

C₄S₆²⁻: ein Bis(dithiolato)-Brückenligand für die Herstellung von anorganischen Halbleiterpolymeren**

Lisa F. Szczepura, Collin P. Galloway, Yifan Zheng, Pengdi Han, Arnold L. Rheingold, Scott R. Wilson und Thomas B. Rauchfuss*

Difunktionelle Liganden sind der Schlüssel bei der Herstellung von Koordinationspolymeren^[1, 2]. Besonders wichtig für die Entwicklung neuer elektronischer Materialien sind Liganden, die vor allem die Kopplung der Elektronen bei Metallatompaaaren begünstigen, wie es optimal Liganden mit delokalisiertem π -Elektronensystem tun. Um die intermetallische Wechselwirkung zu stabilisieren, sollten die Liganden die Metallzentren mit negativ geladenen, chelatbildenden Bindungsstellen koordinieren. Wir berichten hier über einen neuen anorganischen Liganden mit diesen Merkmalen, der anorganische Polymere mit delokalisiertem π -Elektronensystem bildet.

Wir haben kürzlich über die zweistufige Synthese des Dithiocarbonats C₃S₇O^[3] aus dem Steimecke-Anion [Zn(C₃S₅)₂]²⁻^[4] berichtet. Da Dithiocarbonate empfindlich gegenüber basischer Hydrolyse sind, könnte dieser C-S-O-Heterocyclus eine Vorstufe neuer Dithiochelate sein. Aus diesem Grund gaben wir zu einer Suspension von C₃S₇O in Methanol zwei Äquivalente NaOMe, worauf der gelbe Feststoff in Lösung ging und eine braunrote Lösung entstand. Die Reaktionslösung wurde mit NEt₄Br versetzt, und nach einer fraktionierenden Kristallisation aus MeCN/Et₂O war (NEt₄)₂C₄S₆ in 59% Ausbeute in Form von dunkelblauen, luftempfindlichen Kristallen zugänglich [Gl. (a)]. Der Mechanismus dieser Umwandlung wurde

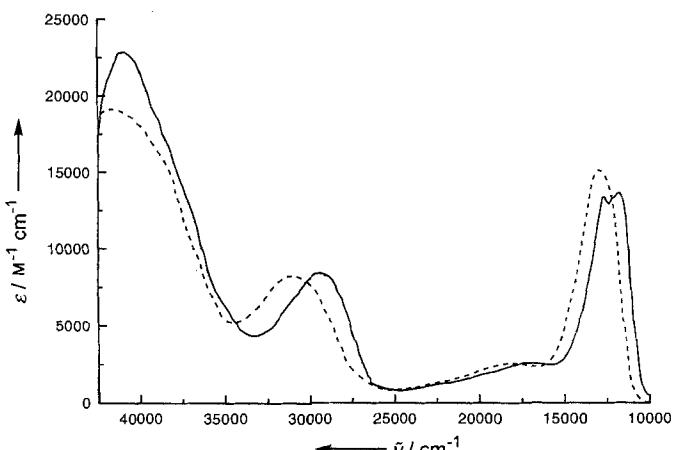


Abb. 1. Optische Spektren von (NEt₄)₂C₄S₆ in MeCN (durchgezogene Linie) und MeOH (gestrichelte Linie).

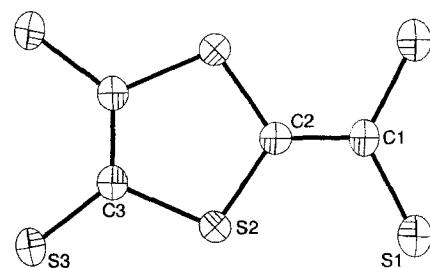
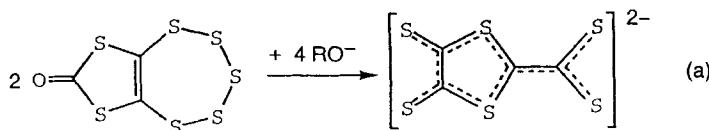


Abb. 2. Molekülstruktur des Dianions in (NEt₄)₂C₄S₆. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: S1-C1 1.745(2), S2-C2 1.700(2), S2-C3 1.742(3), S3-C3 1.638(3), C1-C2 1.402(6), C3-C3' 1.424(5); S1-C1-S1' 126.0(2), S3-C3-C3' 127.95(10).

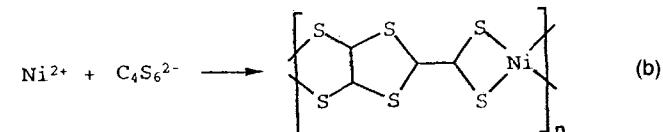


noch nicht untersucht; es ist jedoch offensichtlich, daß ein Reaktionsschritt der Kondensation von zwei C₂S_x-Einheiten entspricht. Bei Reaktion (a) fällt elementarer Schwefel als Nebenprodukt an.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von (NEt₄)₂C₄S₆ zeigt Resonanzsignale bei $\delta = 217, 189$ und 143 etwa im Verhältnis von 1:2:1. Die Lösungen von (NEt₄)₂C₄S₆ ergeben ein bandenreiches optisches Spektrum, unter anderem mit einer Bande bei $\tilde{\nu} \approx 10\,000\text{ cm}^{-1}$ und einer, die einen starken Solvatochromie-Effekt aufweist ($\tilde{\nu}(\text{MeCN}) = 29\,400\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{MeOH}) = 31\,100\text{ cm}^{-1}$)^[5] (Abb. 1). Diese Daten legen nahe, daß C₄S₆²⁻ sehr gut polarisierbar ist und eine kleine HOMO-LUMO-Energielücke hat. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse^[6] ergab, daß C₄S₆²⁻ planar und kristallographisch bedingt C_{2v}-symmetrisch ist (Abb. 2). Das Dianion ist das größte anorganische

Kohlenstoffdisulfid, das strukturell charakterisiert werden konnte^[7]. Das Anion ist in bezug auf zwei Orientierungsrichtungen innerhalb des Rechtecks, das durch die vier terminalen Schwefelatome definiert ist, fehlgeordnet. Die Planarität und die kurzen C-S-Abstände weisen auf ein ausgedehntes delokalisiertes π -Elektronensystem hin. Die sich unterscheidenden C1-S1- und C3-S3-Abstände legen nahe, daß man das Anion als ein 1,1-Alkendithiolat, das an ein 1,2-Dithion gebunden ist, beschreibt^[8].

Von 1,2- und 1,1-Dithiolaten^[9] ist eine ungeheure Zahl von Komplexen bekannt, doch die Kombination dieser beiden Ligandentypen in C₄S₆²⁻ ist einzigartig. Deshalb wollten wir untersuchen, ob dieses Bis(dithiolat) als Brückenligand fungieren kann. Qualitative Tests zeigten, daß Lösungen von C₄S₆²⁻ in Acetonitril mit vielen einfachen Metallsalzen zu schwarzen, unlöslichen Feststoffen reagieren. Ausgehend von [Ni(H₂O)₆]Cl₂ konnten wir Feststoffe synthetisieren, die mit zusätzlichem [Ni(H₂O)₆]²⁺ Ionenaustausch eingehen, wobei ein Produkt der annähernden Zusammensetzung [NiC₄S₆] entsteht. Die mikroanalytischen Daten stimmen gut mit der Bildung von (NBu₄)₂[Ni₄₅(C₄S₆)₄₆] überein, einem anorganischen Polymer, dessen Termini C₄S₆²⁻-Liganden bilden. Gestützt auf die Zusammensetzung, den Diamagnetismus und den Halbleitereigenschaften des Polymers halten wir das Produkt für ein eindimensionales Polymer, das aus einem bandähnlichen Strang kantenverknüpfter, quadratisch-planarer Komplexe aufgebaut ist [Gl. (b)].



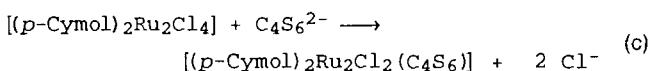
[*] Prof. Dr. T. B. Rauchfuss, Dr. L. F. Szczepura, C. P. Galloway, Dr. Y. Zheng, Dr. P. Han, Dr. S. R. Wilson
School of Chemical Sciences and the Materials Research Laboratory
University of Illinois
Urbana, IL 61801 (USA)
Telefax: Int. + 217/333-2685

Prof. Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry, University of Delaware, Newark, DE 19716 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy (DE-FG02-91ER45439) gefördert. L. F. S. dankt der National Science Foundation für ein Postdoktoranden-Stipendium.

Lösungen von $C_4S_6^{2-}$ in Acetonitril reagieren mit $[Cu(MeCN)_4]BF_4$ zu schwarzen, diamagnetischen Feststoffen, die als $(NEt_4)_2[Cu_{60}(C_4S_6)_{31}]$ charakterisiert wurden. Die IR-Spektren dieser anorganischen Ni- und Cu-haltigen Polymere sind sehr einfach und werden durch eine einzige intensive Absorptionsbande dominiert, die der CS-Schwingung zugeordnet werden kann (1196 cm^{-1} beim Ni- und 1172 cm^{-1} beim Cu-Polymer). Gepreßte Tabletten von $[Cu_2C_4S_6]$ und $[NiC_4S_6]$ zeigen Vierpunktleitfähigkeiten (294 K) von 0.1 bzw. 0.9 Scm^{-1} . Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeiten zeigt, daß es sich um Halbleiter handelt. Es ist ungewöhnlich, daß einfache Koordinationspolymere solch hohe Leitfähigkeiten zeigen.^[10]

Um die Struktur dieser Halbleiterpolymere aufzuklären, untersuchten wir zweikernige Komplexe von $C_4S_6^{2-}$. Dies war eine herausfordernde Aufgabe, da die meisten Experimente wieder unlösliche Produkte ergaben. Zum Erfolg führte die Umsetzung von $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ (*p*-Cymol = 4-Isopropyltoluol), bei der die violette Verbindung $[(p\text{-Cymol})_2Ru_2Cl_2(C_4S_6)]$ entstand [Gl. (c)].



Eine Strukturanalyse^[11] ergab die in Abbildung 3 gezeigte Struktur für den Ru₂-Komplex. Diese unsymmetrische Struktur wird in Lösung beibehalten, da sowohl die ¹H- als auch die ¹³C-NMR-Spektren belegen, daß die Cymolgruppen nicht äquivalent sind, aber durch eine Symmetrieebene halbiert werden. Dieser Dirutheniumkomplex ist ein gutes Modell für eine Untereinheit von NiC_4S_6 . Die Möglichkeit, daß die C_4S_6 -Einheit mehr als zwei Metallzentren verbrückt, wie es in $Cu_2C_4S_6$ der Fall zu sein scheint, muß noch weiter untersucht werden.

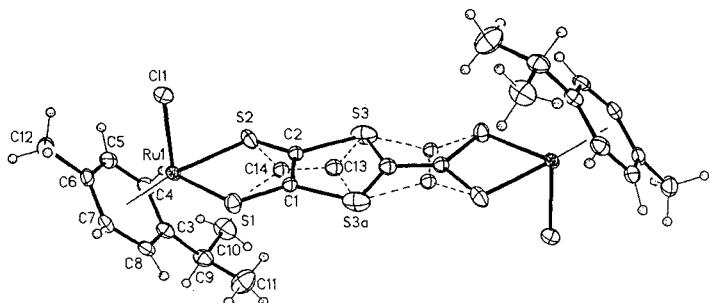


Abb. 3. Molekülstruktur von $[(p\text{-Cymol})_2Ru_2Cl_2(C_4S_6)]$, die die End-to-end-Fehlordnung [11a] um ein kristallographisches Inversionszentrum zeigt. Die Kohlenstoffatome C1, C2, C3 und C4 wurden isotrop mit einem Besetzungsfaktor von 50% verfeinert; die Ellipsoide der verbleibenden Nichtwasserstoffatome entsprechen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Da $C_4S_6^{2-}$ selbst elektroaktiv ist (es kann reduziert werden), wäre es möglich, daß die hier von uns vorgestellten anorganischen Polymere dotiert werden können, um auf diese Art ihre elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen.

Experimentelles

Alle präparativen Arbeiten wurden unter einer gereinigten Stickstoffatmosphäre durchgeführt. C_3S_7O wurde aus „ C_3S_7 “ [3] hergestellt, das aus $(NBu_4)_2[Zn(C_3S_7)_2]$ [4] und gereinigtem S_2Cl_2 erhalten wurde. Die Messungen der elektrischen Leit-

fähigkeit (AC-Technik) wurden an Tabletten (ca. 0.08 g) durchgeführt, die unter einem Druck von ca. 2250 kgcm^{-2} gepreßt wurden; die Kontakte wurden mit Silberfarbe hergestellt.

$(NEt_4)_2C_4S_6$: Eine frisch zubereitete Lösung von $NaOME$ in 13 mL MeOH, die aus 0.083 g Na hergestellt wurde, wurde zu 0.5 g C_3S_7O gegeben. Nach zweitägigem Röhren wurde die Lösung mit NEt_4Br versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Acetonitril extrahiert, filtriert (um $NaBr$ zu entfernen) und durch Zugabe von Et_2O kristallisiert. Das Produkt fällt in Form von dunkelblauen, luftempfindlichen Kristallen in 59 % Ausbeute (0.27 g) an. Elementaranalyse von $C_{20}H_{40}N_2S_6$; ber. (gef.): C 47.95 (47.65), H 8.05 (8.09), N 5.59 (5.66); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1173\text{ cm}^{-1}$; UV/Vis (MeCN): $\lambda [\text{nm}] (\epsilon[\text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}])$ 240 (25000), 340 (8500), 800 (14000), 856 (13000).

Das NBu_4^+ -Salz wurde analog erhalten und in allen Folgereaktionen verwendet.

NiC_4S_6 : Äquimolare Lösungen von $(NBu_4)_2C_4S_6$ (0.328 g) und $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$ (0.132 g) in MeOH wurden gleichzeitig in einen mit 40 mL MeOH gefüllten Kolben gegeben. Sofort fiel ein schwarzer Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert, mit MeOH gewaschen, gemahlen und erneut 8 h in eine Lösung von $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$ (1.42 g) in MeOH suspendiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und bei 94°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 86 %. Elementaranalyse von $(NBu_4)_2Ni_{45}(C_4S_6)_{46}$; ber. (gef.): C 18.29 (18.48), H 0.51 (0.47), N 0.20 (0.23), Ni 18.62 (17.32); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1196\text{ cm}^{-1}$ (vs).

$Cu_2C_4S_6$: Lösungen von $[Cu(MeCN)_4]BF_4$ (0.254 g) und $(NBu_4)_2C_4S_6$ (0.290 g) in MeCN wurden zusammengegeben und lieferten einen schwarzen Niederschlag, der mit Lösungsmittel gewaschen und bei 85°C im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 87 %. Elementaranalyse von $(NBu_4)_2Cu_{60}(C_4S_6)_{31}$; ber. (gef.): C 15.94 (15.84), H 0.62 (0.37), N 0.24 (0.30), Cu 32.45 (31.80); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1172\text{ cm}^{-1}$ (vs).

$[(p\text{-Cymol})_2Ru_2Cl_2C_4S_6]$: Äquimolare Lösungen von $(NBu_4)_2C_4S_6$ (0.20 g) und $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ (0.18 g) in CH_2Cl_2 wurden vereinigt. Nach 4 h wurde die Reaktionslösung konzentriert und mit MeCN verdünnt, um das violette Produkt auszufällen. Ausbeute: 46 %. Einkristalle wurden aus $CH_2Cl_2/MeCN$ erhalten. Elementaranalyse von $C_{24}H_{28}Cl_2Ru_2S_6$; ber. (gef.): C 36.88 (36.63), H 3.59 (3.69), Cl 9.09 (10.90), Ru 25.86 (24.43), S 24.58 (23.73); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1308, 1252\text{ cm}^{-1}$ (vs); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.22$ (d, 6 H), 1.27 (d, 6 H), 2.24 (s, 3 H), 2.28 (s, 3 H), 2.80 (m, 2 H), 5.37 (d, 2 H), 5.41 (d, 2 H), 5.52 (d, 2 H), 5.61 (d, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 17.5, 18.4, 21.4, 21.8, 30.2, 31.1, 84.1, 84.4, 84.8, 85.3, 101.8, 102.7, 104.9, 105.4, 154.0, 186.0, 210.6$.

Eingegangen am 11. April 1995 [Z 7881]

Stichworte: Halbleiter · Polymere · Schwefelverbindungen · Thione

- [1] Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Koordinationspolymere. Eindimensionale Polymere: J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, F. Groliere, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810; zweidimensionale Polymere: G. De Munno, M. Julve, F. Nicolo, F. Lloret, J. Faus, R. Ruiz, E. Sinn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 613; dreidimensionale Polymere: S. R. Batten, B. H. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 820; B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3606; L. R. Macgillivray, S. Subraman, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325; O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 807.
- [2] G. Cao, H.-G. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 420; A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Science* **1993**, *259*, 1558.
- [3] C. P. Galloway, D. D. Doxsee, D. Fenske, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, X. Yang, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4537. Eine Übersicht über binäre Kohlenstoff-sulfide: C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss, X. Yang in *The Chemistry of Inorganic Ring Systems* (Hrsg.: R. Steudel), Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [4] G. Steinecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur* **1979**, *7*, 49; R.-M. Olk, B. Olk, W. Dietzsch, R. Kirmse, E. Hoyer, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 99.
- [5] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319.
- [6] Kristalldaten von $C_{20}H_{40}N_2S_6$: schwarze Prismen, orthorhombisch, *Immm*, $a = 8.793(3)$, $b = 12.052(4)$, $c = 13.047(3)\text{ \AA}$; $Z = 2$; $V = 1382.6(8)\text{ \AA}^3$, $T = 292\text{ K}$, $\mu(Mo_K) = 17.33\text{ cm}^{-1}$, $R(F) = 0.0371$, $wR2 = 0.0742$. In der Verfeinerung unterlag das Anion einer *m2m*-Symmetrie [11 b].
- [7] G. Seitz, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1989**, *43*, 311.
- [8] R. Mattes, D. Altmeppen, G. Johann, M. Schulte-Coerne, H. Weber, *Monatsh. Chem.* **1982**, *113*, 191; R. Grenz, F. Götzfried, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1217; C. Wolf, H.-U. Hummel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, *43*, H.-U. Hummel, C. Wolf, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 1206.
- [9] P. Cassoux, L. Valade, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. A. Clark, A. E. Underhill, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *110*, 115; M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 355; J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, New York, 1987; U. T. Mueller-Westerhoff, B. Vance in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987.

- [10] Koordinationspolymere mit beträchtlichen Leitfähigkeiten (größer 1 Scm^{-1}) sind aus Tetrathiafulvalentetraethiolat und -tetrathiaoxalat synthetisiert worden. N. M. Rivera, E. M. Engler, R. R. Schumaker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 184; J. Ribas, P. Cassoux, *C. R. Acad. Sc. Paris C. R.* 1981, 293, 665; J. R. Reynolds, C. A. Jolly, S. Krichene, P. Cassoux, C. Faulmann, *Synth. Met.* 1986, 13, 265; J. R. Reynolds, C. P. Lillya, J. C. W. Chien, *Macromolecules* 1987, 20, 1184.

- [11] a) Kristalldaten von $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{Ru}_2\text{S}_6$: rote Plättchen, monoklin, $P2_1/c$, $a = 14.089(6)$, $b = 8.219(3)$, $c = 12.090(4)$ Å, $\beta = 92.27(3)^\circ$, $V = 1398.9(9)$ Å³, $Z = 2$, $T = 292$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 17.33 \text{ cm}^{-1}$, $R(F) = 0.0406$, $R(wF) = 0.0441$. Die Fehlordnung des Brückenliganden täuscht ein lokales Inversionszentrum im Schwerpunkt dieses Liganden vor (end-to-end-disorder). Die anisotropen Auslenkungsparameter deuten auf eine zweite, nicht aufgelöste Position für die Schwefelatome hin. Die Position von C(14) wurde erhalten nach Verfeinerung, indem der C(1)-C(2)-Abstand auf dem Wert fixiert wurde, der bei $\text{C}_4\text{S}_6^{2-}$ gefunden wurde. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

Synthese und Struktur eines freien Germacyclopentadienid-Ions im Kristall: $[\text{Li}([\text{12}]\text{kronen-4})_2][\text{C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3]^{**}$

William P. Freeman, T. Don Tilley*, Frederick P. Arnold, Arnold L. Rheingold und Peter K. Gantzel

Zahlreiche Untersuchungen haben sich mit der Charakterisierung der elektronischen Struktur von Sila- und Germacyclopentadieniden befaßt^[1–6]. Im allgemeinen wurde aus theoretischen Studien für das Silacyclopentadienid-Ion ($\text{HSiC}_4\text{H}_4^-$) ein gewisses Maß an Delokalisierung gefolgert^[2]. Kürzlich veröffentlichte ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau deuten an, daß seine aromatische Stabilisierungsenergie etwa halb so groß wie die von C_5H_5^- ist, obwohl Pyramidalisierung am Siliciumatom vorliegt^[3]. Die NMR-Parameter der Li- und Na-Derivate von $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{Si}^+Bu)^-$ in THF deuten eine Delokalisierung negativer Ladung im Ring an^[4]. Auch Germacyclopentadienid-Ionen wurden in Lösung erzeugt^[5]; hier ist eine Analyse der NMR-Parameter von $(\text{C}_4\text{Me}_4\text{GePh})^-$ in Einklang mit einer beträchtlichen Lokalisierung der negativen Ladung am Germaniumatom^[6]. Wegen des Interesses am möglichen aromatischen Charakter dieser Anionen haben wir versucht, die Strukturen nichtkomplexierter Sila- und Germacyclopentadienid-Ionen zu bestimmen, und berichten nun über die Synthese des Germacyclopentadienid-Ions $[\text{C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3]^-$ als Alkalimetallsalz und seine Struktur im Kristall.

[*] Prof. Dr. T. D. Tilley, W. P. Freeman
Department of Chemistry, University of California

Berkeley, CA 94720-1460 (USA)

Telefax: Int. + 510/642-8940

E-mail: tdtillley@violet.berkeley.edu

F. P. Arnold, Prof. Dr. A. L. Rheingold

Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

Dr. P. K. Gantzel

Department of Chemistry, 0314

University of California, San Diego

9500 Gilman Drive

La Jolla, CA 92093-0314 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

Die Molekülstruktur von $\text{C}_4\text{Me}_4\text{Ge}(\text{H})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ **1** wurde zu Vergleichszwecken bestimmt (Abb. 1)^[7]. Die C-C-Abstände im planaren C_4Ge -Ring sind nicht äquivalent; sie entsprechen vielmehr isolierten Einfach- (1.504(4) Å) und Doppelbindungen (1.342(3), 1.343(3) Å). Der Ge-Si-Abstand ist mit 2.387(1) Å nur unwesentlich länger als der vergleichbare Abstand in

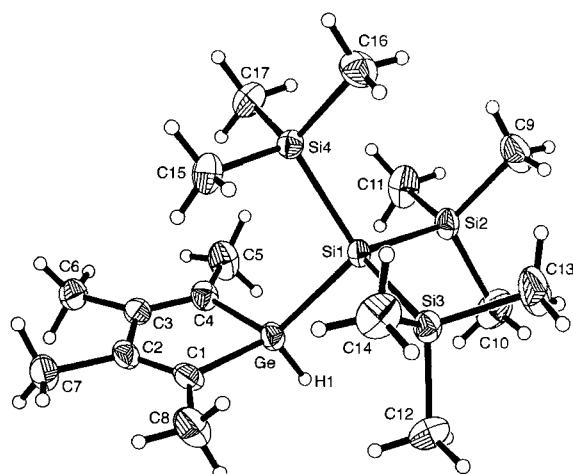
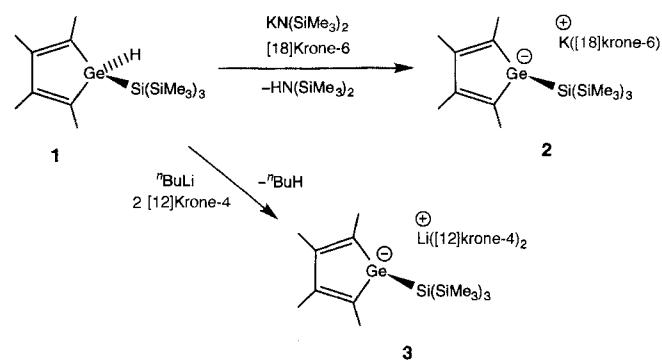


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°]: Ge-Si1 2.387(1), Ge-C1 1.944(3), Ge-C4 1.948(3), Ge-H1 1.43(2), C1-C2 1.342(3), C2-C3 1.504(4), C3-C4 1.343(3), C4-C5 1.502(4), C1-C8 1.510(4), C2-C7 1.510(4), C3-C6 1.513(3); Si1-Ge-C1 116.3(1), Si1-Ge-C4 119.6(1), Si1-Ge-H1 110(1), C1-Ge-C4 89.7(1), Ge-C1-C2 107.6(2), Ge-C1-C8 125.9(2), Ge-C4-C3 107.6(2), Ge-C4-C5 126.3(2).

$[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\{\eta^5-\text{C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}]$ (2.357(2) Å)^[8], und der Winkel zwischen der C_4Ge -Ebene und der Ge-Si-Bindung beträgt 131.0°. Deprotonierung von **1** in Gegenwart eines Kronenethers lieferte die Alkalimetallgermacyclopentadienide **2** und **3**, die als kristalline Feststoffe isoliert wurden. Die NMR-



Parameter dieser Verbindungen deuten darauf hin, daß die Anionen identische Strukturen haben. Die Signale der Ringkohlenstoffatome ($\delta(C_\alpha) = 137$, $\delta(C_\beta) = 157$) sind gegenüber den meisten analogen Signalen von **1** (132.89 bzw. 146.45)^[8] und $\text{Li}(\text{Me}_4\text{C}_4\text{Ge})$ (138.7 bzw. 151.5)^[6] leicht tieffeldverschoben.

Das Germacyclopentadienid **5** wurde auf einem anderen Weg erhalten (Schema 1): durch Silylierung des Dianions $(\text{Me}_4\text{C}_4\text{Ge})^{2-}$ zu **4** und heterolytische Spaltung der Ge-Si-Bindung von **4** mit Benzylkalium. Verbindung **5** scheint eine zu den Strukturen von **2** und **3** analoge Struktur mit „freien“ Germacyclopentadienid-Ionen aufzuweisen, die keine starke Wechselwir-