

NMR-Spektren wurden in $[D_6]Benzol$ bei 25 °C aufgenommen. 1H -NMR (500 MHz, TMS): δ = 2.31, 2.37 (s, 6 H, $N(CH_3)_2$), 5.22 (s, 10 H, C_5H_5); ^{11}B -NMR (160 MHz, $Et_2O \cdot BF_3$): δ = 31.1 (BO); ^{13}C -NMR (126 MHz, TMS): δ = 35.28, 39.33 ($N(CH_3)_2$), 91.31 (C_5H_5), 229.49 (CO), 245.18 (Carbin-C); Elementaranalyse (%): ber. für $C_{20}H_{22}B_2Mo_2N_2O_6$ (599.90): C 40.04, H 3.70, N 4.67; gef.: C 39.52, H 3.83, N 4.66.

1b: Wie für **1a** beschrieben wird eine Suspension von $K[(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3]$ [11] (1.19 g, 3.20 mmol) in Benzol mit einer Lösung von $B_2(NMe_2)_2I_2$ (0.58 g, 1.60 mmol) in Benzol umgesetzt. **1b** (0.40 g, 32.2 %) wird in Form gelber, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle erhalten. Alle NMR-Spektren wurden in $[D_6]Benzol$ bei 25 °C aufgenommen. 1H -NMR (500 MHz, TMS): δ = 2.39, 2.41 (s, 6 H, $N(CH_3)_2$), 5.15 (s, 10 H, C_5H_5); ^{11}B -NMR (160 MHz, $Et_2O \cdot BF_3$): δ = 30.8 (BO); ^{13}C -NMR (126 MHz, TMS): δ = 35.31, 39.44 ($N(CH_3)_2$), 89.80 (C_5H_5), 220.11 (CO), 242.72 (Carbin-C); Elementaranalyse (%): ber. für $C_{20}H_{22}B_2N_2O_6W_2$ (775.72): C 30.97, H 2.86, N 3.61; gef.: C 30.17, H 2.84, N 3.37.

2a: Eine Lösung von **1a** (0.20 g, 0.33 mmol) in Benzol (10 mL) wird 7 d bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt (0.001 Torr). Der Rückstand wird in Hexan (20 mL) gelöst, die so erhaltene gelbe Lösung wird auf 10 mL im Hochvakuum eingengt und anschließend auf –30 °C gekühlt. Nach 48 h erhält man **2a** quantitativ in Form gelber Kristalle, die kurzzeitig an Luft gehandhabt werden können. Alle NMR-Spektren wurden in $[D_6]Benzol$ bei 25 °C aufgenommen. 1H -NMR (500 MHz, TMS): δ = 2.16, 2.24, 2.79, 2.84 (s, 3 H, $N(CH_3)$), 5.03, 5.20 (s, 5 H, C_5H_5); ^{11}B -NMR (160 MHz, $Et_2O \cdot BF_3$): δ = 31.5 (BO), 65.2 (BMo); ^{13}C -NMR (126 MHz, TMS): δ = 34.78, 38.32, 42.84, 48.95 ($N(CH_3)$), 91.50, 93.68 (C_5H_5), 224.11, 226.58, 229.75, 229.97, 233.78, (CO), 241.20 (Carbin-C); Elementaranalyse (%): ber. für $C_{20}H_{22}B_2Mo_2N_2O_6$ (599.90): C 40.04, H 3.70, N 4.67; gef.: C 39.59, H 3.65, N 4.66.

2b: Wie für **2a** beschrieben wird eine Lösung von **1b** (0.20 g, 0.26 mmol) in Benzol (10 mL) 7 d gerührt. **2b** wurde quantitativ in Form gelber Kristalle erhalten. Alle NMR-Spektren wurden in $[D_6]Benzol$ bei 25 °C aufgenommen. 1H -NMR (500 MHz, TMS): δ = 2.21, 2.26, 2.80, 2.87 (s, 3 H, $N(CH_3)$), 5.04, 5.12 (s, 5 H, C_5H_5); ^{11}B -NMR (160 MHz, $Et_2O \cdot BF_3$): δ = 32.6 (BO), 62.7 (BW); ^{13}C -NMR (126 MHz, TMS): δ = 34.74, 38.46, 43.46, 49.29 ($N(CH_3)$), 89.92, 92.51 (C_5H_5), 215.47, 218.04, 220.38, 220.68, 223.42 (CO), 239.02 (Carbin-C); Elementaranalyse (%): ber. für $C_{20}H_{22}B_2N_2O_6W_2$ (775.72): C 30.97, H 2.86, N 3.61; gef.: C 30.39, H 3.07, N 3.50.

Eingegangen am 12. März 1998 [Z13155]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2229–2231

Stichwörter: Bor • Borane • Carbinkomplexe • Molybdän • Wolfram

- [1] a) D. A. Robertus, G. L. Geoffrey in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 763–879; b) R. B. King, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 417–427.
- [2] a) M. J. Bennet, W. A. G. Graham, R. A. Smith, R. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1684–1686; b) D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 259–271; c) A. A. Pasinskii, I. L. Eremenko, G. Z. Suleimanov, Y. A. Nuriev, I. P. Beletskaya, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 266, 45–52; d) U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1079–1085.
- [3] R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. Warner, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2669–2670.
- [4] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1786–1801; b) G. I. Irvine, M. J. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2685–2722.
- [5] a) H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1099–1101; b) H. Braunschweig, M. Koster, R. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 415–416.
- [6] K. C. Brinkman, A. J. Blakeny, W. Krone-Schmidt, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1984**, 3, 1325–1332.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **2a**: Geeignete Kristalle wurden aus dem Schlenk-Rohr entfernt und sofort in viskoses Paraffinöl (Paratone N,

Exxon) gebracht. Ein Kristall wurde ausgewählt, auf einem Glasfaden montiert und sofort in den gekühlten N_2 -Strom eines P4-Vierkreisdiffraktometers (Siemens) gebracht. M_r = 599.90, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a = 1760.7(4), b = 845.6(2), c = 1824.2(4) pm, β = 117.55(3)°, V = 2.4080(9) mm³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.655 Mg m^{–3}, $F(000)$ = 1192, λ = 71.073 pm, T = 173 K, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 1.078 mm^{–1}, Kristalldimensionen: $0.4 \times 0.5 \times 0.2$ mm³, $4.48^\circ < 2\theta < 58^\circ$; 7899 Reflexe wurden beobachtet; empirische Absorptionskorrektur mit empirischen ψ -Scans; 6412 von 6415 unabhängigen Reflexen wurden zur Verfeinerung von 293 Parametern herangezogen; max./min. Differenz der Elektronendichte: $-786/715$ e nm^{–3}. $R1$ = 0.045 ($F > 4\sigma(F)$) und $wR2$ = 0.101 (alle Werte) mit $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ und $wR2 = \{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2\}^{0.5}$. Berechnungen wurden mit dem SHELXTL-PC-5.03 [12] und dem SHELXL-97-Programm [13] durchgeführt. Das Phasenproblem wurde mit Direkten Methoden gelöst, und die Struktur wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) gegen F_o^2 verfeinert. Anisotrope Temperaturparameter wurden für alle Nichtwasserstoffatome verwendet. Die H-Atome wurde geometrisch plziert und reitend unter Berücksichtigung der freien Drehbarkeit der Methylgruppen verfeinert. Ihre isotropen Temperaturparameter wurden auf 1.2 und 1.5 U_{aq} (Cp-H bzw. Methyl-H) des gebundenen Kohlenstoffatoms festgelegt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-116236“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [8] G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- [9] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, S1–S19.
- [10] H. Schick, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1966**.
- [11] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* **1955**, 10, 140–143.
- [12] *SHELXTL PC 5.03*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, **1994**.
- [13] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Solution and Refinement, Universität Göttingen, **1997**.

Isolierung und Struktur des $OCNCO^+$ -Ions**

Ingrid Bernhardt, Thomas Drews und Konrad Seppelt*

Kohlensuboxid, C_3O_2 , ist ein lineares Molekül. Pyykkö und Runeberg haben in einer umfangreichen theoretischen Arbeit für die Atomanordnung $A=B=C=D=E$ berechnet, daß fast immer eine am Zentralatom gewinkelte Struktur das Energieminimum ist und daß die Linearität von C_3O_2 die fast alleinige Ausnahme ist.^[1] Wir haben uns zum Ziel gesetzt, das Ion $O=C=N=C=O^+$ als das dem C_3O_2 nächsten Verwandten in Substanz zu erhalten und seine Struktur experimentell zu klären. Die oben zitierte theoretische Arbeit sagt am Stick-

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, I. Bernhardt, T. Drews
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34-36, D-14195 Berlin
Fax: (+49) 30-8384289
E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

stoffatom einen Winkel von 139° voraus.^[1] OCNCO^+ ist bisher nur im Massenspektrum als durch Elektronenstoßionisation erzeugtes Zerfallsprodukt verschiedener Moleküle nachgewiesen worden.^[2] Ein so erzeugtes Ion, dem zunächst eine lineare Geometrie zugeschrieben wurde, reagiert im Massenspektrometer mit Pyridin zu 1:1- und 1:2-Addukten, für die nunmehr nichtlineare OCNCO -Geometrien angenommen werden.^[3]

Ausgangspunkt unserer Synthese war die Idee, durch Cl^- - oder F^- -Abstraktion von Cl-CO-N=C=O und F-CO-N=C=O mit starken Lewis-Säuren Salze des OCNCO^+ -Ions zu erhalten. Cl-CO-N=C=O ^[4] reagiert jedoch mit keiner der von uns verwendeten Lewis-Säuren wie BCl_3 , AlCl_3 oder SbCl_5 , so daß wir als Ausgangsverbindungen F-CO-N=C=O ^[5] und die starken Lewis-Säuren AsF_5 und SbF_5 wählten. Die Reaktion von F-CO-N=C=O und AsF_5 in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ liefert jedoch ein Addukt mit O-koordiniertem AsF_5 . Das gleiche gilt für die Reaktion zwischen F-CO-N=C=O und SbF_5 im Molverhältnis 1:1 (Abbildung 1). Dagegen findet in $(\text{CF}_2\text{Cl})_2$

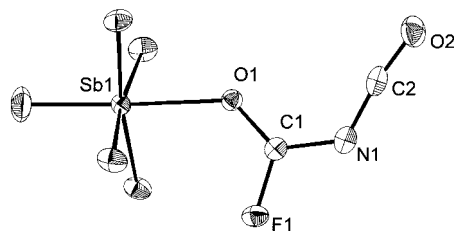


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von $\text{OCN-CFO} \cdot \text{SbF}_5$, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände [pm]: Sb-F 185.1–186.4(1), Sb-O1 208.4(2), C1-O1 123.7(3), F2-C1 129.6(3), C1-N1 132.4(3), C2-N1 123.7(4), C2-O2 113.9(4). Die Struktur von $\text{OCN-CFO} \cdot \text{AsF}_5$ ist nahezu identisch, die Kristalle sind isomorph zu $\text{OCN-CFO} \cdot \text{SbF}_5$. Abstände [pm]: As-F 168.7–171.0(1), As-O1 199.6(1), C1-O1 123.1(2), C1-F1 129.2, C1-N1 133.7, C2-N1 123.2(3), C2-O2 113.9(3).

als Lösungsmittel die gewünschte Reaktion zu $\text{OCNCO}^+ \cdot \text{AsF}_6^-$, wie Raman-spektroskopisch und (teilweise) kristallographisch gezeigt werden konnte. Die Kristalle sind stets verzwilligt, und es gelang nur eine schlechte Strukturanalyse, die jedoch die Anwesenheit von gewinkelten OCNCO^+ -Ionen und oktaedrischen AsF_6^- -Ionen belegte. Die Verwendung von AsF_5 im Überschuß führt zur Bildung von $\text{OCNCO}^+ \text{As}_2\text{F}_{11}^-$, dessen Kristalle wiederum systematisch verzwilligt sind. Erst der Einsatz der stärksten Lewis-Säure, SbF_5 , im Überschuß brachte in kristallographischer Hinsicht ein eindeutiges Resultat. Man erhält $\text{OCNCO}^+ \text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ in Form langer, farbloser Nadeln (Abbildung 2). Das Ion hat eine stark gewinkelte (130.7°) C_{2v} -Struktur, welche ansonsten in allen anderen Details mit unseren und früheren Berechnungen übereinstimmt.

Der qualitativ große Unterschied der Strukturen von linearem C_3O_2 und gewinkeltem OCNCO^+ ist energetisch gesehen sehr gering. Wir haben den Energieunterschied zwischen linearer und gewinkelter Anordnung berechnet (Tabelle 1).^[6] Unabhängig vom Basissatz und von der verwendeten Näherungsmethode für die Elektronenkorrelation beträgt der Energieunterschied nur einige kJ mol^{-1} . Das Potential der Deformationsschwingung am Zentralatom ist außerordentlich flach. Diese Deformationsschwingung tritt

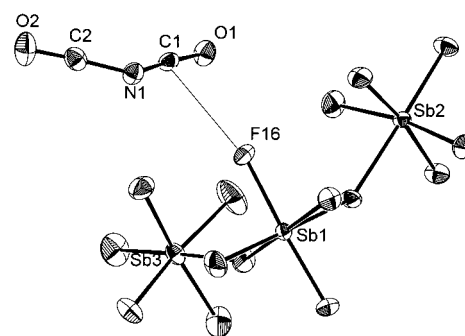


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung von $\text{OCNCO}^+ \text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der kürzeste Kation-Anion-Abstand ist als dünne Linie dargestellt. Abstände [pm]: C1-O1 111.8(4), C2-O2 111.4(5), C1-N1 125.0(4), C2-N1 125.0(5), F16-C1 268.6(4); Winkel $^\circ$: O1-C1-N1 173.7(4), O2-C2-N1 173.1(4), C1-N1-C2 130.7(3).

Tabelle 1. Experimentell und theoretisch bestimmte Struktur- und Schwingungsdaten von $\text{OCNCO}^+ \text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$.

	Experiment	berechnet ^[a]		
	$\text{OCNCO}^+ \text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$	HF	MP2	CCD
r_{CO} [pm]	111.8, 111.3	110.8	115.4	113.6
r_{CN} [pm]	125.0, 125.0	124.5	126.5	126.4
$\angle \text{NCO}$ $^\circ$	173.1, 173.6	175.4	172.9	173.6
$\angle \text{NCN}$ $^\circ$	130.7	138.1	134.7	133.6
$\tilde{\nu}_{\text{COA}_1}$ [cm^{-1}]	2359	2663	2349	2472
$\tilde{\nu}_{\text{COB}_2}$ [cm^{-1}]	2320	2611	2415	2464
$\tilde{\nu}_{\text{CNB}_2}$ [cm^{-1}]	1512	1712	1529	1581
$\tilde{\nu}_{\text{CNA}_1}$ [cm^{-1}]	914	964	897	923
δ_{NCOA_1} [cm^{-1}]	610	662	560	593
δ_{oopA_2} ^[b] [cm^{-1}]	588	649	556	576
δ_{NCOB_2} [cm^{-1}]	560	631	541	560
δ_{oopB_1} ^[b] [cm^{-1}]	514	626	499	530
δ_{NCNA_1} [cm^{-1}]	130	129	134	137
ΔE ^[c] [kJ mol^{-1}]		4.4	6.2	7.1

[a] 6-31G(d,p)-Basissatz, HF = Hartree-Fock-Näherung, MP2 = Möller-Plesset-Näherung 2. Ordnung, CCD = Coupled-cluster-Berechnung mit doppelter Substitution der Hartree-Fock-Determinanten. [b] Out-of-plane-Schwingung. [c] Energieunterschied zwischen linearer und gewinkelter Form.

im Raman-Spektrum bei 130 cm^{-1} auf. Eine plausible Erklärung für den Unterschied der Strukturen von OCNCO^+ und C_3O_2 wäre die, daß die höhere Elektronegativität des Stickstoffatoms im Vergleich zu der des zentralen Kohlenstoffatoms in C_3O_2 zu einer stärkeren Lokalisierung der Elektronendichte im Sinne eines nichtbindenden Elektronenpaares führt. Trotz der Gesamtladung des OCNCO^+ -Ions von +1 ergibt die Berechnung der Partialladungen nach Mullikan auf dem MP2-Niveau für das zentrale Stickstoffatom den Wert -0.36 . Hervorgerufen wird dies nach Analyse der natürlichen Bindungorbitale durch zwei nichtbindende Elektronenpaare mit der Besetzung von 1.6 und $1.5 e^-$, wobei das erstere 23 % s-Charakter hat und damit für die Abwinklung verantwortlich ist.

Abschließend sei vermerkt, daß es kürzlich gelang, das isoelektronische N_5^+ -Ion in Form von hochexplosivem $\text{N}_5^+ \text{AsF}_6^-$ herzustellen, welches nach Schwingungsspektren ebenfalls am zentralen Stickstoffatom gewinkelt ist.^[7]

Experimentelles

F-CO-NCO entsteht durch Halogenaustausch von Cl-CO-NCO mit $\text{SF}_3/\text{SbCl}_5$ im Überschuß bei 75 °C in 70 % Ausbeute. Das Produkt muß sofort aus dem Reaktionsgefäß entfernt werden, um eine Zersetzung zu COF_2 und $\text{OC}(\text{NCO})_2$ und dessen nachfolgende Polymerisation zu vermeiden. $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 130.2$ (NCO), 139.5 (COF), $^1J_{\text{CF}} = 300.2$ Hz. Weitere physikalische Daten siehe Lit. [5].

$\text{OCNCO}^+\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$: In ein 8-mL-Glasröhrchen werden mit einer Glasvakuumpumpe unter Flüssigstickstoffkühlung 60 mg (0.67 mol) F-CO-NCO, 600 mg (7.76 mmol) SbF_5 und 2–3 mL $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ einkondensiert und abgeschmolzen, dann wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein farbloser Kristallbrei entsteht. Kurzzeitiges Erwärmen auf 60 °C löst einen großen Teil des Feststoffs, während der ungelöste Teil schmilzt. Langsames Abkühlen auf 10 °C gibt farblose Nadeln, die sich bei Raumtemperatur langsam unter Braunfärbung zersetzen. Raman (Spex Industries 1403, 1064-nm-Erregerlicht, 300 mW, fest, –90 °C): $\tilde{\nu} = 2359(20)$, $2320(5)$, $1512(1)$, $1126(1)$, $1076(1)$, $914(40)$, $697(100)$, $674(60)$, $656(80)$, $610(15)$, $588(8)$, $560(1)$, $514(3)$, $350(5)$, $323(2)$, $298(30)$, $288(20)$, $271(5)$, $271(5)$, $232(10)$, $217(12)$, $190(30)$, $146(10)$, $130(5)$ cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$): $\delta = 122.4$. Kristallstrukturanalyse: Ein geeigneter Kristall wird unter Schutzgas und Kühlung auf ein Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer justiert (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Gitterkonstanten werden durch Feinjustierung von 25 Reflexen mit $20^\circ < \theta < 25^\circ$ bestimmt. Intensitäten werden mit der ω -Scan-Methode mit max. 60 s pro Reflex gemessen, davon 25 % der Meßzeit für die Untergrundmessung, psi-Scan-Absorptionskorrektur. Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgen mit den Shelx-Programmen.^[8] $a = 954.8(1)$, $b = 735.8(1)$, $c = 2093.2(3)$ pm, $\beta = 94.65(1)^\circ$, $V = 1465 \times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P2_1/c$, 4688 gemessene, 4264 unabhängige Reflexe, 218 Parameter, $R_1 = 0.021$, $R_w^2 = 0.055$.

$\text{OCN-FCO} \cdot \text{SbF}_5$: Die Herstellung erfolgt wie für $\text{OCNCO}^+\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ beschrieben, jedoch unter 1:1-Stöchiometrie von F-CO-NCO und SbF_5 in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ oder $(\text{CF}_2\text{Cl})_2$ als Lösungsmittel. Farblose Nadeln werden erhalten beim Abkühlen auf –40 °C, die im Bereich von 5–18 °C zu einer viskosen Flüssigkeit schmelzen. Raman (fest, –90 °C): $\tilde{\nu} = 2271(5)$, $1662(10)$, $1509(1)$, $1490(2)$, $1273(5)$, $950(15)$, $754(2)$, $708(15)$, $679(45)$, $649(100)$, $594(20)$, $527(25)$, $299(15)$, $284(5)$, $265(5)$, $234(8)$, $196(4)$, $163(4)$, $125(70)$, $114(30)$ cm^{-1} . Kristallstrukturanalyse: $a = 875.36(8)$, $b = 543.21(5)$, $c = 1503.1(1)$ pm, $\beta = 100.96(1)^\circ$, $V = 701.7(1) \times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P2_1/c$, 2125 gemessene, 1948 unabhängige Reflexe, 110 Parameter $R_1 = 0.024$, $R_w^2 = 0.073$.

$\text{OCNCO}^+\text{AsF}_6^-$: Reaktion von F-CO-NCO und AsF_5 im Verhältnis 1:1 in $(\text{CF}_3\text{Cl})_2$ wie oben beschrieben, Kristallisation bei –40 °C, farblose Würfel, die oberhalb 0 °C unter Gasentwicklung schmelzen. Raman: $\tilde{\nu} = 2366(10)$, $2287(1)$, $930(20)$, $915(15)$, $701(10)$, $685(100)$, $632(5)$, $613(2)$, $586(8)$, $573(4)$, $559(3)$, $518(4)$, $372(40)$, $205(50)$, $192(30)$, $124(80)$ cm^{-1} . Kristallstrukturanalyse: $a = 1096.0(2)$, $b = 1118.3(3)$, $c = 1118.3(3)$ pm, $V = 1449.5 \times 10^6$ pm³, Raumgruppe vermutlich $Pnma$, pseudo-tetragonal verzwilligt mit –100, 001, 010.

$\text{OCNCO}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$: Reaktion von F-CO-NCO und AsF_5 im Verhältnis 1:3 in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ wie oben beschrieben, farblose Plättchen, die oberhalb 0 °C unter Gasentwicklung schmelzen. Kristallisation bei –70 °C. Kristallstrukturanalyse: $a = 566.5(2)$, $b = 1173.3(4)$, $c = 1612.9(7)$ pm, $\alpha = 110.60(3)$, $\beta = 90.74(3)$, $\gamma = 89.96(3)^\circ$, $V = 1003.4 \times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P\bar{1}$, pseudo-monoklin verzwilligt.

$\text{OCN-FCO} \cdot \text{AsF}_5$: Reaktion von F-CO-NCO und AsF_5 im Verhältnis 1:1 in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ wie oben beschrieben, farblose Nadeln nach Abkühlen auf –70 °C. Kristallstrukturanalyse: $a = 855.2(1)$, $b = 525.42(6)$, $c = 1481.5(1)$ pm, $\beta = 100.26(1)^\circ$, $V = 655.1(1) \times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P2_1/c$, 3296 gemessene, 2872 unabhängige Reflexe, 110 Parameter, $R_1 = 0.027$, $R_w^2 = 0.076$.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410736, -410737 und -410738 angefordert werden.

Eingegangen am 16. März 1999 [Z13167]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2232–2233

Stichwörter: Cumulene • Strukturaufklärung

- [1] P. Pyykkö, N. Runeberg, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1991**, 234, 279–290.
- [2] D. Sülzle, P. E. L'Bannon, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 279–283.
- [3] S. S. Yong, G. Chen, S. Ma, R. G. Cooks, F. C. Gozzo, M. N. Eberlin, *J. Mass. Spectr.* **1995**, 30, 807–816.
- [4] H. Hagemann, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 789–796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 743.
- [5] O. Glemser, U. Biermann, M. Fild, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1082–1087.
- [6] Gaussian 94, Revision E.2: M. J. Risch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, N. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Brinkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1995**.
- [7] K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boat, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2112–2118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2004–2010.
- [8] G. M. Sheldrick, Program for crystal structure solution, Universität Göttingen, **1986**; Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.

Stabilisierung eines diskreten Lanthanoid(III)-Hydridkomplexes durch einen sperrigen Hydrotris(pyrazolyl)boratliganden**

Gregory M. Ferrence, Robert McDonald und Josef Takats*

Die metallorganische Chemie der f-Metalle hat in den letzten zwanzig Jahren deutlich an Umfang zugenommen; von den meisten Lanthanoiden wurden auch Hydridkomplexe synthetisiert.^[1] Trotz der Bedeutung solcher Verbindungen für viele Katalyseprozesse, bei denen sie häufig viel höhere Aktivitäten als Übergangsmetallhydride aufweisen, sind die meisten dieser Verbindungen Ln^{III} -Komplexe, die den Cyclopentadienylliganden oder dessen substituierte Analoga enthalten. Folgende Lanthanoidhydride mit zweiwertigen Metallzentren sind bekannt: Borhydridkomplexe des Typs $[\text{Ln}(\{\mu\text{-H}\}_3\text{BH})_2(\text{CH}_3\text{CN})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$, $n = 4$; $\text{Ln} = \text{Eu}$, $n = 2$),^[2] Trialkylboran-stabilisierte Hydride des Typs $[\text{Ln}(\text{Tp}^{\text{BuMe}})(\text{HBet}_3)(\text{thf})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$, $n = 0$; $\text{Ln} = \text{Yb}$, $n = 1$),^[3] die Hydrid-

[*] Prof. Dr. J. Takats, Dr. G. M. Ferrence, Dr. R. McDonald^[+]
Department of Chemistry
University of Alberta
Edmonton, Alberta, T6G 2G2 (Kanada)
Fax: (+1) 780-492-8231
E-mail: joe.takats@ualberta.ca

[+] Kristallstrukturanalysen.

[**] Diese Arbeit wurde vom NSERC (Kanada), der University of Alberta sowie durch die NSF/NATO (USA, Postdoktorandenstipendium für G.M.F.) unterstützt.