

Synthese und Eigenschaften von substituierten Bis(cyclopentadienyl)calcium-Verbindungen; Kristallstruktur von monomerem Bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](tetrahydrofuran)calcium

Peter Jutzi*^a, Wilhelm Leffers^a, Gerhard Müller^b und Brigitte Huber^b

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^a,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München^b,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 1. Dezember 1988

Key Words: Bis(cyclopentadienyl)calcium complexes / Calcium complexes / Bent metallocenes

Die Umsetzung von substituierten Cyclopentadienen mit Calciumamid und THF in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel liefert die kristallinen, luftempfindlichen THF-Addukte $(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{Ca} \cdot 2\text{THF}$ (1), $[1,3-(\text{Me}_3\text{C})_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Ca} \cdot \text{THF}$ (2), $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{Ca} \cdot \text{THF}$ (4) und $[1,3-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Ca} \cdot \text{THF}$ (5). Aus 1,2-Dimethoxyethan-Lösungen der Komplexe 1, 4, 5 erhält man die DME-Komplexe 6, 7, 8. Der Komplex 1 wird durch Erhitzen im Vakuum in $(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{Ca} \cdot \text{THF}$ (9) übergeführt. Die Kristallstrukturuntersuchung von 5 zeigt das Vorliegen monomerer, gewinkelter Metallocene. Das Molekül THF ist Metall-koordiniert.

Synthesis and Properties of Substituted Bis(cyclopentadienyl)calcium Compounds: Crystal Structure of Monomeric Bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](tetrahydrofuran)calcium

Reaction of substituted cyclopentadienes with calcium amide and THF in liquid ammonia as solvent yields the crystalline air-sensitive THF adducts $(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{Ca} \cdot 2\text{THF}$ (1), $[1,3-(\text{Me}_3\text{C})_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Ca} \cdot \text{THF}$ (2), $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{Ca} \cdot \text{THF}$ (4), and $[1,3-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Ca} \cdot \text{THF}$ (5). From 1,2-dimethoxyethane solutions of the complexes 1, 4, and 5 the DME complexes 6, 7, 8 are obtained. Complex 1 is transferred to $(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{Ca} \cdot \text{THF}$ (9) by thermal treatment in vacuo. The crystal structure of 5 shows bent metallocene monomers. The THF molecule is metal-coordinated.

Die metallorganische Chemie der höheren Erdalkalimetalle ist bisher kaum untersucht. Dies gilt auch für die Cyclopentadienyl-Verbindungen. So gibt es im Gegensatz zu den Cyclopentadienyl-Verbindungen des Magnesiums¹⁾, die eine breite Anwendung in der präparativen metallorganischen Chemie gefunden haben, nur wenige Arbeiten über entsprechende Verbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums. Bis(cyclopentadienyl)calcium ist erstmals von Ziegler²⁾ und von Fischer³⁾ beschrieben worden. Seine Kristallstruktur wurde von Stucky⁴⁾ aufgeklärt. Im Unterschied zur Molekülstruktur von Magnesocen⁵⁾ und von silylierten Magnesocenen⁶⁾ bildet Bis(cyclopentadienyl)calcium ein Koordinationspolymer aus, in dem jedes Calciumatom von vier Cyclopentadienylliganden umgeben ist. Dabei sind zwei Cyclopentadienylreste im Sinne einer η^5 -Bindung gebunden, jeweils einer ist η^3 - und η^1 -koordiniert.

Einige Addukte des Bis(cyclopentadienyl)calciums mit Lewis-Basen sind zwar beschrieben^{7,8)}, jedoch liegen keine Kristallstrukturuntersuchungen vor.

Erst kürzlich ist über die Synthese des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)calciums berichtet worden⁹⁾. Elektronenbeugungsuntersuchungen in der Gasphase sprechen interessanterweise für das Vorliegen von Monomeren mit gewinkelt angeordneten, pentahapto-gebundenen Cyclopentadienylringen. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)calcium konnte bisher nicht in kristalliner Form erhalten werden. Es fällt röntgenamorph an, was sich auch mit unseren Erfahrungen deckt.

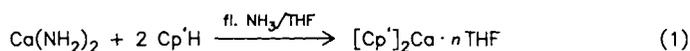
Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Synthese di-*tert*-butyl-, pentamethyl- und trimethylsilylsubstituierter Bis(cyclopentadienyl)calcium-Verbindungen und stellen die Kristallstruktur des Tetrahydrofuran-Adduktes 5 von Bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]calcium vor.

Darstellung und Eigenschaften

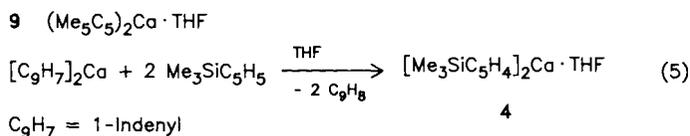
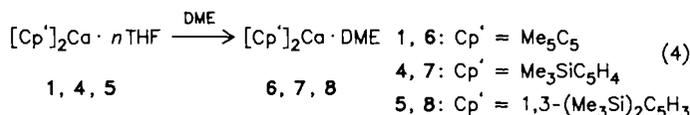
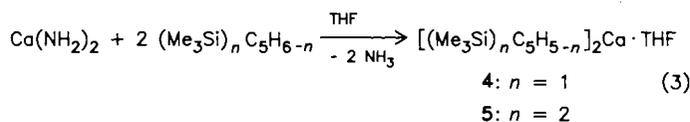
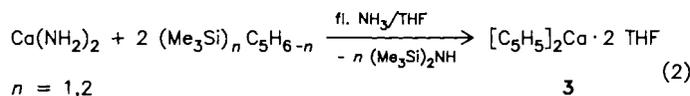
Die Umsetzung von Calciumamid mit Pentamethylcyclopentadien bzw. 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadien in flüssigem Ammoniak führt zur Bildung von Ammoniak-Addukten des Typs $[\text{Me}_3\text{C}_5]_2\text{Ca} \cdot (\text{NH}_3)_x$ bzw. $[1,3-\text{Me}_3\text{C})_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Ca} \cdot (\text{NH}_3)_x$. Nach Verdrängen des Ammoniaks durch THF erhält man Bis(pentamethylcyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)calcium, $[\text{Me}_3\text{C}_5]_2\text{Ca} \cdot 2\text{THF}$ (1), bzw. Bis(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)calcium, $[(\text{Me}_3\text{C})_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Ca} \cdot \text{THF}$ (2) (Gl. 1). Die Verbindungen 1 und 2 fallen in Form farbloser bzw. gelblicher, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle an.

Bei Umsetzung trimethylsilylsubstituierter Cyclopentadiene, $(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{C}_5\text{H}_{6-n}$ ($n = 1, 2$), mit Calciumamid in flüssigem Ammoniak wird unter Entsilylierung des Liganden neben Hexamethyldisilazan unsubstituiertes Bis(cyclopentadienyl)calcium gebildet. Nach THF-Zugabe isoliert man Bis(cyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)calcium, $[\text{C}_5\text{H}_5]_2\text{Ca} \cdot 2\text{THF}$ (3) (Gl. 2)²⁾. Die Synthese der trimethylsilylsubstituierten Bis(cyclopentadienyl)calcium-Verbindungen (Tetrahydrofuran)bis[(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]calcium,

$[\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4]_2\text{Ca} \cdot \text{THF}$ (**4**), und Bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](tetrahydrofuran)calcium $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Ca} \cdot \text{THF}$ (**5**), gelingt jedoch bei Umsetzung von Calciumamid mit den entsprechenden Cyclopentadienen unter Verwendung von THF statt Ammoniak als Lösungsmittel (Gl. 3)^{26,27}. Die Calcium-Verbindung **4** wird durch mehrfache Umkristallisation von geringen Mengen Bis(cyclopentadienyl)calcium befreit und analysenrein in Form farbloser, luft- und hydrolyseempfindlicher Prismen erhalten. Analog erhält man **5** in Form farbloser, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Prismen aus THF/Toluol-Lösungen. Die Komplexe **1–5** sind sehr gut löslich in THF, weniger gut dagegen in Benzol. Aus Dimethoxyethan-Lösungen der THF-Addukte **1, 4** und **5** erhält man nach Einengen nahezu quantitativ die entsprechenden farblosen, kristallinen DME-Addukte **6–8** (Gl. 4). Verbindung **6** ist wie **1** löslich in Benzol und ebenso luft- und hydrolyseempfindlich. Die 1:1-Komplexe $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{Ca} \cdot \text{DME}$ (**7**) und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Ca} \cdot \text{DME}$ (**8**) wurden anhand ihrer spektroskopischen Daten nachgewiesen¹⁰. Sie verhalten sich wie die THF-Addukte, sind mäßig löslich in Benzol und luft- und hydrolyseempfindlich.



- 1: Cp': Me_5C_5 ; $n = 2$
2: Cp': 1,3-(Me_3C) $_2\text{C}_5\text{H}_3$; $n = 1$



Durch mehrstündiges Erhitzen auf 100°C im Vakuum und anschließende Kristallisation aus Toluol läßt sich Verbindung **1** in das Mono-THF-Addukt Bis(pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)calcium, $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca} \cdot \text{THF}$ (**9**), überführen. Die Verbindung **9** ist empfindlicher als **1** und läuft bei Luft- und Feuchtigkeitskontakt sofort gelb an.

Ein weiterer Zugang zur Calciumverbindung **4** besteht im Inden-Cyclopentadien-Austausch¹¹) (Gl. 5). Hierzu werden in einem NMR-Versuch Bis(indenyl)calcium und (Trimethylsilyl)cyclopentadien bei Raumtemperatur zusammengegeben; nach 12 Stunden ist die Umsetzung vollständig. Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien reagiert nicht mit Bis(indenyl)calcium.

Die ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektrum der Bis(cyclopentadienyl)calcium-Verbindungen zeigen die erwartete Äquivalenz der Cyclopentadienylliganden. Die Lage der Resonanzsignale wie auch die Größe der Kopplungskonstanten ist typisch¹²) für das Vorliegen von ionischen Bindungsbeziehungen zwischen pentahapto-gebundenen Cyclopentadienylliganden und dem Zentralatom.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **1** findet man eine Resonanzlinie bei 2.04 ppm für die Methylprotonen der beiden Pentamethylcyclopentadienylliganden, im ¹³C-NMR-Spektrum zwei Resonanzen entsprechend den Methyl- und Ringkohlenstoffatomen. Die NMR-Spektren der Verbindungen **2** und **5** belegen die Substitution in 1- und 3-Position. Die Ringprotonen von **2** und **5** ergeben ein Pseudotriplett und ein Pseudodublett (A₂B-Muster). Im ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum findet man ein Singulett für die Kohlenstoffatome C-1,3 und zwei Dubletts (¹J_{C,H} = 160 Hz) für die verbleibenden zwei Sorten von Ringkohlenstoffatomen, C-2 und C-4,5, im Bereich von 100–130 ppm. Das ¹H-NMR-Spektrum von **4** weist zwei Pseudotriplets (AA'BB'-Muster) sowie ein Singulett für die SiMe₃-Gruppe auf. Im protonengekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum findet man ein Quartett für die Methylkohlenstoffatome der SiMe₃-Gruppe, ein Singulett für den Ringkohlenstoff C-1 und zwei Dubletts (¹J_{C,H} = 160 Hz) für die verbleibenden zwei Sorten von Ringkohlenstoffatomen C-2,5 und C-3,4. Die ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektren von **4** und **5** weisen nur ein Signal für die ringständigen SiMe₃-Gruppen auf.

Die NMR-Resonanzen für das koordinierte Tetrahydrofuran bzw. 1,2-Dimethoxyethan liegen im Bereich der für die freien Lösungsmittel beobachteten Signale. Aus dem Integralverhältnis Ringprotonen/Protonen des Lösungsmittels geht für **1** die Koordination von zwei Molekülen THF, für **2, 4, 5** und **9** das Vorliegen von Mono-THF-Addukten hervor; für die Verbindungen **6, 7** und **8** bestätigt sich die Ausbildung von 1:1-Addukten mit der zweizähligen Base Dimethoxyethan.

Kristallstruktur von **5**

Um über die Koordinations- und Assoziationsverhältnisse von Bis(cyclopentadienyl)calcium-Addukten im festen Zustand nähere Informationen zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse des THF-Addukts **5** durchgeführt²⁷). Sie ergibt das Vorliegen monomerer Spezies im Kristall (Abb. 1), zwischen denen keine nennenswerten kurzen Kontakte bestehen (Abb. 2). Die beiden 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Ringe sind streng pentahapto-koordiniert, wie aus den nur geringfügig unterschiedlichen Ca–C(Cp)-Abständen hervorgeht (Tab. 1). Als Maß für die zentrische Cp-Koordination kann auch der Winkel zwischen der Ebenennormalen der Cp-Ringe und der Verbindungslinie Ca–D1 (= Ringmittelpunkt) herangezogen werden, der lediglich 1.3° beträgt. Die Moleküle besitzen kristallographische 2-(C₂)-Symmetrie. Die zweizählige Achse verläuft durch die Atome Ca und O1 und halbiert die Bindung C32–C32' (Abb. 1). Damit ist das Ca-Atom streng trigonal-planar durch die Mittelpunkte der Cp-Ringe und das THF-O-Atom koordiniert. Der Interplanarwinkel der

Cp-Ringe ist mit 46.8° relativ klein (Winkel $D1-Ca-D1'$ 135.4°). Die Winkel $D1-Ca-O1$ betragen 112.3° . Die Konformationen der 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Ringe spiegeln unmittelbar den Raumbedarf der Trimethylsilyl-Reste wider. Sie sind nicht streng auf Lücke angeordnet, sondern geringfügig gegeneinander verdreht. Das Ausmaß der Drehung ist allerdings gering, da die sperrigen Silylreste erwartungsgemäß an der „offenen“ Seite der zueinander gewinkelten Cp-Ringe angeordnet sind. Damit wird noch genügend Raum für die Koordination eines Moleküls THF gelassen. Der Ebenenwinkel $D1,Ca,D1'/C31,O1,C31'$ beträgt 35.6° . Durch die sperrigen Trimethylsilylgruppen und die THF-Koordination wird offenbar die Ausbildung einer, wie im Fall des Bis(cyclopentadienyl)calciums beobachteten, polymeren Struktur verhindert. Ferner verhindert der Platzbedarf der Trimethylsilylgruppen die Koordination eines weiteren Moleküls THF, so daß es nicht wie bei $[C_5H_5]_2Ca \cdot 2THF$ (**3**)²⁾ und $[C_5Me_5]_2Ca \cdot 2THF$ (**1**) zur Bildung von Bis(tetrahydrofuran)-Addukten kommt.

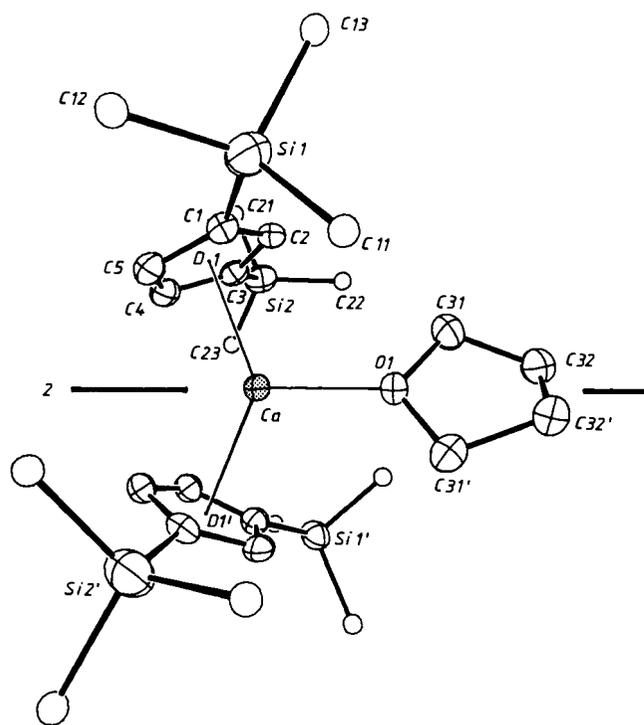


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall (ORTEP, die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Methylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber mit willkürlichen Radien gezeichnet; ohne H-Atome). Zusätzlich eingezeichnet ist die zweizählige Achse, die durch Ca und O1 verläuft und die Cp-Ringe sowie die beiden Hälften des THF-Moleküls ineinander überführt

ordinierte THF in **5** dürfte daher nur bedingt für die gewinkelte Anordnung der Cp-Ringe verantwortlich sein. Damit in Übereinstimmung ist auch die Beobachtung, daß die Abstände der Ca-Atome vom Mittelpunkt der Cp-Ringe in beiden Verbindungen ähnlich sind ($[C_5Me_5]_2Ca$: $2.312(6) \text{ \AA}$ ⁹⁾, $[1,3-(Me_3Si)_2C_5H_3]_2Ca \cdot THF$, (**5**): 2.39 \AA), die höhere Koordinationszahl in **5** also keine große Aufweitung der Abstände $Ca-D$ bedingt.

Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen von $Ca(II)$ weisen weitgehende strukturelle Übereinstimmungen mit analogen

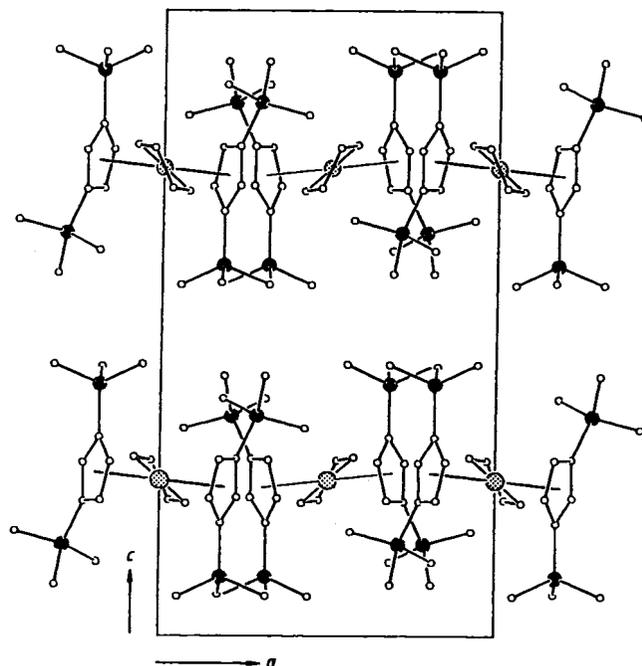


Abb. 2. Projektion der Elementarzelle auf die ac -Ebene (ORTEP, Atome mit willkürlichen Radien; punktiert: Ca-Atome; schwarz: Si-Atome)

Tab. 1. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in der Struktur von **5** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; siehe Abb. 1 für die Atomnummerung)

Ca-C1	2.706(4)	C1-C2	1.420(5)
Ca-C2	2.685(3)	C2-C3	1.421(5)
Ca-C3	2.677(3)	C3-C4	1.435(5)
Ca-C4	2.648(4)	C4-C5	1.410(5)
Ca-C5	2.672(4)	C5-C1	1.422(1)
Ca-D1 ^{a)}	2.39		
Ca-O1	2.329(3)	O1-C31	1.454(4)
C31-C32	1.514(5)	C32-C32' ^{b)}	1.509(9)
C1-Si1	1.855(4)	C3-Si2	1.852(4)
Si1-C11	1.867(5)	Si2-C21	1.853(5)
Si1-C12	1.871(5)	Si2-C22	1.849(6)
Si1-C13	1.872(4)	Si2-C23	1.851(6)
D1-Ca-D1' ^{a,b)}	135.4	O1-Ca-D1	112.3
Ca-O1-C31	125.5(2)	C31-O1-C31'	109.0(2)
C5-C1-C2	106.0(4)	C2-C1-Si1	126.8(3)
C1-C2-C3	110.7(3)	C5-C1-Si1	127.0(3)
C2-C3-C4	105.4(3)	C2-C3-Si2	127.2(3)
C3-C4-C5	108.9(3)	C4-C3-Si2	126.8(3)
C4-C5-C1	109.0(4)		

^{a)} D1, D1' = Mittelpunkte der Cp-Ringe. — ^{b)} Symmetrieeoperation: $-x, y, 0.5 - z$.

Verbindungen von Yb(II) auf^{9,13}. Dies dürfte nicht zuletzt durch die ähnlichen Ionenradien der Elemente bedingt sein¹⁴, was als weiterer Hinweis auf einen hauptsächlich ionischen Bau der Cp-Komplexe dieser (stark elektropositiven) Metalle zu werten ist¹⁵. Als Beispiel wurde schon die Gasphasenstruktur von $[\text{C}_5\text{Me}_5]_2\text{Yb}$ genannt, die praktisch mit der des Calciums übereinstimmt⁹. Weitere Gemeinsamkeiten sind die Unlöslichkeit der basenfreien Cyclopentadienylkomplexe des Ytterbiums und Calciums in Kohlenwasserstoffen. Da mit Lewis-Basen wie Ethern und Aminen leicht Koordinationsverbindungen gebildet werden, erklärt dies auch die Schwierigkeiten, für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle der basenfreien Verbindungen zu erhalten.

Die Analogie zwischen Cyclopentadienylkomplexen des Calciums und Ytterbiums findet mit dem Nachweis des 1:1-Addukts **5** eine Fortsetzung. So erweist sich $[\text{1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Ca}\cdot\text{THF}$ (**5**) als strukturell ähnlich zu $[\text{C}_5\text{Me}_5]_2\text{Yb}\cdot\text{THF}$ ¹⁶. Dessen Winkel D–Yb–D (D = Ringmittelpunkt) beträgt $143.5(3)^\circ$, der Abstand Yb–D 2.37 Å (vgl. **5**: $135.4^\circ/2.39$ Å).

Die basenfreien Komplexe $[\text{C}_5\text{Me}_5]_2\text{M}$ mit M = Sm, Eu liegen im Kristall in monomerer Form mit gewinkelt-pentahapto-gebundenen Cyclopentadienylliganden vor, wobei allerdings auch relativ kurze intermolekulare Kontakte zu benachbarten Methylgruppen beobachtet werden¹⁷. $[\text{C}_5\text{Me}_5]_2\text{Yb}$ kristallisiert isomorph, seine Molekülstruktur sollte daher ähnlich sein⁹. Aufgrund der Befunde am basenfreien $[\text{C}_5\text{Me}_5]_2\text{M}$, M = Ca, Yb, in der Gasphase und den Kristallstrukturen von $[\text{1,3-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Ca}\cdot\text{THF}$ (**5**) und $[\text{C}_5\text{Me}_5]_2\text{Yb}\cdot\text{THF}$ läßt sich vermuten, daß die bislang nur in röntgenamorpher Form anfallenden substituierten, basenfreien Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen des Calciums ebenfalls analog zu denen des Ytterbiums sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. – Schmelzpunkte: Büchi 510. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker AM 300 (300 MHz), ext. TMS. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AM 300 (75 MHz), ext. TMS. – ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektren: Bruker AM 300 (60 MHz), ext. TMS. – CH-Analysen: Mikronanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)calcium, [Me₅C₅]₂Ca·2THF (1) und Bis(1,3-di-tert-butylcyclopentadienyl)-(tetrahydrofuran)calcium, [(Me₃C)₂C₅H₃]₂Ca·THF (2): Zu einer tiefblauen Lösung von 2.80 g (69.86 mmol) Calcium in flüssigem Ammoniak werden bei -40°C langsam 20.0 g (146.8 mmol) Pentamethylcyclopentadien bzw. 25.0 g (140.0 mmol) 1,3-Di-tert-butylcyclopentadien getropft, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Nach 2 stdg. Rühren bei -40°C erwärmt man langsam auf Raumtemp., gibt portionsweise 200 ml THF zu, läßt weitere 12 h bei Raumtemp. rühren und erhitzt anschließend 5 h unter Rückfluß, um verbliebenes Ammoniak zu vertreiben. Filtrieren, Einengen und Kristallisation bei 5°C liefern farblose, in Benzol lösliche Kristalle.

1: Ausb. 15.0 g (48%), Schmp. 168°C . – ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.33$ (m, 8H, OCH_2CH_2), 2.04 (s, 30H, C–CH₃), 3.36 (m, 8H, OCH_2). – ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = 11.32$ (C–CH₃), 25.48 (OCH_2CH_2), 68.47 (OCH_2), 111.54 (C–CH₃).

$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{CaO}_2$ (454.8) Ber. C 73.95 H 10.20
Gef. C 72.86 H 10.19

2: Ausb. 4.8 g (11%), Schmp. $125-130^\circ\text{C}$. – ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.30$ [s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.43 (m, 4H, OCH_2CH_2), 3.55 (m, 4H, OCH_2), 5.77 (Pseudotriplett, A₂B, 2H, 2-H), 6.15 (Pseudodoublett, A₂B, 4H, 4,5-H). – ¹³C-NMR (C_6D_6): $\delta = 25.23$ (t, ¹J_{C,H} = 134 Hz, OCH_2CH_2), 32.38 (s, C–Me₃), 33.07 [q, ¹J_{C,H} = 126 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 70.10 (t, ¹J_{C,H} = 149 Hz, OCH_2), 101.68 (dt, ¹J_{C,H} = 156, ²J_{C,H} = 7.0 Hz, C-2), 104.10 (dt, ¹J_{C,H} = 158, ²J_{C,H} = 6.7 Hz, C-4,5), 135.12 (s, C-1,3).

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{CaO}$ (466.8) Ber. C 77.19 H 10.80
Gef. C 75.02 H 10.60

(1,2-Dimethoxyethan)bis(pentamethylcyclopentadienyl)calcium, [Me₅C₅]₂Ca·DME (6): Aus **1** lassen sich durch Lösen in DME, Einengen zur Trockne und erneutes Aufnehmen in DME/Toluol farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von **6** erhalten. Ausb. 80%, Schmp. 260°C . – ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 2.11$ (s, 30H, C–CH₃), 2.60 (s, breit, 4H, OCH_2), 2.73 (s, breit, 6H, OCH_3). – ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = 11.73$ (C–CH₃), 59.71 (OCH_3), 70.30 (OCH_2), 111.60 (C–CH₃).

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{CaO}_2$ (400.7) Ber. C 71.95 H 10.06
Gef. C 71.36 H 9.65

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)calcium, [Me₅C₅]₂Ca·THF (9): Durch Erhitzen bei $100^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar kann **1** in **9** übergeführt werden. Schmp. $110-120^\circ\text{C}$. – ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 1.27$ (m, 4H, OCH_2CH_2), 2.04 (s, 30H, C–CH₃), 3.26 (m, 4H, OCH_2).

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{CaO}$ (382.7) Ber. C 75.33 H 10.01
Gef. C 74.35 H 9.38

(Tetrahydrofuran)bis[(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]calcium, [Me₃SiC₅H₄]₂Ca·THF (4), und Bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](tetrahydrofuran)calcium, [(Me₃Si)₂C₅H₃]₂Ca·THF (5): Zu einer Suspension von 40.0 mmol Calciumamid in 100 ml THF werden 80.0 mmol (Me₃Si)_nC₅H_{6-n} gegeben, wobei sich die Lösungen bräunlich färben. Im Fall von (Trimethylsilyl)cyclopentadien ist die Reaktion leicht exotherm. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Calciumamids und Einengen der klaren Lösung erhält man durch mehrfache Umkristallisation farblose Kristalle der entsprechenden [(Me₃Si)_nC₅H_{6-n}]₂Ca·THF-Addukte.

4: Ausb. 1.9 g (12%), Schmp. $125-132^\circ\text{C}$. – ¹H-NMR (CD_3CN): $\delta = 0.13$ (s, 18H, SiMe₃), 1.79 (m, 4H, OCH_2CH_2), 3.63 (m, 4H, OCH_2), 5.88, 6.01 (Pseudotriplets, AA'BB', 8H, Ring-H). – ¹³C-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$): $\delta = 1.17$ (q, ¹J_{C,H} = 119 Hz, SiMe₃), 25.78 (t, ¹J_{C,H} = 132 Hz, OCH_2CH_2), 67.91 (t, ¹J_{C,H} = 145 Hz, OCH_2), 109.84, 115.90 (d, ¹J_{C,H} = 160 Hz, Ring-C), 113.73 (s, C-1). – ²⁹Si{¹H}-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$): $\delta = -12.2$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{CaOSi}_2$ (386.8) Ber. C 62.11 H 8.86
Gef. C 62.24 H 9.01

5: Ausb. 6.4 g (30%), Schmp. $189-190^\circ\text{C}$. – ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.30$ (s, 36H, SiMe₃), 1.45 (m, 4H, OCH_2CH_2), 3.54 (m, 4H, OCH_2), 6.46 (Pseudotriplett, A₂B, 2H, H-2), 6.60 (Pseudodoublett, A₂B, 4H, 4,5-H). – ¹³C-NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 1.50$ (q, ¹J_{C,H} = 118 Hz, SiMe₃), 26.29 (t, ¹J_{C,H} = 132 Hz, OCH_2CH_2), 68.21 (t, ¹J_{C,H} = 145 Hz, OCH_2), 118.61 (s, C-1,3), 119.05 (d, ¹J_{C,H} = 160 Hz, C-4,5),

126.46 (d, $^1J_{C,H} = 159$ Hz, C-2). — $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = -8.73$. $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{CaOSi}_4$ (531.1) Ber. C 58.80 H 9.49

Gef. C 59.41 H 9.58

Bis(cyclopentadienyl)bis(tetrahydrofuran)calcium, $[\text{C}_5\text{H}_5]_2\text{Ca} \cdot 2\text{THF}$ (3) nach Gl. (2): Zur blauen ammoniakalischen Lösung von 2.85 g (71.11 mmol) Calcium werden ein paar Kristalle $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Nachdem sich eine gräuliche Suspension von Calciumamid gebildet hat, wird bei -40°C innerhalb 1 h die Lösung von 20.0 g (144.6 mmol) (Trimethylsilyl)cyclopentadien in 100 ml THF zugetropft, wobei der Calciumamid-Niederschlag verschwindet. Nach Zugabe weiterer 100 ml THF wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und verbliebenes Ammoniakgas durch 5 stdg. Rückflußerhitzen vertrieben. Filtration und anschließende Kristallisation liefern rötliche Kristalle, die durch Umkristallisation weiter gereinigt werden. Farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Prismen. Die Mutterlauge enthält Hexamethyldisilazan.

3: Ausb. 6.2 g (46%), Schmp. $> 270^\circ\text{C}$. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.35$ (m, 8H, OCH_2CH_2), 3.49 (m, 8H, OCH_2), 6.24 (s, 10H, Ring-H). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 25.70$ (t, $^1J_{C,H} = 133$ Hz, OCH_2CH_2), 68.31 (t, $^1J_{C,H} = 145$ Hz, OCH_2CH_2), 107.37 (dd, $^1J_{C,H} = 160.5$, $^2J_{C,H} = 13.6$ Hz, Ring-C).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{CaO}_2$ (314.5) Ber. C 68.75 H 8.33

Gef. C 68.38 H 8.22

Röntgenstrukturanalyse von 5: Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, Mo-K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T = -50^\circ\text{C}$. Kristalldaten: Kristallgröße $0.35 \times 0.40 \times 0.45$ mm, $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{CaOSi}_4$, $M_r = 531.11$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60), $a = 11.389(1)$, $b = 13.677(2)$, $c = 21.456(2)$ Å, $V = 3342.1$ Å³, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.055$ g/cm³, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 3.4$ cm⁻¹, $F(000) = 1160$. Bis $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.619$ Å⁻¹ wurden die integrierten Intensitäten von 3714 Reflexen vermessen (hkl -Bereich: $+15, +17, +27, \theta/2\theta$ -Scan, $\Delta\omega = 0.8 + 0.35 \tan \theta$). Drei periodisch gemessene Standardreflexe deuteten eine Intensitätsabnahme von 17.1% während der Messung an, die nichtlinear, isotrop korrigiert werden konnte. Die Intensitäten wurden außerdem für L_p -, nicht aber für Absorptionseffekte korrigiert. Nach Entfernung der systematisch ausgelöschten Daten verblieben 3293 unabhängige Strukturparameter, von denen 2387 mit $F_o \geq 2.0 \sigma(F_o)$ als „beobachtet“ eingestuft und für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit automatisierten Patterson-Methoden gelöst und mit Fourier-Synthesen vervollständigt. 10 der 25 unabhängigen H-Atome konnten Differenzsynthesen entnommen werden, der Rest

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **5** [$U_{\text{eq}} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind]

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
Ca	0.0000	0.0751(1)	0.2500	0.027
Si1	0.2875(1)	0.0334(1)	0.3538(1)	0.037
Si2	0.1827(1)	0.1345(1)	0.0950(1)	0.042
O1	0.0000	-0.0952(2)	0.2500	0.032
C1	0.2269(3)	0.0974(3)	0.2846(2)	0.030
C2	0.2294(3)	0.0642(3)	0.2219(2)	0.028
C3	0.1819(3)	0.1361(3)	0.1812(2)	0.026
C4	0.1492(3)	0.2163(3)	0.2207(2)	0.032
C5	0.1768(3)	0.1926(3)	0.2829(2)	0.033
C11	0.1870(4)	-0.0650(4)	0.3820(2)	0.056
C12	0.3107(4)	0.1230(3)	0.4185(2)	0.053
C13	0.4300(4)	-0.0269(3)	0.3334(2)	0.054
C21	0.3188(5)	0.1907(5)	0.0640(2)	0.072
C22	0.1758(6)	0.0068(4)	0.0669(2)	0.082
C23	0.0556(5)	0.2028(5)	0.0633(3)	0.088
C31	-0.0771(4)	-0.1570(3)	0.2870(2)	0.041
C32	-0.0269(3)	-0.2592(3)	0.2821(2)	0.040

wurde nach idealisierter Geometrie berechnet. Die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern (H-Atome konstant mit $U_{\text{iso}} = 0.05/0.07$ Å²) konvergierte bei $R(R_w) = 0.066$ (0.054). Die minimierte Funktion war $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Das größte Verhältnis von Shift zu Error im letzten Zyklus betrug 0.001; die Restelektronendichte zeigte keine Besonderheiten [$\Delta\rho_{\text{min}}(\text{max/min}) = +0.52/-0.98$ e/Å³]. Streukurven für neutrale, isolierte Atome wurden für alle Nicht-H-Atome verwendet¹⁸⁾. Die der H-Atome basierten auf den von Stewart et al. für gebundene, sphärische Atome¹⁹⁾ angegebenen Werten. Korrekturen für anomale Streuung wurden für alle Nicht-H-Atome angebracht²⁰⁾. Verwendete Programme: SHELXS-86²¹⁾, SHELX-76²²⁾, ORTEP²³⁾ sowie eigene Routinen²⁴⁾. Tab. 1 enthält ausgewählte Strukturparameter, Tab. 2 die Atomkoordinaten. Abb. 1 und 2 geben die Molekül- bzw. Kristallstruktur wieder. Vollständige Listen der Atomparameter und Strukturparameter tabellen wurden hinterlegt²⁵⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 118831-96-2 / 2: 118831-97-3 / 3: 60173-07-1 / 4: 118867-66-6 / 5: 118831-98-4 / 6: 118831-99-5 / 7: 118832-00-1 / 8: 118832-01-2 / 9: 118832-02-3 / $\text{Me}_3\text{C}_3\text{H}$: 4045-44-7 / $1,3\text{-(Me}_2\text{C)}_2\text{C}_5\text{H}_4$: 73046-16-9 / $\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{H}_3$: 25134-15-0 / $1,3\text{-(Me}_2\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_4$: 38927-87-6 / $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$: 23321-74-6 / Ca: 7440-70-2

- P. Putzi, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 217.
- K. Ziegler, *Angew. Chem.* **66** (1954) 239; K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, K. Hafner, *Chem. Ber.* **89** (1956) 434.
- E. O. Fischer, G. Stölzle, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2187.
- R. Zerger, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **80** (1974) 7.
- W. Bänder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **92** (1975) 1.
- C. P. Morley, P. Putzi, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* **6** (1987) 1084.
- K. A. Allan, B. G. Gowenlock, W. E. Lindsell, *J. Organomet. Chem.* **55** (1973) 229.
- ^{8a)} M. Kirilov, G. Petrov, C. Angelov, *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) 225. — ^{8b)} C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **325** (1987) 31.
- ^{9a)} R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) C 49. — ^{9b)} R. A. Andersen, R. Blom, J. M. Boncella, C. J. Burns, H. V. Volden, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **41** (1987) 24.
- $[\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{H}_3]_2\text{Ca} \cdot \text{DME}$ (7): ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.46$ (s, 18H, SiMe_3), 2.52 (s, 4H, OCH_2), 2.66 (s, 6H, OCH_3), 6.18, 6.47 (Pseudotripletts AA'BB', je 4H, Ring-H). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.3$ (SiMe_3), 59.5 (OCH_2), 70.3 (OCH_3), 110.9, 116.0 (Ring-C), 115.6 (C-1). — $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -12.0$. — $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Ca} \cdot \text{DME}$ (8): ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 0.15$ (s, 36H, SiMe_3), 3.28 (s, 4H, OCH_2), 3.44 (s, 6H, OCH_3), 5.95 (Pseudotriplet, A₂B, 2H, 2-H), 6.11 (Pseudodoublet, A₂B, 4H, 4,5-H). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.4$ (SiMe_3), 59.8 (OCH_2), 70.4 (OCH_3), 118.5, 124.6 (Ring-C), 119.1 (C-1,3). — $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -12.3$.
- K. A. Allan, B. G. Gowenlock, W. E. Lindsell, *J. Organomet. Chem.* **65** (1974) 1.
- ^{12a)} P. Putzi, E. Schlüter, M. B. Hursthouse, A. M. Arif, R. L. Short, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) 285. — ^{12b)} M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981** 1190.
- W. J. Evans, *Polyhedron* **6** (1987) 803.
- F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Auflage, S. 977, 1386, Wiley, New York 1988.
- K. N. Raymond, C. W. Eigenbrod, Jr., *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 276.
- T. D. Tilley, R. A. Anderson, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2999.
- ^{17a)} W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4270. — ^{17b)} W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **5** (1986) 1285.
- D. T. Cromer, J. T. Waber, *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 104.
- R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3175.

- ²⁰⁾ *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- ²¹⁾ G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Eds.), S. 175, Oxford University Press, Oxford 1985.
- ²²⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England 1976.
- ²³⁾ C. K. Johnson, *ORTEP-II, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 1976.
- ²⁴⁾ G. Müller, unveröffentlicht.
- ²⁵⁾ Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53490, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.
- ²⁶⁾ P. Jutzi, vorgetragen auf der *13th International Conference on Organometallic Chemistry*, Turin 1988, Abstract S. 85.
- ²⁷⁾ Verbindung **5** wurde unabhängig synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht: L. M. Engelhardt, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1500.

[334/88]