

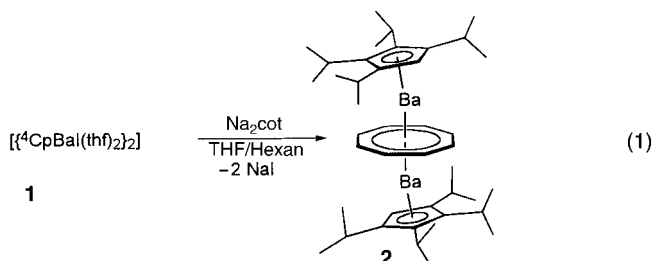
## Ein Tripeldecker-Sandwichkomplex des Bariums

Helmut Sitzmann,\* Marc D. Walter und  
Gotthelf Wolmershäuser

Während Tripeldecker-Sandwichkomplexe mit Übergangsmetallen häufig vorkommen,<sup>[1–8]</sup> sind nur sehr wenige entsprechende Komplexe mit Hauptgruppenmetallen bekannt. Diese sind ionisch aufgebaut und stark gewinkelt:  $[\text{Cp}_3\text{Ti}]^+ 134^\circ$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ),<sup>[9]</sup>  $[\text{Cp}_3\text{Cs}]^+ 116^\circ$ ,<sup>[10]</sup>  $[\text{Cp}_3^*\text{Sn}]^+ 155/152^\circ$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ),<sup>[11]</sup>  $[(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)_2(\mu, \eta^5\text{-}\eta^5\text{-Cp}^*)\text{In}_2]^+ 124/130^\circ$ .<sup>[11]</sup>

Wir haben vor einigen Jahren gezeigt, dass die Abwinkelung bei Sandwichkomplexen der schweren Erdalkalimetalle mit extrem sperrigen Alkylcyclopentadienylliganden verhindert werden kann<sup>[12]</sup> und berichten hier über den ersten Tripeldeckerkomplex des Bariums.

Bei Raumtemperatur reagiert der Halbsandwichkomplex  $[(^4\text{CpBaI}(\text{thf})_2)_2]$  **1** ( $^4\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}(\text{Pr})_4$ )<sup>[13]</sup> langsam mit  $\text{Na}_2\text{cot}$  ( $\text{cot} = \text{Cyclooctatetraen}$ ) in THF/Hexan (5:1) [Gl. (1)]. Das farblose Produkt ist leicht löslich in THF, löslich in Toluol und



mäßig löslich in Pentan.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen einen Signalsatz für zwei magnetisch äquivalente  $^4\text{Cp}$ -Ringe (siehe Experimentelles) und ein Signal für einen  $\text{cot}$ -Liganden bei  $\delta = 6.02$  ppm ( $^1\text{H}$ ) und  $\delta = 95.3$  ppm ( $^{13}\text{C}$ ). An der Luft färbt sich die mikrokristalline Verbindung sofort intensiv gelb, dann innerhalb von Sekunden orangerot und schließlich blassgelb, wobei ein intensiver Geruch nach  $\text{cot}$  auftritt.

EI-Massenspektren zeigen ein Signal für ein zweikerniges  $[(^4\text{CpBa}(\text{cot})\text{Ba}^4\text{Cp})^+]$ -Ion mit korrektem Isotopenmuster sowie Signale für die Fragmentionen  $[(^4\text{CpBa}(\text{cot})\text{Ba})^+]$  und  $[(^4\text{CpBa})^+]$ . Der Dibariumkomplex  $[(^4\text{CpBa}(\text{cot})\text{Ba}^4\text{Cp})]$  **2** schmilzt in einer abgeschmolzenen Kapillare unter Argon bei  $224\text{--}227^\circ\text{C}$ . Er bleibt beim Erhitzen der Schmelze auf  $250^\circ\text{C}$  und anschließendem Abkühlen unverändert und kann oberhalb  $215^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum sublimiert werden.

$\text{cot}$ -Komplexe der schweren Erdalkalimetalle  $[(\text{cot})\text{ML}_n]$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{L} = \text{thf}, \text{Pyridin}$ <sup>[14]</sup>) sind bekannt, konnten aber bislang nicht kristallographisch charakterisiert werden. Der analoge Ytterbiumkomplex  $[(\text{cot})\text{Yb}(\text{py})_3]$  wurde jedoch durch Einkristall-Röntgenbeugung charakterisiert.<sup>[15]</sup> Im Kristall bildet **2**<sup>[16]</sup> einen zentrosymmetrischen Tripeldecker-

Sandwichkomplex mit planaren  $\text{C}_5$ - und  $\text{C}_8$ -Ringen und einem Interplanarwinkel von  $169.9^\circ$  zwischen  $^4\text{Cp}$  und  $\text{cot}$  (Abbildung 1). Der  $\text{Ba}\text{--}^4\text{Cp}_{\text{Zentroid}}$ -Abstand ( $2.71\text{ \AA}$ ) ähnelt den analogen Abständen in dem Halbsandwichkomplex **1** ( $2.72/2.73\text{ \AA}$ )<sup>[13]</sup> und ist geringfügig größer als im Octaisopropylbarocen ( $2.68\text{ \AA}$ ).<sup>[17]</sup> Der  $\text{Ba}\text{--}\text{cot}_{\text{Zentroid}}$ -Abstand beträgt  $2.40\text{ \AA}$ ; Vergleichswerte wurden in der Literatur nicht gefunden. Dies scheint der bislang kleinste Abstand eines Bariumzentrums zu einer Ringebene in einer Molekülverbindung zu sein. Die  $\text{C}12\cdots\text{Ba}$ - und  $\text{C}42\cdots\text{Ba}$ -Abstände von  $3.56$  bzw.  $3.57\text{ \AA}$  deuten darauf hin, dass zwei Methylgruppen jedes  $^4\text{Cp}$ -Liganden eine  $\text{CH}_3\cdots\text{Ba}$ -Wechselwirkung eingehen. Die betreffenden Isopropylgruppen sind deutlich weniger nach außen abgewinkelt als die beiden anderen und orientieren sich zum Zentralatom hin. Dieses Strukturmerkmal wurde im Halbsandwichkomplex **1** nicht festgestellt.

Während entsprechende Erdalkalimetallkomplexe bislang unbekannt waren, wurden Lanthanoid-Tripeldeckerkomplexe mit  $\text{cot}$ -Mitteldeck der allgemeinen Formel  $[\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{cot})\text{LnCp}^*]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$ ,<sup>[18]</sup>  $\text{Yb}$ ,  $\text{Eu}$ <sup>[19]</sup>) strukturell charakterisiert ( $\text{Cp}^*\text{Zentroid}\text{--}\text{Sm}\text{--}\text{Cp}^*\text{Zentroid} = 149.3/148.9^\circ$ ,  $\text{Cp}^*\text{Zentroid}\text{--}\text{Eu}\text{--}\text{Cp}^*\text{Zentroid} = 147.2/149.5^\circ$ ,  $\text{Cp}^*\text{Zentroid}\text{--}\text{Yb}\text{--}\text{Cp}^*\text{Zentroid} = 161.2/159.5^\circ$ ). Tripeldecker-Sandwichkomplexe der dreiwertigen Lanthanoide Cer, Neodym und Samarium der allgemeinen Formel  $[(\text{cot}')\text{Ln}(\text{cot}')\text{Ln}(\text{cot}')]$  ( $\text{cot}' = \text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ , 1,4) wurden zwar synthetisiert, konnten bislang aber nicht strukturell charakterisiert werden.<sup>[20]</sup>

### Experimentelles

Zu einer Lösung von **1** ( $642\text{ mg}$ ,  $0.5\text{ mmol}$ ) in  $25\text{ mL}$  THF/Hexan (4:1) wurde festes  $\text{Na}_2\text{cot}$  ( $75\text{ mg}$ ,  $0.5\text{ mmol}$ ) gegeben und die Suspension 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, Extraktion des festen Rückstands mit Toluol ( $20\text{ mL}$ ), Filtration und Einengen zur Trockne wurden  $190\text{ mg}$  ( $0.22\text{ mmol}$ ,  $45\%$ ) eines elfenbeinfarbenen Pulvers erhalten, das aus  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  in Form von diffraktometertauglichen Einkristallen umkristallisiert werden konnte. Eine C,H-Analyse führte wegen der extremen Luftempfindlichkeit von **2** zu unbefriedigenden Ergebnissen.  $^1\text{H}$ -NMR ( $400\text{ MHz}$ ,  $298\text{ K}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.02$  (s, 8H; cot),  $5.11$  (s, 2H; Ring-H ( $^4\text{Cp}$ )),  $2.94$  (m, 4H;  $\text{CHMe}_2$ ),  $2.84$  (m, 4H;  $\text{CHMe}_2$ ),  $1.24$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2\text{ Hz}$ , 12H;  $\text{CH}_3$ ),  $1.21$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2\text{ Hz}$ , 12H;  $\text{CH}_3$ ),  $1.16$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8\text{ Hz}$ , 12H;  $\text{CH}_3$ ),  $1.02$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8\text{ Hz}$ , 12H;  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $100\text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 127.5$  (s; Ring-C),  $123.4$  (s; Ring-C),  $101.7$  (dt,  $^1J(\text{C,H}) = 155$ ,  $^4J(\text{C,H}) = 5\text{ Hz}$ , Ring-CH ( $^4\text{Cp}$ )),  $95.3$  (d,  $^1J(\text{C,H}) = 158\text{ Hz}$ ; cot),  $26.9$  ( $\text{CHMe}_2$ ),  $26.6$  ( $\text{CHMe}_2$ ),  $25.7$  ( $\text{CH}_3$ ),  $25.3$  ( $\text{CH}_3$ ),  $24.1$  ( $\text{CH}_3$ ),  $23.7$  ( $\text{CH}_3$ ); EI-MS ( $70\text{ eV}$ ):

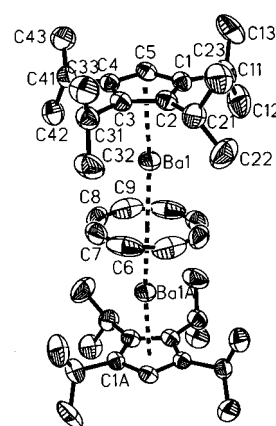


Abbildung 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Ba1--C1}$   $2.945(4)$ ,  $\text{Ba1--C2}$   $2.982(4)$ ,  $\text{Ba1--C3}$   $2.993(4)$ ,  $\text{Ba1--C4}$   $2.977(4)$ ,  $\text{Ba1--C5}$   $2.927(4)$ ,  $\text{Ba1--C6}$   $2.998(4)$ ,  $\text{Ba1--C7}$   $2.994(4)$ ,  $\text{Ba1--C8}$   $3.014(4)$ ,  $\text{Ba1--C9}$   $3.000(5)$ ,  $\text{Ba1A--C6}$   $3.003(5)$ ,  $\text{Ba1A--C7}$   $3.015(6)$ ,  $\text{Ba1A--C8}$   $3.016(6)$ ,  $\text{Ba1A--C9}$   $3.007(5)$ ,  $\text{Ba1--}^4\text{Cp}_{\text{Zentroid}}$   $2.71$ ,  $\text{Ba1--cot}_{\text{Zentroid}}$   $2.40$ ;  $^4\text{Cp}_{\text{Zentroid}}\text{--Ba1--cot}_{\text{Zentroid}}$   $169.5$ ,  $^4\text{Cp}\text{--Ebene/C1--C11}$   $0.7$ ,  $^4\text{Cp}\text{--Ebene/C2--C21}$   $3.1$ ,  $^4\text{Cp}\text{--Ebene/C3--C31}$   $2.1$ ,  $^4\text{Cp}\text{--Ebene/C4--C41}$   $0.2$ .

[\*] Prof. Dr. H. Sitzmann, Dipl.-Chem. M. D. Walter,  
Dr. G. Wolmershäuser  
Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern  
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)  
Fax: (+49) 631-205-4676  
E-mail: sitsmann@chemie.uni-kl.de



*m/z* (%): 846.2 (6) [ $M^+$ ], 613.0 (74) [ $M^+ - C_5H_5Pr_4$ ], 371.1 (100) [ $Ba\{C_5H_5Pr_4\}^+$ ].

Eingegangen am 18. März 2002 [Z18915]

- [1] H. Werner, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 1–10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 1–10.
- [2] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3218–3224.
- [3] a) W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 924–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 953; b) W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, 35, 187–210.
- [4] K. Jonas, W. Rüsseler, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 927.
- [5] O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751–762.
- [6] M. Stephan, P. Müller, U. Zenneck, H. Pritzkow, W. Siebert, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2058–2067.
- [7] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7630–7631.
- [8] G. E. Herberich, B. Ganter, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 100–103.
- [9] D. R. Armstrong, A. J. Edwards, D. Moncrieff, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 927.
- [10] S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 101–103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 97–99.
- [11] A. H. Cowley, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, J. D. Gorden, A. Voigt, *Chem. Commun.* **2001**, 175–176.
- [12] H. Sitzmann, T. Dezember, M. Ruck, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3294–3296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3114–3116.
- [13] H. Sitzmann, F. Weber, M. D. Walter, G. Wolmershäuser, *Organometallics*, angenommen.
- [14] D. S. Hutchings, P. C. Junk, W. C. Patalinghug, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 973–974.
- [15] A. L. Wayda, I. Mukerji, J. L. Dye, R. D. Rogers, *Organometallics* **1987**, 6, 1328–1332.
- [16] Kristallstrukturanalyse von  $2 \cdot 2 C_6D_6$ : IPDS-Diffraktometer (Stoe),  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 71.073$  pm,  $2\theta_{max} = 51.0^\circ$ , 359 Aufnahmen mit  $0^\circ \leq \phi \leq 359^\circ$  und  $\Delta\phi = 1.0^\circ$ ,  $T = 293(2)$  K, Kristallabmessungen  $0.48 \times 0.40 \times 0.16$  mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $P2(1)/c$  (No. 14), Zellparameter (293 K):  $a = 14.9481(14)$ ,  $b = 9.0286(6)$ ,  $c = 19.430(2)$  Å,  $\beta = 103.846(12)^\circ$ ,  $V = 2546.0(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.307$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(Mo_{K\alpha}) = 15.69$  cm<sup>-1</sup>, Absorptionskorrektur mit der Multi-Scan-Methode (Mulabs/Platon98), Transmissionsfaktoren 0.495–0.773, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR97), Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf  $F_o^2$  (SHELXL-97), 34 732 Reflexe, 4729 unabhängige Reflexe, 261 Parameter,  $R1$  ( $2821 F_o > 2\sigma(F_o)$ ) = 0.0345,  $wR2$  (alle Daten) = 0.0781, min./max. Restelektronendichte +0.688, –0.662 e Å<sup>-3</sup>, keine Fehlordnung, CH- und CH<sub>3</sub>-Gruppen wurden nach dem Reitermodell mit variablen Torsionswinkeln verfeinert (C–H 0.96 Å; C–C–H und H–C–H 109.5°). CCDC-182290 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [17] R. A. Williams, K. F. Tesh, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4843–4851.
- [18] W. J. Evans, R. D. Clark, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9555–9563.
- [19] W. J. Evans, M. A. Johnston, M. A. Greci, J. W. Ziller, *Organometallics* **1999**, 18, 1460–1464.
- [20] P. Poremba, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 393–395.