

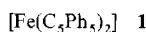
- [8] Die  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen der Thiaselane zeigen eine starke Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit. Die Angabe der  $\delta$ -Werte in den Tabellen 1 und 2 in dieser Genauigkeit ist nur zum Vergleich innerhalb der jeweiligen Gemische sinnvoll.
- [9] D. M. Grant, E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2984–2990.
- [10] M. Baudler, U. M. Krause, J. Hahn, R. Riekehof-Böhmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 35–44.
- [11] R. R. Smardzewski, M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3197.
- [12] H. Schmidt, R. Steudel, D. Sülzle, H. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 941–944.

## Decaphenylferrocen und Decaphenylferroceniumtetrafluoroborat<sup>\*\*</sup>

Herbert Schumann\*, Alexander Lentz,  
Roman Weimann und Joachim Pickardt

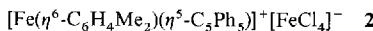
*In memoriam J. J. Zuckerman*

Decaphenylferrocen **1** wurde erstmals 1983 von Slocum et al. beschrieben<sup>[1]</sup>, doch konnte die für dieses Metallocen postulierte symmetrische Sandwichstruktur bis heute nicht bewiesen werden. Masters et al. interpretierten die NMR-Spektren des von ihnen aus  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  und  $\text{C}_5\text{Ph}_5\text{Br}$  erhaltenen **1** im Sinne eines zwitterionischen Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{Fe}]^+[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{Ph}_4)]^-$ <sup>[2]</sup>, aber auch dieser Strukturvorschlag konnte nicht durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Eines der für



diese zwitterionische Struktur sprechenden Argumente geht von der Annahme aus, daß durch den erheblichen Raumbedarf von fünf Phenylgruppen deren coplanare Anordnung um das Cyclopentadienylanion verhindert wird, und diese wie in Decaphenylstannocen<sup>[3]</sup> propellerartig angeordnet sind. Damit sollte aber der kurze  $\text{Fe}-\text{Cp}_2$ -Abstand von 170 pm<sup>[4]</sup> ( $\text{Cp}_2$  = Zentrum des Cyclopentadienylliganden), der sich für eine zusätzliche  $\pi$ -Bindungsstabilisierung der Ligand-Eisen-Bindungen in symmetrischen Sandwichverbindungen als notwendig erwiesen hat, nicht mehr einzuhalten sein. Gut erfüllt ist dagegen diese Bedingung bei dem um nur zwei Phenylgruppen ärmeren Octaphenylferrocen<sup>[5]</sup>, beim erst kürzlich beschriebenen Pentaphenylferrocen<sup>[6]</sup> sowie bei Decabenzylferrocen<sup>[7,8]</sup>, bei dem im Gegensatz zu allen anderen bisher bekannten Penta(benzyl)cyclopentadienylmetall-Komplexen<sup>[9]</sup> alle Benzylgruppen vom Metall weggewandt sind.

Unsere Untersuchungen bestätigten zunächst das Bindungslängenkriterium. So entsteht aus  $[(\text{C}_5\text{Ph}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]^{[10]}$  in Xylool bei 80 °C und anschließender Hydrolyse mit konz. HCl nur das orangefarbene Salz **2**, das ein Komplexkation enthält, in dem

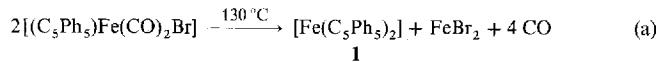


ein sterisch weniger anspruchsvolles Xyloolmoleköl den zweiten  $\text{C}_5\text{Ph}_5$ -Liganden ersetzt<sup>[11]</sup>. Auch ließen sich die zur Synthese

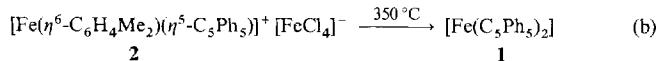
[\*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. A. Lentz, Dr. R. Weimann, Prof. Dr. J. Pickardt  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314-22168

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB „Anisotrope Fluide“) und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert.

von Decaphenylstannocen erfolgreichen Methoden der Metathese oder der Atomverdampfung nicht auf Decaphenylferrocen übertragen. Erhitzt man dagegen  $[(\text{C}_5\text{Ph}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$  zwei Tage in siedendem Xylool [Gl. (a)], entsteht **1**, das in 30 % Aus-



beute als rosafarbenes, in allen gängigen Lösemitteln unlösliches, mikrokristallines Pulver isoliert werden konnte. Das gegen 0.1 N HCl inerte und bis 400 °C stabile **1** entsteht auch beim Erhitzen von **2** auf 350 °C [Gl. (b)].



Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen winzigen Kristalle von **1** (Abb. 1)<sup>[12]</sup> konnte nur bis auf  $R = 0.159$  verfeinert werden, sodaß eine eingehende Diskussion der Bin-

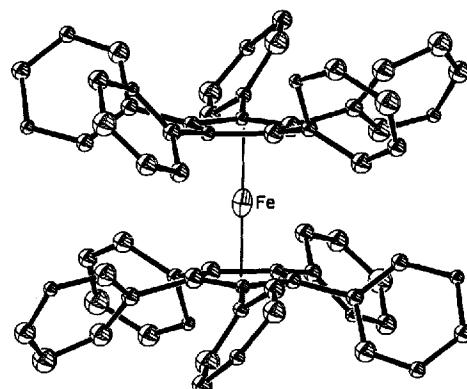
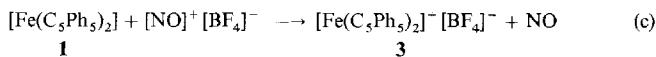


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Moleküls von **1** (Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der mittlere Abstand des Fe-Atoms zu den C-Atomen des Cp-Liganden beträgt 211 pm.

dungsverhältnisse ausgeschlossen ist. Aber auch diese Strukturanalyse belegt gemeinsam mit den  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR- und den IR- und Raman-Spektren<sup>[13]</sup>, daß ein dem Decaphenylstannocen isostrukturer symmetrischer Sandwichkomplex vorliegt<sup>[14]</sup>. Bei der Oxidation von **1** mit  $\text{NOBF}_4$  erhält man das in polaren Lösemitteln hervorragend lösliche Decaphenylferroceniumtetrafluoroborat **3** als dunkelrotbraune Kristalle in 81 % Ausbeute [Gl. (c)].



Cyclovoltammetrische Untersuchungen (Abb. 2) zeigen, daß **3** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  reversibel zu **1** reduziert wird, wobei ein Niederschlag von auch in  $\text{CH}_3\text{CN}$  schwerlöslichem **1** festzustellen ist. Das Redoxpotential [mV] für die Einelektronenoxidation von **1** beträgt + 743 (Ag/AgCl). Es liegt damit in der gleichen Größenordnung wie das der Stammverbindung Ferrocen (+ 493<sup>[15]</sup> und + 433<sup>[16]</sup> in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , + 593 in THF<sup>[16]</sup>), Decabenzylferrocen (+ 333 in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , + 563 in THF)<sup>[16]</sup>, Pentabenzylferrocen (+ 443 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )<sup>[16]</sup> oder Benzylferrocen (+ 403 in  $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sup>[17]</sup> (jeweils vs. Ag/AgCl).

Das Salz **3** kristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit zwei Molekülen Lösungsmittel im Kristallgitter<sup>[18]</sup>. In der Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Ph}_5)_2]^+$ -Ionen, in denen die jewei-

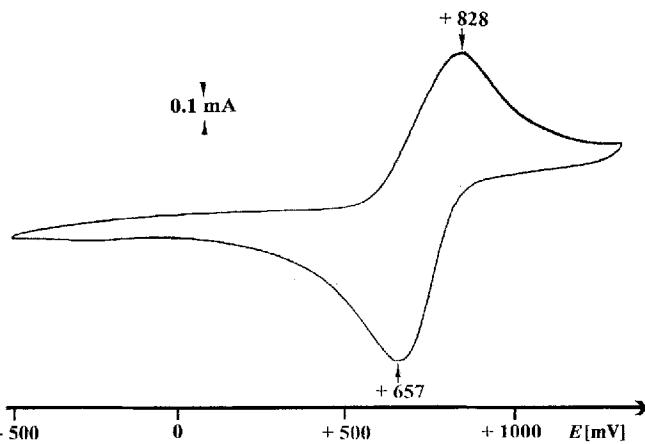


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von  $[Fe(C_5Ph_5)_2]/[Fe(C_5Ph_5)_2]^+ [BF_4]^-$  [4.4 mg 3 pro mL Lösungsmittel  $CH_3CN$ , Leitsalz 0.1 M  $Bu_4NBF_4$ , Pt/Pt-Elektroden ( $0.56\text{ cm}^2$ ), Referenzelektrode  $Ag/AgCl$  (Metrohm), Stromschlüssel Agar-Agar/ges. KCl-Lösung, Potentialvorschub  $200\text{ mVs}^{-1}$ , Raumtemperatur,  $E_0 = +743\text{ mV}$  ( $Ag/AgCl$ )]. Wir danken Herrn Dr. Miklautz, Schering AG, Berlin, für die cyclovoltammetrischen Messungen.

ligen Fe-Positionen mit einem kristallographischen Inversionszentrum zusammenfallen. Wie in Abbildung 3 am Beispiel eines der beiden Kationen zu erkennen ist, liegen bezogen auf die

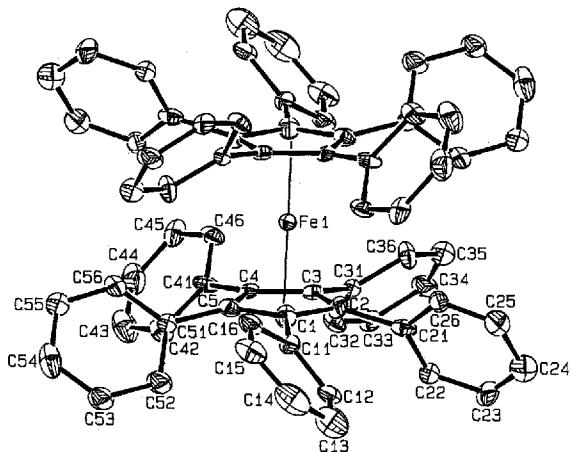


Abb. 3. ORTEP-Darstellung eines der beiden Kationen von 3 (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen, Auslenkungen [pm] und Interplanarwinkel [°]: Fe-C1 217(1), Fe-C2 215(1), Fe-C3 213(1), Fe-C4 216(1), Fe-C5 221(1), Cp-C11 18(6), Cp-C21 34(6), Cp-C31 23(6), Cp-C41 19(6), Cp-C51 24(6); Cp-Ph1 43.7(7)°, Cp-Ph2 57.6(6)°, Cp-Ph3 47.2(7)°, Cp-Ph4 50.9(7)°, Cp-Ph5 48.8(7)°.

Cyclopentadienylliganden symmetrische Sandwicheinheiten vor. Zwischen den um 358.6 (Fe1) und 358.0 pm (Fe2) voneinander entfernten Cyclopentadienylliganden sind die  $Fe^{3+}$ -Ionen um 6.7 (Fe1) und 4.7 pm (Fe2) von der Ringmitte weg verschoben. Die an den planaren Cyclopentadienylliganden gebundenen Phenylsubstituenten sind sowohl windradartig aus der Ebene der Cyclopentadienylliganden herausgedreht und weisen vom Metallzentrum weg, so daß sich die beiden Cyclopentadienylliganden  $Fe^{3+}$ -Ionen nähern können. Zwar ist der Interplanarabstand gegenüber dem in Decabenzylferrocen ( $331.3\text{ pm}^{[17]}$ ) zwar um 27 pm aufgeweitet, er ist jedoch deutlich kleiner als der im Decaphenylstannocen ( $480.2\text{ pm}^{[33]}$ ), bei dem eine Stabilisierung des Moleküls über  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Zinnatom und den Cyclopentadienylliganden nicht möglich, aber auch nicht nötig ist.

## Experimentelles

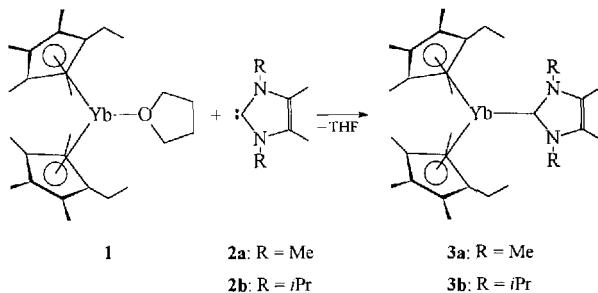
1: Eine blaue Lösung von 2.5 g (3.9 mmol)  $[(C_5Ph_5)Fe(CO)_2Br]$  in 100 mL Xylo wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird mit Eiswasser und konz. HCl auf pH 1 angesäuert, der rotbraune Niederschlag zusammen mit der aus dem Filtrat abgetrennten organischen Phase eingegangen und der erhaltene Feststoff anschließend 24 h mit Toluol, 2 d mit THF und 5 h mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert. Das dann als Rückstand erhaltene 1 wird bei  $10^{-3}\text{ Torr}$  getrocknet. Korrekte C,H-Analyse. MS (70 eV,  $370^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%): 948 (32)  $[M^+ + H]$ , 947 (56)  $[M^+]$ , 946 (100)  $[M^+ - H]$ , 501 (23)  $[M^+ - C_5Ph_5]$ , 446 (2)  $[C_5Ph_5^+]$ .

3: Zu einer Suspension von 0.60 g (0.63 mmol) 1 in 20 mL  $CH_2Cl_2$  gibt man schnell 0.12 g (1.0 mmol)  $NOBF_4$ . Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, die Lösung mit 20 mL Ether versetzt und auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Es kristallisiert 0.53 g (81%) rotbraunes 3 aus; Zersetzung bei  $315^\circ\text{C}$ ; korrekte C,H-Analyse;  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $CD_2Cl_2$ , TMS):  $\delta = 5.9 - 6.6$  (Ph-H); MS (70 eV,  $360^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%): 948 (15)  $[M^+ + H]$ , 947 (33)  $[M^+]$ , 946 (44)  $[M^+ - H]$ , 502 (13)  $[M^+ - C_5Ph_5 + H]$ , 501 (25)  $[M^+ - C_5Ph_5]$ , 446 (13)  $[C_5Ph_5^+]$ .

Eingegangen am 8. Februar,  
veränderte Fassung am 21. April 1994 [Z 6677]

- [1] D. W. Slocum, S. Johnson, M. Matusz, S. Duraj, I. L. Cmarik, K. M. Simpson, D. A. Owen, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1983**, *49*, 353–357; D. W. Slocum, S. Duraj, M. Matusz, I. L. Cmarik, K. M. Simpson, D. A. Owen in *Metal Containing Polymeric Systems* (Hrsg.: J. E. Sheats, C. E. Carraher, C. U. Pittmann), Plenum, New York, **1985**, S. 59.
- [2] K. N. Brown, L. D. Field, P. A. Lay, C. M. Lindall, A. F. Masters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 408–410.
- [3] M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4259–4261.
- [4] D. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1068–1074; Yu. T. Struchkov, V. G. Andrianov, T. N. Salnikova, I. R. Lyatifov, R. B. Materikova, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 213–223; D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 892–897; J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1899–1905.
- [5] M. P. Castellani, J. M. Wright, S. J. Geib, A. L. Rheingold, W. C. Trogler, *Organometallics* **1986**, *5*, 1116–1122.
- [6] M. J. Aroney, I. E. Buys, G. D. Dennis, L. D. Field, T. W. Hambley, P. A. Lay, A. F. Masters, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2051–2056.
- [7] H. Schumann, C. Janiak, R. D. Köhn, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 137–150.
- [8] M. D. Rausch, W. M. Tsai, J. W. Chambers, R. D. Rogers, H. G. Alt, *Organometallics* **1989**, *8*, 816–821.
- [9] C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *33*, 291–393.
- [10] S. McVey, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4312–4318.
- [11] A. Lentz, Dissertation, Technische Universität Berlin, **1993**.
- [12]  $C_{70}H_{50}Fe$  1:  $M = 947.01$ , Kristallgröße:  $0.03 \times 0.03 \times 0.23\text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14);  $a = 2115.7(8)$ ,  $b = 1313.9(8)$ ,  $c = 941.4(8)\text{ pm}$ ,  $\beta = 114.22(6)^\circ$ ,  $V = 2386(3) \times 10^{-30}\text{ m}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber} = 1.32\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 6.03\text{ cm}^{-1}$ , Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $Cu_K\alpha$ ,  $\lambda = 71.069\text{ pm}$ , Graphit-Monochromator,  $T = 230\text{ K}$ ,  $1^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ , 3992 gemessene Reflexe, davon 1794 unabhängig ( $R_{int} = 0.0447$ ), 1231 beobachtete Reflexe mit  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ , Lösung mit direkten Methoden und Strukturverfeinerung mit SHELX76, Absorptionskorrektur (DIFABS, min. 0.785, max. 1.265)  $R = 0.159$ ,  $R_w = 0.166$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ), Verfeinerung des Schweratoms anisotrop, alle anderen Nichtwasserstoffatome isotrop, die Lagen der H-Atome wurden berechnet [18b].
- [13] Im IR- und Raman-Spektrum erscheinen neben den typischen Banden für die  $C_5Ph_5$ -Liganden nur drei weitere Banden:  $v_{as}(FeCp_2) 425\text{ cm}^{-1}$  (IR),  $v_s(FeCp_2) 290\text{ cm}^{-1}$  (IR),  $\delta(FeCp_2) 170\text{ cm}^{-1}$  (Raman) [11].
- [14] M. J. Heeg, R. H. Herber, C. Janiak, J. J. Zuckerman, H. Schumann, W. F. Manders, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 321–332.
- [15] S. P. Gubin, S. A. Smirnova, L. I. Denisovich, A. A. Lubovich, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 243–255.
- [16] P. Zanotto, A. Cinquantini, S. Mangani, G. Oppomolla, L. Pardi, C. Janiak, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; C. Janiak, Persönliche Mitteilung.
- [17] G. L. K. Hob, W. E. McEwen, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3949.
- [18] a)  $C_{70}H_{50}BF_4Fe \cdot C_2H_4Cl_4$  3:  $M = 1203.68$ , Kristallgröße:  $0.23 \times 0.10 \times 0.10\text{ mm}^3$ , triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 1346.7(7)$ ,  $b = 1732.2(5)$ ,  $c = 1322.1(3)\text{ pm}$ ,  $\alpha = 107.00(2)$ ,  $\beta = 100.80(3)$ ,  $\gamma = 74.00(4)^\circ$ ,  $V = 2815(2) \times 10^{-30}\text{ m}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber} = 1.42\text{ cm}^{-3}$ ,  $\mu = 4.51\text{ cm}^{-1}$ , Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $Cu_K\alpha$ ,  $\lambda = 71.069\text{ pm}$ , Graphit-Monochromator,  $T = 190\text{ K}$ ,  $1^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , 7681 gemessene Reflexe, davon 6131 unabhängig ( $R_{int} = 0.0280$ ), 3756 beobachtete Reflexe mit  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ , Lösung mit direkten Methoden und Strukturverfeinerung mit SHELX76, Absorptionskorrektur (DIFABS, min. 0.744, max. 1.369)  $R = 0.086$ ,  $R_w = 0.094$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ), Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome mehrheitlich anisotrop, sonst isotrop, die Lagen aller H-Atome

wurden berechnet. Eine rotationsbedingte Lagefehlordnung der F-Atome F2, F3 und F4 im  $\text{BF}_4^-$ -Anion konnte durch Verfeinerung des Besetzungsfaktors der Population F2, F3, F4 und F2a, F3a, F4a mit annähernd 0.49/0.51 festgestellt werden. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58235 angefordert werden.



## Organolanthanoid-Carben-Addukte\*\*

Herbert Schumann\*, Mario Glanz, Jörn Winterfeld, Holger Hemling, Norbert Kuhn\* und Thomas Kratz

*Professor Ekkehardt Lindner zum 60. Geburtstag gewidmet*

Carbene haben als Liganden für gewöhnlich Acceptor-eigenschaften und sind zur Bildung stabiler Metallkomplexe meist auf die klassische Rückbindung angewiesen. Aus diesem Grund gelten die Lanthanoidmetalle mit ihren weit im Inneren der Elektronenhülle liegenden und somit an Bindungen nahezu unbeteiligten 4f-Elektronen als sehr schlechte Koordinationspartner für Carbene. Die in jüngster Zeit erschienenen Arbeiten über stabile Derivate des Imidazol-2-ylidens<sup>[1]</sup> eröffnen wegen des nucleophilen Charakters dieser Verbindungen neue Möglichkeiten. Die erfolgreiche Synthese stabiler Addukte mit Iod<sup>[2]</sup>, Tellur<sup>[3]</sup>, Selen<sup>[4]</sup> und insbesondere die Bindungsknüpfung zu elektronenarmen Zentren wie  $\text{GeI}_2$ <sup>[5]</sup>,  $\text{AlH}_3$ <sup>[6]</sup> und  $\text{BH}_3$ <sup>[7]</sup> ließ auch Carbenkomplexe der Lanthanoide herstellbar erscheinen<sup>[8]</sup>. Ganz besonders gut geeignet sollten dafür oligomethylierte Bis(cyclopentadienyl)samarium(II)-, -europium(II)- und -ytterbium(II)-Derivate sein, die nicht nur die Oxidationsstufe wechseln können<sup>[9–11]</sup>, sondern wegen ihrer gewinkelten Struktur auch genügend Raum für einen sterisch anspruchsvollen, dritten Liganden haben.

So lassen sich bei der Umsetzung des Bis(ethyltetramethylcyclopentadienyl)ytterbium-Komplexes **1** mit den Imidazol-2-ylidenen **2** die entsprechenden Organolanthanoid-Carben-Addukte **3** in guten Ausbeuten erhalten. Die als schwarze Kristalle isolierbaren und thermisch sehr stabilen Verbindungen **3** (Zersetzungspunkt bei 0.1 mbar 229 °C (**3a**) oder 155 °C (**3b**)) sind in relativ polaren und aromatischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Toluol und Benzol gut, in Hexan oder Pentan dagegen kaum löslich. Beide Produkte **3** sind gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit deutlich stabiler als **1**.

Die chemischen Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3a** und **3b** entsprechen den Erwartungen und sind gegenüber den Daten von Komplex **1** und denen der Carbene **2** nicht signifikant verändert. Diese Ergebnisse sowie die intensive dunkle Farbe der isolierten Addukte zeigen deutlich, daß in **3** quasi-koordinative  $\text{Yb}^{II}$ -C-Bindungen vorliegen, und es sich nicht um paramagnetische  $\text{Yb}^{III}$ -Verbindungen handelt. Auf ei-

ne neue Qualität der Metall-Carben-Wechselwirkungen deutet auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, denn im Gegensatz zu den Ylid-Komplexen von  $\text{I}_2$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{BH}_3$  und  $\text{AlH}_3$ <sup>[2–7]</sup> wird in **3** das Carben-Kohlenstoffatom erstmals nur geringfügig um ca. 8 ppm hochfeldverschoben.

Die unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation (70 eV) aufgenommenen Massenspektren von **3a** und **3b** lassen keinen Peak für das Molekülion erkennen. Neben den zu erwartenden Signalen für  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Yb}]^+$  und  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Yb}]^+$  treten lediglich noch einige Peaks von Metall-Carben-Fragmenten auf.

Das Ylid bildet im Kristall einen planaren Fünfring, dessen Ebene in guter Näherung auch sämtliche an den Heterocyclus gebundenen Atome enthält (Abb. 1). Innerhalb des Carben-

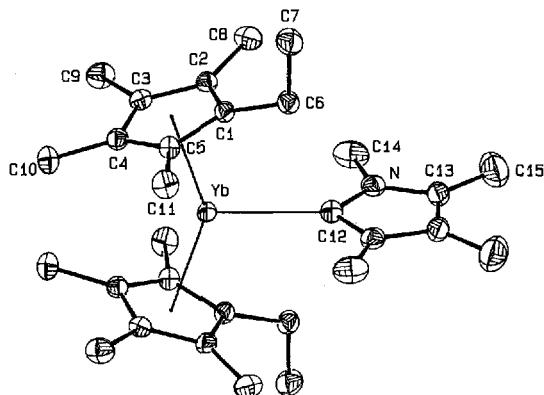


Abb. 1. ORTEP-Darstellung [12] von **3a** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, nicht bezeichnete Atompositionen durch Symmetrieroberungen  $[-x, y, 1.5-z]$  erzeugt). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] (Standardabweichungen in Klammern) [13]: Yb-Cl 2.669(4), Yb-C2 2.692(4), Yb-C3 2.688(4), Yb-C4 2.671(4), Yb-C5 2.648(3), Yb-C12 2.552(4); Cp-Yb-Cp 144.0(4), Cp-Yb-C12 107.5(4).

rings treten die auch bei anderen Komplexen beobachteten, aber nicht so stark ausgebildeten, alternierenden Bindungslängen auf<sup>[7]</sup>. Während der Abstand C13-N (1.387(5)  $\text{\AA}$ ) auf eine formale Einfachbindung hindeutet, sind die Abstände C13–C13' (1.358(11)  $\text{\AA}$ ) und C12-N (1.362(4)  $\text{\AA}$ ) in den Bereich von Doppelbindungen verkürzt. Die exocyclischen C-C- (1.489(6)  $\text{\AA}$ ) und N-C-Bindungen (1.453(6)  $\text{\AA}$ ) des Ylidens<sup>[7]</sup> und die Yb-C-Abstände zum Cyclopentadienylliganden<sup>[9]</sup> (Mittelwert 2.674(4)  $\text{\AA}$ ) entsprechen ebenso den Erwartungswerten wie die Winkel Cp-Yb-Cp und Cp-Yb-C12<sup>[9]</sup>. Die Yb-C 12-Bindungslänge entspricht einer gedehnten Einfachbindung und ist im Vergleich zu den entsprechenden Abständen in  $\{[\text{Cp}_2\text{Yb}(\mu\text{-Me})_2]\}$  (2.49  $\text{\AA}$ , 2.54  $\text{\AA}$ )<sup>[16]</sup> etwas länger, aber deutlich kürzer als die in  $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\mu\text{-Me})\text{BeCp}^*]$  (2.77  $\text{\AA}$ )<sup>[17]</sup> oder  $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\mu\text{-Et})\text{AlEt}_2\text{-}(\text{thf})]$  (2.85  $\text{\AA}$ )<sup>[18]</sup>. Damit wird auch die Problematik der Strukturdiskussion im Vergleich zu den klassischen Carbenkomple-

[\*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. M. Glanz, Dr. J. Winterfeld, Dr. H. Hemling  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. +030/314-22168

Prof. Dr. N. Kuhn, Dipl.-Chem. T. Kratz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

[\*\*] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 86. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“) gefördert. – 85. Mitteilung: H. Schumann, J. Winterfeld, M. Glanz, R. D. Köhn, H. Hemling, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.