

Die Reaktion von Ytterbium mit N-Iod-triphenylphosphanimin. Kristallstrukturen von $[\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})_2(\text{NPPh}_3)_4] \cdot 2 \text{ THF}$, $[\text{YbI}_2(\text{HNPPh}_3)(\text{DME})_2]$ und $\{[\text{YbI}_2(\text{DME})_2]_2(\mu\text{-DME})\}$

Thorsten Gröb, Gerd Seybert, Werner Massa und Kurt Dehnicke*

Marburg, Fachbereich Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 15. September 1999.

Professor Reinhart Ahlrichs zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Ytterbium-Pulver reagiert mit INPPh_3 in Tetrahydrofuran unter Ultraschallbedingungen neben $[\text{YbI}_2(\text{THF})_4]$ zu dem gemischt-valenten Phosphaniminato-Komplex $[\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})_2(\text{NPPh}_3)_4] \cdot 2 \text{ THF}$ (**1**), der rote Einkristalle bildet. Bei der analogen Reaktion in 1,2-Dimethoxyethan (DME) lassen sich nur die Ytterbium(II)-iodid-Solvate $[\text{YbI}_2(\text{HNPPh}_3)(\text{DME})_2]$ (**2**) und $\{[\text{YbI}_2(\text{DME})_2]_2(\mu\text{-DME})\}$ (**3**) als gelbe Einkristalle isolieren, die wir ebenso wie **1** durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert haben.

1: Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, Gitterkonstanten bei -80°C : $a = 1337,6(5)$; $b = 1389,6(5)$; $c = 2244,2(17)$ pm; $\alpha = 86,11(7)^\circ$; $\beta = 88,06(7)^\circ$; $\gamma = 88,63(4)^\circ$; $R = 0,0759$. In **1** sind die beiden Ytterbium-Atome über die N-Atome zweier Phosphaniminato-Gruppen (NPPh_3^-) zu einem planaren Yb_2N_2 -Vierring verbunden. Die Struktur läßt sich auch als Ionenpaar aus $[\text{YbI}(\text{THF})_2]^+$ und $[\text{Yb}(\text{NPPh}_3)_4]^-$ beschreiben.

2: Raumgruppe $\text{P}2_1$, $Z = 2$, Gitterkonstanten bei -80°C : $a = 811,9(1)$; $b = 1114,0(1)$; $c = 1741,3(1)$ pm; $\beta = 95,458(5)^\circ$; $R = 0,0246$. **2** bildet Moleküle, in denen das Ytterbium-Atom pentagonal-bipyramidal mit den Iod-Atomen in den Axial-Positionen koordiniert ist. Die O-Atome der beiden DME-Chelate und das N-Atom des Phosphanimin-Liganden HNPPh_3 befinden sich in den Äquatorial-Positionen.

3: Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, Gitterkonstanten bei -70°C : $a = 817,5(1)$; $b = 1047,7(1)$; $c = 1115,5(2)$ pm; $\alpha = 90,179(10)^\circ$; $\beta = 97,543(15)^\circ$; $\gamma = 91,087(12)^\circ$; $R = 0,0317$. **3** hat eine dimere Molekülstruktur, in der die beiden Fragmente $\{\text{YbI}_2(\text{DME})_2\}$ über eine $\mu\text{-DME}$ -Brücke zentrosymmetrisch verknüpft sind. Wie in **2** sind die Ytterbium-Atome pentagonal-bipyramidal mit den Iod-Atomen in den Axial-Positionen sowie von den beiden DME-Chelaten und je einem O-Atom des $\mu\text{-DME}$ -Liganden in den Äquatorial-Positionen koordiniert.

The Reaction of Ytterbium with N-iodo-triphenylphosphaneimines. Crystal Structures of $[\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})_2(\text{NPPh}_3)_4] \cdot 2 \text{ THF}$, $[\text{YbI}_2(\text{HNPPh}_3)(\text{DME})_2]$, and $\{[\text{YbI}_2(\text{DME})_2]_2(\mu\text{-DME})\}$

Abstract. When treated with ultrasound, the reaction of ytterbium powder with INPPh_3 in tetrahydrofuran leads to $[\text{YbI}_2(\text{THF})_4]$ and to the mixed-valence phosphoraneiminato complex $[\text{Yb}_2\text{I}(\text{THF})_2(\text{NPPh}_3)_4] \cdot 2 \text{ THF}$ (**1**), which forms red single-crystals. In the analogous reaction in 1,2-dimethoxyethane (DME) only the ytterbium(II) iodide solvates $[\text{YbI}_2(\text{HNPPh}_3)(\text{DME})_2]$ (**2**) and $\{[\text{YbI}_2(\text{DME})_2]_2(\mu\text{-DME})\}$ (**3**) can be isolated, which form yellow single crystals. All compounds were characterized by crystal structure analyses.

1: Space group $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, lattice dimensions at -80°C : $a = 1337,6(5)$, $b = 1389,6(5)$, $c = 2244,2(17)$ pm; $\alpha = 86,11(7)^\circ$, $\beta = 88,06(7)^\circ$, $\gamma = 88,63(4)^\circ$; $R = 0,0759$. In **1** the two ytterbium atoms are connected via the N atoms of two phosphoraneiminato groups (NPPh_3^-) to form a planar Yb_2N_2 four-membered ring. The structure can also be described as an ion pair consisting of $[\text{YbI}(\text{THF})_2]^+$ and $[\text{Yb}(\text{NPPh}_3)_4]^-$.

2: Space group $\text{P}2_1$, $Z = 2$, lattice dimensions at -80°C :

$a = 811,9(1)$, $b = 1114,0(1)$, $c = 1741,3(1)$ pm; $\beta = 95,458(5)^\circ$; $R = 0,0246$. **2** forms molecules in which the ytterbium atom is coordinated in a pentagonal-bipyramidal fashion with the iodine atoms in the axial positions. The O atoms of the two DME-chelates and the N atom of the phosphaneimine ligand HNPPh_3 are in the equatorial positions.

3: Space group $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, lattice dimensions at -70°C : $a = 817,5(1)$, $b = 1047,7(1)$, $c = 1115,5(2)$ pm; $\alpha = 90,179(10)^\circ$, $\beta = 97,543(15)^\circ$, $\gamma = 91,087(12)^\circ$; $R = 0,0317$. **3** has a dimeric molecular structure, in which the two fragments $\{\text{YbI}_2(\text{DME})_2\}$ are connected centrosymmetrically via a $\mu\text{-DME}$ bridge. As in **2**, the ytterbium atoms are coordinated in a pentagonal-bipyramidal fashion with the iodine atoms in the axial positions, as well as with the two DME chelates and with one O atom each of the $\mu\text{-DME}$ ligand in the equatorial positions.

Keywords: Phosphoraneiminato complexes; Ytterbium complexes

* Prof. Dr. K. Dehnicke
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
D-35032 Marburg
Fax-Nr. 0 64 21/28-2 89 17

1 Einleitung

In Phosphaniminato-Komplexen von Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen wird fast ausschließlich

der terminale Bindungsmodus mit gestreckter Achse MNP angetroffen [1]:

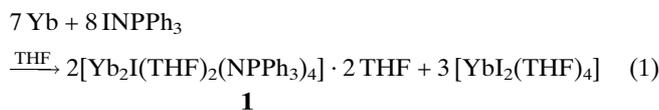


A **B**

Nach der Schreibweise **A** ist die Ligandengruppe (NPR_3^-) ψ -isolobal mit dem Cyclopentadienid-Liganden, was durch quantenchemische Rechnungen bestätigt wird [2]. Überraschenderweise wird dieser Bindungsmodus auch bei einigen Seltenerdelementen im dreiwertigen Zustand angetroffen [3–5], was uns zu Strukturvergleichen und zu vergleichenden Studien von Katalyseeigenschaften bei Polymerisationsreaktionen zwischen Cyclopentadienid-Komplexen und Phosphaniminato-Komplexen angeregt hat [6]. Wir berichten hier über den gemischt-valenten Ytterbium-Komplex $[Yb_2I(THF)_2(NPPPh_3)_4] \cdot 2 THF$ (**1**) und über die bei diesen Arbeiten entstandenen Solvat-Komplexe des Ytterbium(II)-iodids mit Dimethoxyethan. Von den leicht zugänglichen Lanthanoid(II)-iodid-Solvaten des Samariums [5, 7–12], Europiums [10] und Thuliums [13] sind die Strukturen einiger Beispiele mit THF, 1,2-Dimethoxyethan, Pyridin-Basen und ähnlichen Donormolekülen beschrieben, von Ytterbium(II)-iodid sind die Komplexe $trans-[YbI_2 \cdot (THF)_4]$ [14], $[YbI_2(3,5\text{-Dimethylpyridin})_4]$ [15] und $[YbI_2(4\text{-}^t\text{Butylpyridin})_4]$ [15] bekannt.

2 Ergebnisse

Setzt man eine Suspension von Ytterbium-Pulver in einer Lösung von N-Iod-triphenylphosphanimin [16] in Tetrahydrofuran einer Ultraschallbehandlung aus, so entsteht nach wenigen Stunden eine rote Lösung, aus der sich beim Einengen zunächst rote Kristalle von **1** abscheiden. Weiteres Einengen der Lösung führt dann zu einem Kristallgemisch von **1** und $[YbI_2 \cdot (THF)_4]$ [14]. Die Umsetzung läßt sich daher gemäß Gleichung (1) formulieren.



Reaktion (1) weicht im Ergebnis deutlich ab von der entsprechenden Umsetzung von Samarium mit $INPPh_3$, die in DME zur Bildung von $[Sm_2I(NPPPh_3)_5]$ und $[SmI_2(DME)_3]$ führt [5].

1 gibt das in das Gitter eingelagerte, nicht koordinierende THF im Vakuum leicht ab. Trotz der nur geringen Löslichkeit in THF läßt sich ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufnehmen, das bei 20 °C ein Singulett bei $\delta = 25,0$ zeigt, das sich beim Abkühlen auf –100 °C kontinuierlich nach $\delta = 30,3$ verschiebt. Die im festen Zustand unterschiedlich gebundenen ($NPPPh_3^-$)-Liganden mit terminaler und Brückenfunktion (s. u.) unter-

liegen damit in Lösung einem raschen Austausch. Allerdings können wir auch eine vollständige Dissoziation in die Ionen $[YbI(THF)_n]^+$ und $[Yb(NPPPh_3)_4]^-$ nicht ausschließen. Im IR-Spektrum von **1** beobachten wir im PN-Valenzschwingungsbereich drei Absorptionen bei 1242, 1206 und 1144 cm^{-1} . Eine mittelstarke Absorption bei 155 cm^{-1} ordnen wir ν_{Yb-I} zu.

Bei der Übertragung der Reaktion (1) auf 1,2-Dimethoxyethan (DME) anstelle von THF konnten wir bisher keinen Phosphaniminato-Komplex isolieren. Es entstanden gelbe rautenförmige Kristalle von $[YbI_2(HNPPPh_3)(DME)_2]$ (**2**) neben gelben, stäbchenförmigen Kristallnadeln von $\{[YbI_2(DME)_2]_2 \cdot (\mu\text{-DME})\}$ (**3**), die wir durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert haben. Im IR-Spektrum von **3** liegt $\nu_{as} YbI_2$ wieder wie in **1** bei 154 cm^{-1} . Vollständige IR-Spektren siehe experimentellen Teil.

3 Kristallstrukturanalysen

Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturösungen, in den Tabellen 2–4 sind die Bindungslängen und -winkel verzeichnet.¹⁾

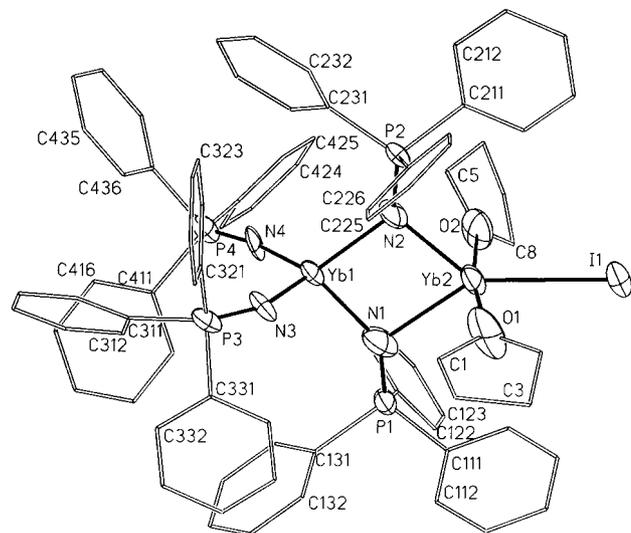
3.1 $[Yb_2I(THF)_2(NPPPh_3)_4] \cdot 2 THF$ (**1**)

1 hat die in Abbildung 1 wiedergegebene Molekülstruktur, in der die beiden Ytterbiumatome über die N-Atome zweier Phosphaniminato-Gruppen zu einem planaren Yb_2N_2 -Vierring verknüpft sind. Yb(1) ist verzerrt tetraedrisch, Yb(2) verzerrt trigonal-bipyramidal mit den O-Atomen der beiden THF-Moleküle in den Axialpositionen koordiniert. Wegen des schwachen Datensatzes wurden die Phenylreste als starre Gruppen verfeinert, die THF-Moleküle zeigen hohe Auslenkungsfaktoren. Die Ergebnisse sind deshalb von eingeschränkter Genauigkeit. Yb(1) ist offensichtlich im dreiwertigen Zustand, Yb(2) im zweiwertigen. Hierauf deuten die viel kürzeren Abstände Yb(1)–N(1) mit 221 pm und Yb(1)–N(2) mit 224 pm gegenüber den Abständen Yb(2)–N(1) mit 246 pm und Yb(2)–N(2) mit 237 pm hin. Letztere nähern sich bereits den langen Bindungen in Ytterbium-Verbindungen mit N-Donormolekülen, z. B. dem Yb–N-Abstand in **2** mit 251 pm oder in den Pyridin-Derivaten $[YbI_2(3,5\text{-Dimethylpyridin})_4]$ [15] mit 258,6 pm und $[YbI_2(4\text{-}^t\text{Butylpyridin})_4]$ [15] mit 255 und 256 pm, wo-

¹⁾ Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) wurden als „supplementary publication no. CCDC-134473 (**1**), CCDC-134474 (**2**) und CCDC-134475 (**3**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)12 23-3 36-0 33; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.

Tabelle 1 Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

	[Yb ₂ I(THF) ₂ (NPPPh ₃) ₄] · 2 THF (1)	[Yb ₂ (HNPPPh ₃)(DME) ₂] (2)	[[Yb ₂ (DME) ₂] ₂ (μ-DME)] (3)
Gitterkonstanten	a = 1337,6(5) α = 86,11(7)° b = 1389,6(5) β = 88,06(7)° c = 2244,2(17) pm γ = 88,63(4)°	a = 811,9(1) β = 95,458(5)° b = 1114,0(1) β = 95,458(5)° c = 1741,3(1) pm	a = 817,5(1) α = 90,179(10)° b = 1047,7(1) β = 97,543(15)° c = 1115,5(2) pm γ = 91,087(12)°
Zellvolumen/Å ³	4158(4)	1567,8(1)	947,0(2)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 2	Z = 2
Dichte (berechnet)/g · cm ⁻³	1,491	1,873	2,287
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	monoklin, P2 ₁	triklin, P $\bar{1}$
Meßgerät	Stoe IPDS	Stoe IPDS	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	MoKα (Graphit-Monochromator)	MoKα (Graphit-Monochromator)	MoKα (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	-80 °C	-80 °C	-70 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	5000	8000	25
Meßbereich, Scanmodus	θ = 1,82–22,50°	θ = 2,35–25,00°	θ = 2,51–25,97°; ω-scans
Zahl der gemessenen Reflexe	22538	11953	3901
Zahl der unabhängigen Reflexe	10324 [R _{int} = 0,1574]	5416 [R _{int} = 0,0382]	3688 [R _{int} = 0,0454]
Zahl der beobachteten Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	3985	5176	3536
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, μ(MoKα) = 27,34 cm ⁻¹	Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, μ(MoKα) = 50,31 cm ⁻¹	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, μ(MoKα) = 82,05 cm ⁻¹
Bemerkungen	Phenylringe wurden als starre Gruppen behandelt, H-Atomlagen in berechneten Positionen	H-Atomlage an N wurde frei verfeinert, alle übrigen H-Atomlagen in berechneten Positionen	H-Atomlagen in berechneten Positionen
Strukturaufklärung	Direkte Methoden	Patterson-Methode	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an F ²	Vollmatrix-Verfeinerung an F ²	Vollmatrix gegen F ²
Anzahl der Parameter	424	317	164
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 [20], SHELXL-97 [20], SIR-92 [21], SHELXTL-5.03 [22]	SHELXS-97 [20], SHELXL-97 [20], SHELXTL-5.03 [22]	SHELXS-97 [20], SHELXL-97 [20], SHELXTL-5.03 [22]
Atomformfaktoren, Af, Af'	Internationale Tabellen, Vol. C	Internationale Tabellen, Vol. C	Internationale Tabellen, Vol. C
R = Σ F _o - F _c /Σ F _o	0,0759	0,0246	0,0317
wR ₂ (alle Daten)	0,1969	0,0653	0,1017

**Abb. 1** Molekülstruktur von [Yb₂I(THF)₂(NPPPh₃)₄] im Kristall von **1**. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -80 °C.

bei die in diesen Komplexen nochmals längeren Yb–N-Bindungen durch die größere Koordinationszahl am Ytterbiumatom bedingt ist. Die Struktur von **1** läßt sich danach auch als Ionenpaar auffassen, das durch die beiden Fragmente {YbI(THF)₂}⁺ und {Yb(NPPPh₃)₄}⁻ zustandekommt. Zu der Zuweisung der Oxidationszahl +II an Yb(2) paßt auch der

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° in [Yb₂I(THF)₂(NPPPh₃)₄] · 2 THF (**1**)

Yb(1)–N(1)	221(2)	Yb(2)–O(1)	242,3(15)
Yb(1)–N(2)	223,9(14)	Yb(2)–O(2)	248,2(16)
Yb(1)–N(3)	213,1(15)	N(1)–P(1)	152,0(18)
Yb(1)–N(4)	219,4(14)	N(2)–P(2)	155,3(16)
Yb(2)–N(1)	245,9(16)	N(3)–P(3)	154,5(16)
Yb(2)–N(2)	237,3(18)	N(4)–P(4)	148,0(15)
Yb(2)–I(1)	313,6(3)		
N(1)–Yb(1)–N(2)	88,7(6)	N(1)–Yb(2)–N(2)	80,1(6)
N(1)–Yb(1)–N(3)	110,7(7)	N(1)–Yb(2)–I(1)	141,9(5)
N(1)–Yb(1)–N(4)	108,5(7)	N(2)–Yb(2)–I(1)	138,0(3)
N(2)–Yb(1)–N(3)	110,1(6)	N(1)–Yb(2)–O(1)	92,5(6)
N(2)–Yb(1)–N(4)	119,3(6)	N(1)–Yb(2)–O(2)	93,5(6)
N(3)–Yb(1)–N(4)	116,0(6)	N(2)–Yb(2)–O(1)	94,8(7)
Yb(1)–N(1)–Yb(2)	94,8(6)	N(2)–Yb(2)–O(2)	93,1(7)
Yb(1)–N(2)–Yb(2)	96,4(6)	I(1)–Yb(2)–O(1)	87,1(4)
Yb(1)–N(1)–P(1)	143,1(11)	I(1)–Yb(2)–O(2)	83,9(5)
Yb(1)–N(2)–P(2)	133,2(10)	O(1)–Yb(2)–O(2)	170,8(7)
Yb(1)–N(3)–P(3)	158,1(11)	Yb(2)–N(1)–P(1)	121,6(11)
Yb(1)–N(4)–P(4)	168,4(10)	Yb(2)–N(2)–P(2)	129,9(9)

Yb–I-Abstand von 313,6 pm, der nur wenig von den Yb–I-Abständen der Ytterbium(II)-Komplexe **2** und **3** abweicht.

Die kürzesten Yb–N-Abstände in **1** realisieren erwartungsgemäß die beiden terminal gebundenen (NPPPh₃)⁻-Gruppen in den Bindungen Yb(1)–N(3) mit 213 und Yb(1)–N(4) mit 219 pm. Zusammen mit den großen, fast linearen Bindungsachsen Yb(1)–N(3)–P(3) von 158,1° und Yb(1)–N(4)–P(4) von 168,4° repräsentieren sie den Bindungsmodus **A** bzw. **B** (s.o.). Für

einen deutlichen Anteil der Schreibweise **B** sprechen auch die sehr kurzen PN-Bindungen in **1**, deren Abstände P(3)–N(3) von 155 pm und P(4)–N(4) von 148 pm dem kleinsten Erwartungswert von PN-Doppelbindungen entsprechen, für die der Bereich von 155–164 pm angegeben wird [17].

3.2 $[\text{YbI}_2(\text{HNPPPh}_3)(\text{DME})_2]$ (**2**)

2 hat die in Abbildung 2 wiedergegebene monomere Molekülstruktur, in der das Ytterbiumatom pentagonal-bipyramidal von den beiden Iodatomen in den Axial-Positionen und äquatorial von den vier Sauerstoffatomen der beiden DME-Chelate sowie von dem Stickstoffatom des Phosphanimin-Liganden koordiniert ist. Die beiden Yb–I-Bindungen sind mit 318,2 und 313,8 pm etwas verschieden und im Mittel mit 316,0 pm auch etwas länger als in **3** mit einem Mittelwert von 313,9 pm. Sie sind damit in **2** auch etwas länger als in den oben genannten Ytterbium(II)iodid-Pyridin-Komplexen [15] mit 313,2 und 312,0 pm. Der in **2** vorliegende Yb–N-Abstand von 251,0 pm ist dagegen merklich kürzer als in den zitierten Pyridin-Komplexen, in denen Yb–N-Abstände von 258,6 pm sowie von 255 und 256 pm beobachtet werden [15]. Darin äußert sich der bekannt stark basische Charakter von Phosphanimin-Liganden [1]. Deutlich kürzere Yb-Ligandabstände werden in dem zentrosymmetrischen Komplex $[\text{YbI}_2(\text{THF})_4]$ [14] mit Bindungslängen Yb–I von 310,3(1) und Yb–O mit 239,9(9) und 237,3(8) pm beobachtet, was vor allem durch die kleinere Koordinationszahl 6 am Yb-Atom bedingt ist.

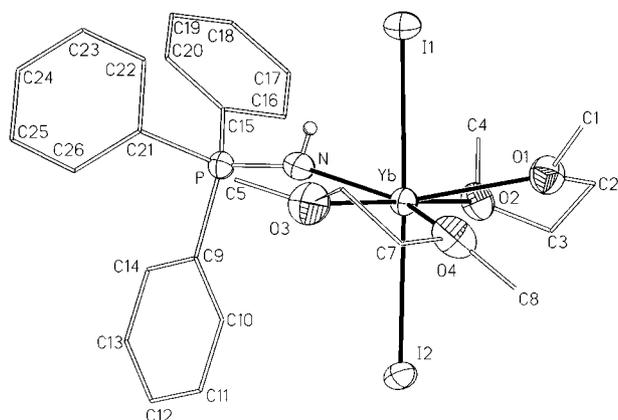


Abb. 2 Molekülstruktur von $[\text{YbI}_2(\text{HNPPPh}_3)(\text{DME})_2]$ (**2**). Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -80°C .

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$ in $[\text{YbI}_2(\text{HNPPPh}_3)(\text{DME})_2]$ (**2**)

Yb–I(1)	318,2(1)	Yb–O(3)	246,1(4)
Yb–I(2)	313,8(1)	Yb–O(4)	257,1(5)
Yb–N	251,0(5)	N–P	158,7(5)
Yb–O(1)	260,0(5)	N–H(1)	74(7)
Yb–O(2)	249,2(4)		
I(1)–Yb–I(2)	177,87(1)	N–Yb–O(2)	82,2(2)
I(1)–Yb–N	78,99(12)	N–Yb–O(3)	87,1(2)
I(2)–Yb–N	100,78(12)	N–Yb–O(4)	152,0(2)
I(1)–Yb–O(1)	79,38(10)	O(1)–Yb–O(2)	63,98(14)
I(1)–Yb–O(2)	95,60(11)	O(1)–Yb–O(3)	127,2(2)
I(1)–Yb–O(3)	85,90(13)	O(1)–Yb–O(4)	67,7(2)
I(1)–Yb–O(4)	98,58(12)	O(2)–Yb–O(3)	168,7(2)
I(2)–Yb–O(1)	102,07(10)	O(2)–Yb–O(4)	125,7(2)
I(2)–Yb–O(2)	86,46(11)	O(3)–Yb–O(4)	64,9(2)
I(2)–Yb–O(3)	91,97(13)	Yb–N–P	162,8(3)
I(2)–Yb–O(4)	80,62(12)	Yb–N–H(1)	82(5)
N–Yb–O(1)	137,4(2)	P–N–H(1)	112(5)

plexen [15] mit 313,2 und 312,0 pm. Der in **2** vorliegende Yb–N-Abstand von 251,0 pm ist dagegen merklich kürzer als in den zitierten Pyridin-Komplexen, in denen Yb–N-Abstände von 258,6 pm sowie von 255 und 256 pm beobachtet werden [15]. Darin äußert sich der bekannt stark basische Charakter von Phosphanimin-Liganden [1]. Deutlich kürzere Yb-Ligandabstände werden in dem zentrosymmetrischen Komplex $[\text{YbI}_2(\text{THF})_4]$ [14] mit Bindungslängen Yb–I von 310,3(1) und Yb–O mit 239,9(9) und 237,3(8) pm beobachtet, was vor allem durch die kleinere Koordinationszahl 6 am Yb-Atom bedingt ist.

3.3 $[\{\text{YbI}_2(\text{DME})_2\}_2(\mu\text{-DME})]$ (**3**)

3 hat die in Abbildung 3 wiedergegebene zentrosymmetrische Molekülstruktur, in der die beiden Ytterbiumatome über die O-Atome eines DME-Moleküls verbunden sind. Wie in **2** sind die Ytterbiumatome pentagonal-bipyramidal mit den Iodatomen in den Axial-Positionen und den beiden chelatisierenden DME-Molekülen sowie mit je einem O-Atom des

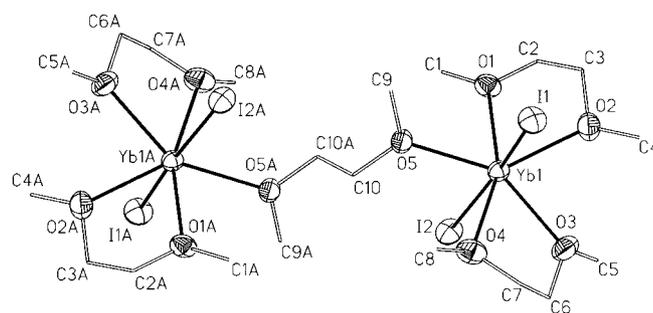


Abb. 3 Molekülstruktur von $[\{\text{YbI}_2(\text{DME})_2\}_2(\mu\text{-DME})]$ (**3**). Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -70°C .

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$ in $[\{\text{YbI}_2(\text{DME})_2\}_2(\mu\text{-DME})]$ (**3**)

Yb(1)–I(1)	315,8(1)	Yb(1)–O(3)	247,6(4)
Yb(1)–I(2)	312,0(1)	Yb(1)–O(4)	251,2(4)
Yb(1)–O(1)	248,6(4)	Yb(1)–O(5)	247,8(4)
Yb(1)–O(2)	251,4(4)		
I(1)–Yb(1)–I(2)	170,26(2)	O(2)–Yb(1)–O(4)	134,39(14)
I(1)–Yb(1)–O(1)	101,12(9)	O(2)–Yb(1)–O(5)	137,56(13)
I(1)–Yb(1)–O(2)	80,47(10)	O(3)–Yb(1)–O(4)	67,7(2)
I(1)–Yb(1)–O(3)	100,12(10)	O(3)–Yb(1)–O(5)	147,81(14)
I(1)–Yb(1)–O(4)	81,72(10)	O(4)–Yb(1)–O(5)	83,33(14)
I(1)–Yb(1)–O(5)	88,87(9)	Yb(1)–O(1)–C(2)	117,0(3)
I(2)–Yb(1)–O(1)	84,76(9)	Yb(1)–O(1)–C(1)	127,1(4)
I(2)–Yb(1)–O(2)	109,11(10)	Yb(1)–O(2)–C(3)	111,4(3)
I(2)–Yb(1)–O(3)	81,30(10)	Yb(1)–O(2)–C(4)	122,3(4)
I(2)–Yb(1)–O(4)	90,00(10)	Yb(1)–O(3)–C(6)	115,2(4)
I(2)–Yb(1)–O(5)	85,06(8)	Yb(1)–O(3)–C(5)	123,7(4)
O(1)–Yb(1)–O(2)	66,46(13)	Yb(1)–O(4)–C(7)	109,4(4)
O(1)–Yb(1)–O(3)	131,3(2)	Yb(1)–O(4)–C(8)	125,8(4)
O(1)–Yb(1)–O(4)	158,75(14)	Yb(1)–O(5)–C(10)	126,1(3)
O(1)–Yb(1)–O(5)	75,72(14)	Yb(1)–O(5)–C(9)	120,4(3)
O(2)–Yb(1)–O(3)	74,6(2)		

μ -DME-Liganden in den Äquatorial-Positionen koordiniert. Der Bindungswinkel I(1)–Yb(1)–I(2) weicht mit $170,26^\circ$ etwas stärker von der Linearität ab als in **2** mit $177,87^\circ$, ohne daß die Ursache hierfür in auffällig unterschiedlich langen Yb–O-Abständen zu finden wäre. Das Koordinationsmuster in **3** ist ganz ähnlich wie in dem Thulium-Komplex [TmI₂(DME)₃] [13], in dem ebenfalls zwei DME-Moleküle als Chelat, das dritte DME-Molekül aber nur monofunktionell gebunden ist. DME-Liganden mit Brückenfunktion wurden bereits gelegentlich beobachtet. Beispiele sind (Me₃Si)₃SiLi · 1,5 DME [18] und [(InCl₃)₂(DME)₃] [19].

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Alle Handlungen wurden unter Argon 4.8 der Fa. Messer Griesheim ausgeführt. 1,2-Dimethoxyethan (DME) und Tetrahydrofuran (THF) wurden über Na/K-Legierung destilliert. Ytterbium-Pulver (REACTON™, 99,9%, <250 micron) wurde von Johnson Matthey bezogen.

N-Iod-triphenylphosphanimin INPPh₃ wurde nach [12] aus Me₃SiNPPPh₃ und I₂ in CH₂Cl₂ in Gegenwart von CsF dargestellt.

Die IR-Spektren wurden mittels eines Bruker-Gerätes IFS-86 aufgenommen; CsI-, PE-Scheiben, Nujol-Verreibung; ³¹P-NMR-Spektren wurden am Bruker AM-400 durchgeführt; externer Standard H₃PO₄ (85%), $\nu = 161,975$ MHz, δ /ppm.

[Yb₂I(THF)₂(NPPPh₃)₄] · 2 THF (1). 0,38 g Ytterbium-Pulver (2,20 mmol) werden in einer Lösung von 0,89 g Ph₃PNI (2,20 mmol) in 20 mL THF suspendiert und zwei Stunden im Ultraschallbad (35 kHz) behandelt. Nach Filtration von wenig Ungelöstem und Einengen auf 15 mL Lösungsvolumen fällt **1** in einkristallinen roten Rauten aus. Nach Filtration und Trocknung werden 0,36 g **1** (38% d. Th.) erhalten. Bei weiterem Einengen fällt **1** im Gemisch mit YbI₂ · 4 THF aus. Im Vakuum wird nicht koordiniertes THF abgegeben. Die C-Analysen sind wegen unvermeidbarer Carbidbildung zu niedrig.

C₈₈H₉₂IN₄O₄P₄Yb₂ (1866,60)

Analysen für [Yb₂I(THF)₂(NPPPh₃)₄], C₈₀H₇₆IN₄O₄P₄Yb₂ (1722,39): C 51,02 (ber. 55,79); H 4,43 (4,45); N 3,13 (3,25)%
³¹P-NMR (THF): $\delta = 25,0$ (293 K), $\delta = 30,3$ (173 K)

IR/cm⁻¹: 1242 m, 1206 st, 1182 s, 1161 m, 1144 st, 1105 st, 1088 s, 1068 m, 1028 st, 997 s, 916 s, 876 m, 750 m, 716 st, 708 st, 696 st, 617 s, 559 m, 530 st, 474 s, 462 s, 445 m, 422 s, 400 s, 311 m, 289 m, 258 ss, 216 s, 189 m, 155 s, 132 ss.

[YbI₂(HNPPPh₃)(DME)₂] (2) und [{YbI₂(DME)₂]₂(μ -DME)] (3). 1,21 g Ytterbium-Pulver (6,99 mmol) werden in einer Lösung von 2,13 g Ph₃PNI (5,28 mmol) in 20 mL DME suspendiert und drei Stunden im Ultraschallbad (35 kHz) behandelt. Nach Filtration von Ungelöstem und Einengen auf 10 mL Lösungsvolumen fallen gelbe stäbchenförmige Einkristalle von **3** aus, die abfiltriert und getrocknet werden. Aus dem Filtrat fallen innerhalb von 24 h wenige kleine, gelbliche rautenförmige Einkristalle von **2** neben großen brockenartigen Kristallen von **3** aus, die von Hand ausgelesen werden können. **3** gibt beim Trocknen im Vakuum bereitwillig ein Molekül DME ab. Es ist in THF gut, in DME mäßig und in Kohlenwasserstoffen nicht löslich.

Ausbeute: 0,55 g (34% bez. auf Ph₃PNI)

IR/cm⁻¹: 1281 s, 1241 m, 1192 m, 1154 s, 1119 m, 1101 m, 1059 st, 1029 m, 1011 m, 863 s, 840 m, 575 s, 380 s, 305 s, 154 m.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19.
- [2] A. Diefenbach, F. M. Bickelhaupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 892.
- [3] S. Anfang, K. Harms, F. Weller, O. Borgmeier, H. Lueken, H. Schilder, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 159.
- [4] S. Anfang, T. Gröb, K. Harms, G. Seybert, W. Massa, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1853.
- [5] T. Gröb, G. Seybert, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1897.
- [6] S. Agarwal, C. Mast, K. Dehnicke, A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.* (im Druck).
- [7] A. Sen, V. Chebolu, A. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1821.
- [8] V. Chebolu, R. R. White, A. Sen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3082.
- [9] W. J. Evans, T. S. Gummshheimer, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8999.
- [10] W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3072.
- [11] Z. Hou, Y. Wakatsuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1205.
- [12] M. Hakansson, M. Vestergren, B. Gustafsson, G. Hillmersson, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2199.
- [13] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 133.
- [14] J. R. van den Hende, P. B. Hitchcock, S. A. Holmes, M. F. Lappert, W.-P. Leung, T. C. W. Mak, S. Prashar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1427.
- [15] G. H. Maunder, A. Sella, *Polyhedron* **1998**, *17*, 63.
- [16] J. Grebe, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51 b*, 1739.
- [17] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim 1987.
- [18] G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 29.
- [19] G. Carta, F. Benetollo, S. Sitran, G. Rosetto, F. Braga, P. Zanella, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1923.
- [20] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, *SHELXL-97*, Programme zur Lösung bzw. zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997.
- [21] A. Altomare, G. Gasparano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *SIR-92*, Program for the Solution of Crystal Structures, *Acta Crystallogr.* **1993**, *A 49 Sup.*, 55.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, Release 5.03 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison (WI), USA 1995.