

Deca(4-methylbenzyl)ferrocen und -stannocen

Deca(4-methylbenzyl)ferrocene and -stannocene

Herbert Schumann, Klaudia Sühling, Roman Weimann und Markus Hummert

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schumann. E-mail: Schumann@chem.tu-berlin.de

Z. Naturforsch. **60b**, 527 – 532 (2005); eingegangen am 6. Dezember 2004

Cyclopentadiene reacts with five equivalents of 4-methylbenzylalcohol (1:5,6 mole ratio) and sodium yielding penta(4-methylbenzyl)cyclopenta-2,4-diene (**1**), which upon treatment with butyl lithium affords the lithium salt [(4-MeC₆H₄CH₂)₅C₅]Li (**2**). The reactions of **2** with FeCl₂ and SnCl₂ result in the formation of deca(4-methylbenzyl)ferrocene (**3**) and deca(4-methylbenzyl)stannocene (**4**), respectively. The ¹H and ¹³C NMR, IR and mass spectra of the new compounds as well as the single crystal X-ray structure analysis of **1** are reported and discussed.

Key words: Cyclopentadiene, Ferrocene, Stannocene

Einleitung

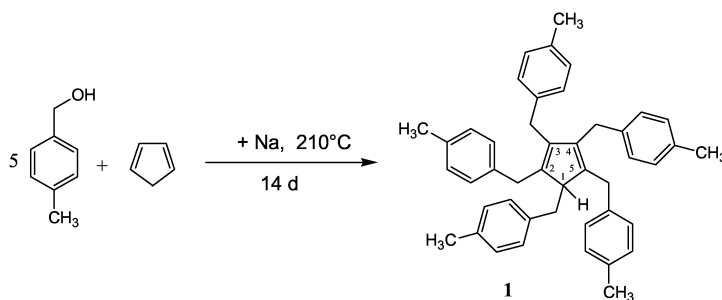
Im Rahmen unserer Arbeiten über Metallocene mit hochsubstituierten Cyclopentadienylliganden konnten wir neben den Stammverbindungen Decaphenylferrocen [1] und Decabenzylferrocen [2], sowie den entsprechenden Zinnderivaten Sn(C₅Ph₅)₂ [3] und Sn[C₅(CH₂Ph)₅]₂ [4] zahlreiche Ferrocene [5] und Stannocene [6] mit anderen, sterisch anspruchsvoll substituierten Cyclopentadienylliganden darstellen. Ziel dieser Untersuchungen war die Synthese diskontinuierlicher, metallorganischer Flüssigkristalle, deren wesentliches Strukturelement aus zwei durch ein Metallatom verbrückten Cyclopentadienylringen besteht, die mithilfe raumgreifender, sperriger Substituenten eine möglichst große Fläche abdecken. Dies wurde bei den Ferrocenderivaten Fe[C₅H(C₆H₄C(O)C₃H₇)₄]₂ [5a] und Fe[C₅(CH₂C₆H₄C(O)Me)₅]₂ [5c] durch *para*-Substituenten an den Phenylgruppen erreicht. In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese

und Struktur des neuen Cyclopentadienylliganden HC₅(CH₂C₆H₄-CH₃-4)₅ und dessen Fe(II)- und Sn(II)-Komplexe berichtet.

Synthese und Eigenschaften

Aufbauend auf Arbeiten von Bailey [7] und Rausch [8] gelingt die Synthese von Penta(4-methylbenzyl)cyclopenta-2,4-dien (**1**) durch Reaktion von metallischem Natrium mit überschüssigem 4-Methylbenzylalkohol in Tetralin und anschließende Zugabe von frisch gecracktem Cyclopentadien.

Nach zweiwöchigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 210 °C, nachfolgender Hydrolyse und Entfernung aller im Vakuum flüchtiger Substanzen von der abgetrennten organischen Phase verbleibt eine viskose, orange Masse. Nach wiederholter Reinigung durch Umfällen aus heißem Methanol und Abkühlen der zuletzt erhaltenen Lösung auf –30 °C werden farblose, nadelförmige Kristalle von **1** in einer Ausbeute von



Schema 1.

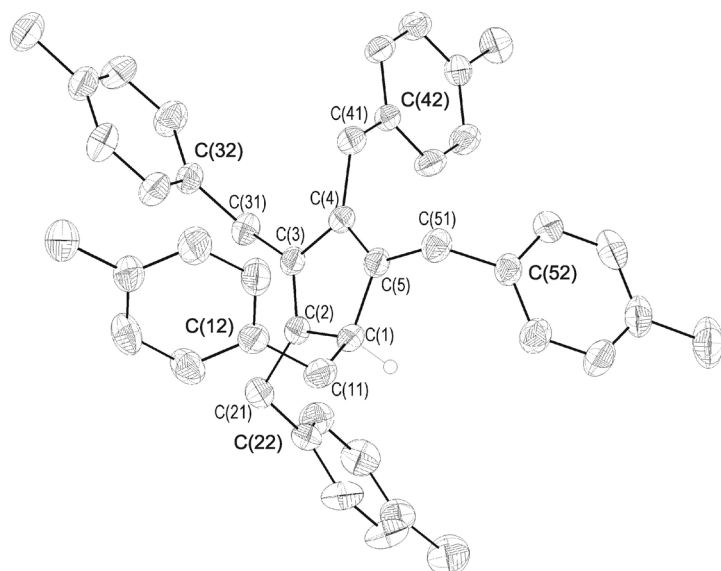


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** [16] und verwendete Atombezeichnungen. Die Ellipsoide umschreiben 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome weggelassen mit Ausnahme des Atoms an C(1). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern: C(1)-C(2) 1.507(3), C(1)-C(5) 1.508(3), C(2)-C(3) 1.343(3), C(3)-C(4) 1.467(3), C(4)-C(5) 1.346(3), C(1)-C(11) 1.539(4), C(2)-C(21) 1.495(3), C(3)-C(31) 1.508(3), C(4)-C(41) 1.500(3), C(5)-C(51) 1.504(3), C(5)-C(1)-C(11) 114.2(2), C(1)-C(2)-C(21) 122.0(2), C(2)-C(3)-C(31) 127.2(3), C(3)-C(4)-C(41) 123.1(2), C(4)-C(5)-C(51) 129.0(2), C(1)-C(11)-C(12) 114.4(2), C(2)-C(21)-C(22) 113.1(2), C(3)-C(31)-C(32) 114.7(2), C(4)-C(41)-C(42) 115.2(2), C(5)-C(51)-C(52) 112.5(2).

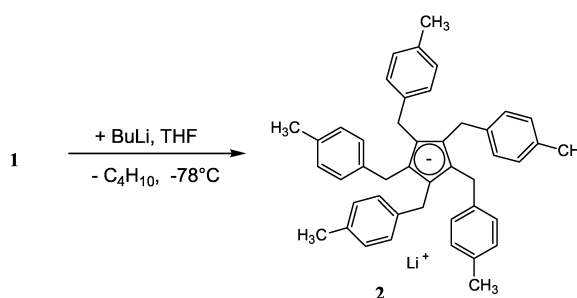
18 % erhalten. Diese sind in Toluol, Tetrahydrofuran und Dichlormethan gut, in Methanol und Hexan dagegen nur mäßig löslich.

Das ^1H NMR Spektrum von **1**, aufgenommen in CD_2Cl_2 , wurde mithilfe von DEPT und ^1H - ^{13}C COSY-Experimenten genau zugeordnet. Für die Methylprotonen der fünf 4-Methylbenzylgruppen erscheinen zwei Signale im Flächenverhältnis 4:1, wobei das kleinere, bei niedrigerem Feld liegende Signal der am sp^3 hybridisierten C(5)-Atom des Cyclopentadienylrings gebundenen 4-Methylbenzylgruppe zuzuordnen ist. Die Signale der an die C(1) und C(4) Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings gebundenen Methylenprotonen erscheinen aufgrund ihrer Nähe zu dem an C(5) gebundenen Proton jeweils als Dublett. Die von diesem Proton weiter entfernten C(2) und C(3)-Methylenprotonen verursachen jeweils ein breites Singulett-Signal. Das Signal des an C(5) gebundenen Protons fällt mit dem Signal der C(5)-Methylenprotonen zusammen zu einem Signal bei 3.04 ppm. Im ^{13}C NMR-Spektrum von **1** sind drei, im Verhältnis 2:2:1 stehende Signale für die Methylengruppen erkennbar. Die Methyl-C-Atome liefern dagegen nur 2 Signale, da sie durch C(5) nicht mehr so stark beeinflusst werden, wie die Methylen-C-Atome. Das Signal von C(5) erscheint bei 52.69 ppm.

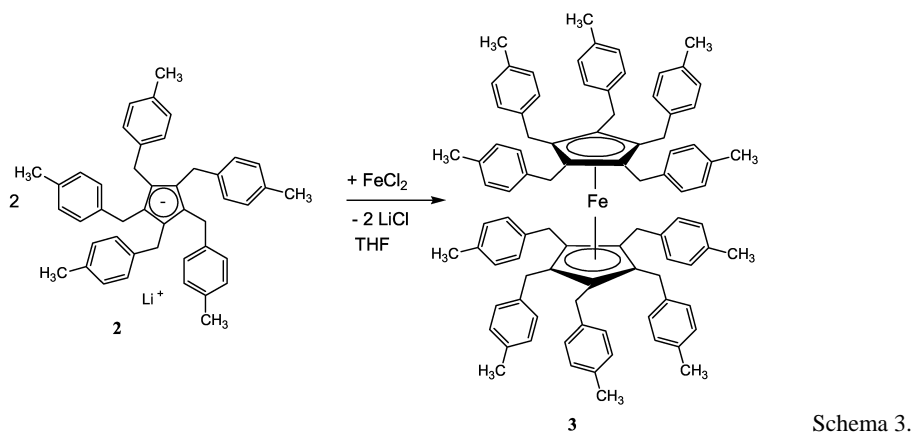
Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** wurden durch Kristallisation aus Methanol erhalten. Die Molekülstruktur (Abb. 1) zeigt, dass von den fünf 4-Methylbenzylgruppen zwei oberhalb und drei unterhalb der Cyclopentadienylringe-

bene liegen. Diese Art der Ligandenanordnung wurde bereits für die Germanium-, Zinn- und Bleikomplexe mit unsubstituierten Pentabenzylcyclopentadienylliganden [4, 9] gefunden. Die Methylenkohlenstoffatome bilden mit den beiden jeweils an sie gebundenen Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienyl- und des Phenylrings Winkel zwischen 112.5° [C(5)-C(51)-C(52)] und 115.2° [C(4)-C(41)-C(42)]. Alle Phenylringebenen sind innerhalb der Fehlergrenzen planar. Die Auslenkungen der Methylenkohlenstoffatome aus den Phenylringebenen liegen zwischen 0.010(4) Å für C(31) und 0.121(4) Å für C(51), die der Methylenkohlenstoffatome zwischen 0.034(6) Å für C(18) und -0.039(6) Å für C(58).

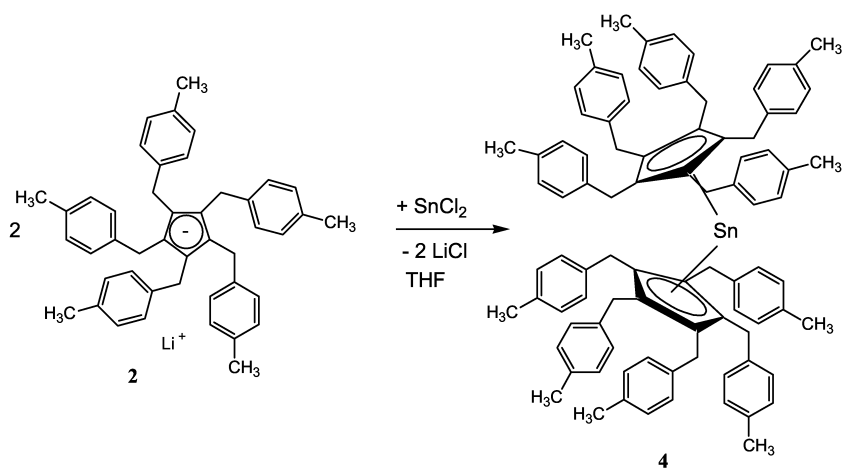
1 wird in Tetrahydrofuran von Butyllithium bei -78°C in glatter Reaktion unter Bildung des tiefrot gefärbten Salzes [(4-MeC₆H₄CH₂)₅C₅]Li (**2**) deprotoniert (Schema 2). Die in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ aufgenommenen ^1H und ^{13}C NMR Spektren von **2** zeigen erwartungs-



Schema 2.



Schema 3.



Schema 4.

gemäß die Äquivalenz sowohl der Methyl- als auch der Methylengruppen.

Verbindung **2** reagiert mit FeCl₂ in Diethylether unter Bildung von Deca(4-methylbenzyl)ferrocen (**3**) (Schema 3), das als gelber Feststoff erhalten wird. Dieser löst sich hervorragend in allen gebräuchlichen Lösemitteln, was seine Reinigung sehr erschwert und die Kristallisation verhindert. Das Massenspektrum sowie die ¹H- und ¹³C NMR-Spektren belegen jedoch eindeutig die Bildung des Ferrocenderivates **3**. So zeigt das Massenspektrum von **3** neben zahlreichen Fragmentensignalen den Molpeak mit einem Anteil von 58 %. Im ¹H NMR Spektrum von **3** erscheinen drei Singulets im Verhältnis 3:3:4 für die CH₃-Protonen, ein Singulett und ein Multiplett im Verhältnis 3:7 für die CH₂-Protonen und insgesamt zehn Dubletts für die *ortho*- und *meta*-Protonen der Phenylringe. Dies spricht ebenso wie die Aufspaltung der Signale für die Kohlenstoffatome der Methyl- und Methylengruppen im

¹³C NMR Spektrum von **3** für die Nichtäquivalenz der Methylbenzyl-Liganden als Folge gehinderter Rotation. Das Fehlen eines gesicherten Strukturmusters auf Grund der bisher nicht gelungenen Kristallisation von **3** verhindert eine schlüssige Interpretation dieser NMR-spektroskopischen Ergebnisse.

Die Reaktion von **2** mit SnCl₂ in Tetrahydrofuran bei -78 °C verläuft unter Bildung von Deca(4-methylbenzyl)stannocen (**4**) (Schema 4), das nach säulenchromatographischer Reinigung als intensiv gelb gefärbtes Pulver isoliert wird.

Verbindung **4** schmilzt unzersetzt bei 90–92 °C und ist sogar an feuchter Luft stabil. Sie ist in nahezu allen Lösemitteln sehr gut löslich und widerstand bisher allen Kristallisationsversuchen. Die NMR-Spektren von **4** weisen wie die Spektren von **3** auf das Vorliegen unterschiedlicher Methyl- und Methylengruppen hin. Das Massenspektrum zeigt das für eine Zinnverbindung dieser Art übliche [Ligand + Sn]⁺-Fragment und

eine stärkeres Signal für das Fragment [Ligand + Sn – CH₃C₆H₄CH₂]⁺.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders erwähnt, mit sorgfältig getrocknetem und entgasten Lösemitteln in Schlenk-Kolben in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon durchgeführt. Die für die säulenchromatographische Reinigung eingesetzten Eluierungsmittel wurden zusätzlich über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. – ¹H und ¹³C NMR: Bruker ARX 200 (200 bzw. 50.32 MHz) und ARX 400 (400 bzw. 100.64 MHz) bei 25 °C gegen TMS. – IR: Nicolet Magna IR 750 (CsI). – MS Varian MAT 311 A (Elektronenstossionisation, 70 eV). – CH-Analysen: Perkin-Elmer 240 C.

Penta(4-methylbenzyl)cyclopenta-2,4-dien (1): Natrium (3,31 g, 144 mmol) wird in kleinen Stücken langsam unter Rühren zu einer Lösung von 4-Methylbenzylalkohol (100 g, 816 mmol) in 100 ml Tetralin gegeben. Die Reaktionsmischung erwärmt sich dabei auf ca. 95 °C. Zur Vervollständigung der Reaktion wird nach beendeter Zugabe 0,5 h auf 100–110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 4,8 ml (57,6 mmol) frisch gecracktes Cyclopentadien zugegeben. Die Lösung färbt sich dabei zunächst grün, dann braun und orange und schließlich gelb. Das Gemisch wird 14 Tage bei 210 °C unter Rückfluss erhitzt, anschließend mit Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und diese bei 50–60 °C/10⁻² mbar eingedampft bis ca. 40 ml einer roten viskosen Flüssigkeit verbleiben. Diese wird mit 40 ml Methanol 12 h bei R. T. gerührt und die sich abscheidende zähe orange Masse mehrmals aus heißem Methanol umkristallisiert. **1** kristallisiert daraus beim Abkühlen auf –30 °C in farblosen Nadeln. Ausbeute: 12,16 g (18 %). Schmp. 118 °C. – IR $\nu = 3129$ w, 3089 w, 3047 w, 3019 m, 3002 w, 2978 w, 2922 m, 2860 w, 1899 w, 1788 w, 1739 w, 1649 w, 1614 w, 1603 w, 1613 s, 1495 w, 1457 m, 1443 m, 1426 w, 1414 w, 1380 w, 1338 w, 1323 w, 1296 w, 1262 w, 1245 w, 1214 w, 1193 w, 1183 w, 1167 w, 1133 w, 1113 m, 1053 w, 1040 w, 1022 m, 1010 w, 961 w, 900 w, 886 w, 842 w, 799 s, 768 w, 754 w, 725 w, 690 w, 622 w, 600 w, 562 w, 541 w, 536 w, 524 w, 499 w, 458 w cm⁻¹. – ¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 2.27$ (s, 12 H, 1,2,3,4-CH₃), 2.40 (s, 3 H, 5-CH₃), 3.04 (sbr, 3 H, 5-CH₂ + 5-CH_{Cp}), 3.39 (s, 4 H, 2,3-CH₂), 3.51 (d, 4 H, ⁴J = 16 Hz, 1-CH₂), 3.78 (d, 4 H, ⁴J = 16 Hz, 1,4-CH₂), 6.60 (d, 4 H, ³J = 8 Hz, o/m-Bz-H am C⁵), 6.90, 7.93, 6.99 und 7.01 (4 d, 12 H, ³J = 8 Hz, o/m-Bz-H an C^{1,2,3,4}). – ¹³C NMR (50.32 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 21.08$ und 21.32 (CH₃), 31.42 (2,3-CH₂), 33.09 (1,4-CH₂), 33.88 (5-CH₂), 52.69 (CH_{Cp}), 128.48, 128.74, 129.03 und 129.35 (o,m-Bz-C), 128.99 und 129.99 (o,m-Bz-C am C⁵H), 135.27 (q-Bz-C am 2,3-CH₃), 135.62 (q-Bz-C am 1,4-CH₃), 135.72 und 135.83 (q-Bz-C am C⁵H), 137.40 (q-Bz-C am 2,3-CH₂),

138.85 (q-Bz-C am 1,4-CH₂), 140.17 (q-2,3-C_{Cp}), 143.21 (q-1, 4-C_{Cp}). – MS (120 °C) m/z (%): 588/587/586 (14/57/100) [C₅(BzCH₃)₅H{¹³/¹²C}]⁺ = [M]⁺, 483/482/481 (8/33/57) [M – BzCH₃ + H{¹³/¹²C}]⁺, 376/375 (7/12) [M – 2BzCH₃ + H{¹³/¹²C}]⁺, 196/195 (4/21) [M – BzCH₃ – 2 Tol + H{¹³/¹²C}]⁺, 105 (88) [BzCH₃]⁺ und andere Fragmente. – C₄₅H₄₆ (586.86): ber. C 92.10, H 7.90; gef. C 93.23, H 7.86.

Penta(4-methylbenzyl)cyclopentadienyllithium (2): Zu einer Lösung von **1** (4,85 g, 7,97 mmol) in 10 ml Tetrahydrofuran werden bei 0 °C langsam 5,4 ml (8,76 mmol) *n*-Butyllithium (1,7 mol/l in Hexan) getropft. Die entstehende blutrote Lösung von **2** wird direkt zur Synthese von **3** und **4** eingesetzt. – ¹H NMR (400 MHz, C₅D₅N): $\delta = 2.17$ (s, 15 H, CH₃), 4.24 (s, 10 H, CH₂), 7.02 (d, 10 H, ³J = 8 Hz, o/m-Bz-H), 7.39 (d, ³J = 8 Hz, o/m-Bz-H). – ¹³C NMR (100.58 MHz, C₅D₅N): $\delta = 20.50$ (CH₃), 33.07 (CH₂), 112.59 (q-CC₅), 128.50 und 128.64 (o/m-Bz-C), 133.21 (q-Bz-C am CH₃), 143.96 (q-Bz-C am CH₂).

Deca(4-methylbenzyl)ferrocen (3): Zu einer frisch dargestellten Lösung von **2** (1,7 mmol) in 10 ml Tetrahydrofuran wird bei –78 °C innerhalb einer halben Stunde eine Lösung von FeCl₂ (0,11 g, 0,9 mmol) in 10 ml Diethylether getropft und dann auf R. T. erwärmt. Die Lösemittel werden im Vakuum abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen und filtriert, aus dem Filtrat das Toluol abdestilliert und der hieraus gewonnene Rückstand in Hexan gelöst und erneut filtriert. Durch Einengen der gelben Lösung und Trocknen im Vakuum erhält man **3** als gelben Feststoff. Ausbeute: 0,37 g (33 %). Schmp. 95–97 °C. – IR $\nu = 3002$ w, 2977 w, 2920 m, 2861 w, 2733 w, 1898 w, 1792 w, 1772 w, 1652 w, 1646 w, 1616 w, 1538 w, 1512 s, 1456 m, 1443 m, 1413 w, 1379 w, 1322 w, 1296 w, 1264 w, 1245 w, 1214 w, 1192 w, 1183 w, 1141 w, 1113 m, 1052 w, 1039 w, 1021 m, 961 w, 938 w, 900 w, 886 w, 865 w, 841 w, 799 s, 768 w, 724 w, 689 w, 643–573 w, 562 w, 535 w, 523 w, 511 w, 499 w, 475 w, 457 w, 419 w, 328 w cm⁻¹. – ¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 2.29$ (s, 9 H, CH₃), 2.42 (s, 9 H, CH₃), 2.45 (s, 12 H, CH₃), 3.06 (s, 6 H, CH₂), 3.17–3.84 (m, 14 H, CH₂), 6.43 (d, 4 H, ³J = 8 Hz, o/m-Bz-H), 6.62 (d, 8 H, ³J = 8 Hz, o/m-Bz-H), 6.88, 6.92, 6.96, 7.01, 7.04, 7.06, 7.08 und 7.10 (8 d, 28 H, ³J = 8 Hz, o/m-Bz-H). – ¹³C NMR (50.32 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 21.05$, 21.28 und 21.37 (CH₃), 31.40, 31.39, 31.75, 33.08 und 33.87 (CH₂), 89.62 (C₅), 128.46, 128.71, 129.05, 129.26, 129.32 und 130.12 (o,m-Bz-C), 135.26, 135.31, 135.36, 135.73, 135.82, 136.39, 137.39, 138.83, 140.04, 140.16 und 143.20 (q-Bz-C und C₅-C). – MS (285 °C) m/z (%): 1228/1227/1226 (28/58/57) [(C₅(BzCH₃)₅)₂Fe{¹³/¹²C,⁵⁷/⁵⁶/⁵⁴Fe}]⁺ = [M]⁺, 1122/1121 [M – BzCH₃ + H{¹³/¹²C}]⁺, 1017/1016 (3/4) [M – 2BzCH₃ + H{¹³/¹²C}]⁺, 642/641 (12/24) [(C₅(BzCH₃)₅)Fe{¹³/¹²C,⁵⁷/⁵⁶/⁵⁴Fe}]⁺, 587/586 (2/4) [C₅(BzCH₃)₅ + H{¹³/¹²C}]⁺ und andere Fragmente. –

Tab. 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (4-MeC₆H₄CH₂)₅C₅H (**1**).

Formeleinheit	C ₄₅ H ₄₆
M _w [g mol ⁻¹]	586.86
Kristallgröße [mm ³]	0.46 × 0.52 × 0.66
Temperatur [K]	293(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Z (Formeleinheiten)	4
Gitterkonstanten	a = 11.227(3) Å, b = 18.789(4) Å, c = 17.834(3) Å, β = 106.69(2)°
V [Å ³]	3603.4(13)
D _c [g cm ⁻³]	1.080
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.061
F(000)	1260
Strahlung [Å]	Mo-Kα = 0.71069
Abtastwinkel [°]	(0.91 + 0.35 · tan θ)
Variable Abtastgeschwindigkeit [s]	max. 55
Apertur [mm]	2.0
Abtastmodus	w – 2θ
Messbereich [°]	1.61 < 2θ < 49.86
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 22, –21 ≤ l ≤ 21
Reflexe, gemessen	7021
Reflexe, unabhängig	6297 [R(int) = 0.0147]
Daten/Restraints/Parameter	6284 / 0 / 406
Goodness-of-fit (F ²)	1.252 ^a
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0590 ^b , wR2 ^c = 0.1726
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1165, wR2 = 0.2062
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	max. 0.170, min. –0.242

^a GOOF = $[\sum w(F_o - F_c)^2 / (n - p)]^{1/2}$; ^b R1 = $\sum (F_o - F_c) / F_o$;
^c wR2 = $[\sum w(F_o - F_c)^2 / wF_o^2]^{1/2}$.

C₉₀H₉₀Fe (1227.55): ber. C 88.06, H 7.39; gef. C 88.54, H 6.91.

Deca(4-methylbenzyl)stannocen (**4**): Zu einer frisch dargestellten Lösung von **2** (7,96 mmol) in 10 ml Tetrahydrofuran wird bei 0 °C innerhalb einer halben Stunde eine Lösung von SnCl₂ (0,63 g, 3,3 mmol) in 10 ml Tetrahydrofuran getropft, wobei sich eine gelbe Lösung bildet und sich ein grauer Feststoff am Kolbenrand absetzt. Aus der filtrierten Lösung wird Tetrahydrofuran im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand in 15 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Beim Einengen des Filtrats auf die Hälfte fällt unumgesetztes **2** (1,61 g (34 %) aus, das abfiltriert wird. Nach Abdestillieren des Toluols aus dem Filtrat verbleibt ein gelber Feststoff, der mit CH₂Cl₂/CH₃OH (2:1, 1:1, 1:2, 0:1) an Kieselgel chromatographisch gereinigt wird. Durch Einengen der erhaltenen gelben Lösung und Trocknen im Vakuum erhält man **4** als kräftig gelbes Pulver. Ausbeute: 1,92 g (45 %). Schmp. 90–92 °C. – IR ν = 3129 w, 3085 w, 3048 w, 3024 w, 3005 w, 2921 m, 2860 w, 2733 w, 1900 w, 1795 w, 1704 w, 1698 w, 1656 w, 1650 w, 1605 w, 1513 s, 1494 w, 1453 m, 1378 w, 1348 w, 1297 w, 1249 w, 1214 w, 1184 w, 1155 w, 1115 m, 1076 w,

1031 w, 1022 m, 965 w, 880 w, 838 w, 801 s, 766 w, 737 w, 699 w, 674 – 657 w, 620 w, 557 w, 515 w, 500 w, 480 m, 194 m cm⁻¹ – ¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.35 (s, 9 H, CH₃), 2.47 (s, 9 H, CH₃), 2.50 (s, 12 H, CH₃), 3.12 (s, 2 H, 5-CH₂), 3.24–3.82 (m, 18 H, CH₂), 6.51 (d, 8 H, ³J = 8 Hz, o/m-Bz-H), 6.68 (d, 32 H, ³J = 8 Hz, o/m-Bz-H). – ¹³C NMR (50.32 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.02, 21.04 und 21.27 (CH₃), 31.36, 31.47, 31.72, 31.75, 33.05 und 33.87 (CH₂), 89.06 (C₅), 128.40, 128.43, 128.54, 128.69, 128.82, 128.96, 128.98, 129.03, 129.16, 129.24, 129.30 und 129.33 (o,m-Bz-C), 135.60, 137.36, 140.13 und 143.17 (q-Bz-C und C₅-C). – MS (280 °C) m/z (%): 706/705/704/703 (2/2/5/1) [(C₅(BzCH₃)₅)Sn{¹³/12C,¹²⁰/118/116Sn}]⁺, 603/602/601/600 (3/6/4/5) [(C₅(BzCH₃)₅)Sn – BzCH₃{¹³/12C,¹²⁰/118/116Sn}]⁺, 588/587/586 (2/6/10) [(C₅(BzCH₃)₅) + H{¹³/12C}]⁺ und andere Fragmente. – C₉₀H₉₀Sn (1290.61): ber. C 83.68, H 7.09; gef. C 84.54, H 6.90.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall von **1** wurde mit einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer (PC-kontrolliert, Tieftemperaturanlage) vermessen. Die Zellparameter wurden ausgehend von 25 diffraktometrisch hochindizierten Reflexen im Bereich 14.2° < 2θ < 23.8° bestimmt. Die Aufnahme der Reflexe erfolgte mit variabler Abtastzeit (45 s) in Abhängigkeit von der Intensität, wobei 2/3 der Zeit zum Abtasten des Peaks und 1/6 zum Messen des rechten und linken Hintergrunds verwendet wurde. Die Kristallorientierung wurde alle 200 Intensitätsmessungen durch die Winkelbestimmung von drei Kontrollreflexen überprüft und bei einer Abweichung von mehr als 0,1 % eine neue Orientierungsmatrix aus den neu zentrierten 25 Reflexen bestimmt. Zusätzlich wurden die Intensitäten von drei Reflexen alle zwei Stunden auf Kristallzersetzung überprüft und keine nennenswerte Intensitätsabnahme beobachtet. Der Rohdatensatz wurde auf Lorenz- und Polarisierungseffekte [10] korrigiert.

Die Strukturlösung (Tab. 1) erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS 86) [11]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop mit SHELXL93 [12] verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf ihren Ideallagen (C-H 0.96 Å, U_{iso} = 0.08 Å²) dem Strukturmodell beigefügt. Die Atomstreu Faktoren aller Nichtwasserstoffatome wurden den Referenzen [13, 14], die der Wasserstoffatome den Referenzen [15] entnommen. Mehrere abschließende Full-Matrix-Least-Squares Verfeinerungen senkten den Residualwert auf 5.9 %. Moleküldarstellung: Diamond [16].

Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) wurden als „supplementary publication No. CCDC-254063“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **106**, 1827 (1994); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 1731 (1994).
- [2] H. Schumann, C. Janiak, R. D. Köhn, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **365**, 137 (1989).
- [3] M. J. Heeg, R. H. Herber, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4259 (1984).
- [4] H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckerman, M. J. Heeg, *Chem. Ber.* **119**, 2656 (1986).
- [5] a) H. Schumann, A. Kucht, H. Kucht, A. Lentz, L. Esser, R. Weimann, *Z. Naturforsch.* **48b**, 297 (1993); b) H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **487**, 245 (1995); c) H. Schumann, K. Sühring, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **496**, C5 (1995); d) H. Schumann, A. Lentz, *Z. Naturforsch.* **52b**, 40 (1997); e) H. Schumann, A. Lentz, *Z. Naturforsch.* **52b**, 45 (1997); f) H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, *Z. Naturforsch.* **52b**, 573 (1997).
- [6] H. Schumann, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *Chem. Ber.* **121**, 207 (1988).
- [7] S. H. Hirsch, W. J. Bailey, *J. Org. Chem.* **43**, 1490 (1978).
- [8] J. W. Chambers, A. J. Baskar, S. G. Bott, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *Organometallics* **5**, 1635 (1986).
- [9] H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, J. Loebel, J. J. Zuckerman, *Angew. Chem.* **97**, 765 (1985); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**, 773 (1985).
- [10] R. Fröhlich, XCAD4, Program for data reduction, Universität Münster (1994).
- [11] G. M. Sheldrick, SHELX 86, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen (1986).
- [12] G. M. Sheldrick, SHELX 93, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen (1993).
- [13] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).
- [14] D. T. Cromer, D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [15] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).
- [16] DIAMOND, K. Brandenburg, Universität Kiel (1999).