

Tabelle 2.  $^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebungen und Molekulargewichte  $M$  der Dendri-mere 4–7.

Ver-bindung	$n$	Zahl der terminalen Funktionen PCl/CHO	$P_0$	$P_1$	$\delta(^{31}\text{P})$ [a]	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$M$
4a	1	6/-	52.3	63.1					909
4b	1	-/6	52.5	60.4					1423
5a	2	12/-	52.6	62.0	63.2				2389
5b	2	-/12	52.7	62.2	60.6				3417
6a	3	24/-	52.7	62.3	62.0	63.2			5349
6b	3	-/24	52.7	62.7	62.3	60.4			7405
7a	4	48/-	52.5	62.7	62.3	62.0	63.1		11269
7b	4	-/48	52.5	62.9	62.7	62.3	60.4		15381

[a]  $P_0$ : Phosphorkern;  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  und  $P_4$ : Phosphoratome der ersten, zweiten, dritten bzw. vierten Generation.

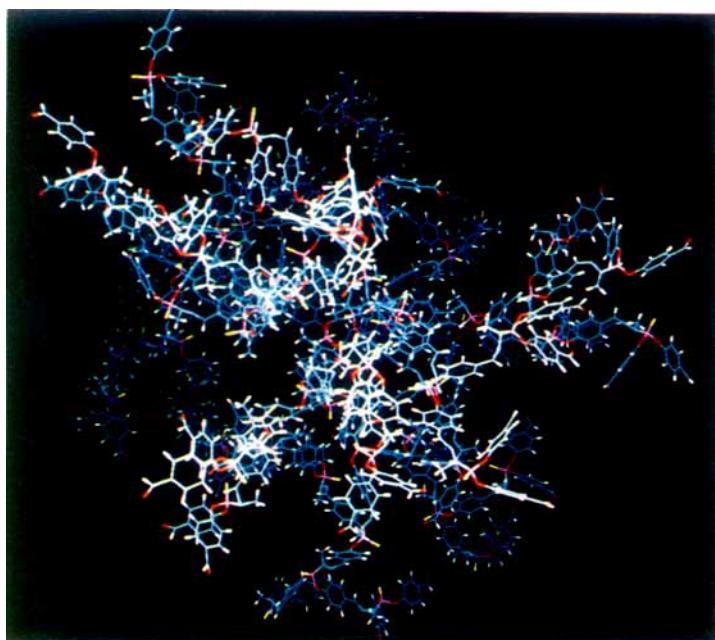


Abb. 2. Molecular-Modeling-Struktur des Dendrimers 7b.

eignet sein, da analoge Reaktionen mit  $\text{H}_2\text{NN}(\text{CH}_3)\text{POCl}_2$  **8**, gefolgt von **3** (oder umgekehrt) oder nur mit **8** durchgeführt werden können<sup>[5]</sup>. Umsetzungen mit **7a** oder **7b**<sup>[6]</sup>, um andere funktionelle Gruppen (Amino-, Phosphino-, Vinyl-, Allyl-, Säuregruppen) einzuführen, werden zur Zeit durchgeführt, und die Verwendung dieser Kaskadenmoleküle in Katalyse und Koordinationschemie wird untersucht.

## Experimentelles

**7a:** Eine Lösung des Polyaldehyds **6b** (0.0166 mmol, 0.123 g) in 4 mL  $\text{CHCl}_3$  wird bei 25 °C zu einer Lösung des frisch hergestellten Hydrazinderivats **3** (0.4 mmol, 0.072 g) in 4 mL  $\text{CHCl}_3$ , die 4 Å-Molekularsieb enthält, gegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wird 12 h gerührt und anschließend filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein gelbes Pulver, das mit 10 mL Ether gewaschen wird.

**7b:** Eine Lösung von **7a** (0.01 mmol, 0.113 g) in 5 mL THF wird zu einer Suspension des Natriumsalzes **1** (0.48 mmol, 0.069 g) in 5 mL THF getropft. Nach 12 h Rühren bei 25 °C wird abfiltriert. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum resultierende weiße Pulver wird mit 10 mL Ether gewaschen.

Eingegangen am 12. Februar 1994 [Z 6689]

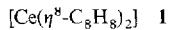
- [1] Übersichten: D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem. 1990*, **102**, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990*, **29**, 138; H. B. Mekelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, **104**, 1609 bzw. **1992**, **31**, 1571; M. F. Ottaviani, S. Bossmann, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, **116**, 661, zit. Lit.
- [2] H. Uchida, Y. Kabe, K. Yoshino, A. Kawamata, T. Tsumuraya, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, **112**, 7077; L. J. Mathias, T. W. Carothers, *ibid.* **1991**, **113**, 4043; E. A. Rebrov, A. M. Muzaferov, V. S. Papkov, A. A. Zhdanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1989**, **309**, 376; A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, **1400**.
- [3] K. Rengan, R. Engel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1084; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 987; R. Engel, K. Rengan, C. S. Chan, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, **77**, 221.
- [4] a) MAD kann von Oxford Molecular Ltd., Oxford Science Park, The Magdalene Centre, Sandford on Thame, OX4 4GA Oxford (Großbritannien), angefordert werden. b) M. Lipton, C. Still, *J. Comput. Chem.* **1988**, **9**, 343.
- [5] N. Launay, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, noch unveröffentlicht.
- [6] Entsprechend der von Newkome et al. [7] vorgeschlagenen systematischen Nomenklatur kann **7a** und **7b** wie folgt bezeichnet werden: **7a**: [48-Kaskade: thiophosphat[3]:{(phenoxy-4-(thiophosphonomethylhydrazino)methylen)<sup>4</sup>:chlorid}; **7b**: [48-Kaskade: thiophosphat[3]:{(phenoxy-4-(thiophosphonomethylhydrazino)methylen)<sup>4</sup>:phenoxy-4-aldehyd}].
- [7] G. R. Newkome, G. R. Baker, J. K. Young, J. G. Traynham, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1993**, **31**, 641.

## Ein effizienter Zugang zu Organocer(IV)-Komplexen: Synthese und Struktur von Bis[1,3,6-tris(trimethylsilyl)cyclooctatetraen]cer(IV)\*\*

Ulrike Kilimann, Regine Herbst-Irmer, Dietmar Stalke und Frank T. Edelmann\*

Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Synthese stabiler Organometallverbindungen von vierwertigem Cer gehört zu den präparativen Herausforderungen im Bereich der metallorganischen f-Elementchemie<sup>[1]</sup>. Hauptursache für das Scheitern zahlreicher Versuche zur Synthese von Organocer(IV)-Komplexen ist die ausgeprägte oxidierende Wirkung des Cer(IV)-Ions ( $E^0$  für  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  in  $\text{HCl}$ : + 1.28 V; in 8 M  $\text{HClO}_4$ : + 1.87 V<sup>[2]</sup>). Daher werden  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  oder  $[\text{pyH}]_2[\text{CeCl}_6]$  ( $\text{pyH}$  = Pyridinium-Kation) bei Reaktionen mit metallorganischen Reagentien wie  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  ausnahmslos zu Cer(III)-Produkten reduziert. Eine Reihe von Komplexen des Typs  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{CeX}]$  und  $[(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{CeX}_2]$  ( $X = \text{H}, \text{BH}_4, \text{Cl}, \text{N}_3, \text{CN}, \text{NCO}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{OR}, \text{O}_2\text{CR}, \text{SR}, \text{NH}_2, \text{Alkyl, Aryl})$ , die in den siebziger Jahren beschrieben wurden<sup>[3–6]</sup>, erwies sich durchweg als falsch charakterisiert<sup>[1]</sup>. Auch bei „ $[(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ce}]^{+}$ "<sup>[3]</sup> konnte nachgewiesen werden, daß es sich in Wirklichkeit um  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ce}(\text{thf})]$  handelte<sup>[7]</sup>. Zu den wenigen eindeutig charakterisierten Organocer(IV)-Komplexen gehört Bis(cyclooctatetraen)cer(IV) **1**, das auch Bis(8jannulen)cer(IV)



oder Cerocen genannt wird und von erheblichem theoretischen Interesse ist<sup>[8, 9]</sup>, sowie dessen 1,1-Dimethyl-derivat  $[\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_7\text{Me})_2]$ <sup>[10]</sup>. Komplex **1** wurde bereits 1976 von Cesca et al. entdeckt<sup>[11]</sup>; durch seine pyrophore Natur und die geringe

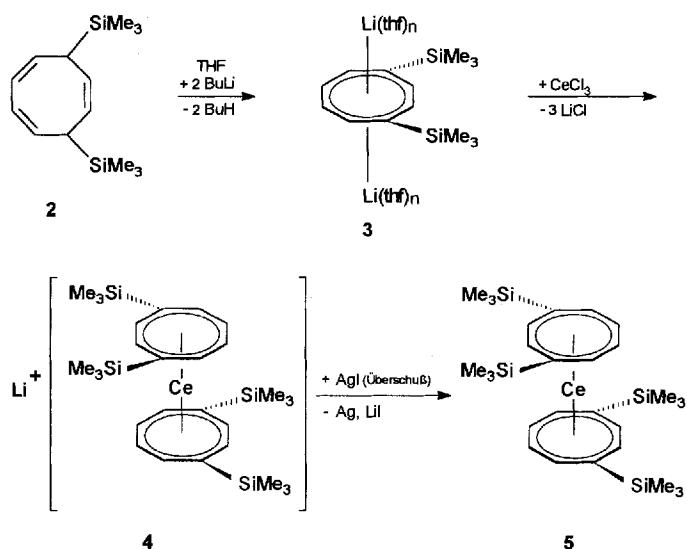
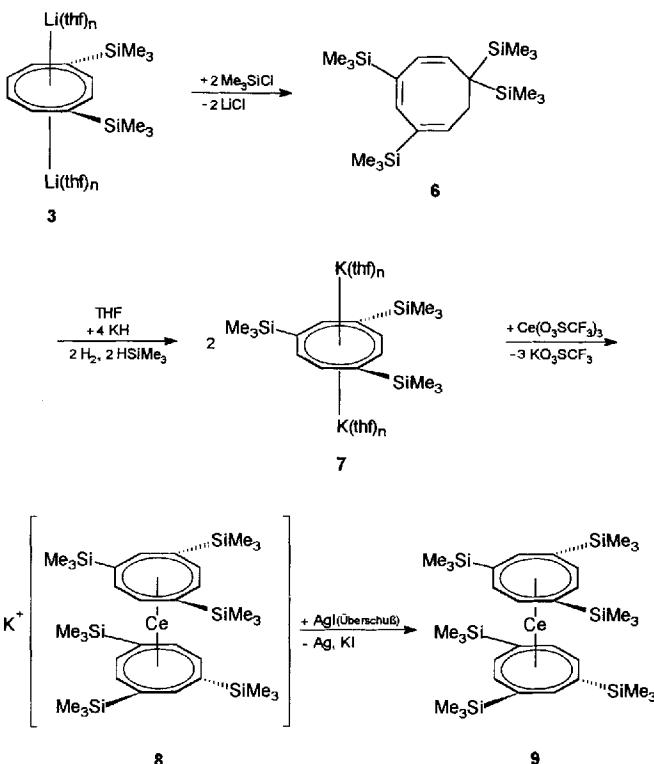
[\*] Priv.-Doz. Dr. F. T. Edelmann, Dr. U. Kilimann, Dr. R. Herbst-Irmer, Priv.-Doz. Dr. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/39-3373

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG gefördert.

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist unsubstituiertes **1** jedoch für Folgereaktionen wenig attraktiv. Wir beschreiben hier einen effizienten Zugang zu löslichen Bis(cyclooctatetraen)cer(iv)-Komplexen, die erstmals ein weitergehendes Studium dieser interessanten Substanzklasse ermöglichen.

Aus den oben genannten Gründen erschien die kontrollierte Oxidation von Cer(III)-Vorstufen zur Synthese neuer Cer(iv)-Komplexe geeigneter als der Weg über  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  oder  $[\text{pyH}]_2[\text{CeCl}_6]$ . Bei unserem Synthesekonzept sollten substituierte Cyclooctatetraen-Liganden das Ceratom sterisch abschirmen und so vor Zersetzungreaktionen schützen. Ähnlich wie in vielen Cyclopentadienylkomplexen, beispielsweise solche mit 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden<sup>[12, 13]</sup>, sollten raumerfüllende Trimethylsilyl-Substituenten dazu besonders gut geeignet sein.

Einer Anregung von Cloke et al.<sup>[14]</sup> folgend, wurde zunächst das Dianion von 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraen eingesetzt. Dessen Lithiumsalz **3** ist durch Metallierung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatrien **2** mit *n*-Butyllithium leicht zugänglich<sup>[13]</sup>. Die Ausgangsverbindung **2** kann in einer Ein-topfreaktion aus 1,5-Cyclooctadien gewonnen werden<sup>[15]</sup>. Die Reaktion von **3** mit wasserfreiem Certrichlorid im Molverhältnis 2:1 führt zum leuchtend grünen anionischen Sandwich-Komplex **4**, der wegen seiner extremen Oxidationsempfindlichkeit nicht isoliert, sondern gleich weiter zum neutralen Cer(iv)-Derivat umgesetzt wurde. Die gezielte Oxidation zu **5**



gelingt glatt und unter milden Bedingungen mit einem Überschuß an Silberiodid als Oxidationsmittel. Bis[1,4-bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraen]cer(iv) **5** ist das erste leicht zugängliche Derivat von **1**, dessen Löslichkeit Reaktivitätsstudien ermöglicht. Spektroskopisch reines, diamagnetisches **5** fällt als tiefviolettes Öl an, das sich erst ab 226 °C thermisch zersetzt. Im Gegensatz zur pyrophoren Stammverbindung **1**<sup>[11]</sup> kann **5** kurzzeitig an Luft gehandhabt werden. Im EI-Massenspektrum erscheint als massenhöchster Peak das Molekülion mit 6% relativer Intensität.

Die Synthese eines kristallinen Derivats von **1** gelang mit den neuen raumerfüllenden Liganden 1,3,6-(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C<sub>8</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>. In situ hergestelltes **3** reagiert mit zwei Äquivalenten Chlortrimethylsilan in Et<sub>2</sub>O/THF selektiv zu 1,3,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)cyclooctatetraen **6**<sup>[15]</sup>, das als farblose, sublimierbare Nadeln in 52% Ausbeute isoliert werden kann. Das Substitutionsmu-

ster von **6** wird eindeutig durch die NMR-Daten belegt. Das Vorhandensein zweier Trimethylsilylgruppen an einem Ringkohlenstoffatom ließ die gewünschte Derivatisierung zum substituierten Cyclooctatetraen-Dianion zunächst aussichtslos erscheinen (1,2,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadien lässt sich nämlich nicht am Cyclopentadienring metallieren<sup>[16]</sup>).

In der Tat erwies sich **6** als völlig inert gegenüber *n*-Butyllithium. Überraschend gelang die Metallierung jedoch mit Kaliumhydrid, wobei erst in siedendem THF eine merkliche Reaktion beobachtet wird. Neben der erwarteten Deprotonierung erfolgt dabei auch die Abspaltung einer Trimethylsilylgruppe in Form von Trimethylsilan. So gelangt man zum Dikaliumsalz des 1,3,6-Tris(trimethylsilyl)cyclooctatetraen-Dianions **7** (37%). Dieses lässt sich als farbloses, mikrokristallines Pulver der Zusammensetzung [K<sub>2</sub>(THF)]<sub>2</sub>[C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] isolieren und spektroskopisch charakterisieren. Die nachfolgende Reaktion mit Certriflat (Molverhältnis 2:1) führt zum äußerst luftempfindlichen, dunkelgrünen anionischen Komplex **8**, der in situ mit Silberiodid zu Bis[1,3,6-tris(trimethylsilyl)cyclooctatetraen]cer(iv) **9** oxidiert wurde. Dieses bildet permanganatfarbene, niedrigschmelzende (Schmp. = 38 °C) Kristalle, die kurzzeitig luftstabil sind und sich hervorragend in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan, Hexan oder Toluol lösen. Komplex **9** ist unzersetzt verdampfbar und liefert im EI-Massenspektrum den Molekülpeak mit 14% relativer Intensität.

Tiefviolette Einkristalle von **9** konnten aus Acetonitril gewonnen werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[17]</sup> bestätigt das Vorliegen eines neutralen Cer(iv)-Komplexes (Abb. 1). Die beiden Annulen-Ringe sind  $\eta^8$  an das Ceratom koordiniert. Die Ce1-C-Abstände streuen im Bereich von 267.0 bis 275.1 pm und sind vergleichbar mit denen verwandter Komplexe<sup>[10]</sup>. Beide C<sub>8</sub>-Ringe in **9** sind nicht coplanar. Der Winkel Ringzentrum-Ce-Ringzentrum beträgt 176.1° und ist damit nahezu identisch mit dem entsprechenden Wert im anionischen Yb(II)-Derivat [Yb(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (177°)<sup>[18]</sup>. Die nichtlineare Koordination des Metallatoms in **9** dürfte sterischer Natur sein. Die offene Seite von **9** ist diejenige, an der sich die Me<sub>3</sub>Si-Gruppen

von Si1 und Si3 (Abb. 1 rechts) mit 521.4 pm am nächsten kommen. Verglichen damit ist z.B. der Abstand Si2 ··· Si4 auf der geschlossenen Seite 30 pm länger. Alle anderen Si ··· Si-Abstände bewegen sich zwischen 570 und 590 pm.

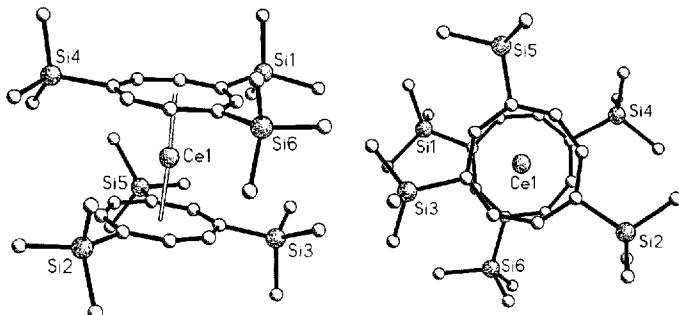


Abb. 1. Seitenansicht (links) von und Aussicht (rechts) auf **9**; mittlere Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Ce1-C (Mittelwert) 270.4(7) (267.0(6)–275.1(7)), Ce1-Ringzentrum 197.6(6) und 197.7(6); Ringzentrum-Ce1-Ringzentrum 176.1(3).

Die ausgesprochen gute Löslichkeit von **9** ist sicher auf die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen zurückzuführen, die wie ein Räderwerk ineinander greifen (Abb. 2) und das Metallatom mit einer organischen Hülle umgeben.

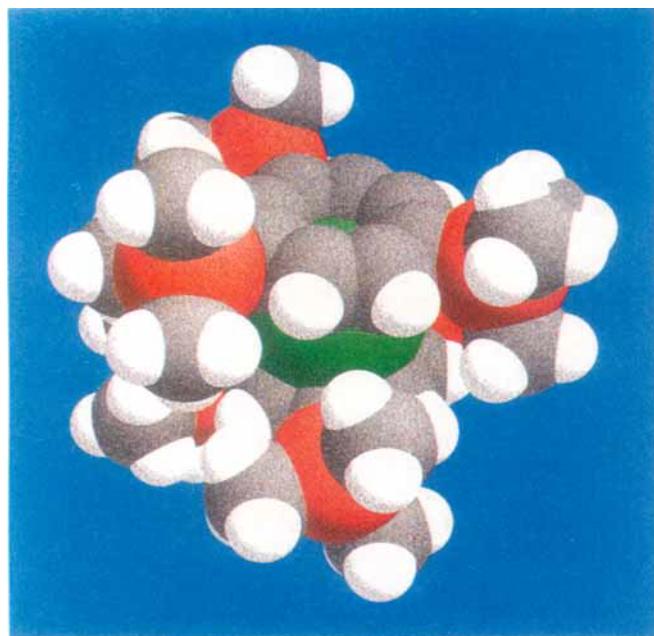


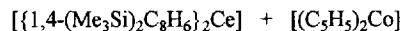
Abb. 2. Kalottenmodell von **9**.

Um eine Aussage über die Rotationsbarriere in Sandwich-Komplexen des  $1,3,6-(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_8\text{H}_5^-$ -Liganden machen zu können, wurde auch der zu **9** analoge Urankomplex **10** synthetisiert und dessen temperaturabhängiges  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum analysiert. Dunkelgrünes **10** ist durch Umsetzung von wasserfreiem Urantetrachlorid mit zwei Äquivalenten **7** leicht erhältlich. Auch dieser Komplex ist kurzzeitig luftstabil, während die unsubstituierte Stammverbindung  $[\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$  stark pyrophor ist<sup>[19]</sup>. Im EI-Massenspektrum von **10** erscheint der Molekülpeak mit 100% relativer Intensität. Aus der Koaleszenz der  $\text{SiMe}_3$ -Signale im temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

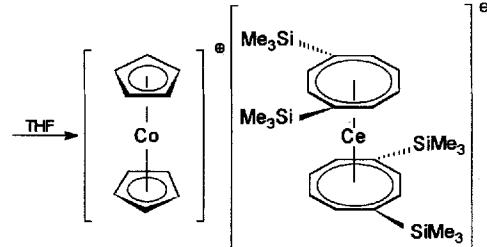
von **10** läßt sich die Energiebarriere für die Rotation der beiden substituierten Cyclooctatetraenringe zu  $\Delta G^+ = 18 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmen.

Dieser Wert erscheint überraschend niedrig, wenn man ihn mit der Rotationsbarriere von  $34.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  vergleicht, die von Streitwieser et al. für Bis[1,4-bis(*tert*-butyl)cyclooctatetraen]uran ermittelt wurde<sup>[20]</sup>. Wir erklären uns diesen Unterschied damit, daß die substituierten Cyclooctatetraen-Liganden in **10** keine vollständige Rotation, sondern nur eine Oszillationsbewegung ausführen. Das gleiche Phänomen wurde bereits von Okuda für  $1,1',2,2',4,4'$ -Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen NMR-spektroskopisch nachgewiesen<sup>[21, 22]</sup>. Mit  $11.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  ist hier die Rotationsbarriere genauso hoch wie die in  $1,1',3,3'$ -Tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen mit nur vier Silylgruppen.

Mit der leichten Verfügbarkeit löslicher Cer(iv)-Komplexe eröffnen sich auch vielversprechende Perspektiven für neuartige Elektronenübertragungsreaktionen. Als erstes Beispiel sei die Redoxreaktion von **5** mit Cobaltocen beschrieben, die unter Reduktion zur salzartigen  $\text{Ce}^{III}$ -Verbindung **11** führt. In dieser Heterodimetallverbindung ist sowohl das Kation als auch das Anion ein Sandwich-Komplex. Spektroskopisch läßt sich das grüne Cobaltoceniumsalz **11** problemlos charakterisieren.



**5**



**11**

Die Weiterentwicklung der Redoxchemie von **5** und **9** sowie die Einsatzmöglichkeiten dieser Komplexe als lösliche Oxidationsmittel in der organischen Synthese wird derzeit untersucht.

## Experimentelles

Synthese und Charakterisierung: Alle Arbeiten wurden in gereinigter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt.

**5:** 6.1 g (24.4 mmol) **2** [14] werden in 50 mL THF bei  $-30^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit 48.8 mmol  $n\text{BuLi}$  versetzt. Man entfernt die Kühlung und läßt anschließend 1 h bei Raumtemperatur röhren. Zu der braunen Lösung wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  eine Suspension von 3.0 g (12.2 mmol)  $\text{CeCl}_3$  [23] in 30 mL THF gegeben (Farbumschlag nach grün). Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, röhrt noch 2 d, filtriert anschließend über eine Schicht Celite und versetzt das Filtrat mit 5.6 g (24.0 mmol)  $\text{AgI}$ . Man beobachtet neben der Bildung von elementarem Ag einen sofortigen Farbumschlag der Lösung nach tiefviolettfarben. Das Reaktionsgemisch wird 12 h unter Lichtausschluß gerührt, eingeeigt, mit 50 mL Hexan versetzt und sorgfältig filtriert. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert 3.1 g **5** (40%) als tiefviolette, öliges Produkt. Korrekte Elementaranalyse: Schmp.  $226^{\circ}\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (250.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.13$  (m,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 2H, Ring-H), 5.98 (m, 2H, Ring-H), 5.92 (m,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 11$  Hz,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 3$  Hz, 2H, Ring-H), 5.88 (m,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 2H, Ring-H), 5.83 (m, 2H, Ring-H), 5.72 (m,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 11$  Hz,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 3$  Hz, 2H, Ring-H), 0.08 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.07 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  (49.7 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ):  $\delta = -5.44$  (s),  $-5.43$  (s); MS (EI):  $m/z: 636 ([M]^+$ , 6%), 388 [ $[\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2(4-\text{SiMe}_3)_2]^+$ , 52%], 249 [ $[\text{C}_8\text{H}_8(1,4-\text{SiMe}_3)_2]^+$ , 4%], 73 ( $[\text{SiMe}_3]^+$ , 100%); IR (KBr, reine Substanz):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1578$  m, 1310 m, 1249 sst,

1102 st, 1080 m, 1004 m, 975 m, 929 st, 880 st, 839 sst, 751 st, 715 m, 633 st, 565 m, 511 m, 447 m, 372 m.

**6:** Zu einer Lösung von 30 g (119.8 mmol) **2** [14] in 200 mL THF werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  239.6 mmol *n*BuLi getropft. Anschließend läßt man die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt noch 12 h. Die nun tiefbraune Lösung wird bei  $-10^{\circ}\text{C}$  unter Röhren zu einer Lösung von 26.0 g (239.6 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in 150 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Man läßt 10 min bei  $-10^{\circ}\text{C}$ , danach 12 h bei Raumtemperatur reagieren, filtriert den Ansatz sorgfältig und engt das Filtrat im Vakuum zur Trockne ein. Man versetzt das Rohprodukt mit 250 mL wasserfreiem MeOH, filtriert heiß von ungelösten Bestandteilen ab. Abkühlen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  liefert 24.7 g (52%) **6**. Hellelbe, nadelförmige Kristalle, Schmp.  $87^{\circ}\text{C}$ , korrekte Elementaranalyse;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400.1 MHz):  $\delta = 6.15$  (ddd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 9 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1 \text{ Hz}$ , 1 H, Ring-H), 5.51 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 11 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 9 \text{ Hz}$ , 1 H, Ring-H), 5.43 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 13 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1 \text{ Hz}$ , 1 H, Ring-H), 5.22 (ddd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 11 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1 \text{ Hz}$ , 1 H, Ring-H), 5.18 (ddd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 13 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 1 \text{ Hz}$ , 1 H, Ring-H), 4.27 (ddd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 9 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 9 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H},\text{H}) = 1 \text{ Hz}$ , 1 H, Ring-H), 0.10 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.04 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.03 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ),  $-0.03$  (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.6$  (s, Ring-C), 143.1 (t,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 66 \text{ Hz}$ , Ring-C), 133.1 (s, Ring-C), 131.0 (s, Ring-C), 129.0 (s, Ring-C), 126.2 (s, Ring-C), 37.4 (t,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 43 \text{ Hz}$ , Ring-C), 29.9 (t,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 53 \text{ Hz}$ , Ring-C),  $-1.3$  (t,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 52 \text{ Hz}$ ,  $\text{SiMe}_3$ C),  $-1.4$  (t,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 52 \text{ Hz}$ ,  $\text{SiMe}_3$ C),  $-1.5$  (t,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 52 \text{ Hz}$ ,  $\text{SiMe}_3$ C),  $-3.1$  (t,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}) = 51 \text{ Hz}$ ,  $\text{SiMe}_3$ C);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.3$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.0 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.4 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.6 (s,  $\text{SiMe}_3$ ); MS (EI):  $m/z$ : 394 ( $[M^+]$ , 34%), 321 ( $[M - \text{SiMe}_3^-]$ , 60%), 233 ( $[M - 2 \text{SiMe}_3^- \text{CH}_3^+]$ , 54%), 73 ( $[\text{SiMe}_3^+]$ , 100%); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1578 \text{ m}, 1310 \text{ m}, 1249 \text{ sst}, 1102 \text{ st}, 1080 \text{ st}, 1004 \text{ m}, 975 \text{ m}, 929 \text{ st}, 880 \text{ st}, 839 \text{ sst}, 751 \text{ st}, 715 \text{ st}, 686 \text{ st}, 633 \text{ st}, 565 \text{ m}, 511 \text{ m}, 447 \text{ m}, 372 \text{ m}$ .

**7:** 2.5 g (6.3 mmol) **6** und 0.8 g (20.0 mmol) KH werden in 50 mL THF 2 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird vom überschüssigen KH abfiltriert, die orange Lösung eingedampft, der Rückstand in 40 mL Hexan aufgenommen und 3 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.57 g (37%) eines weißen, mikrokristallinen Pulvers. Korrekte Elementaranalyse; Schmp.  $247^{\circ}\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (250.1 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 6.39$  (m, 1 H, Ring-H), 6.34 (m, 1 H, Ring-H), 6.30 (m, 1 H, Ring-H), 6.23 (m, 1 H, Ring-H), 6.18 (m, 1 H, Ring-H), 3.62 (m, 12 H, THF), 1.79 (m, 12 H, THF), 0.32 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.27 (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = -2.3$  (s),  $-3.2$  (s, halbe Intensität); MS (EI):  $m/z$ : 320 ( $[\text{C}_8\text{H}_5(\text{SiMe}_3)_3^+]$ , 8%), 247 ( $[\text{C}_8\text{H}_5(\text{SiMe}_3)_3^+]$ , 42%), 73 ( $[\text{SiMe}_3^+]$ , 100%); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1734 \text{ m}, 1532 \text{ m}, 1304 \text{ m}, 1240 \text{ sst}, 1216 \text{ m}, 1081 \text{ sst}, 1046 \text{ sst}, 975 \text{ st}, 924 \text{ m}, 889 \text{ m}, 870 \text{ st}, 824 \text{ sst}, 740 \text{ sst}, 672 \text{ m}, 633 \text{ m}, 567 \text{ m}, 511 \text{ m}$ .

**9:** 2.5 g (3.6 mmol) **7** in 50 mL THF werden unter Röhren bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit einer Suspension von 1.1 g (1.8 mmol)  $\text{Ce}(\text{O}_2\text{SCF}_3)_3$  [24] in 30 mL THF versetzt. Dabci färbt sich die Lösung leuchtend grün. Man läßt anschließend noch 12 h unter Rückfluß reagieren und gibt bei Raumtemperatur 0.9 g (3.6 mmol) AgI hinzu, wobei es zu einem sofortigen Farchseln nach violett kommt. Nach 1 h Röhren unter Lichtauschluß engt man die Lösung ein, nimmt den Rückstand in 50 mL Hexan auf, filtriert, dampft das Filtrat vollständig ein und versetzt den Rückstand mit 50 mL MeCN. Kristallisation bei Raumtemperatur liefert 0.5 g (33%) **9** als mikrokristalline, tief-violette Substanz. Korrekte Elementaranalyse: Schmp.  $38^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (250.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.43$  (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 12 \text{ Hz}$ , 4 H, Ring-H), 6.00 (s,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 12 \text{ Hz}$ , 4 H, Ring-H), 5.61 (s, 2 H, Ring-H), 1.11 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.99 (s, 36 H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -1.74$  (s),  $-3.09$  (s, halbe Intensität); MS (EI):  $m/z$ : 780 ( $[M^+]$ , 14%), 708 ( $[M - \text{SiMe}_3^-]$ , 2%), 460 ( $[\text{CeC}_8\text{H}_5(\text{SiMe}_3)_3^+]$ , 100%), 386 ( $[\text{CeC}_8\text{H}_5(\text{SiMe}_3)_3^+]$ , 8%), 73 ( $[\text{SiMe}_3^+]$ , 38%).

**10:** Zu einer Lösung von 2.5 g (3.6 mmol) **7** in 50 mL THF gibt man bei  $0^{\circ}\text{C}$  0.7 g (1.8 mmol)  $\text{UCl}_4$  [24] in 30 mL THF. Die Lösung wird anschließend 3 h bei Raumtemperatur gerührt, eingeengt, mit 30 mL Hexan versetzt und noch weitere 12 h gerührt. Anschließend wird heiß filtriert und auf 10 mL eingeengt. Abkühlen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  liefert 0.4 g (28%) **10** als grüne Kristalle. Korrekte Elementaranalyse; Schmp.  $110^{\circ}\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (250.1 MHz,  $[\text{D}_4]\text{THF}$ ):  $\delta = 0.03$  (m, 10 H, Ring-H),  $-7.30$  (br. s, 36 H,  $\text{SiMe}_3$ ),  $-9.10$  (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $[\text{D}_4]\text{THF}$ ):  $\delta = -120.7$  (s); MS (EI):  $m/z$ : 878 ( $[M^+]$ , 100%), 806 ( $[M^+ - \text{SiMe}_3]$ , 3%), 732 ( $[M^+ - 2 \text{SiMe}_3]$ , 5%), 558 ( $[\text{UC}_8\text{H}_5(\text{SiMe}_3)_3^+]$ , 51%), 73 ( $[\text{SiMe}_3^+]$ , 44%); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1260 \text{ sst}, 1249 \text{ st}, 1090 \text{ sst}, 1019 \text{ sst}, 836 \text{ st}, 801 \text{ sst}, 747 \text{ m}, 638 \text{ m}$ .

**11:** 2.0 g (3.1 mmol) **5** und 0.6 g (3.1 mmol)  $\text{Cp}_2\text{Co}$  [26] werden mit 40 mL THF versetzt und 3 h gerührt. Die anfänglich violette Lösung wird dabei rotbraun. Man filtriert über eine dünne Schicht Celite, engt das Filtrat vollständig ein, nimmt den Rückstand in 50 mL Hexan auf, und isoliert und trocknet den ausgefallenen grünen Feststoff. Man erhält 0.2 g (7%) **11** als pyrophoren, extrem luftempfindlichen Feststoff. Korrekte Elementaranalyse; Schmp.  $142^{\circ}\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (250.1 MHz,  $[\text{D}_4]\text{THF}$ ):  $\delta = 6.21 - 5.79$  (m, 12 H, Ring-H), 1.30 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.05 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.90 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 0.08 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $[\text{D}_4]\text{THF}$ ):  $\delta = -2.4$  (s),  $-5.3$  (s); MS (EI):  $m/z$ : 248 ( $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+]$ , 16%), 189 ( $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+]$ , 50%), 124 ( $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+]$ , 11%), 73 ( $[\text{SiMe}_3^+]$ , 100%); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1413 \text{ m}, 1306 \text{ m}, 1261 \text{ sst}, 1248 \text{ m}, 1092 \text{ sst}, 1037 \text{ sst}, 980 \text{ m}, 937 \text{ m}, 861 \text{ m}, 836 \text{ st}, 800 \text{ sst}, 750 \text{ m}, 688 \text{ m}, 637 \text{ m}, 463 \text{ m}$ .

- [1] H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 484.
- [2] D. A. Johnson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1977**, *20*, 1.
- [3] B. L. Kalsotra, S. P. Anand, R. K. Multani, B. D. Jain, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 87.
- [4] B. L. Kalsotra, R. K. Multani, B. D. Jain, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 2265.
- [5] S. Kapur, B. L. Kalsotra, R. K. Multani, B. D. Jain, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 1689.
- [6] S. Kapur, B. L. Kalsotra, R. K. Multani, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3966.
- [7] G. B. Deacon, T. D. Tuong, D. G. Vince, *Polyhedron* **1983**, *2*, 969.
- [8] N. Rösch, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7237; N. Rösch, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *94*, 297.
- [9] M. Dolg, P. Fulde, W. Küchle, C.-S. Neumann, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3011.
- [10] T. R. Boussie, D. C. Eisenberg, J. Rigsbee, A. Streitwieser, A. Zalkin, *Organometallics* **1991**, *10*, 1922.
- [11] A. Greco, S. Cesca, G. Bertolini, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 321.
- [12] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1190.
- [13] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1191.
- [14] N. C. Burton, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, H. C. de Lemos, A. A. Sameh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1463.
- [15] Nach Abschluß unserer Arbeiten wurde die Verbindung **6** auch von Cloke et al. publiziert: N. C. Burton, F. G. N. Cloke, S. C. P. Joseph, H. Karamallakis, A. A. Sameh, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 39.
- [16] P. Jutzi, R. Sauer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, C29.
- [17] Kristalldaten von **9**:  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_8\text{H}_5]_2\text{Ce}$ ,  $M = 781.51$ , orthorhomatisch, Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 2232.2(4)$ ,  $b = 1647.6(3)$ ,  $c = 1132.3(2)$  pm,  $V = 4.163(1)$  nm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.247 \text{ Mgm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1640$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = -120^{\circ}\text{C}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\alpha) = 1.286 \text{ mm}^{-1}$ , Kristallabmessungen:  $0.6 \times 0.6 \times 0.4$  mm,  $4^{\circ} \leq \theta \leq 50^{\circ}$ ; von den 5491 gesammelten Reflexen sind 5084 unabhängig, und 5080 wurden zur Verfeinerung von 388 Parametern benutzt; größte Restelektronendichte:  $1572 \text{ e nm}^{-3}$ ,  $R(F > 4\sigma(F)) = 0.039$ ,  $wR2 = 0.115$  (alle Daten) mit  $R1 = \sum |F_0| - |F_1| / \sum |F_0|$  und  $wR2 = (\sum w(F_0^2 - F_1^2)^2 / \sum w(F_0^2))^{0.5}$ . Die Daten wurden auf einem Stoe-Huber-Eigenbaudiffraktometer gesammelt. Die Intensitätsmessungen wurden am schockgekühlten Kristall im Öltopfen [26] nach der  $2\theta/\omega$ -Abtastung durchgeführt. Alle Daten wurden semiempirisch absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde durch Patterson- und Fourier-Methoden gelöst (SHELXS-90) [27] und nach dem Kleinst Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert [28]. Die Verfeinerung des Inversions-Zwillingsparameters [29] ( $x = 0.00(2)$  für  $x = 0$  bei der korrekten absoluten Struktur und  $x = +1$  bei der invertierten Struktur) bestätigte die absolute Struktur von **9**. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturer untersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [18] S. A. Kinsley, A. Streitwieser, A. Zalkin, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1979**, *35*, 1068.
- [19] A. Streitwieser, U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364.
- [20] W. D. Luke, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3241.
- [21] J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *160*, 97.
- [22] J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1899.
- [23] J. H. Freeman, M. L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *7*, 224.
- [24] F. E. Hahn, J. Mohr, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 481.
- [25] J. A. Herrmann, J. F. Suttle, *Inorg. Synth.* **1957**, *5*, 143.
- [26] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [27] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [28] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, 1993.
- [29] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876.

Eingegangen am 26. März 1994 [Z 6800]