

wurden berechnet. Eine rotationsbedingte Lagefehlordnung der F-Atome F2, F3 und F4 in  $\text{BF}_4^-$ -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\*\*

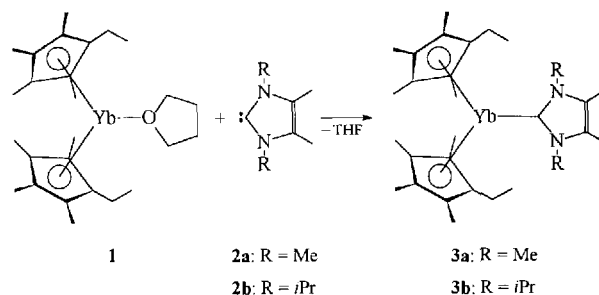
Herbert Schumann\*, Mario Glanz, Jörn Winterfeld, Holger Hemling, Norbert Kuhn\* und Thomas Kratz

Professor Ekkehardt Lindner zum 60. Geburtstag gewidmet

Carbene haben als Liganden für gewöhnlich Acceptoreigenschaften 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  $\text{Yb}^{\text{II}}\text{-C}$ -Bindungen vorliegen, und es sich nicht um paramagnetische  $\text{Yb}^{\text{III}}$ -Verbindungen handelt. Auf ei-



ne neue Qualität der Metall-Carben-Wechselwirkungen deutet auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, denn im Gegensatz zu den Yliden-Komplexen von  $\text{I}_2$ , Se, Te,  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{BH}_3$  und  $\text{AlH}_3$ <sup>[12–17]</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 Yliden bildet im Kristall einen planaren Fünfring, dessen Ebene in guter Näherung auch sämtliche an den Heterocyclus gebundenen Atome enthält (Abb. 1). Innerhalb des Carben-

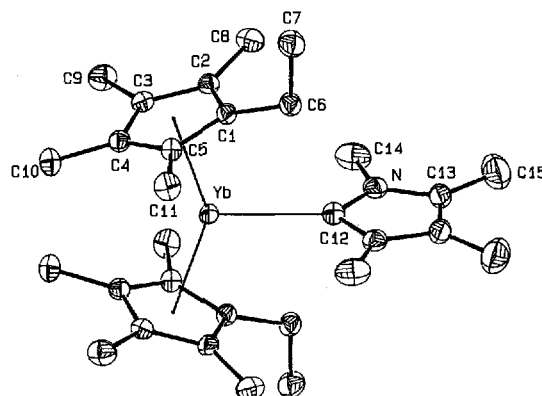


Abb. 1. ORTEP-Darstellung [12] von **3a** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, nicht bezeichnete Atompositionen durch Symmetrieeoperationen  $[-x, y, 1.5-z]$  erzeugt). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern) [13]: Yb-C1 2.669(4), 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>[17]</sup>. Während der Abstand C13-N (1.387(5) Å) auf eine formale Einfachbindung hindeutet, sind die Abstände C13-C13' (1.358(11) Å) und C12-N (1.362(4) Å) in den Bereich von Doppelbindungen verkürzt. Die exocyclischen C-C- (1.489(6) Å) und N-C-Bindungen (1.453(6) Å) des Ylidens<sup>[17]</sup> und die Yb-C-Abstände zum Cyclopentadienylliganden<sup>[9]</sup> (Mittelwert 2.674(4) Å) entsprechen ebenso den Erwartungswerten wie die Winkel Cp-Yb-Cp und Cp-Yb-C12<sup>[9]</sup>. Die Yb-C12-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 Å, 2.54 Å)<sup>[16]</sup> etwas länger, aber deutlich kürzer als die in  $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\mu\text{-Me})\text{BeCp}^*]$  (2.77 Å)<sup>[17]</sup> oder  $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\mu\text{-Et})\text{AlEt}_2(\text{thf})]$  (2.85 Å)<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.

ken erkennbar. Während die annähernd trigonal-planare Konfiguration des C12-Atoms, die nahezu einer  $sp^2$ -Hybridisierung entspricht, und die  $p, p_\pi$ -Wechselwirkungen in den Bindungen C12-N als charakteristische Merkmale eines Carbenkomplexes gewertet werden können, ist der Yb-C12-Abstand nicht in den Bereich einer Doppelbindung einzuordnen. Auf Grund der fehlenden Yb-C-Rückbindung sind **3a** und **3b** als Carbenaddukte des Fischer-Typs von Organolanthanoid(II)-Verbindungen zu bezeichnen.

### Experimentelles

**1** wurde analog  $Cp_2^+Yb$  [9] sowie **2a–b** gemäß Literaturangaben [1] erhalten. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-AMX-200-Spektrometer bei 200 MHz ( $^1H$ ) oder 50.32 MHz ( $^{13}C$ ) aufgenommen.

**3a**: Zu einer Lösung von 0.68 g (1.2 mmol) **1** in 40 mL THF werden bei  $-30^\circ C$  0.16 g (1.3 mmol) **2a** in 5 mL THF getropft und 12 h bei  $25^\circ C$  gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 15 mL Hexan gewaschen und in 40 mL Toluol suspendiert. Aus der klaren, auf 20 mL eingedampften Lösung erhält man bei  $-25^\circ C$  **3a** als schwarze Kristalle. Ausbeute 0.63 g (80%); Schmp. (0.1 mbar)  $229^\circ C$ .  $^1H$ -NMR ( $[D_6]THF$ ):  $\delta = 3.37$  (s, 6H,  $NCH_3$ ), 2.48 (q, 4H,  $C_5CH_2CH_3$ ), 2.08 (s, 6H,  $CCH_3$ ), 1.84 (s, 12H,  $C_5CH_3$ ), 1.82 (s, 12H,  $C_5CH_3$ ), 0.86 (t, 6H,  $C_5CH_2CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR ( $[D_6]THF$ ):  $\delta = 205.0$  (:C), 125.8 ( $CCH_3$ ), 119.0 ( $C_5CH_2CH_3$ ), 111.8 ( $C_5CH_3$ ), 111.1 ( $C_5CH_3$ ), 35.9 ( $NCH_3$ ), 19.8 ( $C_5CH_2CH_3$ ), 16.7 ( $C_5CH_2CH_3$ ), 10.9 ( $C_5CH_3$ ), 10.8 ( $C_5CH_3$ ), 8.6 ( $CCH_3$ ). Korrekte Elementaranalyse für  $C_{29}H_{46}N_2Yb$  (595.74).

**3b**: Analog **3a** werden 0.31 g (0.6 mmol) **1** mit 0.10 g (0.6 mmol) **2b** umgesetzt und man erhält bei  $-25^\circ C$  **3b** als schwarze Kristalle. Ausbeute 0.29 g (78%); Schmp. (0.1 mbar)  $155^\circ C$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 3.67$  (sept, 2H,  $NCHCH_3$ ), 2.57 (q, 4H,  $C_5CH_2CH_3$ ), 2.18 (s, 12H,  $C_5CH_3$ ), 2.12 (s, 12H,  $C_5CH_3$ ), 1.55 (s, 6H,  $CCH_3$ ), 1.22 (t, 6H,  $C_5CH_2CH_3$ ), 1.17 (d, 12H,  $NCHCH_3$ );  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 198.1$  (:C), 124.8 ( $CCH_3$ ), 118.9 ( $C_5CH_2CH_3$ ), 111.9 ( $C_5CH_3$ ), 111.0 ( $C_5CH_3$ ), 49.7 ( $NCHCH_3$ ), 21.0 ( $NCHCH_3$ ), 20.5 ( $C_5CH_2CH_3$ ), 16.8 ( $C_5CH_2CH_3$ ), 12.0 ( $C_5CH_3$ ), 11.7 ( $C_5CH_3$ ), 8.9 ( $CCH_3$ ). Korrekte Elementaranalyse für  $C_{33}H_{54}N_2Yb$  (651.85).

Eingegangen am 2. April 1994 [Z 6821]

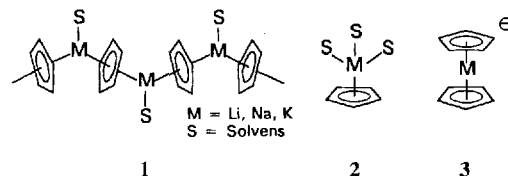
- [1] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; A. J. Arduengo III, H. V. R. Diaz, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530–5534; N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [2] N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1778–1779.
- [3] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2047–2049.
- [4] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 973–977.
- [5] A. J. Arduengo III, H. V. R. Diaz, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541–1542.
- [6] A. J. Arduengo III, H. V. R. Diaz, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724–9725.
- [7] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Mautlitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045.
- [8] Zur Koordination von Imidazol-2-ylidenen an Zentren der d-Elemente vgl. K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177–184; N. Kuhn, T. Kratz, R. Boese, D. Bläser, *ibid.* **1994**, *470*, C8–C11, zit. Lit.
- [9] T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2999–3003.
- [10] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4270–4272.
- [11] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 1285–1291.
- [12] C. K. Johnson, ORTEP-II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA, 1976.
- [13] Kristalldaten von **3a**:  $0.6 \times 1.5 \times 1.5$  mm, orthorhombisch,  $C222_1$ ,  $a = 11.366(3)$ ,  $b = 15.953(4)$ ,  $c = 14.990(4)$  Å,  $V = 2718.0(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.451$  g cm<sup>-3</sup>, Meßparameter: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $T = 150(2)$  K,  $\lambda = 71.069$  pm ( $MoK_\alpha$ ), Graphit-Monochromator,  $\mu = 3.323$  mm<sup>-1</sup>,  $\Omega - 2\theta$ ,  $4 \leq 2\theta \leq 65^\circ$ ; 2690 gemessene, 2689 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0063$ ), 2639 beobachtete Reflexe ( $|F_o| > 4\sigma(F_o)$ ), Korrekturen: Lorentz, Polarisation, Decay (min.: 1.000, max.: 1.010), DIFABS (min.: 0.819, max.: 1.256), Lösung: Patterson (SHELX-86 [14]), Differenz-Fourier (SHELX-93 [15]), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, alle Wasserstoffpositionen isotrop berechnet ( $u_{\text{iso}, H} = 0.08$  Å<sup>2</sup>),  $e_o$ : max. 0.609, min.  $-0.857$  Å<sup>3</sup>; verfeinerte Parameter: 146,  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ , 0.0175,  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2} = 0.0424$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58277 angefordert werden.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX-86, Programm for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, 1986.

- [15] G. M. Sheldrick, SHELX-93, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1993.
- [16] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 480–481.
- [17] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5853–5855.
- [18] H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Yokota, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kasai, *Chem. Lett.* **1988**, 1963–1966.

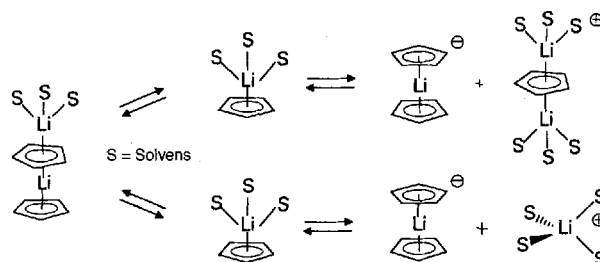
## Das Anion von Lithocen: der einfachste Hauptgruppenmetall-Sandwichkomplex\*\*

Sjoerd Harder\* und Marc Heinrich Prosenc

Cyclopentadienyl-Alkalimetallverbindungen waren die ersten bekannten metallorganischen Derivate von Cyclopentadien<sup>[1]</sup>. Aufgrund ihrer vielseitigen Verwendbarkeit bei der Synthese von Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexen hat man sich intensiv für ihre Struktur interessiert<sup>[2–4]</sup>. Gewöhnlich findet man eine polymere Kette **1** von sich abwechselnden  $\eta^5$ -verbrückenden Cyclopentadienylliganden und Alkalimetall-Kationen, die solvatisiert sein können<sup>[2]</sup>. Durch weitere Solvatisierung des Metall-Kations kann die Polymerkette in kleinere oligomere oder monomere Einheiten **2** aufgebrochen werden<sup>[3]</sup>.



Die Frage nach der Existenz von Alkalimetallocen-Anionen des Typs **3** in Lösung wurde bereits diskutiert<sup>[5]</sup>, und kürzlich wurden auch neue Hinweise auf solche Sandwichkomplexe erhalten<sup>[6]</sup>. Die Ergebnisse einer kryoskopischen Molmassenbestimmung von Cyclopentadienyllithium [ $CpLi$ ] in flüssigem Ammoniak legen ein Gleichgewicht zwischen dem Monomer und höher aggregierten Spezies nahe<sup>[6a]</sup>. Dabei kann es sich entweder um ein Dimer mit Stapelstruktur oder um die Kombination eines anionischen [ $Cp_2Li$ ]-Sandwichkomplexes mit einem inversen Sandwichkomplex als Kation handeln (Schema 1, oben)<sup>[7]</sup>.



Schema 1.

[\*] Dr. S. Harder, Dipl.-Chem. M. H. Prosenc  
Universität Konstanz  
Postfach 5560, M 738, D-78434 Konstanz  
Telefax: Int. + 7531/883 137

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für S. H.) gefördert. Prof. Dr. H.-H. Brintzinger und Prof. Dr. G. Müller sei für hilfreiche Diskussionen und für die Bereitstellung der Labors gedankt.