

Koordinationsverhältnisse in Cyclopentadienylverbindungen

II *. Untersuchungen von $M(C_5H_4CH_3)_2 \cdot CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ mit $M = Ca$ und Yb

A. Hammel, W. Schwarz und J. Weidlein *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
 D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. Juni 1989)

Abstract

The bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)-1,2-dimethoxyethane compounds of calcium and ytterbium are obtained from the interaction of the metal with freshly distilled methylcyclopentadiene (Hmcp) in liquid ammonia, followed by crystallization from 1,2-dimethoxyethane (DME). In a similar reaction cyclooctatetraenylcalcium has been synthesized and characterized by metal analysis and vibrational spectroscopy. $Ca(mcp)_2 \cdot DME$ crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ with a 1121.4(2), b 1180.2(2) and c 1228.2(2) pm, β 102.11(1)° and $\rho_{calc.}$ 1.206 g/cm³ for $Z = 4$. The calcium ion is pseudo-tetrahedrally coordinated by the centres Z of the two methylcyclopentadienyl rings and the O atoms of the bidentate DME ligand. The crystal structure of $Ca(mcp)_2 \cdot DME$ represents the first of the type $Mcp_2 \cdot 2L$ or $Mcp_2 \cdot \eta^2-L$ in the main group series and is extensively compared to related lanthanide compounds. On the basis of a new model the cyclopentadienyl compounds are divided into different groups. The model theory is used to predict the important structural parameters for the cyclopentadienyl compounds.

Zusammenfassung

Die Bis(η^5 -methylcyclopentadienyl)-1,2-dimethoxyethanderivate von Calcium und Ytterbium sind durch Umsetzung des entsprechenden Metalls mit frisch destilliertem Methylcyclopentadien (Hmcp) in flüssigem Ammoniak und nachfolgender Kristallisation aus 1,2-Dimethoxyethan (DME) erhalten worden. In analoger Weise konnte Cyclooctatetraenylcalcium dargestellt und durch die Metallanalyse und das Schwingungsspektrum charakterisiert werden. $Ca(mcp)_2 \cdot DME$ kristallisiert in der

* I. Mitteilung siehe Lit. 20.

monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit a 1121.4(2), b 1180.2(2) und c 1228.2(2) pm; β 102.11(1)°, $\rho_{\text{rönt.}}$ 1.206 g/cm³ für $Z = 4$. Das Calciumion ist pseudotetraedrisch von den Zentren Z der zwei Methylcyclopentadienylringe und den O-Atomen eines zweizähligen DME-Liganden umgeben. Die Kristallstruktur von $\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ stellt die erste des Typs $\text{Mcp}_2 \cdot 2\text{L}$ bzw. $\text{Mcp}_2\text{-}\eta^2\text{-L}$ ($\text{L} = \text{Ligand}$) im Bereich der Hauptgruppenelemente dar und wird ausführlich mit verwandten Lanthanidenverbindungen verglichen. Auf der Basis eines neuen Modells werden Cyclopentadienylverbindungen in verschiedene Klassen eingeteilt. Die Aussagen des Modells werden zur Vorhersage wichtiger Strukturparameter von Cyclopentadienylverbindungen genutzt.

Einleitung

Die Chemie metallorganischer Verbindungen der schweren Erdalkalimetalle entwickelte sich seit der Erst-Synthese von Dicyclopentadienylcalcium [1] aufgrund präparativer Schwierigkeiten nur sehr langsam. Neben der Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit beschränkt die von Ca zum Ba hin abnehmende Löslichkeit der metallorganischen Verbindungen in gängigen Lösungsmitteln ihre eingehende Charakterisierung. Die geringe Löslichkeit ist hauptsächlich auf den zunehmend ionischen Charakter und die Ausbildung hochpolymerer Strukturen zurückzuführen, was sich auch in den zunehmenden Schwierigkeiten bei der Synthese von Mcp_2 -Derivaten in der Reihe Ca, Sr, Ba widerspiegelt [2]. Aus diesem Grunde blieben Studien an metallorganischen Verbindungen der schweren Erdalkalimetalle meist auf das Calcium beschränkt [3–5]. Die präparativen Schwierigkeiten konnten aber durch neue Synthesemethoden [6] und die Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste [7] überwunden werden. Beispielsweise verhindern Pentamethylcyclopentadienylringe (cp^*) wirkungsvoll die Ausbildung polymerer Strukturen, wie sie z.B. in Cacp_2 [8] auftreten. Die gute Löslichkeit der Mcp_2^* -Verbindungen ermöglichte sowohl die Darstellung wie auch umfassende spektroskopische Charakterisierung einer grossen Zahl von Addukten mit N-, O- und P-Donatoren [7]. Die ebenfalls auf den ausgeprägt molekularen Charakter zurückzuführende, stark erhöhte Flüchtigkeit gestattete Strukturbestimmungen mit Hilfe der Gas-Elektronenbeugung [9,10]. Eine weitere Alternative zur Vermeidung polymerer Strukturen stellen substituierte Cyclopentadienderivate, wie $\text{M}[\text{C}_5\text{H}_3(\text{Sime}_3)_2]_2 \cdot \text{THF}$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$) dar [11]. Die Ausbildung molekularer Strukturen wird hier durch die sperrigen Sime_3 -Gruppen erzwungen. Die Koordinationssphäre des Metalls wird durch Anlagerung eines THF-Liganden abgesättigt. Die allgemeine Zusammensetzung derartiger Verbindungen lautet: $\text{Mcp}_2 \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{Ligand}$).

Im folgenden berichten wir über den im Bereich der Hauptgruppenelemente neuen molekularen Strukturtyp: $\text{Mcp}'_2 \cdot (\eta^2\text{-L})$ bzw. $\text{Mcp}'_2 \cdot 2\text{L}$. Als Liganden L wählten wir 1,2-Dimethoxyethan (DME), cp' stellt den Methylcyclopentadienrest $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ (mecp) dar. Zur Verdeutlichung des hier konzipierten Modells der "Cyclopentadienylkugel" [12] sollen die strukturverwandten Organyle $\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ und $\text{Yb}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ verglichen werden, wofür zunächst spektroskopische wie auch röntgenographische Fakten zu ermitteln sind. Für den Vergleich standen die Ergebnisse der Strukturanalyse von $\text{Ybcp}_2 \cdot \text{DME}$ schon zur Verfügung [13]; darüberhinaus ist Cyclooctatetraenylcalcium, $\text{Ca}(\text{cot})$, dargestellt und schwingungs-

spektroskopisch charakterisiert worden. $\text{Ca}(\text{cot})$ ähnelt in seinen Eigenschaften dem bereits beschriebenen $\text{Yb}(\text{cot})$ [14].

Darstellung und Eigenschaften

$\text{Ca}(\text{mecp})_2$ und $\text{Yb}(\text{mecp})_2$ sind in guten Ausbeuten ($\sim 80\%$) durch Umsetzung der blauen Lösung des Metalls in flüssigem Ammoniak mit frisch gecracktem Methylcyclopentadien bei -60 bis -70°C zugänglich. Nachfolgende Kristallisation aus 1,2-Dimethoxyethan bei -30°C liefert farblose bzw. blaugüne, stäbchenförmige Kristalle von $\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ bzw. $\text{Yb}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$.

Die Kristalle sind auch in DME-freier Atmosphäre stabil und lassen sich im Hochvakuum trocknen. Die DME-Abspaltungstendenz steigt ab $65-70^\circ\text{C}$ stark an, führt aber auch nach mehreren Stunden bei 130°C nicht zur vollständigen Eliminierung. Die dabei auftretende partielle Zersetzung äussert sich in den IR-Spektren der thermisch behandelten Verbindung in einer deutlichen Verbreiterung der Banden im Bereich der $\gamma(\text{CH})$ -Schwingungen zwischen 700 und 800 cm^{-1} . Wir werten dies als Indiz für den zunehmend polymeren Charakter der Struktur. Die Stabilität des Adduktes, $\text{M}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$, und dessen molekularer Charakter äussern sich auch im Lösungsverhalten: während $\text{Ca}(\text{mecp})_2$ und $\text{Yb}(\text{mecp})_2$ in Benzol, Toluol und anderen Kohlenwasserstoffen unlöslich sind, lösen sich die molekularen Verbindungen $\text{M}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ ohne Zersetzung gut in Benzol.

Im Verlauf der Synthesen konnten wir zwei weitere, metallorganische Verbindungen isolieren. Setzt man die blaue Lösung von metallischem Calcium nicht mit der doppelt-molaren Menge an Methylcyclopentadien um, sondern "titriert" schnell bis zur Entfärbung der Lösung, so erhält man eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{mecp})\text{NH}_2]_n$. Sie stellt, unserer Ansicht nach, eine Vorstufe von $\text{Ca}(\text{mecp})_2$ dar, während das aus dem Rohprodukt der analogen Yb-Umsetzung isolierte $[\text{Yb}(\text{mecp})_2\text{NH}_2]_2$ ein Nebenprodukt der Bildung von $\text{Yb}(\text{mecp})_2 \cdot x\text{NH}_3$ ist. Dies steht in Einklang mit den von E.O. Fischer [15,28] für die Systeme $\text{Eu}/\text{cpH}/\text{NH}_3$ und $\text{Yb}/\text{cpH}/\text{NH}_3$ beschriebenen Beobachtungen, und deutet auf einen mehrstufigen Reaktionsmechanismus hin, der im Falle des Ytterbiums mit der Nebenreaktion, die zur Bildung von $[\text{Yb}(\text{mecp})_2\text{NH}_2]_2$ führt, konkurriert ($E_0(\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}) = -1.205\text{ V}$ [16]). $[\text{Yb}(\text{mecp})_2\text{NH}_2]_2$ kann durch Toluolextraktion oder fraktionierte Kristallisation aus DME isoliert werden.

Die Umsetzung von Calcium mit Cyclooctatetraen führt in analoger Reaktion zu einem sehr feinteiligen, nahezu farblosen, amorphen Feststoff, der in aromatischen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol) und Ethern (Diethylether, THF, DME) unlöslich und thermisch ausserordentlich stabil ist. Bis über 350°C konnte weder ein Schmelzpunkt noch eine Zersetzung beobachtet werden. Die Verbindung wurde elementaranalytisch als Cyclooctatetraenylcalcium, $\text{Ca}(\text{cot})$, identifiziert; die Ähnlichkeit mit der entsprechenden Yb^{II} -Verbindung mit Hilfe des Schwingungsspektrums aufgezeigt (weitere Angaben im Experimentellen Teil).

Röntgenstrukturanalyse

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von $\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ sind unter trockenem, entgastem Nujol separiert und in Lindemannkapillaren einge-

Tabelle 1

Angaben zur Messung und zur Lösung der Kristallstruktur von $\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe [17]	$C2/c$
systematische Auslöschungen	$hkl: h + k = 2n + 1, h0l: l = 2n + 1$
Gitterkonstanten (pm)	a 1121.4(2), b 1180.2(2) c 1228.2(2) β 102.11(1)°
Reflexe für Gitterkonst.	20 ($25^\circ < 2\theta < 30^\circ$)
Zellvolumen ($\text{pm}^3 \cdot 10^6$)	1589.3(5)
Z	4 $[\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3) \cdot \text{O}_2\text{C}_4\text{H}_{10}]$
ρ (rönt.) (g cm^{-3})	1.206
$f(0,0,0)$	624
μ (Mo- K_α) (cm^{-1})	3.8
Messbereich	$2^\circ < 2\theta < 60^\circ$
hkl (min, max)	0 0 – 17, 15 16 16
Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe	$N_m = 2327$
Zahl der beobachteten Reflexe ^a	$N_0 = 1988$
Zahl der Parameter	123
max. shift/standard im letzten Verfeinerungszyklus	0.0048
max. e^- -Dichte in abschliess.	
Differenzfouriersynthese ($e/\text{Å}^3$)	0.4
$R_1 = \Sigma(F_0 - F_c)/\Sigma F_0 $	0.042
$R_2 = [\Sigma w(F_0 - F_c)^2/\Sigma w F_0 ^2]^{1/2}$	0.042

^a Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet gewertet.

schmolzen worden. Die röntgenographischen Messungen erfolgten an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer, Syntex P2₁, mit Mo- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) bei etwa -100°C . Die Gitterkonstanten sowie alle wichtigen Angaben zur Messung und zur Strukturlösung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die systematischen Auslöschungen (s. Tab. 1) führen zu den Raumgruppen Cc , Nr. 9 und $C2/c$, Nr. 15 in [17]. Statistische E -Wert Tests liessen keine sichere Zuordnung zu Cc oder $C2/c$ zu, doch erwies sich die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$ im Verlauf der Berechnungen als die Richtige.

Die Bestimmung der Ortskoordinaten aller Nicht-Wasserstoffatome gelang über direkte Methoden mit Hilfe des Programms SHELXS 76 [18]. Die Verfeinerung der so erhaltenen Atomlagen konvergierte mit isotropen Temperaturfaktoren bei einem R_2 -Wert von 0.114 ($R_1 = 0.109$). Anschliessend wurden die Positionen der Wasserstoffatome berechnet und mit einer Differenzfouriersynthese überprüft. Die Werte sind in die letzten Verfeinerungszyklen mit einbezogen und isotrop verfeinert worden. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe am Ring konnten jedoch nicht verfeinert werden und sind daher nur mit ihren berechneten Atomlagen und festen Temperaturfaktoren bei der Verfeinerung berücksichtigt worden. Die abschliessende Verfeinerung konvergierte mit anisotropen Temperaturfaktoren (H-Atome isotrop) bei einem R -Wert von 0.042.

Atomparameter, Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Die Bezeichnung der Atome entspricht derjenigen in Fig. 1.

Jedes Calciumion ist verzerrt tetraedrisch von den Zentren Z und Z' der zwei Methylcyclopentadienylringe sowie den Sauerstoffatomen O und O' des zweizähni-

Tabelle 2

Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ (Der Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ ist in Einheiten von pm^2 angegeben)

Atom	x/a	y/b	z/c	U
Ca	0	1359(<1)	2500	192(3)
C11	-70(2)	4058(1)	1884(2)	355(11)
C12	2234(2)	1488(2)	3799(2)	458(13)
C13	1600(2)	718(3)	4322(2)	533(15)
C14	1379(2)	-254(2)	3658(2)	451(13)
C15	1888(2)	-70(2)	2721(2)	336(10)
C111	3093(2)	1550(2)	2027(2)	535(15)
H12	2468(26)	2281(26)	4015(23)	808(91)
H13	1339(25)	765(23)	5000(23)	720(86)
H14	965(23)	-848(22)	3709(21)	575(78)
H15	1831(19)	-575(18)	2160(17)	415(60)
H111	2716	1263	1259	633 ^a
H112	2959	2387	2049	633 ^a
H113	3990	1421	2138	633 ^a
<i>Dimethoxyethan</i>				
O	454(1)	3041(1)	1559(1)	284(7)
C1	598(2)	3113(2)	436(2)	413(12)
C	-70(2)	4058(1)	1884(2)	298(9)
H1	371(17)	4706(17)	1688(15)	288(50)
H2	-915(19)	4073(16)	1526(16)	312(51)
H3	-213(22)	3279(19)	-19(20)	505(66)
H4	1186(23)	3700(20)	409(20)	529(67)
H5	897(21)	2374(22)	266(20)	548(71)

^a Berechnete Atomlagen mit festen Temperaturfaktoren.

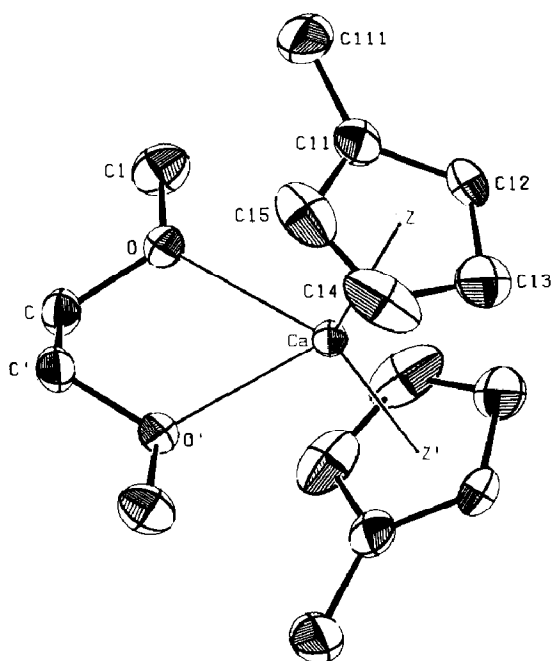


Fig. 1. Die Molekülstruktur von $\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ [19].

Tabelle 3

Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) für $\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}^a$

Ca–C11	269.1(2)	Ca–O–C1	126.4(1)
Ca–C12	267.7(2)	Ca–O–C	114.8(1)
Ca–C13	266.7(2)	O–Ca–O'	68.7(1)
Ca–C14	266.7(2)	Z–Ca–Z'	134.8
Ca–C15	267.6(2)	Z–Ca–O	107.4
Ca–Z	239.9	Z'–Ca–O	109.6
Ca–O	240.4(1)		
C11–C12	138.3(3)	C11–C12–C13	108.6(2)
C12–C13	139.2(4)	C12–C13–C14	108.1(2)
C13–C14	139.9(4)	C13–C14–C15	107.4(2)
C14–C15	140.4(3)	C14–C15–C11	108.0(2)
C15–C11	140.1(3)	C15–C11–C12	107.9(2)
C11–C111	149.4(4)	C12–C11–C111	125.5(2)
C12–H12	99(3)	C15–C11–C111	126.6(2)
C13–H13	94(3)		
C14–H14	85(3)	(weitere Winkelangaben siehe Text)	
C15–H15	90(3)		
<i>Dimethoxyethan</i>			
O–C1	142.6(3)	C–H1	97(2)
O–C	142.9(2)	C–H2	96(2)
C–C'	148.9(3)	C1–H3	98(2)
		C1–H4	96(2)
		C1–H5	97(3)
C–O–C1	110.9(1)		
O–C–C'	108.8(1)		

^a Z und Z' sind die Mittelpunkte der Cyclopentadienylringe. Die mit ' gekennzeichneten Atome entstehen durch Anwendung der zweizähligen Achse. Für die H-Atome der Methylgruppe am Ring wurde für die Berechnungen C–H = 100 pm eingesetzt.

gen DME-Liganden umgeben. Die fünf Atome des Chelattrings (Ca, O, O', C, C') bilden erwartungsgemäss keine Ebene aus. Die C-Atome liegen ± 27.3 pm, die O-Atome ± 14.0 pm von der durch diese fünf Atome gelegten besten Ebene entfernt. Der Winkel zwischen dieser besten Ebene und den Ebenen der Ringe beträgt jeweils 23.4° . Die Methylcyclopentadienylringe sind hingegen nahezu planar ($\Delta_{\text{max.}} = 0.9$ pm), die Methylgruppe ist um 3.5 pm aus der C_5 -Ebene heraus, vom Calcium weggebogen. Die Ringebenen schliessen einen Winkel von 46.0° ein.

Die auf der Basis des Modells und der sehr ähnlichen Ionenradien von Ca^{2+} und Yb^{2+} geforderte, enge Verwandtschaft von Verbindungen dieser Metalle der Oxidationsstufe + II ist grösser, als jene von Calcium und den restlichen Elementen der II. Hauptgruppe, bzw. jene von Ytterbium mit den anderen Lanthanidenmetallen. Diese schon aufgrund spektroskopischer Untersuchungen postulierte Ähnlichkeit [28] konnte in jüngster Zeit anhand einer Elektronenbeugungsuntersuchung der Bis-(pentamethylcyclopentadienyl) derivative auch für die Gasphase aufgezeigt werden [9].

Zur Verdeutlichung dieser auch im festen Zustand bestehenden Verwandtschaft sind nachfolgend die wichtigsten Strukturdaten von $\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ jenen von $\text{Ybcp}_2 \cdot \text{DME}$ [13] gegenübergestellt:

Wichtige Strukturparameter	Ca(mecp) ₂ ·DME	Ybcp ₂ ·DME [13]	
		Molekül 1	Molekül 2
Radius M ²⁺ (KZ = 8) (pm)	112	114	114
ϕM–C (η ⁵) (pm) Ring 1	267.6(9)	268(7)	269(6)
	Ring 2	267.6(9)	280(10)
M–Z (pm) Ring 1	239.9	241	243
	Ring 2	239.9	254
M–O (pm) O1	240.4(1)	250(3)	250(3)
	O2	240.4(1)	245(3)
O···O (pm)	270.9	274	274
∠ZMZ (°)	134.8	131	133
∠OMO (°)	68.6(5)	67.2(9)	67.2(9)

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionenradien ($\Delta r_M = 2$ pm) sind alle Strukturparameter nahezu identisch ($\Delta < 2\%$), obgleich die grossen Standardabweichungen von Ybcp₂·DME keine absolut sichere Aussage zulassen. Analoge Überlegungen können auch auf andere Ionenpaare z.B. Ce⁴⁺/U⁴⁺ oder Sr²⁺/Eu²⁺/Sm²⁺ angewendet und zur Strukturvorhersage sowie Synthesepaltung verwendet werden.

Die "Cyclopentadienylkugel"

Im Rahmen der Arbeiten zur Chemie der Cyclopentadienylverbindungen konnten wir ein einfaches Modell zur halbquantitativen Vorhersage der Strukturen dieser Verbindungen entwickeln [12].

Das Modell der "Cyclopentadienylkugel" macht keinerlei Aussagen bezüglich der Bindungsverhältnisse oder der elektronischen Struktur sondern versucht auf der Basis rein sterischer Überlegungen Vorhersagen zur Koordinationssphäre des Metallions. In diesem Zusammenhang werden auch Aussagen über den monomeren oder polymeren Aufbau im Kristall gemacht. Die so gewonnene Modellvorstellung für die Struktur der Verbindung kann zur gezielten Synthese von Verbindungen genutzt werden [20]. Im folgenden werden die wichtigsten Aussagen des Modells und dessen Anwendung auf die hier untersuchten Cyclopentadienylderivate von Ca²⁺ und Yb²⁺ vorgestellt.

Der Cyclopentadienylring wird als Ligand betrachtet, der 3 Koordinationsstellen des Metalls beansprucht; die Ionenradien in Abhängigkeit von der Koordinationszahl (KZ) werden von Shannon [21] übernommen oder anhand dieser Daten abgeschätzt. Die Bindungslängen können aus diesen Metallionradien und dem "Radius der Liganden" abgeschätzt werden. Für den Kohlenstoff des cp-Rings wird z.B. $r_C = 160 \pm 4$ pm zugrunde gelegt. Die cp-Reste sind in der Modellbetrachtung auf einer Kugelschale um das Metallatom angeordnet. Der Platzbedarf des cp-Rings bedingt "untere Grenzionenradien" für die Ausbildung bestimmter Strukturtypen. Diese Grenzwerte für die Metallionradien ergeben sich aus der Annahme eines minimalen Platzbedarfes für die cp-Ringe, welche als "Kugeln" mit einem Radius von $r = 204$ pm betrachtet werden. Die unteren Grenzwerte beispielsweise für Mcp₄ oder Mcp₃ erhält man für die maximalen Öffnungswinkel (Mcp₄: 109.5°, Mcp₃: 120°) von Kegeln mit der Spitze am Metallion. Der M–Z Abstand (Z = Zentrum des cp-Rings) wird einerseits durch den Metallionradius, andererseits durch den cp-Kohlenstoffradius ($r_C = 160 \pm 4$ pm) festgelegt. Der praktisch kon-

stante Platzbedarf des Cyclopentadienylrings (d. h. die "Cyclopentadienylkugel") und der Radius des Metallions ($r_{M^{n+}}$) sind die ausschlaggebenden Faktoren für die Ausbildung bestimmter Strukturtypen. So ist die Ausbildung von $M(\eta^5\text{-cp})_4$ -Strukturen (ohne signifikante Abweichung von der η^5 -Koordination) nur bei Metallionen mit $r_{M^{4+}} > 114$ pm (KZ = 12, z. B.: U^{4+} , Th^{4+}) möglich. Entsprechend sind $M(\eta^5\text{-cp})_3$ -Strukturen nur bei Metallionen mit $r_{M^{3+}} \geq 104$ pm (KZ = 9) möglich, wobei $r_{M^{3+}} = 104$ pm den Idealwert für die Ausbildung einer trigonal-planaren Anordnung der Ringzentren Z um das Metallion darstellt. Grössere Ionen sind als koordinativ ungesättigt anzusehen. In Abhängigkeit von der Grösse kommt es zu einer Abweichung von der trigonal-planaren Anordnung unter Ausbildung pyramidaler Strukturtypen. Dieses in der Reihe der Lanthanidenionen, Ln^{3+} , zu beobachtende Verhalten, die damit verknüpften Änderungen der physikalischen Eigenschaften (besonders des Dampfdruckes), sowie die Möglichkeiten zur gezielten Beeinflussung waren Gegenstand der I. Mitteilung [20].

Für Mcp_2 -Verbindungen sind drei Kriterien von Bedeutung: Das Mcp_2 -Fragment ist ebenso wie das Mcp_3 -Fragment bestrebt, eine gewinkelte Struktur anzunehmen. Die Sandwich-Struktur wird analog der trigonal-planaren Anordnung bei Mcp_3 durch die Ionengrösse erzwungen. Für $r_{M^{2+}} > 77$ pm (KZ = 6) treten gewinkelte Typen auf. Abweichungen von der gewinkelten Struktur ($r_{M^{2+}} > 77$ pm) bzw. der Sandwichstruktur ($r_{M^{2+}} < 77$ pm) können durch geeignete Substituenten am cp-Ring erzwungen werden: zwei $Sime_3$ -Gruppen führen bei $Mg[cp(Sime_3)_2]_2$ bzw. $Fe[C_5H_3(Sime_3)_2]_2$ zur Ausbildung gewinkelter Strukturtypen ($\angle ZMZ = 171^\circ$ [22] bzw. 173.9° [23]), während $Mgcp_2$ und $FeCP_2$ Sandwichstruktur besitzen. Umgekehrt erzwingt die Substitution der H-Atome durch Phenylgruppen die Ausbildung einer Sandwichstruktur in $Sn[C_5Ph_5]_2$ [24], wogegen alle anderen $SnCP_2$ -Verbindungen sowohl in der Gasphase [25] als auch im Kristall [26,27] gewinkelte Strukturen aufweisen. Mcp_2 -Verbindungen von Metallionen mit $r_{M^{2+}} > 104$ pm (KZ = 9) neigen zu polymeren Strukturen, deren Parameter jenen der $M(\eta^5\text{-cp})_3$ -Verbindungen ähneln. Kleinere Metallionen ($r_{M^{2+}} < 104$ pm) können keine polymeren Strukturen mit η^5 -Koordination zu allen drei Ringen ausbilden.

Aufgrund der oftmals ungünstigen Eigenschaften polymerer Verbindungen (geringe Löslichkeit, geringe Flüchtigkeit) stellen Möglichkeiten zur Bildung molekularer Strukturvarianten wichtige Aspekte in der Cyclopentadienylchemie dar. Der Pentamethylcyclopentadienylring (cp^*) bildet nur Brücken des Typs $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1$ mit $x = 5$ aus. Die η^5 -Koordination von drei cp^* -Ring an ein Metallion ist jedoch aus sterischen Gründen nicht möglich. Dies bedeutet, dass im Bereich der Mcp_2 -Verbindungen eine Polymerisation durch cp^* -Liganden verhindert werden kann. Analoges gilt für $C_5H_2(Sime_3)_3$, $C_5Ph_5 \cdot C_5(CH_2Ph)_5$ und vergleichbar substituierte cp-Ringe. Auf der anderen Seite wird die Einführung von ein oder zwei Methylgruppen oder nur eines grösseren Substituenten (z. B. $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) auch bei sterisch angespannten Systemen zu keiner signifikanten Änderung der "molekularen" Parameter Anlass geben. Änderungen können jedoch in der Anordnung der Mcp_n -Einheiten zueinander auftreten. Die möglichen Ringsubstitutionen zwischen den beiden Extremen (1-fach bis 5-fach) wirken sich in gewinkelten und sandwichartigen Typen unterschiedlich aus und können für den Einzelfall abgeschätzt werden.

Da unser Modell nur elektrostatische Wechselwirkungen und sterische Ansprüche berücksichtigt, ist sein Anwendungsbereich auf Cyclopentadienylverbindungen der

I. und II. Hauptgruppe, der Lanthaniden und Actiniden, der Nebengruppenmetallionen mit d^0 oder d^5 (high spin) und einige Metallionen der III. bis V. Hauptgruppe beschränkt. Im Bereich der III.–V. Hauptgruppe treten η^1 - und η^5 -koordinierte cp-Ringe auf. Zur Vorhersage der Koordinationsverhältnisse kann für diese Elemente eine sehr einfache Regel genutzt werden: Metallionen der III.–V. Hauptgruppe, deren "einfache" Alkylverbindungen (z. B. Methyl-, Ethyl-) stabil und isolierbar sind, bilden bevorzugt Strukturen mit η^1 -Koordination aus, auch wenn die Grösse der Metall-Koordinationsosphäre eine reine η^5 - (in Pbc_4) oder zumindest eine gemischte η^5 - η^1 -Koordination (in Sn_4 oder Ga_3) zulassen würde. Umgekehrt bilden Metallionen, deren Alkylverbindungen nicht isolierbar sind, cp-Derivate mit η^5 -Koordination aus (z. B. Incp , Tlcp). Abweichungen von dieser simplen, rein empirisch abgeleiteten Regel sind bei kleinen Ionen aufgrund sterischer Anforderungen (s.o.) möglich, aber bisher nicht nachgewiesen.

Auf der Grundlage dieser Bestimmungsregeln wurden die Strukturen von ungefähr 200 Cyclopentadienylverbindungen untersucht und in "Klassen" eingeteilt. Einige

Tabelle 4

Einige Beispiele für die Struktur-"Klassen" $\text{Mcp}_3\text{X}/\text{Mcp}_3\text{L}$, Mcp_2L_2 und $\text{Mcp}_2\text{X}/\text{Mcp}_2\text{L}$ (X = anionischer und L = Donor-Ligand)

"Klasse"	KZ	$r_{\text{M}^{n+}}$ (pm)	$\phi_{\text{M}-\text{C}}$ (pm)	r_{C} (pm)	M-D (pm)	$r_{\text{O}}/r_{\text{N}}$ (pm)	$\phi_{\text{Z}-\text{M}-\text{Z}}$ (°)	Lit.
<i>Mcp₃X/Mcp₃L</i>	10			160 ± 4		r_{O} : 130 ± 3 r_{N} : 144 ± 3	117 ± 1.5	
Zrcp ₄	10	94 ^a	258 ^b	164			116.7 ^b	[29]
Lu ₃ ·THF	10	109	269	160	239 ^b	130 ^c	117.6	[30]
Ucp ₃ (CH ₂ -Tol.)	10	110	272	162			117.3	[31]
Yb(mecp) ₂ ·THF	10	125	285	160	253	126	116.5	[32]
Ca ₂ ^d	10	123	281	158			118.1	[8]
Ucp ₃ F	10	110	274	164			117.2	[33]
<i>Mcp₂L₂</i>	8			160 ± 4		r_{O} : 132 ± 5 r_{N} : 140 ± 4	136 ± 3	
Yb(cp-Sime ₃) ₂ ·2THF	8	114	275	161	241	127	133	[34]
Ybcp ₂ [*] ·2NC ₅ H ₅	8	114	274	160	257	143	136.3	[35]
Ybcp ₂ ·DME	8	114	271	157	247	133	133	[13]
Ca(mecp) ₂ ·DME	8	112	268	156	240	128	134.8	diese Arbeit
Smcp ₂ [*] ·2THF	8	127	286	159	263	136	137	[36]
<i>Mcp₂X/Mcp₂L</i>	7			160 ± 4		r_{O} : 129 ± 4	141 ± 3	
Ybcp ₂ [*] ·THF·0.5C ₇ H ₈	7	108	266	158	241	133	143.5	[37]
Ybcp ₂ [*] ·CH ₃ Becp	7	108	268	160			145	[38]
Ybcp ₂ [*] ·(CH ₃ C≡CCH ₃)	7	108	266	158			143	[39]
Ca(cp(Sime ₃) ₂) ₂ ·THF	7	106	268	162	231	125	135.1	[11]
Sccp ₂ [*] CH ₃	7	81					144	[40]
Vcp ₂ Cl	7	71	228	157			139.5	[41]

^a Die Radien für M^{n+} in Abhängigkeit von der Koordinationszahl wurden [21] entnommen. ^b $\phi_{\text{M}-\text{C}}$ stellt den Mittelwert der M- η^5 -C-Bindungen, M-D den M-O bzw. M-N Abstand und $\phi_{\text{Z}-\text{M}-\text{Z}}$ den Mittelwert der Winkel zwischen zwei Ringzentren Z am Metallion dar. ^c Die angegebenen Werte für r_{O} und r_{N} stellen "mittlere" Radien dar. Sie sind von der Art der Donorliganden (Hybridisierung von O bzw. N, sterische Ansprüche) abhängig. ^d Die Wechselwirkung zwischen Ca^{2+} und dem dritten cp-Ring wird als η^3 -Koordination beschrieben, sie kann aber auch als verzerrte η^5 -Koordination aufgefasst werden (Ca-C: 270.1, 278.9, 280.1, 294.3 und 295.1 pm). KZ 10 wird durch η^1 -Wechselwirkung zu einem vierten cp-Ring erreicht [8].

dieser, für die nachfolgende Diskussion der Cyclopentadienylverbindungen von Ca^{2+} und Yb^{2+} wichtigen "Klassen" sind in Tab. 4 mit jeweils einigen Beispielen zusammengestellt. Zur Verdeutlichung der allgemeinen Anwendbarkeit der vorgeschlagenen "Klassen" sind Verbindungen anderer Metallionen und anderer Oxidationsstufen mit aufgenommen. Die Koordinationszahl des Zentralmetalls und der Z-M-Z Winkel stellen die markantesten Unterscheidungsmerkmale der einzelnen Strukturklassen dar.

Die Einordnung der Verbindungen $\text{Yb}(\text{mecp})_2 \cdot \text{THF}$, $\text{Ca}(\text{mcp})_2$ und $\text{Zr}(\text{mcp})_4$ zur Klasse $\text{Mcp}_3\text{X}/\text{Mcp}_3\text{L}$ steht in Einklang mit den Aussagen unseres Modells. Aus den M-O- und M-N-Bindungslängen ergibt sich ein "effektiver" Radius von $r_0 = 130 \pm 3$ pm und $r_N = 144 \pm 3$ pm. Diese Werte sind jedoch Schwankungen unterworfen, da die Strukturen hauptsächlich durch den Platzbedarf der Cyclopentadienylringe bestimmt werden und Donorliganden nur der sterischen Absättigung dienen. Dementsprechend betragen die Schwankungen der Werte innerhalb einer Klasse im allgemeinen ± 3 , selten ± 7 pm. Bei einer durchschnittlichen Bindungslänge von 250–300 pm liegt die Abweichung zwischen Vorhersage und gefundener Struktur bei 1–3%. Die Genauigkeit der Vorhersage lässt sich durch Wahl einer möglichst ähnlichen Vergleichsverbindung unter Berücksichtigung der Änderung aufgrund unterschiedlicher Ionenradien und/oder der Art der Ringsubstitution weiter verbessern. So wird z. B. für $\text{Ca}[\text{C}_5\text{H}_3(\text{Sime}_3)_2]_2 \cdot \text{THF}$ in der Klasse $\text{Mcp}_2\text{L}/\text{Mcp}_2\text{X}$ ein ZMZ-Winkel von $142 \pm 3^\circ$ erwartet. Die Ringsubstitution durch zwei Sime_3 -Gruppen bewirkt aufgrund der Wechselwirkung dieser Gruppe eine Verkleinerung des ZMZ-Winkels unter gleichzeitiger Vergrößerung des Abstandes der Sime_3 -Gruppen. Entsprechende Änderungen treten, wie oben beschrieben, auch in $\text{M}[\text{C}_5\text{H}_2(\text{Sime}_3)_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}$) auf. Auch $\text{Yb}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ stellt einen Vertreter der Klasse $\text{Mcp}_2 \cdot \eta^2\text{-L}$ dar, womit aufgrund der Modellbetrachtungen folgende Voraussagen für die wichtigsten Strukturparameter möglich sind: $\text{Yb-Z} = 246$, $\phi\text{Yb-C} = 274$, $r_C = 160$, $r_0 = 246$ pm und $\angle\text{ZYbZ} = 136^\circ$. Berücksichtigt man aber noch die Daten der zweifellos isostrukturellen Ca-Verbindung, lassen sich obige Werte verfeinern: $\text{Yb-Z} = 244$, $\phi\text{Yb-C} = 270$, $r_C = 156$, $r_0 = 242$ pm und $\angle\text{ZYbZ} = 133^\circ$.

Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren von $\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ und $\text{Yb}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ sind nahezu deckungsgleich. Für das Teilspektrum des koordinierten 1,2-Dimethoxyethan treten aufgrund der Wechselwirkung zu den M^{2+} -Ionen Abweichungen gegenüber dem Spektrum des "freien" DME auf. Die in Tabelle 5 vorgeschlagene Zuordnung erfolgte in Anlehnung an die Auswertung des Schwingungsspektrums von "kristallinem" DME [42] bzw. jenen von baselfreien Methylcyclopentadieniden der I. und II. Hauptgruppe [43]. Der Methylcyclopentadienylring wurde als isoliertes Anion mit lokaler C_{2v} -Symmetrie betrachtet; dem koordinierten DME ist C_2 -Symmetrie (*gauche*-Konfiguration) zugrunde gelegt worden.

Während die meisten Schwingungsfrequenzen des Methylcyclopentadienylanions nur sehr wenig von der Natur des Metalls abhängig sind, findet man für die $\gamma(\text{CH})$ -Deformation (senkrecht zur Ringebene) eine signifikante Änderung der Lage und Breite in Abhängigkeit vom Bindungstyp und der Struktur. Diese Mode tritt in ionischen Verbindungen der I. und II. Hauptgruppe, wie z. B. $\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$, bei ca. 725 cm^{-1} auf; in den als "centrally- σ -bonded" oder "kovalent η^5 -koordiniert"

Tabelle 5

IR- und Ramanfrequenzen von $\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ und $\text{Yb}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ (Festkörper)

$\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$		$\text{Yb}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$	Zuordnungen, Rasse	
IR(Int.) ^a	RE(Int.)	IR(Int.)	$\text{mecp} (C_{2v})$	DME (C_2)
	3086st-m		$\nu(\text{CH}(\text{Ring}), A_1$	
3072st-m		3065m	$\nu\text{CH}(\text{Ring}), A_1/B_1$	
3060st-m	3058st-m	3058Sch	$\nu\text{CH}(\text{Ring}), B_1$	
2990m	2989Sch	2990m		$\nu_{as}\text{CH}_3, A/B$
	2954Sch		$\nu\text{CH}(\text{CH}_3), B_2$	
2935st	2940m,b	2930st	$\nu\text{CH}(\text{CH}_3), A_1/B_1$	
2900m,b	2904m	2900m,b		$\nu\text{CH}_2, A/B$
2860st-m	2858m	2855st-m	Oberton	Oberton?
2830m	2834s	2830m	Oberton	
2733s-m	2730ss	2730s	Oberton	Oberton
	1494m		?	
	1478m		$\nu\text{CC}(\text{Ring}), A_1$	
1468st-m		(Nujol)		$\delta\text{CH}_3, B$
1462st-m		1460Sch	$\delta_{as}\text{CH}_3, B_1$	$\delta\text{CH}_3, B$
1450st-m	1448m	1445m	$\delta_{as}\text{CH}_3, B_2$	$\delta\text{CH}_3, A$
1410st-m	1410m	1405s-m	$\nu\text{CC}(\text{Ring}), A_1$	$\omega\text{CH}_2, B$
	1388st-m		$\delta_s\text{CH}_3, A_1$	
1380Sch	1380Sch	1377m	$\nu\text{CC}(\text{Ring}), B_1$	
1370m		1370Sch		$\omega\text{CH}_2, A$
1346st-m	1346m		$\nu\text{CC}(\text{Ring}), B_1$	
1310s,b			?	?
1287m	1287s	1283s-m		$\text{CH}_2\text{-twist}, A$
1251st-m	1256s-m	1246st-m		$\text{CH}_2\text{-twist}, B$
1235m	1232sst	1230s	$\nu\text{C}-\text{CH}_3, A_1$	
1217s-m		1210s		$\rho\text{CH}_3 + \delta\text{CH}_2, B$
1196st-m		1192st-m		$\rho\text{CH}_3, A/B$
1164m	1168ss	1160m		$\nu\text{OC} + \nu\text{CC}, A$
1118st-m	1120st-m	1112st		$\rho\text{CH}_2, A$
1107Sch	1112Sch	1105Sch		$\nu\text{OC}, B$
1068st,b	1068st-m	1068sst	$\delta\text{CH}_{ }, A_1$	$\nu\text{OC} + \nu\text{CC}, B$
1040st-m	1041st-m	1035Sch	$\nu\text{CC}(\text{Puls.}), A_1$	
1028st	1028m	1023st	$\delta\text{CH}_{ }, B_1$	
1020Sch		1015Sch	$\delta\text{CH}_{ }, B_1$	$\nu\text{OC} + \nu\text{CC}, A$
1008Sch		1005Sch	$\delta\text{C}-\text{CH}_{3\perp}, B_2$	
975s-m,b		970s,b	$\delta\text{C}-\text{CH}_{3 }, B_1$	
930st-m	930m	925m	$\delta\text{CH}_{ }, A_1$	
898ss		895ss	?	
864st-m	868m	860st	$\delta(\text{Ring})_{ }, B_1$	
854st-m	858s-m	852Sch		$\nu\text{OC} + \rho\text{CH}_2, A/B$ (<i>gauche</i> -Bande)
825m		830m	$\delta(\text{Ring})_{ }, A_1$	
798st	794ss	798st	$\gamma\text{CH}_{\perp}, A_2$	
738sst		738sst	$\gamma\text{CH}_{\perp}, A_2/B_2$	
722sst	728st	720st	$\gamma\text{CH}_{\perp}, A_1$	
670Sch		670ss	$\gamma(\text{Ring}), B_2$	
631m	638m	628m	$\gamma(\text{Ring}), A_2$	
562s	567s	555sss		$\delta\text{CCO} + \delta\text{COC}, B$
	533ss		?	
	490s		?	
377s-m	384s	370s,b		$\delta_s\text{COC}, A$

Tabelle 5 (fortsetzung)

Ca(mecp) ₂ ·DME		Yb(mecp) ₂ ·DME	Zuordnungen, Rasse	
IR(Int.) ^a	RE(Int.)	IR(Int.)	mecp (C _{2v})	DME (C ₂)
(320)	332s–m,b			δCOC, A
320m,b	(332)	310s,b	δC–CH ₃ , B ₁	
	312s			δCOC, B
	290s		“Gerüst- schwingungen”	
	269s			
	198s–m		(s. Text)	

^a Angaben in cm⁻¹, es bedeuten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, b = breit, Sch = Schulter. ||(parallel) und ⊥ (senkrecht) beziehen sich auf die C₅-Ebene des Cyclopentadienrings.

bezeichneten Verbindungen von Lithium und Magnesium ist sie jedoch bei deutlich höheren Wellenzahlen (748 bzw. 760 cm⁻¹) zu beobachten. Eine ähnliche Verschiebung wurde auch für die entsprechenden Cyclopentadienide beschrieben [44,45].

In den IR-Spektren der solvatfreien Methylcyclopentadienide stellt die Bande der γ(CH) (senkrecht zur Ringebene) im allgemeinen die intensivste und auch breiteste Absorption dar. In den solvatisierten Verbindungen ist sie im allgemeinen (wie der gesamte Bereich von 300–900 cm⁻¹) schärfer ausgeprägt und besser aufgelöst. Dieses Phänomen ist wahrscheinlich auf Gittereffekte zurückzuführen. Schärfe, Intensität und Bandenlage der durch das koordinierte DME bedingten Absorptionen ähneln sehr stark jenen von “kristallinem” DME, das von Snyder und Mitarb. beschrieben wurde [42].

Signifikante Verschiebungen beobachtet man nur für die beiden Banden bei 1137 und 1106–1093 cm⁻¹ des freien DME. Diese Absorptionen lassen sich aufgrund ihrer hohen Intensität auch in den sehr bandenreichen Spektren von Ca(mecp)₂·DME und Yb(mecp)₂·DME – obgleich zu tieferen Wellenzahlen hin verschoben – sicher bei 1118 bzw. 1068 cm⁻¹ lokalisieren. Snyder gibt auf der Basis einer Kraftkonstantenrechnung für die Absorption bei 1100 cm⁻¹ starke Kopplungen an. Die Schwingung der Rasse B stellt zu 95% eine (C–O)-Streckschwingung dar, jene der Rasse A setzt sich aus einer CH₂-rocking (59%), der CH₃-rocking (12%) und der ν(C–O)(11%) zusammen. Entsprechend wird die Bande bei 1137 cm⁻¹ einer Schwingung der Rasse A, bestehend aus ν(C–O)(51%) und ν(C–C)(38%), zugeordnet. Beide Absorptionen enthalten einen grossen ν(C–O)-Anteil und werden aufgrund der Wechselwirkung zu M²⁺ zu tieferen Wellenzahlen verschoben (s. Tab. 5). Im Bereich von 870–850 cm⁻¹ treten in den IR- und RE-Spektren zwei Banden auf. Die Absorption bei 854 cm⁻¹ ist auch in den IR-Spektren anderer ionischer Methylcyclopentadienide zu beobachten und gehört einer C–C-Deformationsschwingung in der Ringebene an [43]. Die zweite Bande ist dem koordinierten DME zuzuordnen. Diese in “kristallinem” DME bei 858 cm⁻¹ auftretende Bande wurde von Snyder und Mitarb. [42] sowie anderen Autoren [46,47] als Indiz für das Vorliegen der *gauche*-Konfiguration des DME gewertet.

Die breite Absorptionsbande bei 320 ± 10 cm⁻¹ setzt sich aus einer Schwingung des DME, δ(COC), sowie der ρ(C–CH₃) des Methylcyclopentadienylanions zusammen. Die Ramanlinie bei 290 cm⁻¹ tritt auch in den Spektren von N- und O-Addukten sowie im Spektrum basefreien CaCP₂ auf. Allan und Mitarb. [5] ordnen

die Bande einer Gerüstschwingung zu (entweder Ca-Ring-“tilt” oder ν_{as} Ca-Ring). Wir ordnen in Einklang mit der Zuordnung der Schwingungsfrequenzen von $\text{Mg}(\text{mecp})_2$ [43] die Linie bei 290 cm^{-1} der asymmetrischen Ring-Kippschwingung, jene bei 269 cm^{-1} der asymmetrischen Metall-Ring Valenzschwingung zu. Die zugehörige symmetrische Metall-Ring Valenzschwingung, die symmetrische Ring-Kippschwingung und die $\gamma(\text{C}-\text{CH}_3)$ (Deformationschwingung der CH_3 -Gruppe senkrecht zur Ringebene) erwarten wir zwischen $100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. Die einzige in diesem Bereich registrierbare (Raman)Bande liegt bei 198 cm^{-1} ; sie wird im wesentlichen durch die $\gamma(\text{C}-\text{CH}_3)$ und evtl. durch die symmetrische Ca-Ringschwingung bedingt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden mittels Schlenktechnik in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Inertgas (Stickstoff oder Argon) ausgeführt. In einer typischen Umsetzung wurden zu 2.14 g (12.37 mmol) metallischem Ytterbium bei -60 bis -70°C etwa 100 bis 150 ml über Na getrocknetes Ammoniak einkondensiert. In die entstandene, tiefblaue Lösung tropft man unter stetem Rühren bei -60°C bis zum Farbumschlag nach braunrot frisch gecracktes Methylcyclopentadien, Hmcp , zu (ca. 2.4 ml). Unter fortgesetztem Rühren wird NH_3 abgedampft und das resultierende, feinpulvrige Anlagerungsprodukt $\text{Yb}(\text{mecp})_2 \cdot x\text{NH}_3$ zur Entfernung des adsorbierten Ammoniaks im Hochvakuum auf $40\text{--}50^\circ\text{C}$ erwärmt. Es verbleiben 3.89 g Feststoff ($\hat{=}$ 94.9% , bezogen auf Yb), der in $1,2$ -Dimethoxyethan gelöst wird. Die Kristallisation bei -30°C liefert $\text{Yb}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ in einer Ausbeute von $\sim 60\%$ als blaugrüne, stäbchenförmige Kristalle, die bei Raumtemperatur im Hochvakuum beständig sind. Eine Zersetzung unter Abspaltung von DME ist bei Normaldruck ab etwa 100°C festzustellen. Bereits ab 0°C kristallisiert aus der DME -Lösung das schwerer lösliche Nebenprodukt $[\text{Yb}(\text{mecp})_2\text{NH}_2]_2$ in gelbgrünen Rhomboedern aus und muss vor der weiteren Abkühlung abgetrennt werden.

Analysen für $\text{YbC}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$: gef. (ber.) in % Yb : $41.4(41.06)$; C : $45.0(45.60)$; H : $5.86(5.47)$. $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6 , bezogen auf $\text{C}_6\text{D}_5\text{H} = 7.26$, Angaben für δ in ppm): $2.71(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$; $2.79(\text{s}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{O})$; $2.87(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3\text{O})$; $6.33(\text{m}, 2\text{H}, \text{H}2,5)$; $6.48(\text{m}, 2\text{H}, \text{H}3,4)$.

Die entsprechende Ca-Verbindung ist nach derselben Methode zu erhalten, allerdings setzt man hier, über den Farbumschlag (blau \rightarrow farblos) hinaus, die stöchiometrische Menge an $\text{H}(\text{mecp})$ hinzu. $\text{Ca}(\text{mecp})_2 \cdot \text{DME}$ bildet farblose Kristalle aus.

Analysen für $\text{CaC}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$: gef. (ber.) in %; Ca : $14.1(13.90)$; C : $65.9(66.62)$; H : $8.68(8.39)$.

$^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6 , δ -Angaben in ppm): $2.50(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$; $2.76(\text{s}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{O})$; $2.82(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3\text{O})$; $6.05(\text{m}, 2\text{H}, \text{H}2,5)$; $6.14(\text{m}, 2\text{H}, \text{H}3,4)$;

In einer analog geführten Reaktion wurden 1.0 g (24.95 mmol) Ca mit 2.92 ml (25.85 mmol) Cyclooctatetraen umgesetzt. Nach Entfernen des Ammoniaks erhält man 2.5 g ($\hat{=}$ 70%) eines fast weissen Pulvers der Zusammensetzung CaC_8H_8 (Ca : gef. 28.1 (ber. 27.79%). Diese in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung zeigt folgendes Schwingungsspektrum (Vergleichsdaten in [48], Frequenzen in cm^{-1}).

IR(Nujol): 3050s-m, $\nu(\text{CH}-\text{A}_{1g})$; 3040s-m, $\nu(\text{CH}-\text{E}_{2g})$; 3010m $\nu(\text{CH}-\text{E}_{1u})$; 1318m, 1310s, $\nu(\text{CC}-\text{E}_{1u})$; 893st, $\delta(\text{CH}-\text{E}_{1u})$; 720s, Sch, $\rho(\text{CH}-\text{E}_{1g})$; 685sst, $\gamma(\text{CH}-\text{A}_{2u})$.

Raman(fest): 1490s, $\nu(\text{CC}-\text{E}_{2g})$; 1134s, br, $\delta(\text{CH}-\text{E}_{2g})$, 746st-m, $\nu(\text{CC}-\text{A}_{1g})$; 350s, $\gamma(\text{Ring}-\text{E}_{2g})$.

Die Registrierung der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer Gerät, Modell 283, für die Ramanaufnahmen stand ein Coderg PHO (Anregung mit der blaugrünen 488 nm-Linie eines Argongaslasers) zur Verfügung. Die Protonenresonanzspektren sind in C_6D_6 an einem Bruker CXP 300 vermessen worden. Bei der Kristallstrukturanalyse von $\text{Ca}(\text{mep})_2 \cdot \text{DME}$ ist die Bestimmung der Gitterkonstanten durch Optimieren der Winkelwerte 2θ , ω , und χ von ausgesuchten Reflexen (siehe Tab. 1) und anschließende Verfeinerung der Messwerte durchgeführt worden. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit ω -Abtastung über einen Bereich von 2° und einer Abtastgeschwindigkeit, die in Abhängigkeit von der Intensität zwischen 2° und $30^\circ/\text{min}$ variierte. Die Umrechnung der Intensitäten in relative Strukturformfaktoren ist nach Standardmethoden durchgeführt worden. Die F_0 -Werte waren dabei mit Gewichten versehen, zu deren Berechnung die Standardabweichung aufgrund der statistischen Fehler der Messung diente. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELXS-76 [18] und X-Ray [49] auf der Rechenanlage Cray 2/M-Cyber 174 des Universitätsrechenzentrums Stuttgart durchgeführt. Für die Berechnung der Atomformfaktoren lagen die Werte von Cromer und Mann [50], bei Wasserstoffatomen diejenigen von Stewart und Mitarb. [51] zugrunde.

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sachmitteln und der Robert-Bosch-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums (A.H.).

Literatur

- 1 K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn und K. Hafner, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 434.
- 2 E.O. Fischer und G. Stölzle, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2187.
- 3 M.A. Coles und F.A. Hart, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) 279.
- 4 K.A. Allan, B.G. Gowenlock und W.E. Lindsell, *J. Organomet. Chem.*, 55 (1973) 229.
- 5 K.A. Allan, B.G. Gowenlock und W.E. Lindsell, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) 1.
- 6 B.G. Gowenlock, W.E. Lindsell und B. Singh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 657.
- 7 C.J. Burns und R.A. Andersen, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 31.
- 8 R. Zerger und G. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) 7.
- 9 R.A. Andersen, J.M. Boncella, C.J. Burns, R. Blom, A. Haaland und H.V. Volden, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C49.
- 10 R.A. Andersen, R. Blom, C.J. Burns und H.V. Volden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 768.
- 11 L.M. Engelhardt, P.C. Junk, C.L. Raston und A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1500.
- 12 A. Hammel, Dissertation, Universität Stuttgart, 1989.
- 13 G.B. Deacon, P.I. Mackinnon, T.W. Hambley und J.C. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 91.
- 14 R.G. Hayes und J.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6876.
- 15 E.O. Fischer und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 141; H. Fischer, Dissertation, Universität München, 1965.
- 16 N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1988.

- 17 International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1969.
- 18 G.M. Sheldrick, SHELX-76; Programm zur Kristallbestimmung, University of Cambridge, England, 1976.
- 19 C.K. Johnson, Ortep-Report ORNL-3794, Oak Ridge, National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, 1965; zur Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit genutztes Programm.
- 20 A. Hammel, W. Schwarz und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) C29.
- 21 R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751.
- 22 C.P. Morley, P. Jutzi, C. Krüger und J.M. Wallis, *Organometallics*, 6 (1987) 1084.
- 23 J. Okuda und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1899.
- 24 M.J. Heeg, C. Janiak und J.J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4259.
- 25 J. Almlöf, L. Fernholt, K. Faegri, Jr., A. Haaland, B.R. Schilling, R. Seip und K. Taugbol, *Acta Chem. Scand.*, A37 (1983) 131.
- 26 P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 757.
- 27 J.L. Atwood, W.E. Hunter, A.H. Cowley, R.A. Jones und C.A. Stewart, *J. Chem.Soc., Chem. Commun.*, (1981) 925.
- 28 E.O. Fischer und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 181.
- 29 R.D. Rogers, R.V. Bynum und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5238.
- 30 C. Ni, D. Deng und C. Qian, *Inorg. Chim. Acta*, 110 (1985) L7.
- 31 G. Perego, M. Cesari, F. Farina und G. Lugli, *Acta Crystallogr.*, B32 (1976) 3034.
- 32 H.A. Zinnen, J.J. Pluth und W.J. Evans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 810.
- 33 R.R. Ryan, R.A. Penneman und B. Kanellakopulos, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4258.
- 34 M.F. Lappert, P.I.W. Yarrow, J.L. Atwood, R. Shakir und J. Holton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 987.
- 35 T.D. Tilley, R.A. Andersen, B. Spencer und A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2647.
- 36 W.J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6507.
- 37 T.D. Tilley, R.A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin und D.H. Templeton, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2999.
- 38 C.J. Burns und R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5853.
- 39 C.J. Burns und R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 941.
- 40 M.E. Thompson und J.E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.*, 56 (1984) 1.
- 41 B.F. Fieselmann und G.D. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 43.
- 42 R.G. Snyder und G. Zerbi, *Spectrochim. Acta*, 23A (1967) 391.
- 43 A. Hammel, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1987.
- 44 I.A. Garbuzova, O.G. Garkusha, B.V. Lokshin, G.K. Borisov und T.S. Morozova, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 327.
- 45 O.G. Garkusha, I.A. Garbuzova, B.V. Lokshin und J. Mink, *J. Mol. Struct.*, 175 (1988) 165.
- 46 R.J.H. Clark und W. Errington, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 650.
- 47 G.W.A. Fowles, T.E. Lester und J.S. Wood, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 657.
- 48 V.T. Aleksanyan, I.A. Garbuzova, T.M. Chernyshova, Z.V. Todres, M.R. Leonov und N.I. Gramateeva, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 169.
- 49 J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dickinson, H.L. Ammon, H. Heck und H. Flack; "X-Ray 76" Computer Science Center University of Maryland, Maryland 1976.
- 50 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 321.
- 51 R.F. Stewart, E.R. Davidson, W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.