

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 91^[1]

Carben-Addukte des zweiwertigen Samariums und Ytterbiums

Herbert Schumann^{*a}, Mario Glanz^a, Jörn Winterfeld^a, Holger Hemling^a, Norbert Kuhn^{*b} und Thomas Kratz^b

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin^a,
 Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen^b,
 Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen, Germany

Eingegangen am 2. Juni 1994

Key Words: Cyclopentadienyl complexes / Carbene complexes / Samarium(II) compounds / Ytterbium(II) compounds / Lanthanides, organo-

Organometallic Compounds of the Lanthanides, 91^[1]. – Carbene Complexes of Divalent Samarium and Ytterbium

(Imidazol-2-ylidene)lanthanide adducts $(C_5Me_4Et)_2Sm-\overline{CN}(iPr)CMe=CMeN(iPr)$ (**5b**), $(C_5Me_5)_2Yb-\overline{CN}(Me)CMe=CMeN(Me)$ (**6a**), $(C_5Me_5)_2Yb-\overline{CN}(iPr)CMe=CMeN(iPr)$ (**6b**), and $(C_5H_3tBu)_2Yb-\overline{CN}(Me)CMe=CMeN(Me)$ (**7a**) are obtained from 1,3,4,5-tetramethyl-imidazol-2-ylidene (**4a**) or

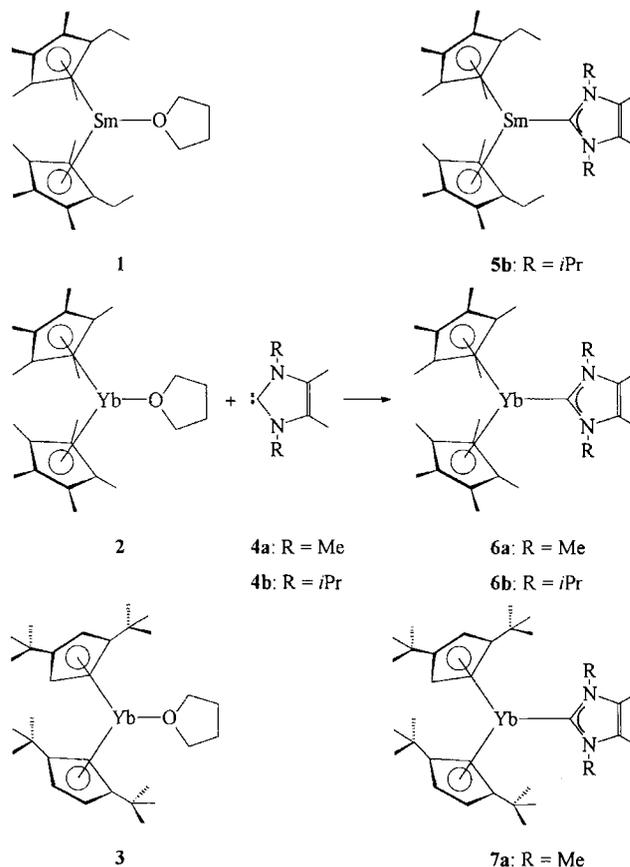
1,4-diisopropyl-2,3-dimethylimidazol-2-ylidene (**4b**) and $(C_5Me_4Et)_2Sm(THF)$ (**1**), $(C_5Me_5)_2Yb(THF)$ (**2**), or $(C_5H_3tBu)_2Yb(THF)$ (**3**). The molecular structure of the ytterbium carbene complex **7a** has been determined by X-ray diffraction.

Mit der Synthese einer Reihe von Carbonylmetall-Derivaten^[2] konnte kürzlich bestätigt werden, daß die stabilen Imidazol-2-ylidene auf Grund ihres nucleophilen Charakters bei der Ausbildung von Carben-Komplexen nicht auf die „klassische“ π -Rückbindung angewiesen sind. Die inzwischen bequem zugängliche Substanzklasse^[3] hat neben den zum Teil seit langem bekannten Metallkomplexen^[4] die Synthese einer Reihe von Addukten ermöglicht (Se^[5], Te^[6], I₂^[7], CH₂^[8], IC₆F₅^[9]). Insbesondere aber die Bindungsknüpfung zu elektronenarmen Zentren wie GeI₂^[10], AlH₃^[11] und BH₃^[12] eröffnete neue Perspektiven und lenkte das Interesse auf Carbenkomplexe der 4f-Elemente. So konnten wir kürzlich über die Synthese der ersten Yliden-Addukte an $(C_5Me_4Et)_2Yb$ -Fragmenten berichten^[13] und teilen in Ergänzung dazu nachfolgend einige Ergebnisse unserer Untersuchungen über Carben-Komplexe des zweiwertigen Samariums und Ytterbiums mit.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Reaktion der Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-Derivate **1–3** mit den 1,3,4,5-Tetraalkylimidazol-2-ylidenen **4** in Toluol lassen sich die entsprechenden Carben-Komplexe **5–7** der 4f-Elemente Samarium und Ytterbium in der Oxidationsstufe Ln²⁺ in guten Ausbeuten darstellen. Die als schwarze (**5b**, **6a**, **6b**) oder violette Kristalle (**7a**) erhältlichen und thermisch sehr stabilen Verbindungen (Zersetzung bei 0.1 mbar: 160–215°C) sind in polaren und aromatischen Lösemitteln wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Toluol und Benzol gut, in Hexan oder Pentan dagegen kaum löslich. Die Isolierung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, im Vergleich zu ihren Ausgangsstoffen **1–3** jedoch

deutlich inerten Yliden-Komplexe **5–7** gelingt am besten durch Kristallisation aus Toluol bei –25°C.



Die von den Komplexen **5–7** unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation aufgenommenen Massenspektren

lassen keinen Molekülpeak erkennen und sind somit für die eindeutige Identifizierung dieser Substanzklasse ungeeignet. Neben den zu erwartenden Signalen $[\text{Cp}'\text{Ln}]^+$ und $[\text{Cp}'_2\text{Ln}]^+$ sind lediglich einige Metall-Carben-Fragmente mit Bruchstücken der Ylidene erkennbar.

Die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5b** auftretenden Signale zeigen deutlich den Einfluß des paramagnetischen Lanthanoid-Ions Sm^{2+} , wobei die Resonanzen der Cyclopentadienylsubstituenten diesem weitaus stärker unterliegen. Dagegen entsprechen die chemischen Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6a**, **b** und **7a** den Erwartungen und sind gegenüber den Daten sowohl der entsprechenden Ausgangskomplexe **2** und **3** als auch der Carbene **4** nicht signifikant verändert. Betrachtet man ferner die intensive dunkle Farbe, so wird deutlich, daß es sich bei den isolierten Addukten **6** und **7** um Derivate mit quasi „koordinierten“ $\text{Yb}^{\text{II}}-\text{C}$ -Bindungen und nicht um paramagnetische Yb^{III} -Spezies handelt.

Auf eine neue Qualität der Wechselwirkungen deuten auch die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Komplexe **6** und **7** hin (Tab. 1), da keine gravierenden Veränderungen der chemischen Verschiebungen im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien festzustellen sind. Selbst das Signal des unmittelbar von der Koordination betroffenen Carben-C-Atoms ist in allen bisher bekannten Lanthanoid-Ylidene-Addukten im Gegensatz zu anderen elektronenarmen Zentren (AlH_3 ^[11]; $\delta = 44.4$, BH_3 ^[12]; $38.9-45.4$) nur geringfügig zu höherem Feld verschoben.

Tab. 1. Vergleich ausgewählter $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Tetraalkylimidazol-2-ylidene (δ -Werte)

Verbindung	Carben-C	$-(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Me})-$
Me-Carb. ^[3d] 4a	212.7	122.6
<i>i</i> Pr-Carb. ^[3d] 4b	205.9	121.4
$(\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2)_2\text{Yb}(\text{Me-Carb.})$ 7a	201.8	125.0
$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{Me-Carb.})$ 6a	205.0	125.5
$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\textit{iPr-Carb.})$ 6b	200.7	124.7
$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Yb}(\text{Me-Carb.})$ ^[13]	205.0	125.8
$(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Yb}(\textit{iPr-Carb.})$ ^[13]	198.1	124.8

Röntgenstrukturanalyse von **7a**

In Abb. 1 ist um das siebenfach koordinierte Metallzentrum eine pseudo-trigonale Anordnung der Liganden zu erkennen, wie sie bisher nur in den wenigen Beispielen von einfach solvatisierten Metallocenen der zweiwertigen 4f-Elemente $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{OC}_5\text{H}_{10})]$ ^[14a], $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})]$ ^[14b], $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3][\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]\text{Sm}(\text{THF})$ ^[14b], $(\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2)_2\text{Sm}(\text{THF})$ ^[15], $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{THF})]$ ^[16a] beobachtet wurde. Die Abstände $\text{Yb}-\text{C}$ der Cyclopentadienylliganden [Mittelwerte: $\text{Yb}-\text{Cp}1 = 2.716(3)$, $\text{Yb}-\text{Cp}2 = 2.697(3)$ Å] in **7a** sowie die Winkel $\text{Cp}1-\text{Yb}-\text{Cp}2$ und $\text{Cp}-\text{Yb}-\text{C}27$ entsprechen praktisch den in $(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu})_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ ^[17], $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Yb}$ ^[18] und $[\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ ^[19] gefundenen Werten.

Das Ylidengerüst bildet einen planaren Fünfring, dessen Ebene in guter Näherung sämtliche hieran gebundenen Atome enthält. Innerhalb des Carbenringes treten bereits

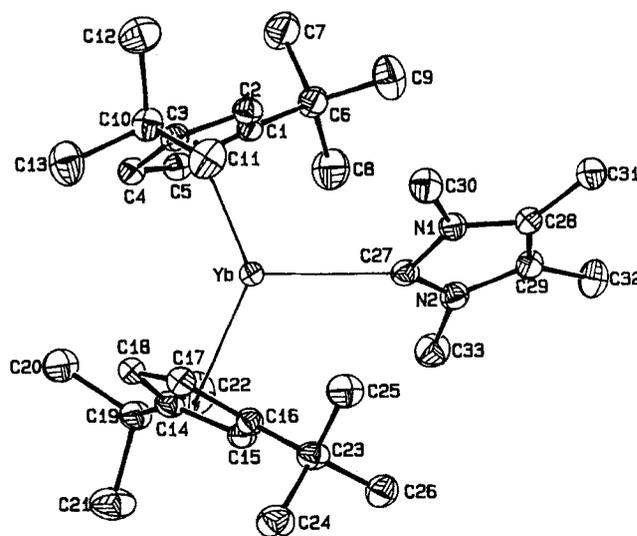


Abb. 1. ORTEP Darstellung^[20] von **7a** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern, Cp bezeichnet die Mittelpunkte der Ringe): $\text{Yb}-\text{C}27$ 2.598(3), $\text{Yb}-\text{Cp}1$ 2.435(3), $\text{Yb}-\text{Cp}2$ 2.416(3), $\text{Cp}1-\text{Yb}-\text{Cp}2$ 134.3(3), $\text{Cp}1-\text{Yb}-\text{C}27$ 111.8(3), $\text{Cp}2-\text{Yb}-\text{C}27$ 113.8(3)

beobachtete, aber hier nicht so prägnant ausgebildete, alternierende Bindungslängen auf^[12]. Während die Abstände $\text{C}28-\text{N}1$ [1.388(4) Å] und $\text{C}29-\text{N}2$ [1.388(4) Å] auf eine formale Einfachbindung deuten, sind die Entfernungen $\text{C}28-\text{C}29$ [1.345(4) Å], $\text{C}27-\text{N}1$ [1.364(4) Å] und $\text{C}27-\text{N}2$ [1.359(4) Å] in den Bereich von Doppelbindungen verkürzt.

Sterische Effekte der Cyclopentadienyl-Substituenten bewirken, daß die den Charakter einer aufgeweiteten Einfachbindung besitzende Distanz $\text{Yb}-\text{C}27$ mit 2.598(3) Å größer ist als der in $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Yb}(\text{Me-Carb.})$ beobachtete Lanthanoid-Carben-Abstand (2.552 Å)^[13]. Im Vergleich zu den entsprechenden Entfernungen in $\text{Cp}_2\text{YbMe}(\text{THF})$ (2.362 Å)^[21] und $[\text{Cp}_2\text{Yb}(\mu-\text{Me})_2]$ (2.49, 2.54 Å)^[22] ist diese Ln-C-Bindung etwas länger, in der Größenordnung annähernd gleich mit denen in $[\text{Cp}_2\text{Yb}(\mu-\text{Me})\text{AlMe}_2]$ (2.53, 2.58 Å)^[23], aber deutlich kürzer als die in $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\mu-\text{Me})\text{BeCp}^*]$ (2.77 Å)^[24] oder $[\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\mu-\text{Et})\text{AlEt}_2(\text{THF})]$ (2.85 Å)^[25]. Damit wird auch die Problematik der Strukturdiskussion im Vergleich zu den klassischen Carbenen erkennbar. Während die nahezu trigonal-planare Konfiguration des Atoms $\text{C}27$, die praktisch einer sp^2 -Hybridisierung entspricht, und die offensichtlich auftretenden $\text{p}_\pi-\text{p}_\pi$ -Wechselwirkungen in den N-C-Bindungen als charakteristische Merkmale eines Carben-Komplexes gewertet werden können, ist der $\text{Yb}-\text{C}27$ -Abstand nicht in den Bereich einer Doppelbindung einzuordnen. Auf Grund der fehlenden Metall-Rückbindung sind die Komplexe **5-7** besser als Carben-Addukte metallorganischer Lanthanoid(II)-Verbindungen $\text{Cp}'_2\text{Ln} \leftarrow \text{CNR}=\text{CR}\text{NR}$ zu bezeichnen. Eine Formulierung als metallsubstituierte Carbenium-Ionen $\text{Cp}'_2\text{Ln}^{\delta-}-(\text{CNR}=\text{CR}\text{NR})^{\delta+}$ ist weniger wahrscheinlich, da die Elektronegativitäten der Lanthanoide Sm und Yb einerseits und von C und N andererseits dieser formalen Ladungsverteilung entgegenwirken sollten.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Bundesminister für Bildung und Wissenschaft* (Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln sowie in reinem Argon durchgeführt. ($C_5H_3tBu_2$)Na^[26], (C_5Me_5)₂Yb (**2**)^[16] und die Ylidene **4a** und **4b**^[3d] wurden gemäß Literaturangaben sowie (C_5Me_4Et)₂Sm (**1**) und ($C_5H_3tBu_2$)₂Yb (**3**) analog zu (C_5Me_5)₂Yb (**2**) hergestellt. – NMR: Bruker AMX-200, 25°C, 200 MHz (¹H) und 50.32 MHz (¹³C). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240C CHN-Elemental-Analyser.

Bis(ethyltetramethylcyclopentadienyl)(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden)samarium (5b): Zu einer Lösung von 0.48 g (0.9 mmol) **1** in 40 ml Toluol werden bei –30°C 0.16 g (0.9 mmol) **4b** gegeben, und es wird 12 h bei 25°C gerührt. Das Lösemittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 ml Hexan gewaschen und in 40 ml Toluol suspendiert. Aus der klaren, auf 20 ml eingeeengten Lösung erhält man bei –25°C **5b** als schwarze Kristalle. Ausb. 0.43 g (75%), Schmp. (0.1 mbar) 160°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 4.16 (sept, 2H, NCHCH₃), 2.89 (q, 4H, C₅CH₂CH₃), 1.88 (s, 6H, CCH₃), 1.63 (d, 12H, NCHCH₃), 1.54 (s, 12H, C₅CH₃), 1.48 (s, 12H, C₅CH₃), –3.88 (t, 6H, C₅CH₂CH₃). – C₃₃H₅₄N₂Sm (629.2): ber. C 63.00, H 8.65; gef. C 62.71, H 8.58.

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)(1,3,4,5-tetramethylimidazolin-2-yliden)ytterbium (6a): Analog **5b** werden 0.83 g (1.6 mmol) **2** mit 0.20 g (1.6 mmol) **4a** umgesetzt, und man erhält bei –25°C **6a** als schwarze Kristalle. Ausb. 0.74 g (81%), Schmp. (0.1 mbar) 215°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 3.31 (s, 6H, NCH₃), 1.93 (s, 6H, CCH₃), 1.80 (s, 30H, C₅CH₃). – ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 205.0 (:C), 125.5 (CCH₃), 111.7 (C₅CH₃), 35.8 (NCH₃), 10.9 (C₅CH₃), 8.6 (CCH₃). – C₂₇H₄₂N₂Yb (567.7): ber. C 57.13, H 7.46; gef. C 56.28, H 7.54.

(1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden)bis(pentamethylcyclopentadienyl)ytterbium (6b): Analog **5b** werden 0.83 g (1.6 mmol) **2** mit 0.29 g (1.6 mmol) **4b** umgesetzt, und man erhält bei –25°C **6b** als schwarze Kristalle. Ausb. 0.73 g (73%), Schmp. (0.1 mbar) 165°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 4.54 (sept, 2H, NCHCH₃), 2.31 (s, 6H, CCH₃), 1.83 (s, 30H, C₅CH₃), 1.62 (d, 12H, NCHCH₃). – ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 200.7 (:C), 124.7 (CCH₃), 111.3 (C₅CH₃), 49.3 (NCHCH₃), 20.9 (NCHCH₃), 11.6 (C₅CH₃), 9.2 (CCH₃). – C₃₁H₅₀N₂Yb (623.8): ber. C 59.69, H 8.08; gef. C 59.88, H 7.97.

Bis(di-tert-butylcyclopentadienyl)(1,3,4,5-tetramethylimidazolin-2-yliden)ytterbium (7a): Analog **5b** werden 0.60 g (1.0 mmol) **3** mit 0.13 g (1.0 mmol) **4a** umgesetzt, und man erhält bei –25°C **7a** als violette Kristalle. Ausb. 0.55 g (85%), Schmp. (0.1 mbar) 190°C (Zers.). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.26 (q, 4H, C₅H), 5.89 (t, 2H, C₅H), 3.12 (s, 6H, NCH₃), 1.38 (s, 6H, CCH₃), 1.35 (s, 36H, C₅C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 201.8 (:C), 133.8 [C₅C(CH₃)₃], 125.0 (CCH₃), 103.6 (C₅H), 100.8 (C₅H), 35.6 (NCH₃), 32.9 [C₅C(CH₃)₃], 32.3 [C₅C(CH₃)₃], 8.3 (CCH₃). – C₃₃H₅₄N₂Yb (651.8): ber. C 60.81, H 8.35; gef. C 59.34, H 8.24.

Röntgenstrukturanalyse von 7a^[27]: Die Gittermetrik wurde durch Kleinste-Quadrate-Anpassung an die 2θ-Werte von 25 hochindizierten Reflexen im Bereich 18° < 2θ < 24° bestimmt, wobei die Datensammlung mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer (CAD 4 Enraf-Nonius, Graphit-Monochromator) bei variabler Abtastzeit (50 s) erfolgte. Dabei wurde eine Kristallzersetzung von

2.5% beobachtet (Decaykorrektur: min. 1.000, max. 1.013, mittl. 1.006). Die gemessenen Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations- (SDP-Software-Package)^[28] und Absorptionskorrektur (Psiscan: min. 72.11, max. 99.98, mittl. 85.04%) unterzogen. Alle Schweratombestimmungen wurden mit einer dreidimensionalen Patterson-Synthese^[29] bestimmt, und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen^[30] ergaben die Nichtwasserstoffatompositionen. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit $d_{C-H} = 96$ pm und fixiertem $U_{iso,H} = 0.08 \text{ \AA}^2$ ^[31] dem Modell beigefügt. Eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS: min. 0.930, max. 1.082, mittl. 1.000) senkte den Residualwert auf 2.00%. Die Kristalldaten sind Tab. 2 zu entnehmen.

Tab. 2. Kristalldaten und Angaben zur Kristallbestimmung von **7a** mit Standardabweichungen in Klammern

Summenformel C₃₃H₅₄N₂Yb; Molmasse 651.85 g/mol; Meßtemperatur 150(2) K; Wellenlänge 71.069 pm; Kristallsystem monoklin; Raumgruppe P2₁/n; Gitterkonstanten $a = 12.447(2)$, $b = 17.150(4)$, $c = 15.171(7)$ Å, $\beta = 92.33(2)^\circ$; Volumen 3236(2) Å³; $Z = 4$; Dichte (ber.) 1.338 g/cm³; Absorptionskoeff. 2.788 mm⁻¹; $F(000) = 1344$; Kristallgröße 0.15 × 0.05 × 0.2 mm; Theta Bereich 2.02–24.97 deg.; h, k, l -Werte $-14 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 20$, $0 \leq l \leq 18$; gemessene Reflexe 5726; unabhängige Reflexe 5460 ($R_{int} = 0.0381$); Verfeinerung Full-Matrix-Least-Squares auf F^2 ; beobachtete Reflexe 5410; unterdrückte/korrigierte Parameter 0/325; Goodness-of-fit auf F^2 0.967; R -Wert [$I > 4\sigma(I)$] $R1 = 0.0200$, $wR2 = 0.0520$; R -Wert (alle Daten) $R1 = 0.0237$, $wR2 = 0.0570$ mit $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$; Restelektronendichte max. 0.627 Å⁻³, min. –0.439 Å⁻³

- [1] 90. Mitteilung: H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2363–2367.
 [2] [2a] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihailios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177–184. – [2b] N. Kuhn, T. Kratz, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, C8–C11.
 [3] [3a] D. A. Dixon, A. J. Arduengo, III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180–4182. – [3b] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363. – [3c] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Diaz, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534. – [3d] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.
 [4] [4a] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141. – [4b] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43. – [4c] K. Öfele, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 916–917. – [4d] K. Öfele, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 775–776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 739–740. – [4e] H. J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 177–179 und 1037–1046. – [4f] P. Luger, G. Ruban, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1971**, *27*, 2276–2279. – [4g] C. G. Kreiter, K. Öfele, G. W. Wieser, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1749–1758. – [4h] K. Öfele, E. Roos, M. Herberhold, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1976**, *31b*, 1070–1077. – [4i] F. Bonati, A. Burini, B. R. Pietroni, B. Bovio, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 147–160. – [4k] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Diaz, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1993**, *12*, 3405–3409.
 [5] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48b*, 973–977.
 [6] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2047–2049.
 [7] N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1778–1779.
 [8] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberger, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1136–1137.
 [9] A. J. Arduengo, III, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704–9705.
 [10] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Diaz, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541–1542.
 [11] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Diaz, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724–9725.
 [12] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Mautlitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045.

- [13] H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, T. Kratz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1829–1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1733–1734.
- [14] [14a] W. J. Evans, T. Ulibarri, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1007–1014. – [14b] W. J. Evans, G. Kociok-Köhn, S. E. Forster, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 61–66.
- [15] V. K. Belsky, Y. K. Gunko, B. M. Bulychev, A. J. Sizov, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 35–44.
- [16] [16a] T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2999–3003. – [16b] P. L. Watson, T. H. Tulip, I. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 1999–2009.
- [17] Q. Shen, D. Zheng, L. Lin, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 321–326.
- [18] P. B. Hitchcock, J. A. K. Howard, M. F. Lappert, S. Prashar, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, 177–189.
- [19] M. F. Lappert, P. I. W. Yarrow, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 987–988.
- [20] C. K. Johnson, *ORTEP-II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, **1976**.
- [21] W. J. Evans, R. Dominguez, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 263–270.
- [22] 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.
- [23] J. Holton, M. F. Lappert, G. R. Scollary, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 425–426.
- [24] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5853–5855.
- [25] H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Yokota, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kasai, *Chem. Lett.* **1988**, 1963–1966.
- [26] [26a] R. Riemschneider, R. Mehring, *Monatsh. Chem.* **1959**, *90*, 568–572. – [26b] H. Schumann, J. Winterfeld, R. D. Köhn, L. Esser, J. Sun, A. Dietrich, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 907–912.
- [27] Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58406, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [28] B. A. Frenz, Enraf, *SDP-Plus Structure Determination Package*, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, **1985**.
- [29] G. M. Sheldrick, *SHELX 86, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1986**.
- [30] G. M. Sheldrick, *SHELX 93, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1993**.
- [31] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175–3178.

[214/94]