

## Synthese und Struktur von Bis[ $\eta^5$ -(cyclopropyl-cyclopropyliden-methyl)- cyclopentadienyl]bis(tetrahydrofuran-*O*) calcium<sup>1</sup>

Matthias Westerhausen<sup>a,\*</sup>, Manfred Hartmann<sup>a</sup>, Gernot Heckmann<sup>b</sup>, Wolfgang Schwarz<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Meiserstr. 1, D-80333 München, Germany

<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart, Germany

Eingegangen 27 Dezember 1996

### Abstract

The reaction of bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium bis[bis(trimethylsilyl)amide] **1** in tetrahydrofuran with two equivalents of 6,6-di(cyclopropyl)fulvene at 60 °C yields within 150 h bis[ $\eta^5$ -(cyclopropyl-cyclopropyliden-methyl)cyclopentadienyl] bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium **2**. As an intermediate the heteroleptic bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium bis(trimethylsilyl)amid [  $\eta^5$ -(cyclopropyl-cyclopropylidenmethyl)cyclopentadienide] **3** is detected by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy. In solution an equilibrium involving these three derivatives exists. **2** crystallizes at –20 °C from tetrahydrofuran as colorless cuboids (monoclinic, *C*2/*c*; *a* = 1175,2(1); *b* = 1182,1(1); *c* = 2040,0(3) pm;  $\beta$  = 101,015(9)°; *Z* = 4; *wR*<sub>2</sub> = 0,1410). The metal center is surrounded distorted tetrahedrally by the four ligands. The cyclopentadienyl group and the propylidene fragment are oriented coplanar.

### Zusammenfassung

Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] **1** reagiert in Tetrahydrofuran mit zwei Äquivalenten 6,6-Di(cyclopropyl)fulven bei 60 °C im Laufe von 150 Stunden zu Bis[ $\eta^5$ -(cyclopropyl-cyclopropyliden-methyl)cyclopentadienyl]bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium **2**. Als Zwischenstufe läßt sich das heteroleptische Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis(trimethylsilyl)amid-[  $\eta^5$ -(cyclopropyl-cyclopropylidenmethyl)cyclopentadienid] **3** <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch nachweisen. In Lösung stehen diese drei Derivate im Gleichgewicht zueinander. **2** kristallisiert bei –20 °C aus Tetrahydrofuran in Form farbloser Quader (monoklin, *C*2/*c*; *a* = 1175,2(1); *b* = 1182,1(1); *c* = 2040,0(3) pm;  $\beta$  = 101,015(9)°; *Z* = 4; *wR*<sub>2</sub> = 0,1410). Die vier Liganden umgeben das Metallzentrum verzerrt tetraedrisch. Der Cyclopentadienylrest und das Propylidenfragment sind koplanar angeordnet. © 1997 Elsevier Science S.A.

**Keywords:** Calcium; Calcocen; Di(cyclopropyl)fulvene; X-ray structure; NMR

### 1. Einleitung

Die leicht zugänglichen Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] [1,2] reagieren nur mit reaktiven Mehrfachbindungssystemen. Während Benzonitril mit diesen Amidien nach einer Addition der Metall–Stickstoff-Bindung an die Nitrilfunktion und einer sich anschließenden 1,3-Trimethylsilylverschiebung *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinate [3,4] bildet, tritt Piva-

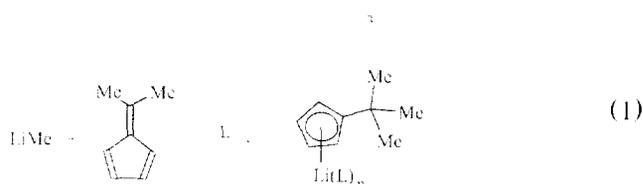
lonitril nur als Komplexligand auf [3]. Auch mit *tert*-Butylisocyanid tritt keine Reaktion ein. Eine ähnlich geringe Reaktionsbereitschaft beobachtet man gegenüber den CC-Mehrfachbindungssystemen der Acetylene und Alkene. Ein *pK<sub>s</sub>*-Wert von 25,8 für 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-disilazan in THF [5] erlaubt die Metallierung H-acider Verbindungen wie beispielsweise von cyclopentadienen (Übersichten siehe Ref. [6]), Phosphanen [7], Arsanen [8], Tellurolen [9] und Acetylenen [10] und bietet dadurch einen einfachen Zugang zu vielen Erdalkalimetall–Hauptgruppenelement-Bindungen.

Ein bemerkenswertes Calciumderivat beobachtet man bei der Umsetzung von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit Fulvenen. Die hier isolierten alkenylsub-

\* Corresponding author. E-mail: maw@anorg.chemie.uni-muenchen.de.

<sup>1</sup> Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet.

stituierten Calcocene können durch die Addition der Ca–N-Bindung an das Fulven und einer sich anschließenden Eliminierung von  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  verstanden werden [11]. Diese zweistufige Reaktion ist allerdings nicht von der Metallierungsreaktion zu unterscheiden, jedoch legt der  $pK_s$ -Wert der Methylprotonen auf den ersten Blick den zweistufigen Mechanismus nahe, der auch dadurch gestützt wird, daß Lithiummethanid entsprechend Gleichung (1) unter Bildung von Lithium-*tert*-butyl-*cyclo*-pentadienid an 6,6'-Dimethylfulven addiert [12].



Nun interessierte uns die Übertragbarkeit dieser Reaktion auf Fulvene, bei denen die Eliminierungsreaktion unter Bildung der Doppelbindung aus sterischen Gründen erschwert sein sollte. Dabei bietet sich 6,6-Di(*cyclo*-propyl)fulven an, das bei der Synthese entstehende Cyclopropyliden-Fragment vergrößert die Ringspannung des dreigliedrigen Ringes.

## 2. Diskussion der Ergebnisse

### 2.1. Synthese

Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] **1** reagiert mit 6,6-Di(*cyclo*-propyl)fulven entsprechend Gleichung (2), wobei durch die Verschiebung einer C=C-Doppelbindung ein Cyclopropyliden-Fragment gebildet wird. Die sich verstärkende Ringspannung verlängert deutlich die Reaktionszeit, wodurch eine NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung bei der Synthese von Bis[ $\eta^5$ -(*cyclo*-propyl-*cyclo*-propyliden-methyl)*cyclo*-pentadienyl]bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium **2** ermöglicht wird.

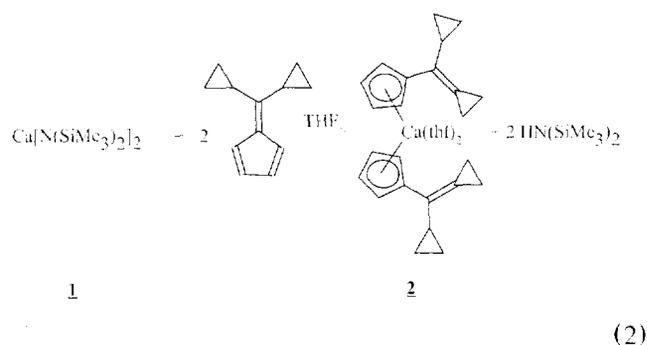


Abb. 1 zeigt die durch Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -

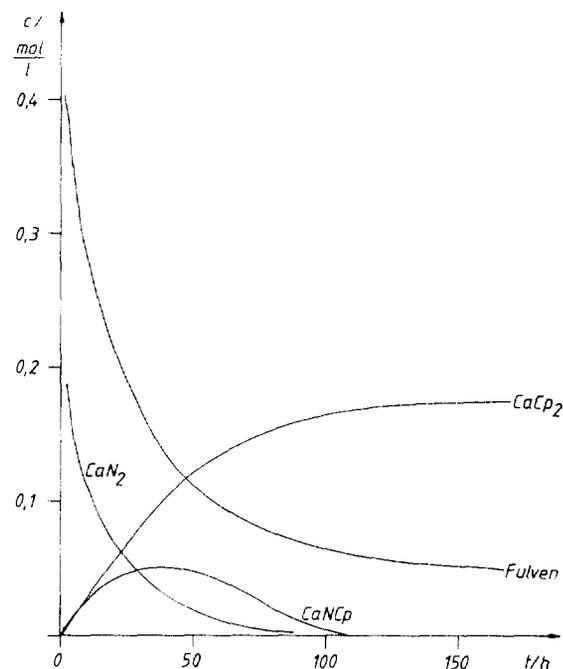
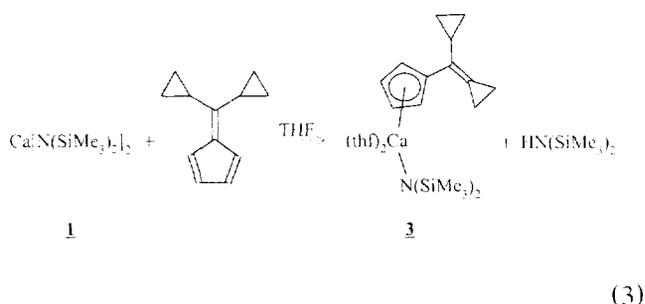


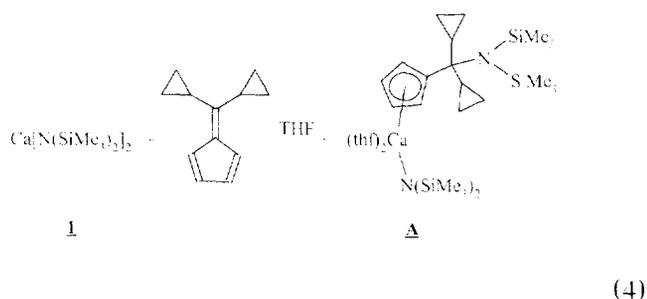
Abb. 1. Abschätzung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen von 6,6-Di(*cyclo*-propyl)fulven (*Fulven*), Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] **1** ( $\text{CaN}_2$ ), Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis(*cyclo*-propyl-*cyclo*-propylidenmethyl-*cyclo*-pentadienid) **2** ( $\text{CaCp}_2$ ) und Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis(trimethylsilyl)amid-(*cyclo*-propyl-*cyclo*-propylidenmethyl-*cyclo*-pentadienid) **3** ( $\text{CaNCp}$ ) in [ $D_8$ ]Tetrahydrofuran bei 60°C, ermittelt durch Integration der nach verschiedenen Reaktionszeiten aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Spektren bestimmte Abnahme von 6,6-Bis(*cyclo*-propyl)fulven und gleichzeitige Zunahme des alkenylsubstituierten Calcocens **2** in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei +60–65°C in [ $D_8$ ]THF. Wegen dieser langen Reaktionszeiten reichert sich ein in den NMR-Spektren neben den in Gleichung (2) genannten Edukten und Produkten sichtbares Zwischenprodukt an (Gleichung (3)). Bei dieser Zwischenstufe handelt es sich um Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis(trimethylsilyl)amid-(*cyclo*-propyl-*cyclo*-propylidenmethyl-*cyclo*-pentadienid) **3**; ähnliche heteroleptische Derivate des Typs  $\text{Cp}'\text{Ca-NR}_2$  konnten bereits von Hanusa und Mitarbeitern [13] isoliert und strukturell abgesichert sowie als Edukt für weitere Reaktionen eingesetzt [10] werden. Sie liegen im Festkörper dimer vor, wobei die Amid-Liganden die beiden Calciumatome verbrücken. Die Konzentration von **3** läßt sich durch die Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren leicht erfassen. Mit Hilfe der in Abb. 1 dargestellten Konzentrationsverläufe an einer Lösung, die zu Beginn der Reaktion ( $t=0$  Stunden) 0,4 molar an Fulven und 0,2 molar an Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] ist, erkennt man eindeutig, daß sich mit fortschreitender Zeit die Konzentration von

**3** zunächst erhöht und dann nach etwa 40 Stunden wieder verringert.



dem Bis(trimethylsilyl)amino-Liganden [14] offensichtlich sterisch völlig überladen wäre.



Die Verbindungen **1** und **3** konkurrieren um noch in Lösung vorhandenes Fulven, so daß die Konzentration an Derivat **2** zunimmt, während das heteroleptische Derivat **3** nach einer Reaktionszeit von etwa 100 Stunden nicht mehr nachweisbar ist. Ein Additionsprodukt **A** läßt sich auch bei der Wahl dieses Fulvens nicht nachweisen, weil das zentrale Kohlenstoffatom mit zwei Cyclopropylresten, der Cyclopentadienidgruppe und

Auch bei der äquimolaren Umsetzung von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] **1** und 6,6-Di(cyclo-propyl)fulven läßt sich kein heteroleptisches Derivat **3** isolieren, sondern die Dismutierungsreaktion führt zu einer Reaktionslösung, die zu ungefähr gleichen Anteilen die beiden homoleptischen Vertreter **1** und **2** neben heteroleptischem Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-

Tabelle 1

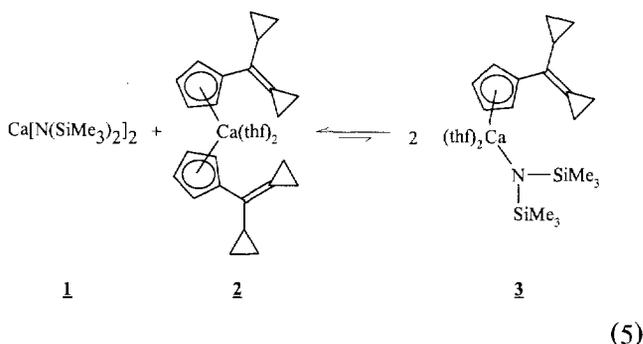
Ausgewählte NMR-Daten von 6,6-Di(cyclo-propyl)fulven, Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis(cyclo-propyl-cyclo-propylidenmethyl-cyclo-pentadienid) **2** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis(trimethylsilyl)amid-(cyclo-propyl-cyclo-propylidenmethyl-cyclo-pentadienid) **3** (chem. Verschiebungen [ppm], Kopplungskonstanten [Hz], 30°C. Numerierung der Atome siehe Abb. 3)

Solvens	6,6-Di(cyclo-propyl)fulven		<b>2</b>	<b>3</b> <sup>a</sup>	<b>1</b> <sup>a</sup>
	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	[D <sub>8</sub> ]THF <sup>a</sup>	[D <sub>8</sub> ]THF	[D <sub>8</sub> ]THF	[D <sub>8</sub> ]THF
<sup>1</sup> H:					
δ(H2/5)	6.52–6.55	6.28–6.33	5.73	5.99	
δ(H3/4)	6.74–6.76	6.56–6.62	6.21	6.42	
δ(H8/8'/9/9')			0.98–1.15	— <sup>b</sup>	
δ(H10)	1.44			— <sup>b</sup>	
δ(H11)	0.42–0.50	0.82–0.96	0.65–0.80	— <sup>b</sup>	
δ(H12)	0.64–0.70			— <sup>b</sup>	
δ(NSiMe <sub>3</sub> )				–0.12	0.00
<sup>2</sup> J(SiH)				5.9	6.0
δ(THF)			1.73	1.73	1.73
δ(THF)			3.62	3.62	3.62
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}:					
δ(C1)	144.20	144.31	126.05	127.03	
δ(C2/5)	121.15	121.19	106.17	106.99	
δ(C3/4)	130.14	129.93	107.90	109.05	
δ(C6)	156.27	157.01	127.70	127.13	
δ(C7)			105.31	106.68	
δ(C8/9)			1.82/1.91	1.75/2.06	
δ(C10)	15.36	15.65	15.57	15.67	
δ(C11/12)	7.51	7.88	6.22	6.20	
δ(NSiMe <sub>3</sub> )				5.65	5.69
<sup>1</sup> J(SiC)				52.3	52.1
δ(THF)			26.26	26.26	26.26
δ(THF)			68.11	68.15	68.15

<sup>a</sup> Verbindung liegt im Gleichgewicht mit **1** und **2** vor (siehe Text).

<sup>b</sup> Signalgruppe ist wegen Überlagerungen mit Resonanzen von **2** nicht auswertbar.

bis(trimethylsilyl)amid-(*cyclo*-propyl-*cyclo*-propylen-*methyl-cyclo*-pentadienid) **3** enthält (Gleichung (5)).



Trotz des Einhaltens der stöchiometrischen Mengenverhältnisse beider Reaktionskomponenten entsprechend Gleichung (2) wird zwar das gesamte Calcium-bis(amid) **1** verbraucht, allerdings bleibt unumgesetztes 6,6-Di(*cyclo*-propyl)fulven im Ansatz zurück. Gleichzeitig beobachtet man eine mit fortschreitender Reaktionsdauer zunehmende Konzentration an bisher unbekanntem Folge- und Zersetzungsprodukten. Nach etwa 150 Stunden bei 60 °C ist kein Edukt **1** mehr nachweisbar, allerdings wurden erst 88% des Fulvens umgesetzt. Ein Vergleichsversuch mit Derivat **1** in Abwesenheit von Fulven bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen zeigt keine Zersetzung der Calciumkomponente. Aufgrund dieser Nebenreaktionen beträgt die Ausbeute an kristallinem Produkt **2** weniger als 50%, die Nebenprodukte sowie unumgesetztes Fulven lassen sich durch Umkristallisation aber problemlos entfernen.

## 2.2. NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Parameter erlauben aufgrund ihrer charakteristischen Verschiebungsbereiche (Tabelle 1) eine eindeutige Reaktionsverfolgung. Dabei zeigt sich eine starke Abhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen der *cyclo*-Propylgruppen des Eduktes

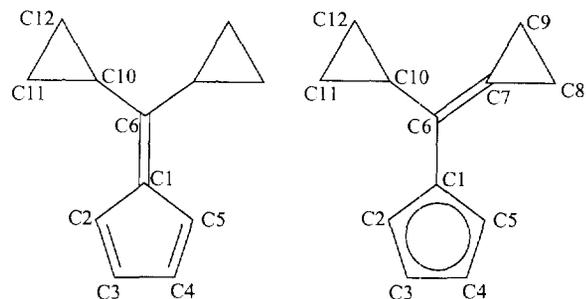


Abb. 3. Numerierung der Kohlenstoffatome für die Interpretation der in Tabelle 1 angegebenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Parameter (Numerierung ist nicht identisch mit derjenigen des Strukturmodells der Kristallstrukturbestimmung von **2** in Abb. 4).

6,6-Di(*cyclo*-propyl)fulven vom Lösungsmittel [*D*<sub>6</sub>]Benzol und [*D*<sub>8</sub>]Tetrahydrofuran. Während man in [*D*<sub>6</sub>]Benzol ein AA'BB'X-Spinsystem mit einem δ-Wert für das Methinproton bei 1,44 und Verschiebungen für die Methylenprotonen um 0,46 und 0,67 ppm beobachtet, verschwindet in [*D*<sub>8</sub>]THF diese Separation der Signalgruppen und man registriert ein stark gekoppeltes AA'BB'C-Spinsystem. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum beobachtet man nahezu keine Lösungsmittelabhängigkeit der Verschiebungen. Ein Vergleich dieser Daten mit denen anderer Fulvene findet sich bei Knothe und Prinzbach [15].

Die Zuordnung der Signalgruppen von Verbindung **2** im Bereich von 0,5 bis 1,5 ppm zu den Cyclopropyl- bzw. propylenresten erfolgt aufgrund ihrer Erscheinungsform. In Abb. 2 ist dieser Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **2** mit noch vorhandenem 6,6-Di(*cyclo*-propyl)fulven dargestellt. Man erkennt, daß der Habitus des Spinsystems der Cyclopropylgruppe erhalten bleibt, aber zu hohem Feld verschoben ist, während das AA'BB'-Spinsystem des Cyclopropylenliganden hiermit keine Ähnlichkeit aufweist.

Die in Tabelle 1 angegebenen Verschiebungen wurden durch selektive Entkopplungsexperimente verifiziert wobei die Numerierung der Kohlenstoffatome Abb. 3 zu entnehmen ist. Unsicherheiten bleiben bei den

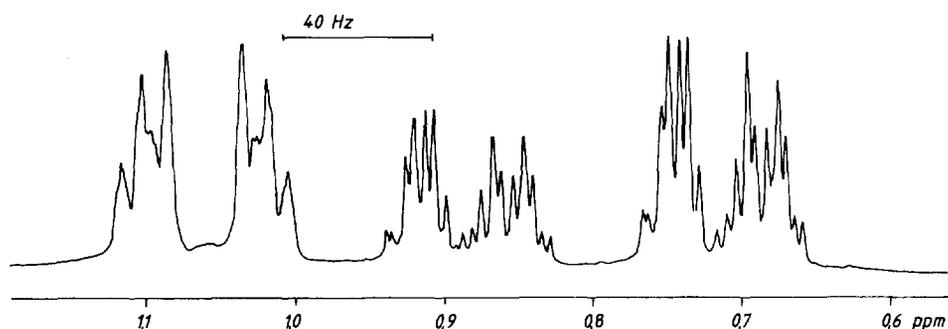


Abb. 2. Darstellung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums im Bereich der Cyclopropyl- und Cyclopropylenprotonen von 0,60 bis 1,15 ppm (30 °C, 400,137 MHz, [*D*<sub>8</sub>]Tetrahydrofuran). Man erkennt die eindeutige Separation der Signalgruppen um 0,7 (Cyclopropylgruppe von **2**), 0,9 (Cyclopropylgruppe von 6,6-Di(*cyclo*-propyl)fulven) und 1,1 ppm (Cyclopropylenrest von **2**).

Zuordnungen für C2/5 und C3/4, für C8 und C9 ist keine Zuordnung möglich. Die Zuordnungen für die an den Mehrfachbindungssystemen beteiligten Kohlenstoffatome C1, C6 und C7 gelang mit Hilfe von selektiven  $^1\text{H}$ -Entkopplungsexperimenten. Vergleicht man die NMR-Parameter von **2** und **3** mit denen von 6,6-Di(cyclo-propyl)fulven, fällt die enorme Hochfeldverschiebung der quarternären Kohlenstoffatome C1 und C6 durch die Ausbildung des aromatischen Cyclopentadienid-Fragments auf, während der Einfluß auf die Alkylgruppe gering ist. Die Methylenkohlenstoffatome C8 und C9 des Cyclopropyliden-Substituenten weisen wegen der Ringspannung mit Werten von 1,82 und 1,91 ppm stark hochfeldverschobene Singulets auf.

Die homoleptische Verbindung **2** läßt sich aufgrund charakteristischer Unterschiede leicht mit Hilfe der NMR-Spektroskopie vom heteroleptischen Derivat **3** unterscheiden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man die Resonanzen des Cyclopentadienidrestes bei tieferem Feld und die Trimethylsilylgruppen bei höherem Feld als bei den entsprechenden homoleptischen Verbindungen **2** bzw. **1**. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gelingt eine Zuordnung der Singulets vor allem aufgrund der Ähnlichkeit mit den Daten der aufgrund der Gleichgewichtsreaktion nach Gleichung (5) auch vorhandenen homoleptischen, aber auch isoliert meßbaren Verbindung **2**.

### 2.3. Molekülstruktur von **2**

Die Molekülstruktur des Bis(THF)-Adduktes **2** ist in Abb. 4 dargestellt, der Cyclopropylrest ist auf zwei Lagen mit dem Besetzungsverhältnis von 0,8/0,2 fehlgeordnet. Das Molekül weist kristallographisch

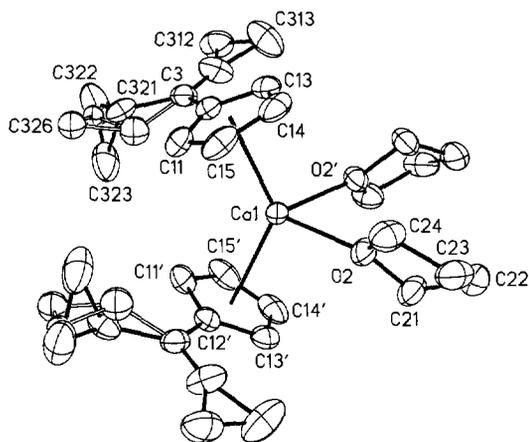


Abb. 4. Strukturmodell von Bis(tetrahydrofuran-*O*)calciumbis(cyclo-propyl-cyclo-propylidenmethyl-cyclo-pentadienid) **2**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet, die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die Fehlordnung der Cyclopropylgruppen ist wiedergegeben. Bei der Numerierung sind symmetrieäquivalente Atome durch ein Apostroph gekennzeichnet.

Tabelle 2

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **2**.  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Ca(1)	5000	6108(1)	7500	36(1)
O(2)	5026(1)	7622(1)	8275(1)	46(1)
C(21)	5889(3)	8510(2)	8315(2)	54(1)
C(22)	5332(3)	9527(3)	8551(2)	67(1)
C(23)	4649(3)	9017(3)	9026(2)	70(1)
C(24)	4203(3)	7935(3)	8682(2)	59(1)
C(11)	3517(3)	4352(3)	7371(1)	49(1)
C(12)	3326(2)	4840(2)	6730(1)	41(1)
C(13)	2796(2)	5901(2)	6788(2)	51(1)
C(14)	2675(2)	6051(3)	7444(2)	51(1)
C(15)	3124(3)	5103(3)	7807(2)	51(1)
C(3)	3582(2)	4331(2)	6114(1)	44(1)
C(311)	3445(3)	4909(3)	5547(2)	68(1)
C(312)	3395(4)	4890(4)	4822(2)	71(1)
C(313)	2992(5)	5875(4)	5179(2)	95(2)
C(321)	3915(3)	3108(3)	6136(2)	47(1)
C(322)	4251(8)	2498(4)	5580(3)	94(3)
C(323)	5155(4)	2743(4)	6165(3)	85(2)
C(324)	4372(9)	3347(6)	6189(5)	58(3)
C(325)	4437(15)	2470(8)	5703(6)	29(4)
C(326)	4095(12)	2200(5)	6345(6)	52(4)

vorgegebene  $C_2$ -Symmetrie auf. Die durch diese Symmetrie erzeugten Atome der zweiten Molekülhälfte werden bei der Numerierung durch ein Apostroph gekennzeichnet. Die Ortskoordinaten sowie isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  sind in Tabelle 2 zusammengestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3 aufgelistet.

Die Liganden sind verzerrt tetraedrisch am Calciumatom koordiniert. Der Ca–O-Abstand liegt mit einem Wert von 238 pm im erwarteten Bereich. Wegen der Voluminösität der alkenylsubstituierten Cyclopentadienylliganden beobachtet man hier einen kleinen OCaO-Bindungswinkel von nur  $82,7^\circ$ , während der ZCaZ'-Winkel zwischen den Zentren Z und Z' der Cyclopentadienyl-Gruppen mit einem Wert von  $130,7^\circ$  stark

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von Verbindung **2**

Bindungslängen:			
Ca1–O2	238,4(2)	C12–C3	147,6(4)
Ca1–C11	269,1(3)	C3–C311	132,5(4)
Ca1–C12	272,1(2)	C3–C324	147,8(6)
Ca1–C13	272,8(3)	C311–C312	147,0(5)
Ca1–C14	271,4(3)	C311–C313	141,4(5)
Ca1–C15	268,1(3)	C312–C313	149,8(7)
C11–C12	140,7(4)	C12–C13	141,6(4)
C13–C14	138,3(5)	C14–C15	139,1(5)
C15–C11	139,7(4)		
Bindungswinkel:			
C3–C311–C312	147,7(4)	C3–C321–C322	124,2(3)
C3–C311–C313	148,2(4)	C3–C321–C323	121,5(3)
C312–C311–C313	62,5(3)	C322–C321–C323	59,2(4)
C311–C312–C313	56,9(2)	C321–C322–C323	62,0(3)
C312–C313–C311	60,6(3)	C322–C323–C321	58,7(3)

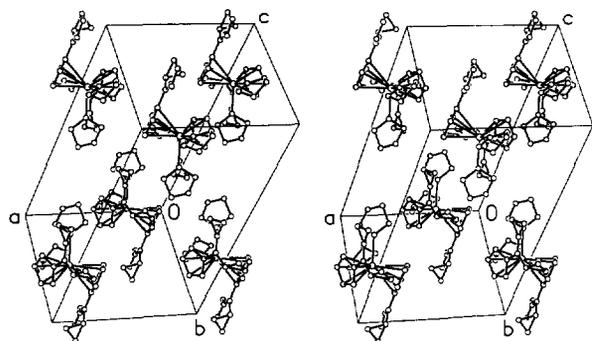


Abb. 5. Stereoskopische Darstellung der Molekülpackung von **2** in der Elementarzelle. Auf die Wiedergabe der H-Atome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet, die schweren Atome wurden mit willkürlichen Radien dargestellt.

aufgeweitet ist. Der Ca–Z-Abstand beträgt 243,1 pm. Die Flächennormalen der beiden Cyclopentadienyl-Fragmente schließen einen Winkel von 51,1° ein. Die Calcium–Kohlenstoff-Abstände liegen mit Werten von 268 bis 272 pm im charakteristischen Bereich [6].

Die aus den Atomen C(1m) des Cyclopentadienyl-Liganden und aus C3, C311, C312 und C313 berechneten Ebenen sind nahezu koplanar zueinander angeordnet; die Flächennormalen der aus diesen Atomen berechneten Ebenen schließen einen Winkel von nur 4,4° ein. Die C3–C12-Bindung liegt mit einem Wert von 147,6 pm im Erwartungsbereich für Einfachbindungen zwischen sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen [16]. Obwohl die Koplanarität zufällig auftreten und von der Packung der Moleküle im Kristall (Abb. 5) bestimmt sein könnte, weichen die C311–C312- und C311–C313-Abstände stark voneinander ab; die zum Cyclopentadienid-Fragment gerichtete C311–C313-Bindung ist um 5,6 pm (elffache Standardabweichung) verkürzt, möglicherweise die Folge von Delokalisation in den Cyclopropylidenrest hinein; derartige Wechsel-

wirkungen sind bereits an anderer Stelle beschrieben worden [17]. Zur Verdeutlichung dieses Befundes ist der Ligand in Abb. 6 stereoskopisch dargestellt. Die exocyclischen Bindungswinkel C3–C311–C312 und C3–C311–C313 mit Werten von 147,7(4)° bzw. 148,2(4)° unterscheiden sich hingegen nicht. Der endocyclische C312–C311–C313-Bindungswinkel beträgt 62,5(3)°. Die C3–C311-Bindungslänge mit einem Wert von 132,5 pm entspricht einer Doppelbindung, während die endocyclischen C–C-Abstände der Atome C(31m) wegen der Winkelspannung geringfügig verkürzt sind. Die Befunde die Zentraleinheit betreffend decken sich weitgehend mit den Beobachtungen am 1,1'-phenylethenylsubstituierten Calcofen [11].

### 3. Aussichten

Am Beispiel der Darstellung von Bis[ $\eta^5$ -(cyclopropyl-cyclopropyliden-methyl)cyclopentadienyl]bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium sollte der Einfluß der Ringspannung auf diese Reaktion untersucht werden. NMR-spektroskopisch zeigt sich die Ausbildung der heteroleptischen Verbindung Cp'Ca–N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Sowohl dieses Derivat als auch noch unumgesetztes Calcium-bis(amid) konkurrieren um noch vorhandenes Fulven. Ein Additionsprodukt der Ca–N-Bindung an die CC-Doppelbindung des Fulvens ist nicht detektierbar, so daß offensichtlich die Metallierung und nicht der zweistufige Additions-/Eliminierungsmechanismus verwirklicht wird. Man muß also davon ausgehen, daß vor allem die Acidität der Wasserstoffatome der am Fulven gebundenen Alkylreste diese Reaktion beeinflusst, wobei die Ausbildung des aromatischen Cyclopentadienid-Systems als Triebkraft für diese Reaktion wirkt.

### 4. Experimentelles

#### 4.1. Allgemeines

Alle Arbeiten fanden in einer Atmosphäre von nachgereinigtem und getrocknetem Argon (BTS-Katalysator [18], P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) statt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren getrocknet und unter Argon destilliert, deuterierte Solventien entgast und mit Argon gesättigt. Die Synthese von Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] [1] und 6,6-Di(cyclo-propyl)fulven [19] gelang nach Literaturvorschriften. Bei der Interpretation des an einer Nujolverreibung zwischen CsBr-Scheiben an dem IR-Spektrophotometer Paragon 1000PC der Firma Perkin-Elmer angefertigten Schwingungsspektrums blieben die vom Nujol überlagerten Banden unberücksichtigt (Abschätzung der Intensität: vs, sehr stark; s, stark; m, mittelstark; w, schwach; sh, Schulter; br, breit). Die

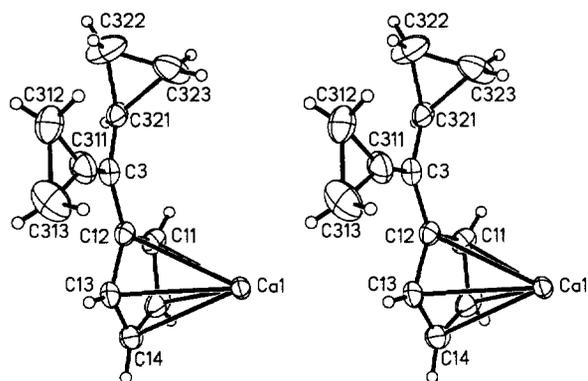


Abb. 6. Stereoskopische Darstellung des Cyclo-propyl-cyclo-propylidenmethyl-cyclo-pentadienid-Liganden sowie des Calciumatoms von **2** zur Veranschaulichung der koplanaren Anordnung der Cyclo-propyliden- und Cyclopentadienyl-Fragmente. Die Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 40%, die Wasserstoffatome wurden mit willkürlichen Radien berücksichtigt.

Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Spektrometern AM200, AM400 und AC250 der Bruker Physik AG, positives Vorzeichen steht für Tieffeldverschiebung. Schmelzpunkte wurden unter Argon in zugeschmolzenen Kapillaren mit einer Büchi-Schmelzpunktsbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli ermittelt. Bei den Elementaranalysen wurde  $V_2O_5$  beigegeben, wegen Carbidbildung und Ligandenverlust während der Handhabung und Verbrennung treten zu kleine Kohlenstoffwerte auf.

#### 4.2. Bis[ $\eta^5$ -(cyclopropyl-cyclopropyliden-methyl)cyclopentadienyl]bis(tetrahydrofuran-O)calcium **2**

In eine Lösung von 1,88 g Bis(thf)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] **1** (3,72 mmol) in 35 ml Tetrahydrofuran tropft man bei Zimmertemperatur 1,24 ml leuchtend oranges 6,6-Di(cyclo-propyl)fulven (1,18 g; 7,44 mmol). Zur Reaktionskontrolle füllt man von dieser Lösung etwa 2 ml in ein NMR-Röhrchen. Sowohl die NMR-Probe als auch der Ansatz werden eine Woche auf 60–65 °C erhitzt. Wenn sich das Calcium-bis(amid) **1** vollständig umgesetzt hat, pipettiert man die Lösung von den bräunlichen Zersetzungsprodukten ab und engt den Ansatz auf etwa 5 ml ein. Die bei –60 °C ausfallende Verbindung **2** wird wieder in 5 ml THF aufgenommen. Bei –20 °C scheiden sich aus dieser Mutterlauge farblose, quaderförmige Kristalle von **2** ab. Ausbeute: 0,74 g (1,48 mmol); 40%. Schmp.: 133–136 °C (Zersetzung).

NMR-Parameter sind in Tabelle 1 aufgelistet.

IR: 3089 m, 3073 sh, 3054 w, 1734 sh, 1730 m, 1587 w,br, 1560 w, 1342 m, 1310 w, 1292 w, 1276 m, 1245 w, 1232 w, 1205 w, 1174 w, 1158 w, 1140 sh, 1104 w, 1078 s, 1056 sh, 1030 vs,br, 1012 vs, 1001 s, 969 vs, 915 s, 878 s,br, 843 s, 820 vs, 778 s, 742 vs,br, 723 sh, 682 s, 671 m, 622 w, 612 w, 579 w, 523 w, 421 m, 390 w, 330 m.

Elementaranalyse (ber. für Bis(thf)-Addukt **2**  $CaO_2C_{32}H_{42}$ , 426,654 g mol<sup>-1</sup>): C 75,05 (77,06), H 8,46 (8,49)%.

#### 4.3. Einkristallstrukturbestimmung von **2**

Die für eine Kristallstrukturuntersuchung geeigneten Einkristalle wurden bei –90 °C auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens (Mo K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) zentriert. Die auf dem Diffraktometer bestimmten und bei –90 °C verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Alle 98 Reflexe wurden zwei Intensitäts- und Orientierungskontrollreflexe vermessen, die keinen signifikanten Intensitätsabfall aufwiesen. Es wurden weder Absorptions- noch Extinktionskorrekturen durchgeführt.

Tabelle 4

Kristalldaten von **2** und Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Summenformel	CaO <sub>2</sub> C <sub>32</sub> H <sub>42</sub>
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	498,76
Meßtemperatur (°C)	–90 ± 3
Kristallsystem,	monoklin,
Raumgruppe [20]	C2/c (Nr. 15)
a (pm)	1175,15(13)
b (pm)	1182,13(13)
c (pm)	2040,0(3)
$\beta$ (°)	101,015(9)
Zellvolumen (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	2781,8(6)
Z	4
F(000)	1080
$d_{\text{ber}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,191
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,252
Scanmodus, -breite (°)	$\omega$ -scan, 1,0
Meßbereich (°)	2,0 < $\theta$ < 28,0
Gemessener Bereich des reziprokenRaumes	0 ≤ $h$ ≤ 15, 0 ≤ $k$ ≤ 15, –26 ≤ $l$ ≤ 26
Gemessene Reflexe	3830
Symmetrieunabh. Reflexe	3352 ( $R_{\text{int}} = 0,0855$ )
Verwendete Reflexe $N_o$	3352
Restraints	14
Zahl der Parameter $N_p$	236
$N_o/N_p$	14,2
R-Werte <sup>a</sup> (alle Daten)	
$wR_2$ an $F^2$	0,1410
$R_1$	0,0998
R-Werte <sup>a</sup> mit $I > 2\sigma(I)$ ,	1854
Daten	
$wR_2$ an $F^2$	0,1275
$R_1$	0,0558
Gütefaktor $s^b$ an $F^2$	0,851
Restelektronendichte (e <sup>-</sup> nm <sup>-3</sup> )	546, –264

<sup>a</sup> Definition der R-Werte:  $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ ;  $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$  [21].

<sup>b</sup>  $s = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p) \}^{1/2}$ .

Die Strukturlösung gelang mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS (PC-Version) [21], die Verfeinerungen erfolgten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach Gauß mit dem Programmpaket SHELXL-93 [21], wobei die Funktion  $\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]$  minimalisiert wurde. Es fanden die Atomformfaktoren der neutralen Elemente für Ca, O und C nach Cromer und Mann [22] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [23] Verwendung.

Die Kohlenstoffatome C(32m) der Cyclopropylgruppe sind auf zwei Lagen fehlgeordnet, wobei den Atomen C321, C322 und C323 ein Besetzungsfaktor von 0,799(6) zukommt. Alle schweren Atome mit Ausnahme von C324 bis C326 wurden anisotrop, alle H-Atome bis auf die der fehlgeordneten Cyclopropylgruppe isotrop verfeinert.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406272 angefordert werden.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 53175 Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, 60329 Frankfurt/Main, für die großzügige finanzielle Förderung.

## Literaturverzeichnis

- [1] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 96.
- [2] Übersicht siehe M. Westerhausen, J. Greul, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996) 1295.
- [3] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Naturforsch. Teil B:* 47 (1992) 453.
- [4] (a) M. Westerhausen, H.-D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 615 (1992) 27. (b) M. Westerhausen, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 618 (1992) 121. (c) M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 619 (1993) 1455.
- [5] R.R. Fraser, T.S. Mansour, S. Savard, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3232.
- [6] (a) T.P. Hanusa, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1023. (b) P.S. Tanner, T.P. Hanusa, *Polyhedron* 13 (1994) 2417.
- [7] (a) M. Westerhausen, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 463 (1993) 51. (b) M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* 479 (1994) 141.
- [8] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Naturforsch. Teil B:* 50 (1995) 106.
- [9] (a) D.E. Gindelberger, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 6242. (b) G. Becker, K.W. Klinkhammer, W. Schwarz, M. Westerhausen, T. Hildenbrand, *Z. Naturforsch. Teil B:* 47 (1992) 1225.
- [10] D.J. Burkey, T.P. Hanusa, *Organometallics* 15 (1996) 4971.
- [11] M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 501 (1995) 359.
- [12] (a) P. Renaut, G. Tainturier, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) 35. (b) S.T. Abu-Orabi, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* 329 (1987) 169. (c) J. Okuda, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1075. (d) S. Chen, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* 9 (1988) 342; *Chem. Abstr.* 111 (1989) 5745. (e) R.L. Halterman, *Chem. Rev.* 92 (1992) 965 und dort zitierte Literatur.
- [13] D.J. Burkey, E.K. Alexander, T.P. Hanusa, *Organometallics* 13 (1994) 2773.
- [14] D. Dou, M. Westerhausen, G.L. Wood, G. Linti, E.N. Duesler, H. Nöth, R.T. Paine, *Chem. Ber.* 126 (1993) 379.
- [15] L. Knothe, H. Prinzbach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* (1977) 687.
- [16] J. March, *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley, New York, 3. Ausgabe, 1985, S. 19.
- [17] J. March, *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley, New York, 3. Ausgabe, 1985, S. 130.
- [18] M. Schütze, *Angew. Chem.* 70 (1958) 697.
- [19] M. Hanack, H. Eggensperger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 663 (1963) 31. R.C. Kerber, H.G. Linde, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 4321. K.P. Zeller, in: E. Müller, O. Bayer (Red.), *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, Bd. 5/2c, Thieme, Stuttgart, 4. Ausgabe, 1985, S. 525.
- [20] T. Hahn (Red.), *International Tables for Crystallography*, vol. A, *Space Group Symmetry*, Reidel, Dordrecht, 2. Ausgabe, 1984.
- [21] SHELXTL PLUS, PC-Version, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1989. G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [22] D.T. Cromer, J.B. Mann, *Acta Crystallogr. Sect. A:* 24 (1968) 321.
- [23] R.F. Stewart, E.R. Davidson, W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 3175.