. Huttner, W. Grotzkel, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2714
- [38] F. A. Cotton, V. W. Day, K. I. Hardcastle, *J. Organomet. Chem.* **92** (1975) 369
- [39] Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404746 und CSD-404747, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden
- [40] B. A. Frenz, SDP-Plus Structure Determination Package Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft 1985
- [41] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, Programm for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1986
- [42] G. M. Sheldrick, SHELXL 93, Programm for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1993
- [43] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3175
- [44] C. K. Johnson, ORTEP-II Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee USA, 1976

Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. H. Schumann  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität Berlin  
Skr. C2, Straße des 17. Juni 135  
D-10623 Berlin