

- [5] E. S. Huyser, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3641.
 [6] Duranglasampullen; Ausschluß von Luftsauerstoff; Analyse: GC mit Einspritzung auf die Säule, die Massenbilanz bezogen auf eingesetztes **1a** ist größer 98%. a) Bestimmung der Reaktionsordnung bei 200°C bezüglich **1a**: 0.02–0.24 mol/L **1a** bei 8.74 mol/L **2**; bezüglich **2**: 8.74–1.7 mol/L **2** (Variation durch Zusatz von *t*BuOH) bei 0.02–0.05 mol/L **1a**. Auswertung nach pseudo-erster Ordnung ergab $k'_{\text{exp}}/[2] = k_{\text{exp}}$; b) Temperaturabhängigkeit: $2/1a = 250:1$; 175–230°C (Schritte von 5°C).
 [7] Die Kinetik der Reaktionen von **2a** mit $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HCO}_2$, $(\text{D}_3\text{C})_2\text{DCOH}$ und $(\text{D}_3\text{C})_2\text{DCOD}$ wurde im Temperaturbereich von 175–225°C wie bei [6] beschrieben untersucht.
 [8] Folgende substituierte Benzaldehyde $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ (**X-1b**) wurden zur Bestimmung der Hammett-Korrelation [9] in einer Konkurrenzreaktion mit **1b** bei 160°C umgesetzt: $\text{X} = p\text{-CN}, p\text{-Cl}, p\text{-Ph}, p\text{-iPr}, p\text{-CH}_3\text{O}$. Umsätze $< 5\text{ mol-\%}$; $\lg([X\text{-}3b]/[3b]) = -0.62\sigma$ ($r = 0.999$).
 [9] L. P. Hammett: *Physikalische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1973, S. 352.
 [10] D. I. Schuster, P. B. Karp, *J. Photochem.* **12** (1980) 333.
 [11] $\lg(k_1/k_2) = \pm 0.217/\Theta$; $\lg(k_1/k_2) = -0.7-172/\Theta$; $\lg(k_1/k_{-1}) = -1.4 + 52/\Theta$. Berechnet für **1b** aus thermochemischen Daten nach Benson [12]. Einsetzen in Gleichung (3) ergibt $\lg k_2 \approx 8.6-65/\Theta$. Die Werte des A-Faktors und der Aktivierungsenergie sind in der erwarteten Größenordnung.
 [12] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1976.
 [13] Andere denkbare Reaktionssequenzen stimmen nicht zugleich mit dem beobachteten Geschwindigkeitsgesetz [Gl. (1)] und den experimentellen Arrhenius-Parametern [Gl. (2)] überein.
 [14] Die Ergebnisse beweisen zwei unterschiedliche H-Übertragungen: a) Die Spaltung der O–H-Bindung wirkt sich nur auf k_1/k_{-1} aus; b) die Spaltung der C–H-Bindung nur auf k_2 .
 [15] Bei der Konkurrenzreaktion wird die Konkurrenzkonstante

$$k = \frac{k_1^x}{k_{-1}^x} \cdot k_2^x \left/ \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2 \right) \right.$$

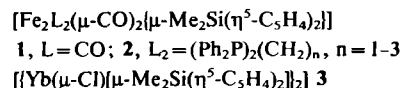
gemessen. Für k_1/k_{-1} ist $p_1 > 0$ und für k_2 $p_2 < 0$ zu erwarten, da elektronenziehende Substituenten X im Arylrest des Radikal **6** stabilisieren. Da $p_{\text{exp}} < 0$ folgt: $|p_1| < |p_2|$.

- [16] Kinetische Kettenlänge $= v_{\text{exp}}/v_i = k_{\text{exp}} \cdot [2]/(k_1 \cdot [3a])$; $\lg k_1 \approx 8.3-172/\Theta$; geschätzt aus Daten von [11] mit $\lg k_1 \approx 9.0 \pm 0/\Theta$ [12].
 [17] a) J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 889; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1256; b) J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* **119** (1986) 488.
 [18] J. A. K. Harmony, *Methods Free-Radical Chem.* **5** (1974) 101.
 [19] D. F. Feller, M. W. Schmidt, K. Ruedenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 960.

Dimeres Chloro[dicyclopentadienyl(dimethyl)silyl]ytterbium(III), ein seltenes Beispiel für Komplexe mit metallverbrückenden statt chelatisierenden $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2$ -Liganden**

Von Nils Höck, Wolfgang Oroschin, Gino Paolucci* und R. Dieter Fischer*

Die Liganden $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4)]^{2-}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) liegen in Komplexen von frühen d-Übergangsmetallen^[1] sowie von Lanthanoiden^[2] und Actinoiden^[3] ausschließlich chelatisierend vor; metallverbrückend sind sie z. B. in den dimeren Eisenkomplexen **1**^[4] und **2**^[5]. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des ersten entsprechend verbrückten Lanthanoid(III)-Komplexes **3**.



Bei der Umsetzung von YbCl_3 mit $\text{Na}_2[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ (**1:1**) in Tetrahydrofuran (THF) entsteht primär ein THF-

haltiges Produktgemisch, aus dessen weinroter, gesättigter Lösung in Toluol/Cyclohexan bei -30°C langsam einheitlich gebaute, rote Kristallnadeln ausfallen^[6]. Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[7] beweist die selektive Kristallisation des THF-freien Dimers **3** (vgl. Abb. 1); das Isomer mit chelatisierenden Dicyclopentadienylsilyl-Liganden ist nicht nachzuweisen.

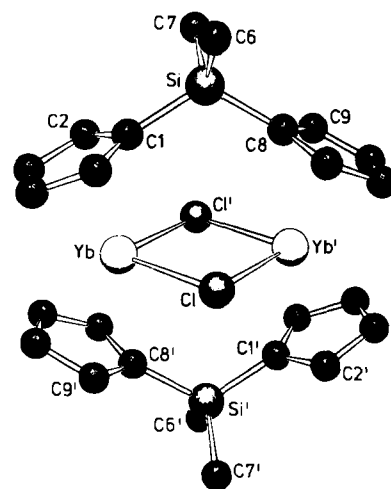


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Winkel: $\text{C}(\text{Me})\text{-Si-C}(\text{Me})$ 106.6° ; $\text{C}(\text{Ring})\text{-Si-C}(\text{Me})$ 111.4° ; Cent-Yb-Cent' 135.3° (Cent und Cent': Zentren nicht verbrückter $\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}$ -Ringe; siehe auch [10], [11] und Text).

Das Yb_2Cl_2 -Gerüst von **3** ist praktisch quadratisch (Winkel Cl-Yb-Cl' 89.3° ; Yb-Cl-Yb' 90.8°) und der $\text{Yb}\cdots\text{Yb'}$ -Abstand mit 3.750 \AA gegenüber dem in zwei $[\{\text{Yb}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}'_2\}_2]$ -Systemen^[8] mit rautenförmigem Yb_2Cl_2 -Gerüst deutlich verkürzt. Bemerkenswert sind ferner die stark aufgeweiteten $\text{C}(\text{Ring})\text{-Si-C}(\text{Ring'})$ -Winkel von 118.7° ($1: 105.7^\circ$ ^[4b]), die $\text{Si-C}(\text{Ring})\text{-Cent}$ -Winkel (Cent: Ringzentrum) von $174 \pm 0.5^\circ$ mit vom Yb-Atom jeweils wegweisenden Si-Atomen und die etwas außerhalb der $\text{Yb}_2(\text{Cent})_4$ -Ebene platzierten $\text{C}(\text{Ring})\text{-Si-C}(\text{Ring'})$ -„Bügel“, so daß mit der $\text{Yb}_2(\text{Cent})_4$ -Ebene keine zweite Spiegelebene^[9] zusammenfällt^[10]. Die Yb-C-, Yb-Cl- und C-C-Abstände^[11] ähneln den entsprechenden in verwandten Komplexen^[8].

Obwohl **3** aus dem primär entstehenden Produktgemisch nur in sehr kleiner Ausbeute erhalten wurde, deuten massenspektrometrische Befunde^[12,13] auf die bevorzugte Bildung von **3** bei der Umsetzung von YbCl_3 und $\text{Na}_2[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ in Toluol hin^[14]. Während in den Massenspektren von nur Cl-verbrückten Dimeren $[\{\text{Yb}(\mu\text{-Cl})\text{Cp}'_2\}_2]$ ^[15] die Signale einkerniger Fragmente ($m/z < 450$) dominieren^[16], enthält das Massenspektrum von in Toluol dargestelltem **3** eine Vielzahl von Signalen bei $m/z > 600$, doch kaum Signale im Einkernfragmentbereich. Der B/E-Scan^[17] des Ions mit $m/z = 790$ bestätigt dessen Zuordnung zum intensivsten M^\oplus -Signal (M^\oplus mit zwei ^{35}Cl -Atomen)^[18]; aus diesem M^\oplus -Signal gehen die beiden zweikernigen Primärfragmente $M^\oplus - \text{CH}_3$ (m/z 775) und $M^\oplus - ^{35}\text{Cl}_2$ (m/z 720) hervor^[19], jedoch keines der gleichfalls denkbaren Fragmente $M^\oplus - ^{35}\text{Cl}$, $M^\oplus/2$, $M^\oplus/2 - \text{CH}_3$ und $M^\oplus/2 - ^{35}\text{Cl}$.

Trotz seiner somit wenig ausgeprägten Neigung zur thermischen Gasphasen-Isomerisierung lagert **3** – vermutlich unter Modifizierung seiner Gerüstbindungen – in Toluol leicht $[\text{D}_8]\text{THF}$ an (IR-Nachweis).

Eingegangen am 14. April,
veränderte Fassung am 30. Mai 1986 [Z 1732]

[*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dipl.-Chem. N. Höck, Dr. W. Oroschin
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
Prof. G. Paolucci
Dipartimento di Chimica, Università di Venezia
Calle Larga S. Marta 2137, I-30123 Venedig (Italien)

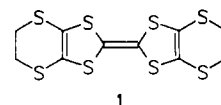
[**] Wir danken dem C.N.R.-Institut (Padua/Italien) für Massenspektrometrie-Meßmöglichkeit am ZAB-2F-Gerät von V.G. Organic Ltd. und Prof. P. Traldi für wertvolle Diskussionen.

- [1] C. S. Bajgur, W. R. Tikkanen, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2539. – Anmerkung bei der Korrektur (7. Juli 1986): Kürzlich wurde über den Komplex $[W_2(\mu-Me_2Si(\eta^5-C_5H_4)_2)(CO)_6]$ berichtet, in dem zwei W-Atome mit dem Dicyclopentadienyl(dimethyl)silyl-Liganden verbrückt werden: W. Abriel, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* 302 (1986) 363.
- [2] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8103.
- [3] C. M. Fendrick, E. A. Mintz, L. D. Schertz, T. J. Marks, V. W. Day, *Organometallics* 3 (1984) 819.
- [4] a) J. Weaver, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1439; b) P. A. Wegner, V. A. Uski, R. P. Kiestner, S. Dabestani, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4846.
- [5] M. E. Wright, T. M. Mezza, G. O. Nelson, N. R. Armstrong, *Organometallics* 2 (1983) 1711.
- [6] **Arbeitsvorschrift:** 3: 1.0 g (3.57 mmol) $YbCl_3$ und 0.83 g (3.57 mmol) $Na_2[Me_2Si(C_5H_4)_2]$ werden ca. 3 h bei $-50^\circ C$ in 45 mL THF gerührt. Nach Abziehen des Solvens bei Raumtemperatur, Aufnehmen des Rückstands mit Toluol (60 mL), Filtrieren und erneutem Abziehen des Solvens vom Filtrat verbleibt ein öliges, roter Rückstand, der nach mehrmaligem „Konditionieren“ mit wenig *n*-Hexan und Trocknen im Ölpumpenvakuum in ein weinrotes Pulver übergeht. Rohausbeute ca. 50%. Umkristallisation aus Toluol/Cyclohexan (5:1) ergibt 3 in Form weniger roter Kristallnadeln (Zers. im Hochvakuum ab $150^\circ C$).
- [7] SYNTeX-P2₁-Vierkreisdiffraktometer (MoK_{α} , Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71969$), Kristalldaten von 3 ($25^\circ C$, $0.1 \times 0.1 \times 0.1$ mm³): Monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 20.15(1)$, $b = 8.29(1)$, $c = 15.96(3)$ Å, $\beta = 108.0(1)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 2.07$ g·cm⁻³, Meßbereich: $5.0 \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 1667 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F_0)$, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 76.24$ cm⁻¹), SHELX 76, anisotrope Temperaturfaktoren (H-Lagen nicht bestimmt); $R = 0.047$, $R_w = 0.039$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 886, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] a) $Cp' = C_5H_4Me$: $Yb \cdots Yb' = 3.979$ Å (E. C. Baker, L. D. Brown, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1376); b) $Cp' = C_5H_3(SiMe_3)_2$: $Yb \cdots Yb' = 4.06$ Å (M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1191).
- [9] Die einzige Spiegelebene von 3 fällt mit der Yb_2Si_2 -Ebene zusammen (Punkgruppe C_{2h}).
- [10] Beispielsweise $Si-Cl \cdots Si-Cl'$ (4.169(7) bzw. 3.890(9) Å) und $Cl-Cl \cdots Cl-Cl'$ (3.65(1) bzw. 3.55(1) Å); jedoch: $Si-Yb \approx Si-Yb'$ (4.052(6) bzw. 4.03(6) Å). – Aus dem gleichen Grund ist auch in 1 die $Fe_2(Cent)_2$ -Ebene keine Spiegelebene [4a].
- [11] $Yb-C = 2.617$, $(Yb-C)_{\text{min}} = 2.572$, $(Yb-C)_{\text{max}} = 2.647$ Å; $Yb-Cl = 2.636$ Å; $(C-C)_{\text{min}} = 1.411$, $(C-C)_{\text{max}} = 1.452$ Å; $C(Ring)-Si = 1.892$, $C(Me)-Si = 1.905$ Å.
- [12] Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV, Quelle: $200^\circ C$, Probe: $100^\circ C$, Direkt-einlaß, Auflösung (bezogen auf das „10%-Minimum“) 20 000.
- [13] Röntgen-Pulveraufnahmen des aus Toluol erhaltenen 3 konnten wegen seines schlechten Streuvermögens nicht zur Identifizierung herangezogen werden.
- [14] **Arbeitsvorschrift:** 1.0 g (3.57 mmol) $YbCl_3$ und 0.83 g (3.57 mmol) $Na_2[Me_2Si(C_5H_4)_2]$ werden bei Raumtemperatur mit 20 mL Toluol versetzt. Nach 24 h Rühren, Filtration und Abziehen des Solvens im Vakuum wird der verbleibende weinrote Feststoff (Rohausbeute: 60%) 3 h im Hochvakuum getrocknet. Elementaranalyse ($C_{12}H_{14}ClSiYb$): ber.: C 36.50, H 3.57%; gef.: C 36.3, H 3.6%.
- [15] a) $Cp' = C_5H_5$: J. Müller, *Chem. Ber.* 102 (1969) 152; b) $Cp' = C_5H_3(SiMe_3)_2$, vgl. [8b]; c) $Cp' = C_5H_4SiMe_3$: M. F. Lappert, P. I. W. Yarrow, J. L. Atwood, R. Shakir, J. Holton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 987; für die eigenen massenspektrometrischen Untersuchungen dargestellt aus $YbCl_3$ und $K[C_5H_4SiMe_3]$ in Toluol. Herrn M. Adam danken wir für Substanzproben.
- [16] Intensivste Signale von $\{[Yb(C_5H_4SiMe_3)_2(\mu-Cl)]_2\}$: ($M^0/2-CH_4$), ($M^0/2$), ($M^0/2-Cl$).
- [17] A. P. Pruijs, K. R. Jennings, S. Evans, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 26 (1978) 395.
- [18] Das vollständige Isotopenmuster von M^0 umfaßt 22 Signale, von denen 18 beobachtet wurden.
- [19] a) $I_{\text{rel}}(M^0 - ^{35}Cl_2) \approx 2/3 I_{\text{rel}}(M^0)$; Basissignal: ($M^0 - Me - Me_2SiCl$); b) das hier offenbar selektiv entstehende Fragment $M^0 - Cl_2$ entspricht dem – im Dicyclopentadienylsilyl-Liganden weitgehend spannungsfreien – Kation $\{[\mu-Me_2Si(\eta^5-C_5H_4)_2]Yb\}_2^0$ (mit formal einer $Yb \cdots Yb$ -Einelektronenbindung).

$\zeta-(ET)_2AuBr_2$, ein neuer Strukturtyp unter den organischen Radikalkationen-Salzen $(ET)_2AuX_2^{**}$

Von Eberhard Amberger*, Kurt Polborn und Helmut Fuchs

1980 wurde der erste organische Supraleiter, das Hexafluorophosphat des Radikalkations von Tetramethyltetraselenafulvalen $(TMTSF)_2PF_6^{[1]}$ synthetisiert. Die Salze $(TMTSF)_2X$ ($X = PF_6^-, AsF_6^-, TaF_6^-, ReO_4^{[2]}$ und $FSO_3^{[3]}$) werden erst bei etwa 10 kbar supraleitend, lediglich $(TMTSF)_2ClO_4^{[4]}$ ist ein Normaldrucksupraleiter. Von Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen 1 („BEDT-TTF“ oder „ET“) fand man bisher fünf Normaldrucksupraleiter: $\beta-(ET)_2X$ ($X = I_3^{[5]}$, $IBr_2^{[6]}$, $AuI_2^{[6a,7]}$), $\gamma-(ET)_3(I_3)_{2.5}^{[5a,b]}$ und $\epsilon-(ET)_2I_3(I_8)_{0.5}^{[5a,b]}$. Die Sprungtemperaturen T_c (Übergang vom metallischen in den supraleitenden Zustand) reichen im $(TMTSF)_2X$ -System von 0.9 bis 2.0 K und im $\beta-(ET)_2X$ -System von 1.2 bis 4 K bei Normaldruck^[10]. Durch Nachbehandlung von $(ET)_2I_3$ -Kristallen erreicht man sogar $T_c = 8$ K^[5a,b,8,9].



Anders als bei den $(TMTSF)_2X$ - existiert bei den $(ET)_2X$ -Verbindungen eine große strukturelle Vielfalt; zwei Faktoren sind dafür wichtig: 1. Aufgrund der nicht in der Molekülebene liegenden Ethylengruppen bildet ET keine „Fläche-über-Fläche-Stapel“, wie man es in den eindimensionalen organischen Leitern mit planaren Donoren und/oder Acceptoren findet. Das herausragende Merkmal der ET-Strukturen ist die zweidimensionale „Seite-an-Seite-Anordnung“ der ET-Moleküle zu Schichten, wobei innerhalb der Stapel schwache, zwischen den Stapeln jedoch starke $S \cdots S$ -Wechselwirkungen auftreten. 2. Zwischen den ET-Schichten befinden sich die Komplexanionen und zum Teil auch Lösungsmittelmoleküle. Durch Variation der Anionen(größe) kann man deren Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften, auf T_c und auf die Struktur der Salze untersuchen.

ET ist zur Zeit der vielversprechendste organische Donor bei der Suche nach neuen metallischen oder supraleitenden Radikalkationen-Salzen. Wir berichten hier über die Synthese von $\zeta-(ET)_2AuBr_2$ und $t-(ET)_2AuBr_2$ ($t = \text{twist}$) und über die Struktur der ζ -Phase. Die durch Elektrokristallisation aus Tetrahydrofuran gewonnenen Stäbchen von $\zeta-(ET)_2AuBr_2$ wachsen unter bestimmten Bedingungen anstelle der sich bevorzugt bildenden $t-(ET)_2AuBr_2$ -Kristalle mit twistartiger Überlappung der ET-Moleküle.

Die Struktur von $\zeta-(ET)_2AuBr_2$ läßt sich am besten anhand der von $\beta-(ET)_2IBr_2$ beschreiben. Beide sind triklin; in $\zeta-(ET)_2AuBr_2$ ist die a -Achse ca. 0.7 Å kürzer und damit die kürzeste aller triklinen ET-Radikalkationen-Salze. Die c -Achse ist 1.2 Å länger und nicht kürzer, wie für ein kleineres Anion erwartet (Tabelle 1). Der Ersatz der linearen Anionen AuI_2^0 (9.4 Å) und IBr_2^0 (9.3 Å) durch das ca. 7% kürzere Anion $AuBr_2^0$ (8.7 Å) führt also zu zwei ET-Salzen gleicher Stöchiometrie, aber grundsätzlich verschiedener

* Prof. Dr. E. Amberger, Dr. K. Polborn, Dipl.-Chem. H. Fuchs
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

** Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und die T_c -Untersuchungen danken wir Dipl.-Phys. C. P. Heidmann, H. Veith und Prof. Dr. K. Andres, Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung, D-8046 Garching.