



1,4-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>6</sub><sup>2-</sup> hatten kurz zuvor Cloke et al. hergestellt<sup>[14d]</sup>; die Synthese von 1,3,6-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>8</sub>H<sub>5</sub><sup>2-</sup> gelang – aufbauend auf entsprechende Versuche von Cloke et al.<sup>[14d]</sup> – erst Edelman et al.

Die erwartungsgemäß diamagnetischen, mehrfach silylierten Sandwichkomplexe **9** und **10** lösen sich nicht nur hervorragend in unpolaren Solventien wie Hexan und Pentan, sondern sind auch kurzzeitig an Luft stabil. Die Kristallstrukturanalyse des gut kristallisierenden Komplexes **10** (Abb. 1) bestätigt die erwartete<sup>[10]</sup> Sandwichstruktur mit zwei nahezu parallelen, η<sup>8</sup>-koordinierenden Achtringen und geringfügig *exo* gerichteten Me<sub>3</sub>Si-Substituenten, die das Cer(IV)-Ion gut abschirmen. Der mittlere Ce-C-Abstand ist mit 270.4 pm nur geringfügig kürzer als im Bis([8]annulen)cerat(III)-Ion von **13** (275.3 pm; siehe unten). Ähnlich dicht zusammen<sup>[15a]</sup> liegen die entsprechenden Werte für **6** (269.2 pm<sup>[10]</sup>) und [K(diglyme)][Ce<sup>III</sup>(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>] (273.9 pm<sup>[16]</sup>; diglyme = Diethylen glycoldimethylether).

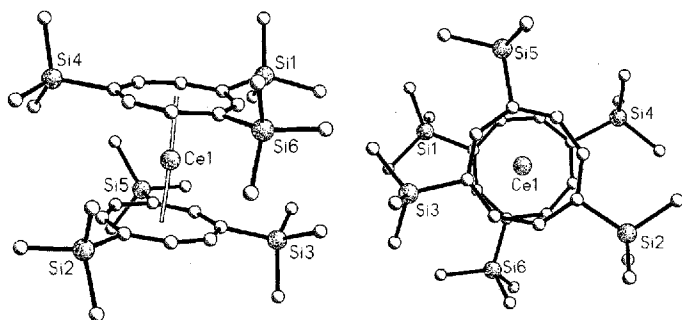
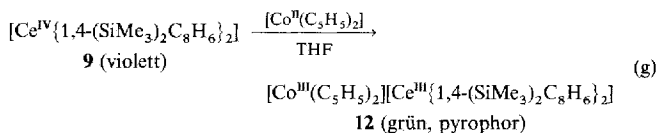


Abb. 1. Struktur des Komplexes **10** [14] im Kristall. Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts).

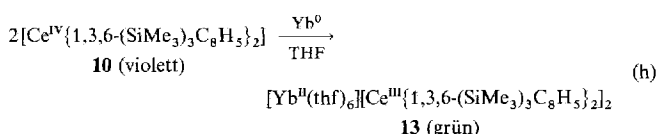
Es sollte nun auch endgültig entschieden werden können, ob das Anion [Ce<sup>III</sup>(cot')<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (cot' = (Me<sub>3</sub>Si)<sub>n</sub>C<sub>8</sub>H<sub>8-n</sub><sup>2-</sup> mit *n* = 0–3) tatsächlich bis zum Dianion [Ce<sup>II</sup>(cot')<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (siehe **4** in Schema 1) reduziert werden kann und ob das solvensfreie [Ce<sub>2</sub>(cot')<sub>3</sub>] (siehe **2** in Schema 1) vielleicht sogar ein echter Lanthanoid-Tripel-decker-Komplex ist. Im übrigen könnten Edelman et al. UCl<sub>4</sub> mit K<sub>2</sub>[1,3,6-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>] analog zu der Reaktion in Gleichung (b) glatt in dunkelgrünes, kurzzeitig luftstabilen [U<sup>IV</sup>{1,3,6-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>}<sub>2</sub>] **11** überführen<sup>[14a–c]</sup>. Reagieren möglicherweise Cer(IV)-Verbindungen und K<sub>2</sub>[(Me<sub>3</sub>Si)<sub>n</sub>C<sub>8</sub>H<sub>8-n</sub>] (*n* = 2, 3) doch zu Bis([8]annulen)cer-Komplexen [siehe Gl. (c)]? Und warum sollte sich mit Hilfe der silylierten Liganden nicht auch der Mehrstufenmechanismus der Bildung von [U<sup>IV</sup>(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[4]</sup> [siehe Gl. (b)] aufklären lassen? Die neuen, relativ problemlos handhabbaren Bis([8]annulen)cer- und -uran-Derivate sollten sich auch gut für systematische elektrochemische Untersuchungen eignen; bislang wurde nur das Potential für das Redoxpaar [Ce<sup>IV</sup>(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]/[Ce<sup>III</sup>(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> bestimmt: Der cyclovoltammetrisch bestimmte Wert für *E*<sup>o</sup> beträgt –1.28 V<sup>[4, 6]</sup>. Dieser unterscheidet sich signifikant von dem des ebenfalls metallorganischen Redoxpaars [Ce<sup>IV</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(O*i*Pr)]/[Ce<sup>III</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(O*i*Pr)]<sup>-</sup> (+0.32 V<sup>[15b]</sup>) sowie besonders von repräsentativen *E*<sup>o</sup>-Werten rein anorganischer Redoxpaare in H<sub>2</sub>O (pH < 7), z.B. *E*<sup>o</sup>(Ce<sup>IV</sup>/Ce<sup>III</sup>) = +1.61 V<sup>[1a]</sup>.

Edelman et al. haben bereits einige Reaktionen mit **9**, **10** und **11** durchgeführt, die eine vielversprechende, nicht zuletzt auch präparativ interessante Redoxchemie ihrer neuen Bis([8]an-

nulen)metall(IV)-Verbindungen erwarten lassen. So wird Komplex **9** trotz des sehr negativen *E*<sup>o</sup>-Werts von **1** leicht durch Cobaltocen (*E*<sup>o</sup>([Co<sup>II</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]/[Co<sup>III</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) = –0.86 V<sup>[17]</sup>) zur neuen, vorerst als Salz formulierten Verbindung **12** reduziert<sup>[14a]</sup> [Gl. (g)].



Das Auftreten von zwei <sup>1</sup>H-NMR-Signalen für die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden von **12** bei höherem Feld als für das diamagnetische [Co<sup>III</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Ion üblich (δ = 1.30, 0.90 ([D<sub>8</sub>]THF)<sup>[14a]</sup>) schließt mögliche Überraschungen auch hinsichtlich der Struktur von festem **12** nicht aus. Mit elementarem Ytterbium als Reduktionsmittel entsteht aus **10** das bereits kristallstrukturanalytisch charakterisierte Salz **13**<sup>[18]</sup> [Gl. (h)]. Dessen Kation



verliert unerwartet leicht alle sechs THF-Liganden. Angesichts der für einige Kontaktionenpaare vom Typ [M<sup>I</sup>L<sub>x</sub>{Ln<sup>III</sup>(cot)<sub>2</sub>}] (L = Ligand, Ln = Lanthanoid, cot = C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>2-</sup>) röntgenographisch belegten η<sup>8</sup>-Koordination eines ansonsten koordinativ nicht abgesättigten Alkalimetall-Ions durch einen der Ringliganden<sup>[10, 19]</sup> (Abb. 2 links) wäre für das THF-freie, violette Folgeprodukt **13a** eine ideale Tetradecker-Anordnung vorstellbar (Abb. 2 rechts)<sup>[14b, c]</sup>. Tatsächlich weist das Massenspek-

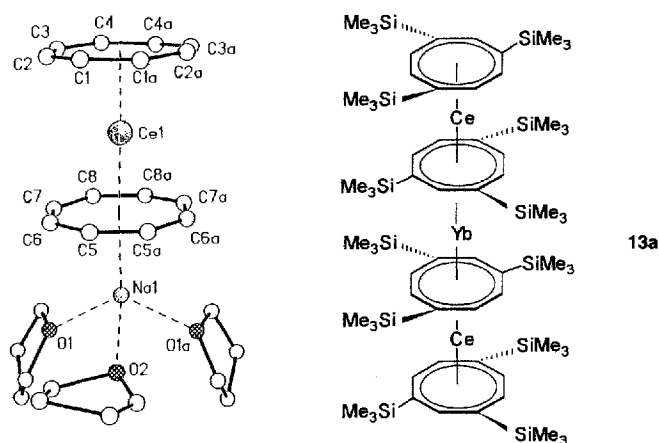
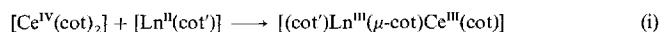
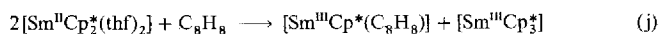


Abb. 2. Links: Struktur des Komplexes [Na(thf)<sub>3</sub>(μ-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Ce(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)] [19] im Kristall. Rechts: Mögliche Struktur von **13a**.

trum von **13a** einen Molekülpeak mit einem entsprechenden Isotopenmuster auf<sup>[18]</sup>. Analog könnten Umsetzungen gemäß Gleichung (i) mit Ln = Eu, Sm, Yb ohne koordinierende Lösungsmittel vielleicht zu Heterodimetall-Tripeldeckerverbindungen führen.

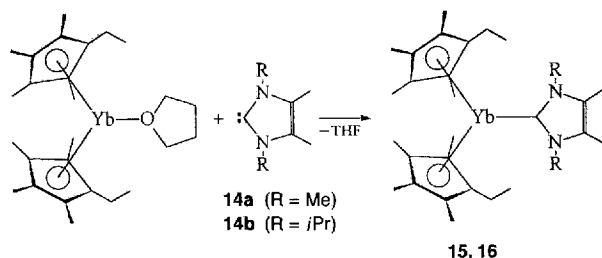


Daß Organolanthanoid(II)-Verbindungen, besonders solche vom Typ  $[\text{Ln}^{\text{II}}\text{Cp}_2^*\text{L}_n]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$ ;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{L} = \text{Ligand}$ ,  $n = 0-2$ ), ein nahezu unerschöpfliches Synthesepotential aufweisen, haben vor kurzem Evans et al. am Beispiel der Umsetzungen von  $[\text{SmCp}_2^*]$  mit einigen ungesättigten Reaktionspartnern, z.B.  $\text{CO}^{[20]}$ ,  $\text{N}_2^{[21]}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2^{[22]}$ , Alkinen<sup>[23]</sup>, Mono-<sup>[24]</sup> und Polyolefinen<sup>[25]</sup>, eindrucksvoll demonstriert. Die Triebkraft dieser Reaktionen ist nicht zuletzt das starke Reduktionsvermögen des Samarium(II)-Komplexes, wobei wie im Fall der unerwartet verlaufenden Umsetzung mit dem Cycloolefin  $\text{C}_8\text{H}_8$   $[\text{Gl. (j)}]^{[26]}$  stets Samarium(III)-Verbindungen entstehen. Auf



die Ergebnisse entsprechender Reaktionen mit Edelmanns neuen Bis([8]annulen)cer/uran-Verbindungen statt  $\text{C}_8\text{H}_8$  darf man deshalb gespannt sein.

Nicht ganz so stark wie  $[\text{Sm}^{\text{II}}\text{Cp}_2^*]$  reduziert das homologe  $[\text{Yb}^{\text{II}}\text{Cp}_2^*]$ . So konnten hier auch mehrere konventionelle Addukte  $[\text{Yb}^{\text{II}}\text{Cp}_2^*\text{L}_n]$  ( $n = 1, 2$ ) mit einem ungesättigten Nucleophil  $\text{L}$  (z.B. Alken<sup>[27]</sup>, Alkin<sup>[28]</sup> und Pyridin<sup>[29]</sup>) isoliert werden. Weitere weder mit  $[\text{Yb}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2(\text{thf})]$  noch mit  $[\text{Sm}^{\text{II}}\text{Cp}_2^*(\text{thf})_2]$  reduzierbare Liganden sind die Imidazol-2-ylidene **14** (Schema 2).

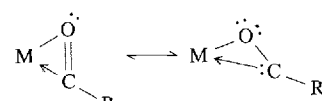


Schema 2. Synthese der Carbenkomplexe **15** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) und **16** ( $\text{R} = i\text{Pr}$ ). Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome sind nicht wiedergegeben.

1991 haben Arduengo et al. Imidazol-2-ylidene mit besonders voluminösen Resten  $\text{R}$  als die ersten isolier- und kristallisierbaren Carbene vorgestellt<sup>[30]</sup> und damit eine überaus rege Aktivität zur Erschließung zahlreicher Arduengo-Carbenkomplexe ausgelöst<sup>[31]</sup>. Die ersten stabilen Ytterbium(II)-Carbenkomplexe **15** und **16**, die sich überraschend leicht durch den Austausch eines THF-Liganden mit einem Carben bilden (Schema 2), charakterisierten Schumann et al. als Carbenkomplexe vom Fischer-Typ ohne nachweisbare Metall  $\rightarrow$  Ligand-Rückbindung<sup>[32a]</sup>. Die thermisch beachtlich stabilen, schwarzen Verbindungen sind diamagnetisch; durch die Kristallstrukturanalyse von **15** werden eine offensichtlich starke  $\text{Yb} \rightarrow \text{C}-\sigma$ -Donorbindung ( $\text{Yb}-\text{C}$ -Abstand 255.2 pm, vgl. mittlerer  $\text{Yb}-\text{N}$ -Abstand von 256.5 pm in  $[\text{Yb}^{\text{II}}\text{Cp}_2^*(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]^{[29]}$ ) sowie die Coplanarität des Yliden-Fünfrings und seiner fünf Substituentenatome (aufgrund von  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Ringatomen) belegt. Gleichzeitig mit Schumann et al. haben Arduengo et al. die entsprechenden Samarium(II)-Komplexe  $[\text{Sm}^{\text{II}}\text{Cp}_2^*\text{L}_n]$  ( $\text{L} = \text{14a}$ ;  $n = 1$ , **17**;  $n = 2$ , **18**) beschrieben<sup>[32b]</sup>. Sowohl von **18** als auch von dem einzigen Lanthanoid(III)-Carbenkomplex  $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{thd})_3\text{L}]$  **19**

( $\text{thd} = 2,2,6,6$ -Tetramethylheptan-3,5-dionat) liegen bereits Kristallstrukturanalysen vor<sup>[32b]</sup>. Da in der Organolanthanoid-Chemie Isonitrile die bislang einzigen über nur ein Kohlenstoffatom koordinierenden ungeladenen Liganden waren<sup>[33]</sup>, bedeutet der Einzug der Arduengo-Carbene in dieses Forschungsfeld ohne Zweifel eine große Bereicherung. Derweil wird weiter kontrovers diskutiert, ob Verbindungen mit nur zweifach gebundenen, sehr nucleophilen Kohlenstoffatomen, denen jedoch die intrinsische Reaktivität von „klassischen“ Carbenen fehlt, noch korrekt als Carbene zu bezeichnen sind<sup>[34]</sup>. Inzwischen ist schon die Synthese homologer Imidazol-2-germylene<sup>[35]</sup> und auch -silylene<sup>[36]</sup> gelungen, aus denen möglicherweise auch Lanthanoid-Komplexe mit neuartigen Metall-Germanium- und -Silicium-Bindungen zugänglich werden.

Nicht unerwähnt bleiben sollte abschließend, daß Marks et al. schon vor mehr als 15 Jahren Organoactinoid- und -lanthanoid-Komplexe mit einem  $\eta^2$ -Acylliganden wegen des ausgeprägt carbenanalogen Reaktionsverhaltens des hier vergleichsweise locker koordinierten Acylkohlenstoffatoms (der  $\text{M}-\text{O}$ -Abstand ist kürzer als der  $\text{M}-\text{C}$ -Abstand) als Komplexe mit einem über sein Heteroatom direkt am Metall-Ion verankerten Fischer-Carben-Liganden charakterisiert haben<sup>[37]</sup> (Schema 3).



Schema 3.  $\eta^2$ -Acylligand mit carbenanalogen Eigenschaften.

- [1] a) J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1988, S. 1079 ff.;  $E^\circ(\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}) = +1.61 \text{ V}$ ; b) H. Lehmkuhl, S. Kintopf, E. Janssen, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 41;  $E^\circ(\text{C}_8\text{H}_8/\text{C}_8\text{H}_8^+) = -1.75$  bis  $-1.99 \text{ V}$ .
- [2] A. Streitwieser, Jr. in *Organometallics of the f-Elements* (Hrsg.: T. J. Marks, R. D. Fischer), Reidel, Dordrecht, 1979, S. 164.
- [3] A. Streitwieser, Jr., U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 7364.
- [4] a) *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry* (Hrsg.: T. J. Marks, I. L. Fragalà), Reidel, Dordrecht, 1985; b) A. Streitwieser, Jr., S. A. Kinsley in Lit. [4a], S. 81.
- [5] B. L. Kalsotra, R. K. Multani, B. D. Jain, *Chem. Ind. (London)* **1972**, 339.
- [6] A. Streitwieser, Jr., S. A. Kinsley, J. T. Ringsbee, I. L. Fragalà, E. Ciliberto, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7786.
- [7] A. Greco, S. Cesca, G. Bertolini, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 321; G. Deganello, *Transition Metal Complexes of Cyclic Olefins*, Academic Press, London, 1979, S. 295.
- [8] In Analogie zum formal homologen Titankomplex; vgl. H. Breil, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 898.
- [9] Lit. [4], S. 77 ff.
- [10] T. R. Bousie, D. C. Eisenberg, J. Rigsbee, A. Streitwieser, Jr., A. Zalkin, *Organometallics* **1991**, 10, 1922.
- [11] M. Dolg, P. Fulde, W. Kühle, C.-S. Neumann, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 3011; M. Dolg, P. Fulde, H. Stoll, H. Preuss, A. Chang, R. M. Pitzer, *Chem. Phys.*, im Druck.
- [12] G. I. Fray, R. G. Saxton, *The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978, S. 28.
- [13] C. K. Jørgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer, Berlin, 1969, S. 141 ff.
- [14] a) U. Kilmann, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1618; b) U. Kilmann, Vortrag zum „Tag der Seltenen Erden '93“, Göttingen, 8. Dezember 1993; c) U. Kilmann, Dissertation, Universität Göttingen, 1993; N. C. Burton, F. G. N. Cloke, S. C. P. Joseph, H. Karamallakis, A. A. Samet, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 39.
- [15] Entsprechende Befunde liegen auch für  $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{X}]^+$  und  $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$  vor: a) W. J. Evans, T. J. Deming, J. W. Ziller, *Organometallics* **1989**, 8, 1581; b) A. Gulino, M. Casarin, V. P. Conticello, J. G. Gaudiello, H. Mauermann, I. Fragalà, T. J. Marks, *ibid.* **1988**, 7, 2360.
- [16] K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 3030.
- [17] U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 640.
- [18] U. Kilmann, D. Stalke, F. T. Edelmann, persönliche Mitteilung.

- [19] U. Kilmann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, F. T. Edlmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 469, C15.
- [20] W. J. Evans, J. W. Grate, L. A. Hughes, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3728.
- [21] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6877.
- [22] W. J. Evans, G. Kociok-Köhn, V. S. Leong, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3592.
- [23] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1401.
- [24] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 219.
- [25] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2314; *Organometallics*, **1991**, 10, 134.
- [26] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7423.
- [27] Alken =  $[(C_2H_4)_2Pt(PPh_3)_2]$ : C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 915.
- [28] 2-Butin: C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 941.
- [29] T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2647.
- [30] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [31] Literaturangaben in Lit. [32, 34].
- [32] a) H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, T. Kratz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1733; b) A. J. Arduengo III, M. Tamm, S. J. McLain, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7927.
- [33] J. H. Burns, W. H. Baldwin, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, 361.
- [34] R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1994**, 72 (5. Mai), 20.
- [35] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1485.
- [36] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691.
- [37] T. J. Marks, V. W. Day in Lit. [4a], S. 115; J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5075; E. A. Maatta, T. J. Marks, *ibid.* **1981**, 103, 3576; K. G. Moloy, T. J. Marks, V. W. Day, *ibid.* **1983**, 105, 5696; siehe auch B. E. Bursten, R. J. Stritmatter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1069.

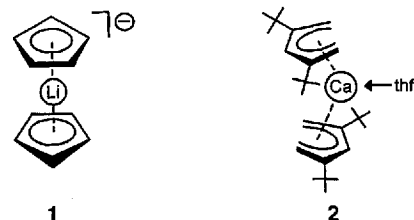
## Das Lithocen-Anion und „offenes“ Calcocen – neue Anstöße in der Chemie der Alkali- und Erdalkalimetalloccene

Dietmar Stalke\*

Der Auftrieb, den die Entdeckung von Bis(cyclopentadienyl)isen(II), Ferrocen, der Organometallchemie gab, ist wohl beispiellos. Das Cyclopentadienyl-Anion  $C_5H_5^-$  (Cp) und seine substituierten Analoga  $C_5H_5-nR_n^-$ , hier vor allem das Pentamethylcyclopentadienyl-Anion  $C_5Me_5^-$  (Cp\*), sind sicher die gebräuchlichsten Substituenten, wenn es darum geht, ein Metallzentrum sterisch abzuschirmen. Mitte der fünfziger Jahre setzte eine stürmische Entwicklung bei der Synthese von Bis(cyclopentadienyl)-Komplexen von Haupt- und Nebengruppenelementen ein; entsprechende Verbindungen der Erdalkalimetalle dagegen scheinen erst jüngst aus ihrem Dornröschenschlaf geweckt worden zu sein. s-Block-Metalle sind ausgesprochen elektropositiv und ihre Komplexe folglich weitgehend ionisch aufgebaut. Die hohe Polarität von Alkyl-Lithium-Verbindungen oder von Grignard-Reagentien ist die Grundlage ihrer präparativen Nutzung. Verbindungen der schweren Alkali- und Erdalkalimetalle sind bisher eher vernachlässigt worden. Erst in jüngster Zeit sind beispielsweise Erdalkalimetall-Verbindungen als Vorstufen zu Metalloxiden für „Chemical Vapor Deposition“ (CVD) oder für Sol-Gel-Prozesse in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. CVD-Vorstufen für dünne Schichten müssen idealerweise leicht zugänglich, flüchtig und frei von Halogenen und Silylgruppen sein. Für den Sol-Gel-Prozeß benötigt man Ausgangsstoffe, die sich gezielt und reproduzierbar hydrolysieren lassen. Deshalb ist die Erforschung der Alkali- und Erdalkalimetalloccene eine besonders wichtige und lohnende Aufgabe.

Zwei aktuelle Ergebnisse, die Synthese und Strukturbestimmung des einfachsten Metalloccens  $[Cp_2Li]^+$  **1** und des „offenen

Calcocens“ **2** sollen hier zum Anlaß genommen werden, schlaglichtartig ein Forschungsgebiet zu beleuchten, das in einem rasanten Aufschwung begriffen ist.



### (Cyclopentadienyl)alkalimetall-Komplexe

Die physikalischen Eigenschaften von  $CpLi$  entsprechen denen eines typischen Salzes<sup>[1]</sup>. Es ist nahezu unlöslich in Kohlenwasserstoffen, hat einen hohen Schmelzpunkt und eine niedrige Flüchtigkeit. Dies alles hat bislang die Einkristallstrukturbestimmung von donorfreiem  $CpLi$  verhindert. Besonders der Pionierarbeit von Jutzi et al. ist es zu verdanken, daß wir dennoch Strukturinformationen von  $CpLi$ -Derivaten besitzen. Bei ihren Untersuchungen verwendeten sie dreifach trimethylsilylsubstituierte  $C_5$ -Ringgerüste und erhöhten damit drastisch die Löslichkeit der entsprechenden Verbindungen. Mit Stickstoff-Donorbasen lassen sich diese silylierten Cyclopentadienyl-Lithium-Derivate kristallisieren. Alle liegen im Festkörper monomer vor. Das Lithiumatom ist mehr oder weniger ideal  $\eta^5$  über dem  $C_5$ -Gerüst koordiniert. Die Koordinationssphäre des Lithiumatoms wird von einer ein-, zwei- oder dreizähligen Stickstoffbase (vervollständigt Strukturtyp A, Tabelle 1). Die Betrachtung der Metall-Ringzentrum( $Cp_2$ )-Abstände ist hier

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/39-2582