

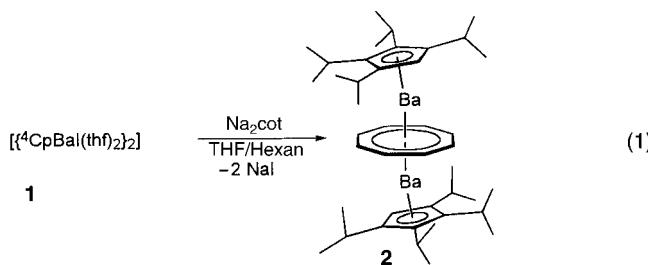
## Ein Tripeldecker-Sandwichkomplex des Bariums

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:  $[\text{Cp}_3\text{Ti}_2]^-$  134° ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ),<sup>[9]</sup>  $[\text{Cp}_3\text{Cs}_2]^-$  116°,<sup>[10]</sup>  $[\text{Cp}_3^*\text{Sn}_2]^+$  155/152° ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ),<sup>[11]</sup>  $[(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)_2(\mu,\eta^5:\eta^5\text{-Cp}^*)\text{In}_2]^+$  124/130°.<sup>[11]</sup>

Wir haben vor einigen Jahren gezeigt, dass die Abwinke lung 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  $[(^4\text{CpBa}(\text{thf})_2)_2]$  **1** ( $^4\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5\text{Pr}_4$ )<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 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 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  $[\text{CpBa}(\text{cot})\text{Ba}]^+$  und  $[\text{CpBa}]^+$ . Der Dibariumkomplex  $[^4\text{CpBa}(\text{cot})\text{Ba}^4\text{Cp}]$  **2** schmilzt in einer abgeschmolzenen Kapillare unter Argon bei 224–227°C. Er bleibt beim Erhitzen der Schmelze auf 250°C und anschließendem Abkühlen unverändert und kann oberhalb 215°C im Ölumpenvakuum sublimiert werden.

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° zwischen  $^4\text{Cp}$  und cot (Abbildung 1). Der  $\text{Ba}-^4\text{Cp}_{\text{Zentroid}}$ -Abstand (2.71 Å) ähnelt den analogen Abständen in dem Halbsandwichkomplex **1** (2.72/2.73 Å)<sup>[13]</sup> und ist geringfügig größer als im Octaisopropylbarocen (2.68 Å).<sup>[17]</sup> Der  $\text{Ba}-\text{cot}_{\text{Zentroid}}$ -Abstand beträgt 2.40 Å; 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 Å 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 cot-Mitteldeck der allgemeinen Formel  $[\text{Cp}^*\text{Ln}(\text{cot})\text{LnCp}^*]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm},^{[18]} \text{Yb}, \text{Eu}^{[19]}$ ) strukturell charakterisiert ( $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}-\text{Sm}-\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}} = 149.3/148.9^\circ$ ,  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}-\text{Eu}-\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}} = 147.2/149.5^\circ$ ,  $\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}}-\text{Yb}-\text{Cp}^*_{\text{Zentroid}} = 161.2/159.5^\circ$ ). 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 mg, 0.5 mmol) in 25 mL THF/Hexan (4:1) wurde festes  $\text{Na}_2\text{cot}$  (75 mg, 0.5 mmol) gegeben und die Suspension 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, Extraktion des festen Rückstands mit Toluol (20 mL), Filtration und Einengen zur Trockne wurden 190 mg (0.22 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 Lufempfindlichkeit von **2** zu unbefriedigenden Ergebnissen.  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, 298 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.02$  (s, 8 H; cot), 5.11 (s, 2 H; Ring-H ( $^4\text{Cp}$ )), 2.94 (m, 4 H;  $\text{CHMe}_2$ ), 2.84 (m, 4 H;  $\text{CHMe}_2$ ), 1.24 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.2$  Hz, 12 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.2$  Hz, 12 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.16 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$  Hz, 12 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.02 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$  Hz, 12 H;  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 127.5$  (s; Ring-C), 123.4 (s; Ring-C), 101.7 (dt,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 155$ ,  $^4J(\text{C},\text{H}) = 5$  Hz, Ring-CH ( $^4\text{Cp}$ )), 95.3 (d,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 158$  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 eV):

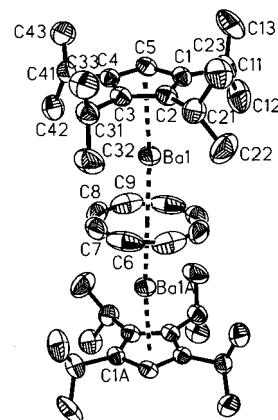


Abbildung 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ba1-C1 2.945(4), Ba1-C2 2.982(4), Ba1-C3 2.993(4), Ba1-C4 2.977(4), Ba1-C5 2.927(4), Ba1-C6 2.998(4), Ba1-C7 2.994(5), Ba1-C8 3.014(4), Ba1-C9 3.000(5), Ba1A-C6 3.003(5), Ba1A-C7 3.015(6), Ba1A-C8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

*m/z* (%): 846.2 (6) [ $M^+$ ], 613.0 (74) [ $M^+ - C_5H_iPr_4$ ], 371.1 (100) [ $Ba[C_5H_iPr_4]^+$ ].

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. Prosenec, *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**· $2C_6D_6$ : IPDS-Diffraktometer (Stoe), Mo $K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  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 $^3$ , 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 $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.307$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_K\alpha) = 15.69$  cm $^{-1}$ , 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), 34732 Reflexe, 4729 unabhängige Reflexe, 261 Parameter,  $R1(2821F_o > 2\sigma(F_o)) = 0.0345$ ,  $wR2$  (alle Daten) = 0.0781, min./max. Restelektronendichte +0.688, −0.662 e Å $^3$ , keine Fehlordnung, CH- und CH $_3$ -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).
- [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.