

- [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.

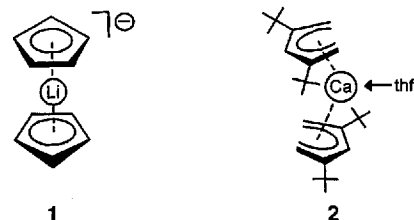
## Das Lithocen-Anion und „offenes“ Calcocen – neue Anstöße in der Chemie der Alkali- und Erdalkalimetalloccene

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

Tabelle 1. (Cyclopentadienyl)alkalimetall-Komplexe.

**A**  $M = \text{Li, Na, K}$

**B**  $M = \text{Li, Na, K}$

**C**  $M = M' = \text{Li}$   
 $M = \text{Li}; M' = \text{Sn, Tl}$   
 $M = \text{Na}; M' = \text{Sn}$

**D**

Verb. [a]	Koordinationsstyp	M-Cp <sub>2</sub> [pm]	Lit.
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Li}(\text{pmdeta})]$	A	198	[3 a]
$[\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Li}(\text{tmeda})]$	A	193	[3 b]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Li}(\text{quin})]$	A	179	[3 c]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Li}(\text{tmeda})]$	A	199	[3 c]
$[\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Li}(\text{tmeda})]$	A	191	[3 d]
$[\text{CpLi}(\text{[12]-Krone-4})]$	A	206	[3 c]
$[\text{Cp}^*\text{Na}(\text{py})_3]$	A	240	[3 f]
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_5\text{C}_5\text{K}(\text{thf})_3]$	A	279	[3 g]
$[\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Li}]_\infty$	B	197	[4 a]
$[\text{CpNa}(\text{tmeda})]_\infty$	B	265	[4 b]
$[(\text{MeCO})\text{C}_5\text{H}_4\text{Na}(\text{thf})]_\infty$	B	253	[4 c]
$[\text{Cp}^*\text{K}(\text{py})_2]_\infty$	B	279	[3 d]
$[\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{K}]_\infty$	B	278	[4 d]
$[\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Li}_2(\text{tmeda})_2]^+$	C	200	[5 a]
$[\text{Li}(\text{pmdeta})][\text{Cp}_2\text{Tl}]$	C	225	[5 b]
$[\text{Li}(\text{pmdeta})][\text{Cp}_2\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_2]$	C	225	[5 c]
$[\text{Na}(\text{pmdeta})][\text{Cp}_2\text{Sn}]$	C	255	[5 d]
$[(\text{isodiCp})_2\text{Li}]^-$	D	200	[6]
$[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$	D	201	[7]

[a] pmdeta =  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ ; tmeda =  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ; quin =  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$ ; thf = Tetrahydrofuran; py = Pyridin; isodiCp = „Isodicyclopentadienyl“-Anion (= 4,5,6,7-Tetrahydro-4,7-methano-1H-inden-1-id).

besonders instruktiv. Diese experimentelle Größe ist geeignet, den Beitrag einzelner strukturbestimmender Parameter wie Ladungsverteilung, sterischer Anspruch, Radius oder Elektronegativität von Metallzentren oder Einfluß von Donorbasen in diesen polaren Organometallverbindungen<sup>[2]</sup> abzuschätzen, und hilft, Koordinationsmuster zu verstehen.

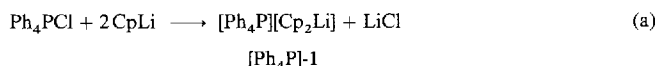
Die Li-Cp<sub>2</sub>-Abstände bei substituierten Cyclopentadienyllithium-Derivaten liegen zwischen 179<sup>[3c]</sup> und 206 pm<sup>[3e]</sup>. Je mehr Donorzentren am Lithiumatom koordiniert sind, desto weniger wichtig (desto länger) ist der Kontakt zum Cp-Liganden. Die drei Silylgruppen in  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Li}(\text{quin})]$ <sup>[3c]</sup> erhöhen die Elektronendichte im Ring so stark, daß das Anion für das Lithium-Kation besonders attraktiv ist (Li-Cp<sub>2</sub> 179 pm). In diesem Komplex koordiniert das Lithium-Kation nur ein Donor-Stickstoffatom. Im Komplex  $[\text{CpLi}(\text{[12]-Krone-4})]$  erhält das Lithium-Kation von vier Donor-Sauerstoffatomen Elektronendichte, so daß der Li-Cp<sub>2</sub>-Abstand mit 206 pm relativ groß werden kann. Ebenfalls monomer liegen  $[\text{Cp}^*\text{Na}(\text{py})_3]$ <sup>[3f]</sup> und  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_5\text{C}_5\text{K}(\text{thf})_3]$ <sup>[3g]</sup> vor.

Beim Koordinationsstyp B werden zwei- oder dreidimensionale polymere Netze ausgebildet. In  $[\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Li}]_\infty$ <sup>[4a]</sup> und  $[\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{K}]_\infty$ <sup>[4d]</sup> wird das Metall nicht weiter solvatatisiert. Bemerkenswerterweise treu der Na-Cp<sub>2</sub>-Abstand von 240 pm in  $[\text{Cp}^*\text{Na}(\text{py})_3]$ <sup>[3f]</sup> bis 265 pm in  $[\text{CpNa}(\text{tmeda})]_\infty$ <sup>[4b]</sup>. Der kürzere Abstand ist im Monomer realisiert, da das Natriumatom an nur ein Cp\*-Anion, im Polymer hingegen an zwei Cp-Anionen koordiniert ist. Neben sterischen Effekten führt sicher zur

Abstandsverlängerung, daß sich die positive Ladung auf zwei negative Ladungen verteilen muß. Dagegen scheint der K-Cp<sub>2</sub>-Abstand nahezu invariant gegenüber dem Oligomerisationsgrad oder der Anwesenheit von Donorbasen. In monomerem  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_5\text{C}_5\text{K}(\text{thf})_3]$ <sup>[3g]</sup> ist er mit 279 pm gegenüber dem zweidimensionalen Polymer  $[\text{Cp}^*\text{K}(\text{py})_2]_\infty$ <sup>[3f]</sup> mit 279 pm und dem unsolvatisierten  $[\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{K}]_\infty$ <sup>[4d]</sup> mit 278 pm fast unverändert. Hier kommt es im Monomer sicher zur Abstandsverlängerung, da das  $\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_5$ -Anion sterisch sehr anspruchsvoll ist und keinen engeren Kontakt zwischen Metall- und C<sub>5</sub>-Gerüst zuläßt.

Auch der umgekehrte Fall – zwei positive Ladungen müssen sich eine negative teilen – ist strukturell untersucht worden (Typ C). Im Kation  $[\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Li}_2(\text{tmeda})_2]^+$ <sup>[5a]</sup> befinden sich beide Lithiumatome  $\eta^5$ -koordiniert über einem einzelnen  $\text{MeC}_5\text{H}_4$ -Anion. Der durchschnittliche Abstand Li-Cp<sub>2</sub> ist mit 200 pm recht groß, liegt aber durchaus noch im normalen Bereich. Erst wenn ein Lithiumatom mit einem deutlich elektronegativeren Element wie Zinn oder Thallium um ein Cp-Anion konkurriert (EN von Li: 1.0; von Sn und Tl: 1.8), wird der Li-Cp<sub>2</sub>-Abstand signifikant größer. In  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Tl}(\mu_2\text{-}\eta^5\text{Cp})\text{Li}(\text{pmdeta})]$ <sup>[5b]</sup> und in  $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSn}(\mu_2\text{-}\eta^5\text{Cp})\text{Li}(\text{pmdeta})]$ <sup>[5c]</sup> beträgt der Abstand 225 pm. Zinn- bzw. Thalliumatom beanspruchen jeweils mehr Elektronendichte des Cp-Anions und machen es für das Lithiumatom unattraktiver. Der Na-Cp<sub>2</sub>-Abstand zum  $\mu_2$ -verbrückenden Cp-Anion in  $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Sn}(\mu_2\text{-}\eta^5\text{Cp})\text{Na}(\text{pmdeta})]$ <sup>[5d]</sup> entspricht mit 255 pm etwa dem Abstand in polymerem  $[(\text{MeCO})\text{C}_5\text{H}_4\text{Na}(\text{thf})]_\infty$ <sup>[4c]</sup>.

Jüngst berichteten Gautheron und Paquette et al. von der Synthese und Strukturaufklärung des Anions  $[(\text{isodiCp})_2\text{Li}]^-$ , in dem das Lithiumatom auf einem Inversionszentrum zwischen den beiden Cp-Liganden liegt<sup>[6]</sup>. Mit der Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Cp}_2\text{Li}]$  gemäß Gleichung (a) gelang Harder et al. nun die Synthese und Strukturbestimmung des einfachsten Metalloccens, des Lithocen-Anions<sup>[7]</sup>.



Der Sandwichkomplex **1** hat annähernd  $D_{5d}$ -Symmetrie; das Lithiumatom befindet sich auf einem Inversionszentrum (Koordinationsstyp D). Der Li-Cp<sub>2</sub>-Abstand von 201 pm ist fast genauso groß wie im Kation  $[\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Li}_2(\text{tmeda})_2]^+$ <sup>[5a]</sup> und im Anion  $[(\text{isodiCp})_2\text{Li}]^-$  (Tabelle 1). Die Konkurrenz von zwei Cp-Anionen um ein Lithium-Kation (D) führt offensichtlich zum gleichen Ergebnis wie die Konkurrenz von zwei Lithium-Kationen um ein Cp-Anion (C), da der Betrag der Gesamtladung gleich ist. Der Abstand beider Cp-Ringe überschreitet mit 402 pm deutlich den Schichtabstand im Graphit (335 pm), so daß sterische Hinderung der beiden fünfgliedrigen Ringe untereinander ausgeschlossen werden kann. Die theoretisch kontrovers diskutierte Frage, ob die Wasserstoffpositionen vom Metall weg oder zum Metall hin aus der Cp-Ringebene abweichen<sup>[8]</sup>, konnte beim  $[\text{Cp}_2\text{Li}]$ -Anion experimentell nicht beantwortet werden, da die Libration der Cp-Ringe auch bei  $-40^\circ\text{C}$  noch zu groß ist. Dies deutet eine sehr geringe Energiebarriere für die Cp-Liganden auf dem Metall an. Strukturdaten aus Neutronenbeugungsuntersuchungen bei tiefen Temperaturen wären sicher sehr instruktiv.

Harder et al. konnten die Existenz von Lithocen, die bereits aus Leitfähigkeitsmessungen<sup>[9a]</sup>, NMR-spektroskopischen<sup>[8a, 9b]</sup> und kryoskopischen Untersuchungen<sup>[9c]</sup> gefolgert wurde, im Festkörper bestätigen. Dieser Erfolg sollte zum Anlaß genommen werden, auch die Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen der schwereren Alkalimetalle zu untersuchen.

### Erdalkalimetallocene

Ein Vergleich des Lithocen-Anions mit den isoelektronischen Erdalkalimetallocenen ist besonders instruktiv. Das isotype  $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$  hat annähernd die gleichen Strukturparameter wie das Anion  $[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$ . Der Mg-Cp<sub>z</sub>-Abstand beträgt 198 pm<sup>[11a]</sup>. Die im Festkörper gestaffelt stehenden Cp-Liganden können offensichtlich enger zusammenrücken als die in Gasphase ekliptisch stehenden Cp-Liganden (Mg-Cp<sub>z</sub> 201 pm<sup>[11b]</sup>). Hier zeigt sich einmal mehr die oft zitierte Schrägbeziehung der Elemente Lithium und Magnesium (neben anderen Kriterien sind hier die fast identischen Ionenradien für  $\text{Li}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$  ausschlaggebend).  $[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$  und  $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$  nehmen im Festkörper den gleichen Koordinationstyp ein, schematisch dargestellt als **D** (Tabelle 1) und **F** (Tabelle 2), den man als pentagonales Antiprisma beschreiben kann.

Tabelle 2. Erdalkalimetallocene.

M = Ca, Sr, Ba

Verb.	Koordina-tions-typ	M <sup>2+</sup> -Radius [pm] [c]	M-C [pm] [d]	$\alpha$ [°] [d]	Lit.		
[Cp <sub>2</sub> Be]	<b>E</b>	35	193	—	180	—	[10a, b]
[Cp <sub>2</sub> Mg]	<b>F</b>	66	230	234	180	180	[11a, b]
[Cp <sub>2</sub> Ca]	<b>G</b> [a]	99	280	—	119	—	[12]
[Cp <sub>2</sub> <sup>*</sup> Ca]	<b>H</b>	99	264	261	147	154	[13a, b]
[(tBu <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Ca(thf)]	<b>H</b> [b]	99	276	—	147	—	[18]
[Cp <sub>2</sub> <sup>*</sup> Sr]	<b>H</b>	112	—	275	—	149	[15]
[Cp <sub>2</sub> <sup>*</sup> Ba]	<b>H</b>	134	299	290	131	148	[15, 16]

[a] Werte über beide  $\eta^5$ -koordinierten Ringe gemittelt. [b] Im Komplex ist auf der offenen Seite ein thf-Molekül an das Calciumatom koordiniert. [c] Aus *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cleveland, 1973. [d] Der erste Wert wurde durch Röntgenbeugung am Einkristall, der zweite durch Gasphasen-Elektronenbeugung ermittelt.

Ganz anders dagegen sieht das Koordinationspolyeder von  $[\text{Cp}_2\text{Be}]$  aus. Das fast um die Hälfte kleinere  $\text{Be}^{2+}$ -Ion ist  $\eta^1/\eta^5$  zwischen zwei Cp-Ringe koordiniert (E). Zudem ist seine Position im Festkörper<sup>[10a]</sup>  $\eta^1/\eta^5$  und  $\eta^5/\eta^1$  fehlgeordnet. Der Abstand beider Cp-Ringe beträgt nur 331 pm, unterschreitet also knapp den Schichtabstand in Graphit (335 pm).

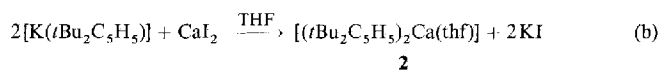
Die aufgrund des zunehmenden Ionenradius zu erwartende M-C-Bindungsverlängerung um ca. 33 pm wird beim Übergang von  $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$  (230 pm) zu  $[\text{Cp}_2\text{Ca}]$  (280 pm) deutlich überschritten<sup>[12]</sup> (Tabelle 2).  $[\text{Cp}_2\text{Ca}]$  bildet einen ganz anderen Koordinationstyp aus als  $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$  (G gegenüber F), so daß hier wieder ein bereits bei den (Cyclopentadienyl)alkalimetall-Komplexen

verwendetes Argument zum Tragen kommt: In  $[\text{Cp}_2\text{Ca}]$  wird die positive Ladung des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions nicht nur von zwei ( $\eta^5$ -Cp)-Liganden abgeschirmt, sondern zwischen vier Substituenten verteilt. Neben zwei  $\eta^5$ -koordinierten Cp-Ringen sind noch die Ca-C-Abstände zu einem  $\eta^3$ - und einem  $\eta^1$ -koordinierten Cp-Ring im Bereich bindender Wechselwirkungen. Auch bei den Erdalkalimetallocenen gilt also, daß die M-C-Bindung sich verlängert, wenn mehrere Cp-Liganden um ein Metall konkurrieren. Dieser Effekt ist sicher nicht ausschließlich sterischer Natur. Zur Bindungsverlängerung kommt es auch im Kation  $[\text{CpMg}^+\text{pmdeta}]^+$  des solvensseparierten Ionenpaares  $[\text{CpMg}^+\text{pmdeta}][\text{Cp}_2\text{Ti}]^{[5b]}$ . Der Mg-Cp<sub>z</sub>-Abstand beträgt in diesem Kation 208 pm; in neutralem  $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$  liegt er bei 198 pm.

Erst in monomeren  $[\text{Cp}_2^*\text{Ca}]$  finden sich die erwarteten Ca-C-Abstände von 264 pm im Festkörper<sup>[13a]</sup> und 261 pm in der Gasphase<sup>[13b]</sup>. Die Struktur dieses Calcocen-Derivates zeigt jedoch ein anderes, a priori nicht zu erwartendes Phänomen: Die beiden Ringe sind nicht wie in **F** coplanar angeordnet, sondern gegeneinander gekippt, so daß sich ein Cp<sub>z</sub>-M-Cp<sub>z</sub>-Winkel ( $\alpha$  in Tabelle 2) von 147 und 154° (Festkörper bzw. Gasphase) ergibt (**H**). Diese trotz des fehlenden freien Elektronenpaares auftretende Winkelung ist auf den ersten Blick ebenso ungewöhnlich wie die fehlende Abwinkelung der Ringe im Stannylen  $[(\text{Ph}_5\text{C}_5)_2\text{Sn}]^{[14a]}$  oder im Silylen  $[\text{Cp}_2^*\text{Si}]^{[14b]}$ , in denen dem freien Elektronenpaar ausschließlich s-Charakter zugeschrieben wird.

$[\text{Cp}_2^*\text{Sr}]^{[15]}$  und  $[\text{Cp}_2^*\text{Ba}]^{[15, 16]}$ , Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen der schwereren Erdalkalimetalle, sind ebenfalls gewinkelte Monomere des Typs **H**. Weitreichende intermolekulare Wechselwirkungen, verantwortlich für Packungseffekte, sowie die Beteiligung von f-Orbitalen an Bindungen, die zu gewinkelten Strukturen führen könnten, werden heute weitgehend ausgeschlossen. Man geht vielmehr davon aus, daß Liganden eine große positive Ladung (gewinkelte Strukturen haben z.B. auch  $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}]$  und  $[\text{Cp}_2^*\text{Eu}]$ ) polarisieren und einen Dipol induzieren. Dieser Dipol kann dann effektiver mit den negativ geladenen Liganden wechselwirken<sup>[17]</sup>. Überhaupt scheinen holistische Größen wie Radien, Ladungen, Polaritäten, usw. auf diesem Gebiet der Organometallchemie besonders brauchbar für die Strukturinterpretation zu sein. Die Energie zur Abwinkelung eines Erdalkalimetallocens um 20° wird auf nur 2–3.5 kJ mol<sup>-1</sup> geschätzt<sup>[15]</sup>.

Gemäß Gleichung (b) wurde von Hanusa et al. jüngst **2**, das erste offene Calcocen, hergestellt<sup>[18]</sup>. Dieser Komplex ist eben-



falls ein gewinkeltes Monomer des Koordinationstyps **H**. Wegen der Koordination von thf muß offen bleiben, ob die Abwinkelung der Pentadienylliganden intrinsischer Natur ist oder durch die Basenkoordination induziert wird. Klar ist jedoch, daß die Pentadienylliganden planar sind und Calcium  $\pi$ -koordinieren. Der mittlere Ca-C-Abstand ist mit 276 pm vergleichsweise groß.

Dies ist umso bemerkenswerter, da Pentadienylübergangsmetall-Komplexe normalerweise gleich lange oder gar kürzere M-C-Bindungen als die entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexe aufweisen. Ursächlich für die Bindungsverlängerung

in **2** ist sicher weder die vielbemühte sterische Hinderung noch die Koordination durch Donorbasen, da die Ca-C-Abstände im sterisch überladeneren  $[(i\text{Pr}_5\text{C}_3)_2\text{Ca}]^{[19a]}$  264 pm und in  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ca}(\text{dme})]^{[19b]}$  268 pm betragen. Prinzipiell bietet der acyclische Pentadienylligand eine Vielzahl von Koordinationsmöglichkeiten ( $\sigma$ ,  $\eta^3$ ,  $\eta^5$ ), die leicht ineinander überführbar sind<sup>[20]</sup>. Hier verhält sich das  $\text{Ca}^{2+}$ -Zentrum wie ein d- oder f-Block-Metall, das mit acyclischen Pentadienylliganden  $\eta^5$ -Koordination eingeht. In  $[(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Mg}(\text{tmeda})]$  dagegen sind beide Pentadienylliganden terminal  $\sigma$ -gebunden<sup>[21]</sup>. Dort beträgt der Mg-C-Abstand 218 pm und ist damit deutlich kürzer als der entsprechende Abstand in  $[\text{Cp}_2\text{Mg}]$  mit 230 pm.

Besonders die Arbeiten von Hanusa et al.<sup>[22]</sup> haben dazu beigetragen, die Bindungsverhältnisse in Erdalkalimetallocenen besser zu verstehen.

Sicher werden in nicht zu ferner Zukunft weitere Erfolge auf dem prosperierenden Forschungsgebiet der Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen von Alkali- und Erdalkalimetallen erzielt werden. So ist z.B. naheliegend, auch die entsprechenden Heterocyclopentadienyl-Komplexe zu untersuchen. Der Ersatz einer CH-Gruppe durch eine isoelektronische ER-Gruppe ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) oder durch  $\text{E}' = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$  sollte zu weiteren Koordinationsarten führen. Andere potente  $\pi$ -Donoren wie Cyclooctatetraen, das sich besonders in der Chemie der f-Block-Elemente bewährt hat, können ebenfalls eingesetzt werden.

Diese Möglichkeiten deuten an, daß es hier noch viel zu entdecken gibt. Das ist um so spannender und auch notwendiger, als unser Instrumentarium zur Beschreibung und Vorhersage des Koordinationsverhaltens in dieser Verbindungsklasse bei weitem nicht ausreicht. Zur Erweiterung dieses Instrumentariums sind noch viele Experimente notwendig.

- [1] Übersichtsartikel: a) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 217; b) *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1731; *ibid.* **1990**, 62, 1035; d) *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1; e) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501.
- [2] C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1129.
- [3] a) P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 994; b) M. F. Lappert, A. Singh, L. M. Engelhardt, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 262, 271; c) P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1959; d) A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 2337; e) H. Chen, P.

- Jutzi, W. Leffers, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1991**, 10, 1282; f) G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 11; g) J. Lorberth, S.-H. Shin, S. Wocadlo, W. Massa, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 735.
- [4] a) W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *Organometallics* **1992**, 11, 3903; b) T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 21; c) R. D. Rogers, J. L. Atwood, M. D. Rausch, D. W. Macomber, W. P. Hart, *ibid.* **1982**, 238, 79; d) P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 583.
- [5] a) S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4507; b) D. R. Armstrong, R. Herbst-Irmer, A. Kühn, D. Moncrieff, M. A. Paver, C. A. Russell, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1774; c) M. A. Paver, C. A. Russell, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1349; d) M. G. Davidson, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1226.
- [6] F. Zaegel, J. C. Gallucci, P. Meunier, B. Gautheron, M. R. Sivik, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6466.
- [7] S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1744.
- [8] a) S. Alexandratos, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7959; b) E. D. Jemmis, S. Alexandratos, P. von R. Schleyer, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer III, *ibid.* **1978**, 100, 5695; c) E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1982**, 104, 4781; d) A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigl, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1990**, 112, 8776.
- [9] a) W. Strohmeier, H. Lansfeld, F. Gernert, *Z. Elektrochem.* **1962**, 66, 823; b) M. Eiermann, K. Hafner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 135; c) R. den Besten, S. Harder, L. Brandsma, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, 153.
- [10] a) C. H. Wong, T. Y. Lee, K. J. Chao, S. Lee, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 1662; K. W. Nugent, J. K. Beattie, T. W. Hambley, M. R. Snow, *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 1601; b) A. Almenningen, A. Haaland, J. Lusztyk, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 170, 271.
- [11] a) W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 92, 1; b) A. Haaland, J. Lusztyk, J. Brunvoll, K. B. Starowieyski, *ibid.* **1975**, 85, 279.
- [12] R. Zenger, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 7.
- [13] a) R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, 9, 1128; b) R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, C49.
- [14] a) M. J. Hoeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4259; b) P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1629.
- [15] R. A. Andersen, R. Blom, C. J. Burns, H. V. Volden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 768.
- [16] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1045.
- [17] M. Guido, G. Gigli, *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 1397.
- [18] J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, Nr. 21.
- [19] a) R. A. Williams, K. F. Tesh, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4843; b) A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 347.
- [20] a) P. Powell, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 125; b) R. D. Ernst, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1255; c) R. D. Ernst, J. W. Freeman, P. N. Swebston, D. R. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 402, 17.
- [21] H. Yasuda, M. Yamauchi, A. Nakamura, T. Sei, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1089.
- [22] a) T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, 9, 1345; b) *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023.