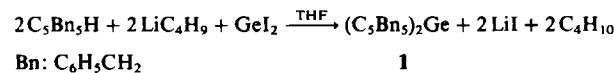


## Decabenzylgermanocen: Synthese und Struktur eines monomeren, luftstabilen Germanocens\*\*

Von Herbert Schumann\*, Christoph Janiak,  
Ekkehardi Hahn, Jörg Loebel und Jerold J. Zuckerman\*

Decaphenylstannocen<sup>[1]</sup> hat  $S_{10}$ -Symmetrie mit zwei parallelen Cyclopentadienytringen und einem stereochemisch inerten Elektronenpaar am Sn<sup>II</sup>-Zentralatom. Ob in den entsprechenden Verbindungen von Ge<sup>II</sup><sup>[2]</sup> oder Pb<sup>II</sup><sup>[2]</sup> gleiche Strukturverhältnisse vorliegen, ist noch nicht bewiesen. In den bisher untersuchten Germanocenen ( $C_5H_5$ )<sub>2</sub>Ge<sup>[3]</sup>, ( $CH_3C_6H_5$ )<sub>2</sub>Ge<sup>[4]</sup> und ( $C_5Me_5$ )<sub>2</sub>Ge<sup>[5]</sup> betragen dagegen die Schnittwinkel der beiden Cyclopentadienyringebenen zwischen 34 und 50°. Die Verbindungen sind sehr reaktiv.

Mit Decabenzylgermanocen **1** konnten wir nun erstmals ein Germanocen erhalten, das trotz nicht paralleler Cyclopentadienyringebenen gegenüber Luft stabil ist. **1** entsteht in großen, blaßgelben Kristallen durch Zugabe von Germaniumdiiodid zu einer frisch bereiteten Lösung von Pentabenzylcyclopentadienyllithium in Tetrahydrofuran (THF)<sup>[6]</sup>.



Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> zeigt, daß **1** (Abb. 1) monomer vorliegt und daß die beiden Cyclopentadienytringe an Ge<sup>II</sup>  $\eta^5$ -gebunden sind. Die Ebenen der beiden Cyclopentadienytringe bilden einen Winkel von 31°. Von den zehn Benzylgruppen sind sieben vom Zentralatom weg

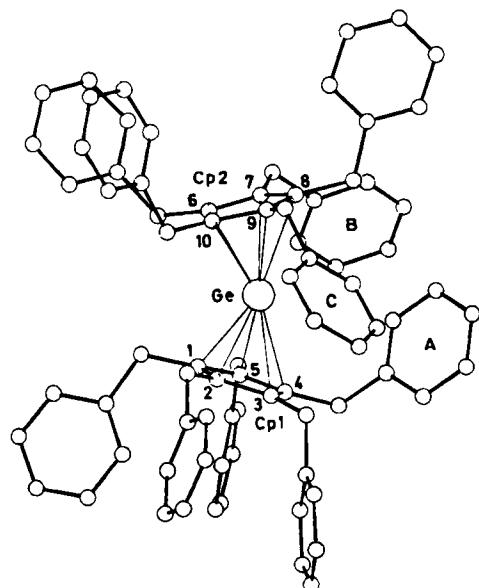


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ge-Cp1 2.240(4), Ge-Cp2 2.288(4), Ge-C1 2.444(4), Ge-C2 2.429(3), Ge-C3 2.623(4), Ge-C4 2.636(4), Ge-C5 2.528(4), Ge-C6 2.489(4), Ge-C7 2.661(4), Ge-C8 2.723(4), Ge-C9 2.613(4), Ge-C10 2.441(4); Cp1-Ge-Cp2 163.1(1) (Cp: Mittelpunkte der Cyclopentadienygruppen).

\* Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. C. Janiak, Dr. E. Hahn, J. Loebel  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. J. J. Zuckerman  
Department of Chemistry, University of Oklahoma  
Norman, OK 73019 (USA)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Sondermittel der TU Berlin unterstützt.

und drei zu ihm hin orientiert. Die Phenylringebene der Benzylgruppe A (Abstände Ge-C<sub>Ph</sub> 3.635 bis 5.509 Å) wird dabei vom angenommenen Vektor des freien Elektronenpaars am Germaniumatom durchstoßen. Die beiden Benzylgruppen B und C (Abstände Ge-C<sub>Ph</sub> 4.107 bis 5.847 bzw. 3.739 bis 5.554 Å) flankieren die Wirkungssphäre des freien Elektronenpaars.

Diese Ligandenanordnung gibt die Erklärung für die unerwartete Stabilität von **1** gegenüber Luftsauerstoff. Die Benzylgruppen bilden einen Schutzhügel nicht nur für die reaktiven Stellen der Cyclopentadienytringe, sondern vor allem für das zentrale Germaniumatom. Eine vergleichbare Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar eines zweiwertigen Elementes der vierten Hauptgruppe und einer Phenylgruppe wurde in  $[(PhO)_2PS_2]_2Sn$  gefunden<sup>[8]</sup>. Auch dort ist eine Phenylgruppe nahezu senkrecht zum postulierten Vektor des freien Elektronenpaars am Zinn orientiert, was ebenfalls zu einer außergewöhnlichen Luftstabilität der Verbindung führt.

Eingegangen am 3. Mai 1985 [Z 1289]

- [1] M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4259.  
[2] H. Schumann, C. Janiak, M. J. Heeg, J. J. Zuckerman, unveröffentlicht.  
[3] M. Grenz, E. Hahn, W.-W. du Mont, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 61.  
[4] J. Almlöf, L. Fernholz, K. Faegri, A. Haaland, B. E. R. Schilling, R. Seip, K. Taubøl, *Acta Chem. Scand.* **A37** (1984) 131.  
[5] L. Fernholz, A. Haaland, P. Jutzi, F. X. Kohl, R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **A38** (1984) 211.  
[6] Arbeitsvorschrift: Zu einer Suspension von 0.47 g (1.45 mmol) GeI<sub>2</sub> in 5 mL THF tropft man bei 0°C 2.90 mmol einer aus C<sub>5</sub>Bn<sub>5</sub>H [9] und LiC<sub>6</sub>H<sub>9</sub> in 15 mL THF bei 0°C frisch bereiteten Lösung von LiC<sub>5</sub>Bn<sub>5</sub>. Nach 2 h Rühren wird das THF im Vakuum abgezogen, der braune, ölige Rückstand in 20 mL Benzol aufgenommen, von Unlöslichem abdekantiert und die klare, gelborange Lösung bis zum Auftreten eines Niederschlages eingegengt. Durch Überschichten mit Pentan werden blaßgelbe Kristalle erhalten. Gesamtausbeute: 0.42 g (26%). Fp = 105°C (Zers.). Charakterisiert durch vollständige Elementaranalysen, IR-, Raman- und Massenspektren. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ = 4.02 (s, 20 H, CH<sub>2</sub>), 7.08 (m, 50 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).  
[7] **1:** P2<sub>1</sub>/n (Nichtstandardaufstellung von P2<sub>1</sub>/c), a = 17.539(5), b = 23.329(4), c = 14.890(2) Å, β = 106.90(2)°, V = 5829.4 Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber</sub> = 1.258 g/cm<sup>3</sup>; MoK<sub>α</sub>-Strahlung, -105(3)°C, 1°-ω-Scans. Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur ( $\mu$  = 5.28 cm<sup>-1</sup>). Lösung mit Patterson- und Verfeinerung mit Fourier-Techniken, 7602 unabhängige Reflexe, 5456 Reflexe ( $I \geq 2\sigma(I)$ ) für Berechnungen, R = 0.0438, R<sub>w</sub> = 0.0432. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51372, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[8] J. F. Lefferts, K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1410.  
[9] S. S. Hirsch, W. J. Bailey, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 4090.

## Heterogene Redoxkatalyse an Ti/TiO<sub>2</sub>-Kathoden – Reduktion von Nitrobenzol\*\*

Von Fritz Beck\* und Wolfgang Gabriel

In der Organischen Chemie kennt man eine Vielzahl von Reduktionen mit niedrigwertigen Titanverbindungen<sup>[1]</sup>, darunter die Reduktion von Nitroarenen mit Ti<sup>III</sup><sup>[2]</sup> und die reduktive Dimerisierung von Ketonen zu Olefinen mit Ti<sup>II</sup><sup>[3]</sup>. Die Reduktionsmittel werden dabei stöchiometrisch eingesetzt. Die Selektivität der Prozesse wird durch eine

\* Prof. Dr. F. Beck, Dipl.-Chem. W. Gabriel  
FB6 – Elektrochemie der Universität – Gesamthochschule  
D-4100 Duisburg 1

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.