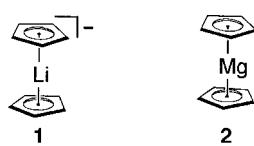


[Cp₃Ba]⁻, der erste strukturell charakterisierte Barat-Komplex**

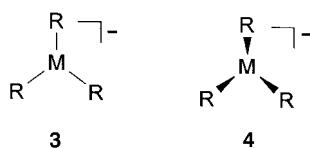
Sjoerd Harder*

Wie bereits in einer früheren Veröffentlichung berichtet, führt das Auftreten von „freien“ Cyclopentadienyl (Cp)-Anionen in Gegenwart von CpLi zur Bildung des Lithocen-Anions **1**.^[1] Die Struktur dieses Komplexes ist der des



Magnesocens **2**, mit dem **1** über die Schrägbeziehung verbunden ist, auffallend ähnlich. Analog zu **1** könnten auch aus Cp-Anionen und Cp₂M-Verbindungen (M = Erdalkalimetall) Komplex-Anionen des Typs [Cp₃M]⁻ entstehen.

- Es gibt mehrere Gründe, die eine eingehende strukturelle Untersuchung solcher Verbindungen rechtfertigen:
1. Obwohl einige wenige Strukturen von Komplexen des [R₃Mg]⁻-Typs bekannt sind,^[2] wurden bisher keine Strukturen der Erdalkalimetallkomplexe [R₃Ca]⁻, [R₃Sr]⁻ und [R₃Ba]⁻ beschrieben.
 2. Wie fällt der Strukturvergleich von Verbindungen des Typs [Cp₃M]⁻ (M = Erdalkalimetall) mit denen der isovalenten Nachbarn aus der 3. und 13. Gruppe aus?
 3. Die Strukturen der schwereren divalenten Erdalkalimetallocene weisen eine unerwartete Tendenz zur Bildung abgewinkelten Geometrien auf, eine Eigenschaft die in der Vergangenheit aber auch heute noch große Aufmerksamkeit erregt hat bzw. erregt.^[3] Eine Tendenz zur Bildung gewinkelten Geometrien ist auch für die „At“-Komplexe der schwereren Erdalkalimetalle möglich. Wird das Metall in diesem Fall eine planare (**3**) oder eine pyramidale Koordinationsgeometrie (**4**) einnehmen?



Im folgenden wird über die Synthese und die Strukturaufklärung von [Cp₃Ba]⁻ in Gegenwart eines schwach koordinierenden Kations und damit über die ersten Ergebnisse von Untersuchungen an [Cp₃M]⁻-Erdalkalimetallkomplexen berichtet.

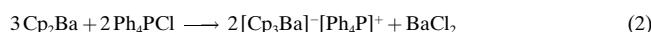
[Cp₃Ba]⁻-Komplexe können einfach durch Umsetzung von Cp₂Ba mit einem freien Cp-Anion erhalten werden, wobei verschiedene Synthesewege möglich sind. Freie Cp-Anionen können *in situ* durch Umsetzung von CpNa mit Ph₄PCl^[4] hergestellt und dann mit Cp₂Ba zur Reaktion gebracht

[*] Dr. Sjoerd Harder

Universität Konstanz
Postfach 5560, D-78457 Konstanz
Fax: (+49) 7531-883137

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union gefördert (TMR-Stipendium). Prof. Dr. Hans-Herbert Brintzinger und Prof. Dr. Gerhard Müller danke ich für zahlreiche Diskussionen und die freundliche Unterstützung.

werden [Gl. (1)]. Ein zweite Möglichkeit ist die direkte Umsetzung von Cp₂Ba mit Ph₄PCl in stöchiometrischen Mengen [Gl. (2)].



Ein Nachteil beider Methoden ist die mögliche Bildung von Nebenprodukten wie [Cp₂Na]⁻, [Cp₂BaCl]⁻, [Cp₂BaCl₂]⁻ und anderen gemischten Verbindungen, die unterschiedliche Ionen (Ba²⁺, Na⁺, Cp⁻ und Cl⁻) in unterschiedlichen Mengen enthalten. Deshalb wurde eine neue Methode für die Bildung von Cp-Anionen eingeführt: Ein Wittig-Reagens wird mit Cyclopentadien vermischt, wobei sich [Cp]⁻[R₄P]⁺ bildet, das mit Cp₂Ba anschließend direkt weiter umgesetzt werden kann [Gl. (3)].



So wurden Kristalle^[5] einer Verbindung mit der Formel [Cp₃Ba]⁻[Bu₄P]⁺[THF] erhalten, die röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurden.^[6] Die [Cp₃Ba]⁻-Einheiten bilden ein lineares Koordinationspolymer, in dem die Ba²⁺-Ionen tetraedisch von vier Cp-Anionen umgeben sind (Abb. 1).

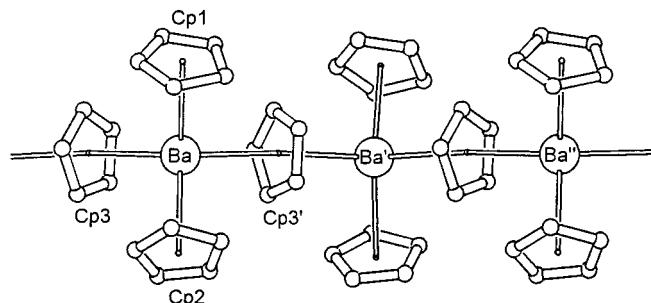


Abb. 1. Ansicht der Struktur einer linearen [Cp₃Ba]_∞-Kette. Alle Cp-Ringe sind η^5 an die Bariumzentren gebunden. Bei den folgenden Ba-C-Abständen [Å] zwischen dem Bariumzentrum und den C-Zentren der Ringe Cp1, Cp2, Cp3 und Cp3' sind die Ba-C-Abstandsbereiche, die jeweils mittleren Ba-C-Abstände sowie die Ba-Cp_C-Abstände angegeben. Cp1: 3.067(5)–3.184(6), 3.123(6), 2.898(6); Cp2: 3.047(7)–3.159(6), 3.096(6), 2.876(6); Cp3: 3.091(7)–3.168(7), 3.129(6), 2.916(6); Cp3': 3.123(7)–3.220(7), 3.169(7), 2.969(6). Die Cp_C-Ba-Cp_C-Winkel liegen zwischen 106.4(3) $^\circ$ und 114.6(3) $^\circ$.

Beide Arten von Cp-Anionen, die terminalen und die verbrückenden, sind η^5 an die Bariumzentren gebunden. Die Ba-C-Abstände der terminalen und die der verbrückend gebundenen Cp-Ringe sind erstaunlich ähnlich. Mit [Cp₃Ba]⁻ liegt der erste unsubstituierte Cp-Ba-Komplex vor, der kristallstrukturanalytisch untersucht wurde. Der mittlere Ba-Cp_C-Abstand (Cp_C ist das geometrische Zentrum des Cp-Rings) ist mit 2.915(7) Å deutlich länger als im decamethylsubstituierten Cp₂^{*}Ba (mittlerer Ba-Cp_C-Abstand 2.733(6) Å).^[3f] Die Rotationsfehlordnung der Cp-Ringe um die Cp_C-Ba-Achse weist auf eine niedrige Rotationsbarriere der Cp-Ringe hin (Abb. 2). Dies wurde bereits bei den Strukturen des Lithocen-^[1] und des Sodocen-Anions^[4] festgestellt.

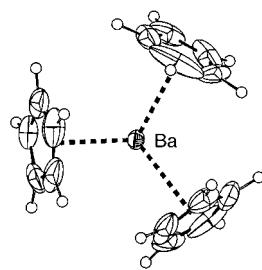


Abb. 2. ORTEP-Darstellung einer $[\text{Cp}_3\text{Ba}]^-$ -Einheit (die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Die großen Schwingungsellipsoide verdeutlichen die Rotationsfehlordnung um die Ba-Cp-Achsen.

stoffs und Wasserstoff (2.90 Å) und ebenfalls kürzer als die C–H \cdots C_{Cp} -Wasserstoffbrückenbindung von 2.72 Å in der Kristallstruktur von $[\text{Cp}]^-\text{[Ph}_4\text{P}]^+$.^[4] Dies ist auf die erhöhte Acidität der Tetrabutylphosphoniumgruppe im Vergleich zur

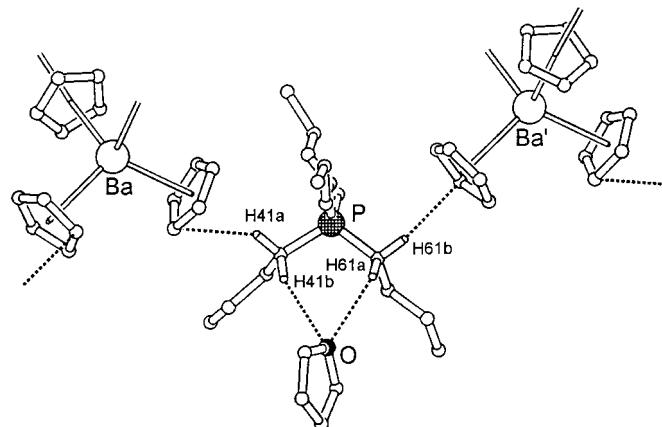
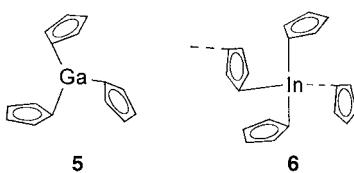


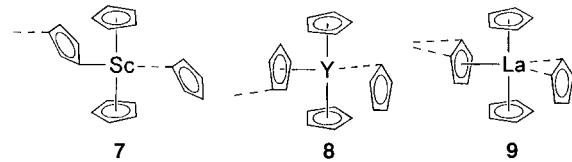
Abb. 3. Ansicht des Bu_4P -Ions nebst Wechselwirkungen mit den Barat-Ketten. Die linearen $[\text{Cp}_3\text{Ba}]^-$ -Ketten sind über die Bu_4P -Einheiten verbrückt. Die kürzesten C–H \cdots C-Wasserstoffbrückenbindungen (Abstände [Å]; Winkel [°]) sind: C–H41a \cdots C (C–C 3.529(8), H–C 2.65; C–H–C 147) und C–H61b \cdots C (C–C 3.536(8), H–C 2.68; C–H–C 144). Kurze C–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen (Abstände [Å]; Winkel [°]) sind: C–H41b \cdots O (C–O 3.586(9), H–O 2.66; C–H–O 153) und C–H61a \cdots O (C–O 3.454(9), H–O 2.65; C–H–O 138). Alle Kohlenstoffzentren des THF-Moleküls sind über zwei Positionen fehlgeordnet (die mittleren Positionen wurden dargestellt).

Tetraphenylphosphoniumgruppe zurückzuführen.^[8] Außerdem wechselwirkt ein THF-Molekül mit zwei weiteren P–CH₂-Protonen (Abb. 3). Die H–O-Abstände der intermolekularen C–H \cdots O_{THF}-Wechselwirkungen sind mit 2.65 und 2.66 Å recht kurz und liegen damit im Bereich bereits bekannter C–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen.^[9]

Interessant ist der Vergleich der Struktur des Barat-Ions $[\text{Cp}_3\text{Ba}]^-$ mit den Strukturen isovalenter Verbindungen der 3. und 13. Gruppe. Cp_3Ga 5 ist

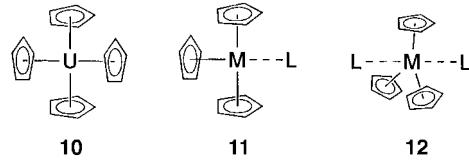


monomer, die Cp-Ringe sind jeweils η^1 -gebunden, und das Metallzentrum ist in trigonal-planarer Anordnung von den Liganden umgeben.^[10] Die Indiumverbindung Cp_3In 6 kristallisiert hingegen als lineare Polymerkette und enthält pyramidal angeordnete Liganden. Die Cp-Ringe sind mit einer Gesamthaptizität von vier an das Metallzentrum gebunden.^[11] Die analogen Cp_3M -Komplexe der 3. Gruppe 7–9 bilden bevorzugt Koordinationspolymere deren Gesamt-



haptizität am Metallzentrum mit der Größe der Ionenradien der Metallkationen zunimmt: $\text{Cp}_3\text{Sc}^{[12]} < \text{Cp}_3\text{Y}^{[13]} < \text{Cp}_3\text{La}^{[14]}$. Das Vorliegen von $[\text{Cp}_3\text{Ba}]^-$ als polymere Struktur mit vierfacher η^5 -Cp–Ba-Koordination überrascht daher nicht (das Ba²⁺-Ion ist, abgesehen von den instabilen Isotopen Fr⁺ und Ra²⁺, das zweitgrößte Metallkation im Periodensystem).

Die η^{20} -Koordinationssphäre am Ba²⁺-Ion ähnelt der des Uranzentrums im monomeren $[\text{Cp}_4\text{U}^{IV}]$ 10, in dem es tetraedisch von vier η^5 -gebundenen Cp-Liganden umgeben ist.^[15] In Lösung brechen die $[\text{Cp}_3\text{Ba}]^-$ -Polymerketten wahrscheinlich unter Bildung solvatisierter Monomere auf. Möglicherweise ähneln solche solvatisierten Monomere den strukturell bereits bekannten mono-^[16] und disolvatisierten^[17] Cp_3M -Lanthanoid-Komplexen 11 bzw. 12 (L = Lösungsmittel).



Ab-initio-Rechnungen^[18] an $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ zufolge ist eine pyramidale Anordnung der Liganden am Metallzentrum energetisch bevorzugt, allerdings ist diese Konfiguration nur 0.4 kcal mol⁻¹ energieärmer als die planare (analoge Berechnungen am $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Komplex ergaben, daß die gewinkelte Spezies um 1.0 kcal mol⁻¹ stabiler ist als die lineare). Rechnungen an $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ und $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ^[18] weisen darauf hin, daß der Energieunterschied zwischen einer pyramidalen und einer planaren Anordnung im Barat noch geringer ist als der zwischen dem gewinkelten und dem linearen Baraten. Experimentell wird die bevorzugte geometrische Anordnung dreifach koordinierter Ba²⁺-Ionen wahrscheinlich nur schwer bestimmbar sein. Da $[\text{Cp}_3\text{Ba}]^-$ als polymerer Feststoff vorliegt, ist eine Aussage über eine bevorzugte Ligandenanordnung im Barat-Ion (planar vs. pyramidal) nicht möglich.

Die vierfache η^5 -Cp–Ba-Koordination im $[\text{Cp}_3\text{Ba}]^-$ legt die Vermutung nahe, daß das $[\text{Cp}_4\text{Ba}]^{2-}$ -Ion ebenfalls isolierbar sein könnte. Obwohl Komplexe des Typs $[\text{Cp}_4\text{Ba}]^{2-}[\text{X}]^+$ unter bestimmten Reaktionsbedingungen isoliert werden

konnten, scheiterten Kristallstrukturanalysen bisher daran, daß nur Zwillingskristalle erhalten werden konnten. Auch bei Verwendung des weniger symmetrischen MeCp-Anions als Ligand wurden Zwillinge erhalten.^[19]

Eingegangen am 11. November 1997 [Z11149]

Stichwörter: Barium • Carbanionen • Erdalkalimetalle • Koordinationschemie • Ylide

- [1] a) S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1744; b) J. Wessel, U. Behrens, E. Lork, R. Mews, *ibid.* **1995**, *107*, 516 bzw. **1995**, *34*, 443.
- [2] a) E. P. Squiller, R. R. Whittle, H. G. Richey Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 432; b) H. Viebrock, U. Behrens, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1257.
- [3] a) M. Guido, G. Gigli, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 4138; b) R. A. Anderson, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C49; c) R. A. Anderson, R. Blom, J. M. Boncella, C. J. Burns, H. V. Volden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 768; d) R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *ibid.* **1988**, 1045; e) R. Blom, K. Faegri, Jr., H. V. Volden, *Organometallics* **1990**, *9*, 372; f) R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *ibid.* **1990**, *9*, 1128; g) R. L. DeKock, M. A. Peterson, L. K. Timmer, E. J. Baerends, P. Verwoerijs, *Polyhedron* **1990**, *10*, 138; h) T. P. Hanusa, *ibid.* **1990**, *9*, 1345; i) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 491; j) T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, *12*, 3385; k) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023; l) I. Bytheway, R. J. Gillespie, T.-H. Tang, R. F. W. Bader, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2407; m) D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 41; n) A. J. Bridgeman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2887.
- [4] S. Harder, M. H. Prosenc, U. Rief, *Organometallics* **1996**, *15*, 118.
- [5] Die Verbindungen wurden mittels Schlenk-Technik unter Argon und unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel synthetisiert. Cp₂Ba (0.329 g, 1.23 mmol), Bu₄P=CH(CH₂)₂CH₃ (0.40 g, 1.54 mmol) und CpH (0.30 mL, 3.65 mmol) wurden in einem Gemisch aus THF (10 mL) und Pyridin (8 mL) unter Rückfluß gelöst. Nach Zentrifugieren wurden aus der klaren Lösung nach langsamem Abkühlen farblose Kristalle von [Cp₂Ba]⁺[Bu₄P]⁺[THF]⁻ erhalten. ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Pyridin, 25 °C, TMS): δ = 6.37 (s, Cp), 3.63 (m, THF), 2.05 (br. m, PCH₂), 1.60 (m, THF), 1.59 (br. m, CH₂–CH₂), 0.89 (br. t, CH₃). Das C₅H₅⁻/PBu₄⁺-Verhältnis kann wegen der Zersetzung eines Teils von C₅H₅⁻ nicht genau bestimmt werden (wahrscheinlich findet ein teilweiser H/D-Austausch mit Pyridin statt).
- [6] Kristallstrukturanalyse von [Cp₂Ba]⁺[Bu₄P]⁺[THF]⁻: orthorhombisch, *a* = 9.6826(8), *b* = 25.276(2), *c* = 29.742(4) Å, *V* = 7279.0(1) Å³, Raumgruppe *Pbca*, (C₁₅H₁₅Ba)(C₁₆H₃₆P)(C₄H₈O), *M*_r = 664.1, *Z* = 8, $\rho_{\text{ber.}} = 1.212 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.158 \text{ mm}^{-1}$; 7110 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gemessen (MoK α , Graphit-Monochromator, *T* = -105 °C), 7110 unabhängige Reflexe, 4201 beobachtete Reflexe mit $F > 4.0\sigma(F)$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans); Strukturlösung mit Direkten Methoden (DIRDIF);^[20] Verfeinerung mit SHELLXL-93;^[21] *R*(*F*) = 0.041 und *wR*(*F*) = 0.075 (382 Parameter; Wasserstoffatome auf den berechneten Positionen). Die Kohlenstoffatome des THF-Moleküls sind stark fehlgeordnet und wurden als zwei Modelle im Verhältnis von 0.55:0.45 verfeinert. Die Restelektronendichte in der Nähe des THF-Moleküls resultiert wahrscheinlich auch aus dem Vorliegen kleiner Mengen Pyridin statt THF. Die Verbindung wurde aus einem Gemisch aus THF und Pyridin kristallisiert, und in CD₃OD aufgenommene NMR-Spektren deuten darauf hin, daß die Kristalle 5–10% Pyridin enthalten. Die Geometrieberechnungen und die graphischen Darstellungen wurden mit dem Programm paket EUCLID durchgeführt.^[22] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100832“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] a) M. G. Davidson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 919; b) R. Hunter, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1257; c) A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 101.
- [8] Für den pK_a-Wert von CH₃CH₂CH₂CH₂PPh₃⁺ wird experimentellen Ergebnisse zufolge angenommen, daß er dem von Cyclopentadien (ca. 16) ähnelt: S. Ling-Chung, K. D. Sales, J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 662.
- [9] T. Steiner, *Chem. Commun.* **1997**, 727.
- [10] O. T. Beachley, Jr., T. D. Getman, R. U. Kirss, R. B. Hallock, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 751.
- [11] F. W. B. Einstein, M. M. Gilbert, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 10.
- [12] J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1488.
- [13] M. Adam, U. Behrens, R. D. Fischer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 968.
- [14] J. Rebizant, C. Apostolidis, M. R. Spirlet, B. Kanellakopoulos, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 614.
- [15] a) J. H. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3815; b) J. H. Burns, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 225.
- [16] a) R. D. Rogers, R. Vann Bynum, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *65*, 192; b) G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, S. N. Platts, D. L. Wilkinson, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 907.
- [17] L. Xing-Fu, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R. D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, F. B. Benetollo, A. Polo, G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 183.
- [18] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7316.
- [19] S. Harder, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, *The DIRDIF Program System*, Crystallography Laboratory, Universität Nijmegen, Niederlande.
- [21] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen, **1993**.
- [22] A. L. Spek, *The EUCLID package, Computational Crystallography* (Hrsg.: D. Sayr), Clarendon, Oxford, **1982**.