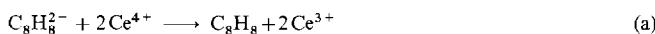


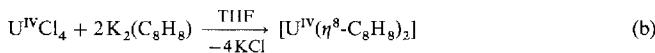
Organolanthanoid-Forschung weiter im Aufwind: eine vielversprechende Neubelebung der Organocer(IV)-Chemie und die ersten stabilen Lanthanoid(II/III)-Carbenkomplexe

R. Dieter Fischer*

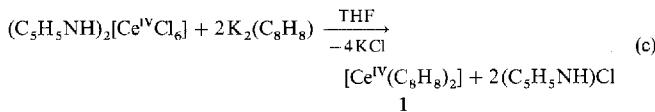
Welche Überlebenschance hat das Cyclooctatetraen-Dianion $C_8H_8^{2-}$ in Gegenwart einer Cer(IV)-Verbindung? Wohldokumentierte Redoxpotentiale^[1] sprechen klar für eine prompte Oxidation [Gl. (a)]. Sogar UCl_4 wird von $1,3,5,7-(tert-C_4H_9)_4C_8H_4^{2-}$



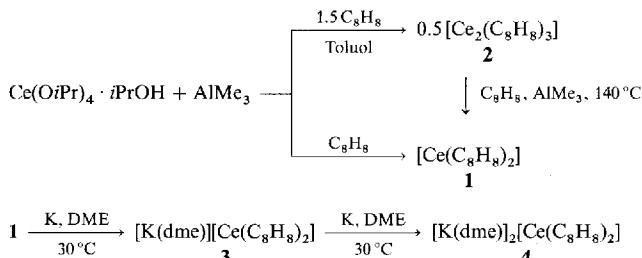
zu elementarem(!) Uran reduziert^[2], und bei der „klassischen“ Synthese von Uranocen^[3] (Bis[8]annulenuran(IV)) [Gl. (b)]



wird noch mindestens eine intermediäre Uran(IV)-Spezies durchlaufen^[4]. Eine 1972 beschriebene „gezielte“ Synthese von luftstabilem, grünem Cerocen ($\text{Bi}([\text{8Jannulen})\text{cer}(\text{IV})]$) [Gl. (c)]^[5] ist



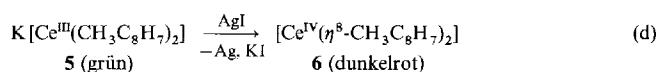
nicht reproduzierbar^[6]. Gleichwohl glückte schon 1976 die Isolierung von authentischem, braunschwarzem $[\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ 1^[7] neben der damals erwarteten^[8] Zielverbindung $[\text{Ce}_2(\text{C}_8\text{H}_8)_3]$ 2 (Schema 1).



Schema 1. Synthese und Reaktivität von $[\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_5)_3]_1$.

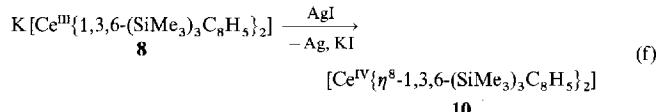
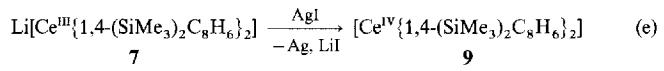
Die Existenz von Bis([8]annulen)cer(iv) konnte allerdings erst später verlässlich abgesichert werden^[6, 9], und die erste Kristall-

strukturanalyse gelang 1991 an dem gemäß Gleichung (d) zugänglichen 1,1'-Dimethyl-Derivat **6**^[10].



Viele andere, sehr wünschenswerte Untersuchungen blieben allerdings weiterhin vor allem wegen der extremen chemischen Empfindlichkeit und der unzureichenden Löslichkeit der wenigen bekannten Bis([8]annulen)cer(IV)-Komplexe undurchführbar. Eine nicht alltägliche Herausforderung an den Experimentator ist zudem das Ergebnis einer umfangreichen quantenchemischen Studie^[11], nach der der Singulett-Grundzustand des $[\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ -Moleküls überwiegend aus der (Valenz-)Elektronenkonfiguration $4f^1e_{2u}^3$ (und nicht $4f^0e_{2u}^4$) hervorgeht. Sollte dieses interessante Postulat experimentell bestätigt werden, wäre bewiesen, daß das Cer-Ion im Bis([8]annulen)cer in der Oxidationsstufe +III vorliegt und daß – aus mehr physikalischer Sicht – eine enge Analogie zwischen dem ungewöhnlichen Grundzustand des Sandwichmoleküls und einem Kondo-Ion in einem Metallgitter besteht^[11]. Da reduziertes Cyclooctatetraen als planares Dianion $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ oder auch als Radikal anion C_8H_8^{-} ^[12] vorliegt, gehört es möglicherweise zu den Liganden, bei denen, wie besonders bei 2,2'-Bipyridin, die Oxidationsstufe des von ihnen komplexierten Metallatoms nicht eindeutig angegeben werden kann^[13].

Neue Aufbruchstimmung signalisieren jetzt experimentelle Ergebnisse von Edelmann et al.^[14a–c]: Diese Autoren haben erstmals die grünen, extrem empfindlichen Cer(III)-Sandwichkomplexe **7** und **8** mit zwei- bzw. dreifach trimethylsilylierten Cyclooctatetraenen hergestellt und anschließend *in situ* in die entsprechenden ungeladenen Bis([8]annulen)cer(IV)-Komplexe **9** (tiefviolette Öl) [Gl. (e)] und **10** (tiefviolette Kristalle, Schmp. 38 °C) überführt [Gl. (f)]. Das Lithiumsalz von



[*] Prof. Dr. R. D. Fischer

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. + 40/4123-2893

1,4-(SiMe₃)₂C₈H₆²⁻ hatten kurz zuvor Cloke et al. hergestellt^[14d]; die Synthese von 1,3,6-(SiMe₃)₃C₈H₅²⁻ gelang – aufbauend auf entsprechende Versuche von Cloke et al.^[14d] – erst Edelmann 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^[10] Sandwichstruktur mit zwei nahezu parallelen, η^8 -koordinierenden Achtringen und geringfügig *exo* gerichteten Me₃Si-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^[15a] liegen die entsprechenden Werte für **6** (269.2 pm^[10]) und [K(diglyme)][Ce^{III}(C₈H₈)₂] (273.9 pm^[16]; diglyme = Diethylenglycoldimethylether).

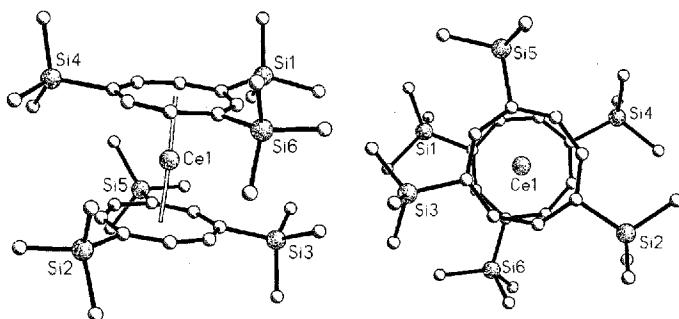
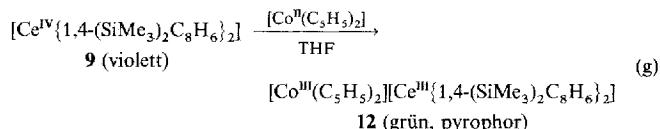


Abb. 1. Struktur des Komplexes **10** [14] im Kristall. Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts).

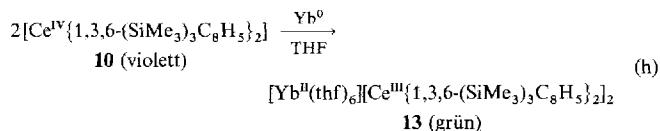
Es sollte nun auch endgültig entschieden werden können, ob das Anion [Ce^{III}(cot)₂]²⁻ (cot' = (Me₃Si)_nC₈H_{8-n}²⁻, mit n = 0–3) tatsächlich bis zum Dianion [Ce^{II}(cot')]²⁻ (siehe **4** in Schema 1) reduziert werden kann und ob das solvensfreie [Ce₂(cot')]₃ (siehe **2** in Schema 1) vielleicht sogar ein echter Lanthanoid-Tripledecker-Komplex ist. Im übrigen konnten Edelmann et al. UCl₄ mit K₂[1,3,6-(SiMe₃)₃C₈H₅] analog zu der Reaktion in Gleichung (b) glatt in dunkelgrünes, kurzzeitig luftstabile [U^{IV}{1,3,6-(SiMe₃)₃C₈H₅}₂] **11** überführen^[14a–e]. Reagieren möglicherweise Cer(IV)-Verbindungen und K₂[(Me₃Si)_nC₈H_{8-n}]²⁻ (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^{IV}(C₈H₈)₂]¹⁴] [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^{IV}(C₈H₈)₂]/[Ce^{III}(C₈H₈)₂]²⁻ bestimmt: Der cyclovoltammetrisch bestimmte Wert für E° beträgt –1.28 V^[4, 6]. Dieser unterscheidet sich signifikant von dem des ebenfalls metallorganischen Redoxpaars [Ce^{IV}(C₅H₅)₃(O*i*Pr)]/[Ce^{III}(C₅H₅)₃(O*i*Pr)]²⁻ (+0.32 V^[15b]) sowie besonders von repräsentativen E°-Werten rein anorganischer Redoxpaare in H₂O (pH < 7), z.B. E°(Ce^{IV}/Ce^{III}) = +1.61 V^[1a].

Edelmann 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°-Werts von **1** leicht durch Cobaltocen (E°([Co^{II}(C₅H₅)₂]/[Co^{III}(C₅H₅)₂]⁺) = –0.86 V^[17]) zur neuen, vorerst als Salz formulierten Verbindung **12** reduziert^[14a] [Gl. (g)].



Das Auftreten von zwei ¹H-NMR-Signalen für die C₅H₅-Liganden von **12** bei höherem Feld als für das diamagnetische [Co^{III}(C₅H₅)₂]⁺-Ion üblich (δ = 1.30, 0.90 ([D₈]THF))^[14a] 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**^[18] [Gl. (h)]. Dessen Kation



verliert unerwartet leicht alle sechs THF-Liganden. Angesichts der für einige Kontaktionenpaare vom Typ [M¹L_x{Ln^{III}(cot)₂}]⁺ (L = Ligand, Ln = Lanthanoid, cot = C₈H₈²⁻) röntgenographisch belegten η^8 -Koordination eines ansonsten koordinativ nicht abgesättigten Alkalimetall-Ions durch einen der Ringliganden^[10, 19] (Abb. 2 links) wäre für das THF-freie, violette Folgeprodukt **13a** eine ideale Tetradeccker-Anordnung vorstellbar (Abb. 2 rechts)^[14b, c]. Tatsächlich weist das Massenspektrum

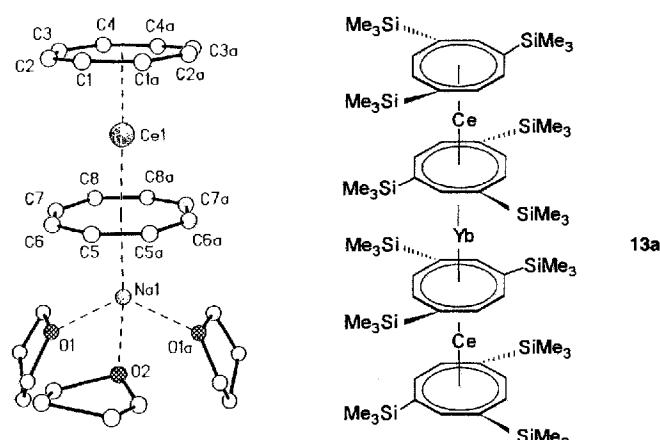
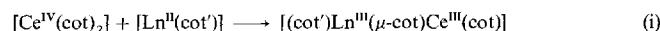
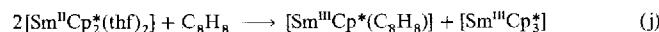


Abb. 2. Links: Struktur des Komplexes [Na(thf)₃(μ-C₈H₈)Ce(C₈H₈)] [19] im Kristall. Rechts: Mögliche Struktur von **13a**.

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

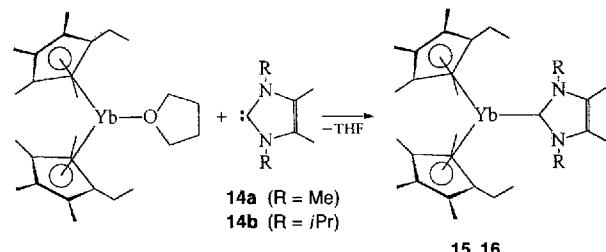


Daß Organolanthanoid(II)-Verbindungen, besonders solche vom Typ $[Ln^{II}Cp_2^*L_n]$ ($Ln = Sm, Yb; Cp^* = C_5Me_5; L = \text{Ligand}, n = 0-2$), ein nahezu unerschöpfliches Synthesepotential aufweisen, haben vor kurzem Evans et al. am Beispiel der Umsetzungen von $[SmCp_2^*]$ mit einigen ungesättigten Reaktionspartnern, z.B. $\text{CO}^{[20]}$, $\text{N}_2^{[21]}$, $\text{N}_2\text{H}_2^{[22]}$, Alkinen^[23], Mono-^[24] und Polyolefinen^[25], 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 C_8H_8 [Gl. (j)]^[26] stets Samarium(III)-Verbindungen entstehen. Auf



die Ergebnisse entsprechender Reaktionen mit Edelmanns neuen Bis([8]annulen)cer/uran-Verbindungen statt C_8H_8 darf man deshalb gespannt sein.

Nicht ganz so stark wie $[Sm^{II}Cp_2^*]$ reduziert das homologe $[Yb^{II}Cp_2^*]$. So konnten hier auch mehrere konventionelle Addukte $[Yb^{II}Cp_2^*L_n]$ ($n = 1, 2$) mit einem ungesättigten Nucleophil L (z.B. Alken^[27], Alkin^[28] und Pyridin^[29]) isoliert werden. Weitere weder mit $[Yb^{II}(C_5Me_4Et)_2(thf)]$ noch mit $[Sm^{II}Cp_2^*(thf)_2]$ reduzierbare Liganden sind die Imidazol-2-ylidene 14 (Schema 2).

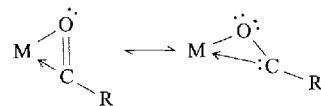


Schema 2. Synthese der Carbenkomplexe 15 ($R = Me$) und 16 ($R = iPr$). Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome sind nicht wiedergegeben.

1991 haben Arduengo et al. Imidazol-2-ylidene mit besonders voluminösen Resten R als die ersten isolier- und kristallisierbaren Carbene vorgestellt^[30] und damit eine überaus rege Aktivität zur Erschließung zahlreicher Arduengo-Carbenkomplexe ausgelöst^[31]. 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 → Ligand-Rückbindung^[32a]. Die thermisch beachtlich stabilen, schwarzen Verbindungen sind diamagnetisch; durch die Kristallstrukturanalyse von 15 werden eine offensichtlich starke $Yb \rightarrow C-\sigma$ -Donorbindung ($Yb-C$ -Abstand 255.2 pm, vgl. mittlerer $Yb-N$ -Abstand von 256.5 pm in $[Yb^{II}Cp_2^*(NC_5H_5)_2]$) sowie die Coplanarität des Ylid-Fünfrings und seiner fünf Substituentenatome (aufgrund von sp^2 -hybridisierten Ringatomen) belegt. Gleichzeitig mit Schumann et al. haben Arduengo et al. die entsprechenden Samarium(II)-Komplexe $[Sm^{II}Cp_2^*L_n]$ ($L = 14a; n = 1, 17; n = 2, 18$) beschrieben^[32b]. Sowohl von 18 als auch von dem einzigen Lanthanoid(III)-Carbenkomplex $[Eu^{III}(thd)_3L]$ 19

(thd = 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionat) liegen bereits Kristallstrukturanalysen vor^[32b]. Da in der Organolanthanoid-Chemie Isonitrile die bislang einzigen über nur ein Kohlenstoffatom koordinierenden ungeladenen Liganden waren^[33], 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^[34]. Inzwischen ist schon die Synthese homologer Imidazol-2-germylene^[35] und auch -silylene^[36] 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 η^2 -Acylliganden wegen des ausgeprägt carbenanalogen Reaktionsverhaltens des hier vergleichsweise locker koordinierten Acylkohlenstoffatoms (der $M-O$ -Abstand ist kürzer als der $M-C$ -Abstand) als Komplexe mit einem über sein Heteroatom direkt am Metall-Ion verankerten Fischer-Carben-Liganden charakterisiert haben^[37] (Schema 3).



Schema 3. η^2 -Acylligand mit carbenanalogen Eigenschaften.

- [1] a) J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1988, S. 1079 ff.; $E^\circ(Ce^{III}/Ce^{IV}) = +1.61 \text{ V}$; b) H. Lehmkühl, S. Kintopf, E. Janssen, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 41; $E^\circ(C_6H_5/C_6H_5^+) = -1.75 \text{ bis } -1.99 \text{ V}$.
- [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. Fragala), 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. Fragala, 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. 77ff.
- [10] T. R. Boussie, D. C. Eisenberg, J. Riggsbee, A. Streitwieser, Jr., A. Zalkin, *Organometallics* **1991**, 10, 1922.
- [11] M. Dolg, P. Fulde, W. Küchle, 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. Kilimann, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1618; b) U. Kilimann, Vortrag zum „Tag der Seltenen Erden '93“, Göttingen, 8. Dezember 1993; c) U. Kilimann, Dissertation, Universität Göttingen, 1993; N. C. Burton, F. G. N. Cloke, S. C. P. Joseph, H. Karamallakis, A. A. Sameh, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 39.
- [15] Entsprechende Befunde liegen auch für $[Ce^{IV}(C_6H_5)_3X]^+$ und $[Ce^{III}(C_6H_5)_3]$ 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. Fragala, 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. Kilimann, D. Stalke, F. T. Edelmann, persönliche Mitteilung.

- [19] U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, F. T. Edelmann, *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 = $[(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$: 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. Dagni, *Chem. Eng. News* **1994**, *72* (5. Mai), 20.
- [35] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behn, 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.

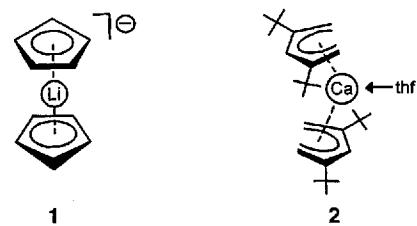
Das Lithocen-Anion und „offenes“ Calcocen – neue Anstöße in der Chemie der Alkali- und Erdalkalimetallocene

Dietmar Stalke*

Der Auftrieb, den die Entdeckung von Bis(cyclopentadienyl)eisen(II), Ferrocen, der Organometallchemie gab, ist wohl beispiellos. Das Cyclopentadienyl-Anion $C_5H_5^-$ (Cp^-) und seine substituierten Analoga $C_5H_{5-n}R_n^-$, 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 Alkyllithium-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 hydrolyseren lassen. Deshalb ist die Erforschung der Alkali- und Erdalkalimetallocene eine besonders wichtige und lohnende Aufgabe.

Zwei aktuelle Ergebnisse, die Synthese und Strukturbestimmung des einfachsten Metallocens $[Cp_2Li]^-$ **1** und des „offenen“

Calcocens¹ **2** sollen hier zum Anlaß genommen werden, schlaglichtartig ein Forschungsbereich zu beleuchten, das in einem rasanten Aufschwung begriffen ist.



(Cyclopentadienyl)alkalimetall-Komplexe

Die physikalischen Eigenschaften von $CpLi$ entsprechen denen eines typischen Salzes^[1]. 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 trimethylsilyl-substituierte 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 η^5 über dem C_5 -Gerüst koordiniert. Die Koordinationssphäre des Lithiumatoms wird von einer ein-, zwei- oder dreizähnigen 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