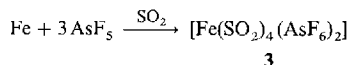


in Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{ML}_m(\text{SO}_2)_n]^{2+}$ mit $n = 1, 2$ wird dieser Strukturtyp sicherlich häufig zu finden sein.

Für das Produkt der von P. A. W. Dean^[15] durchgeführten Oxidation von Eisen mit AsF_5 in flüssigem SO_2 wurde die Zahl der SO_2 -Liganden nicht näher definiert. Eine Röntgenstrukturanalyse des Produkts **3**^[16] zeigt, daß hier vier SO_2 -Liganden



gebunden sind, und das Koordinationsoktaeder des Eisenzentrums durch zwei *cis*-gebundene FAsF_5 -Liganden ergänzt wird (Abb. 2). Komplex **3** verliert bei Raumtemperatur rasch einen Teil der SO_2 -Liganden.

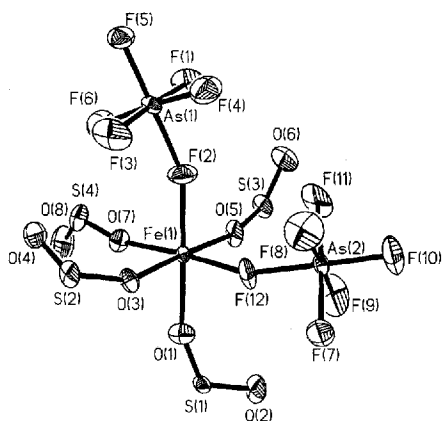


Abb. 2. Struktur von Verbindung **3** im Kristall; Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Fe–O 207.5(7)–212.3(6), O_p–S 141.4(7)–144.4(7), S–O, 137.3(9)–141.8(7), As(1)–F(2) 180.2(6), As1–F 167.6(6)–171.6(6), As(2)–F(12) 176.3(5), As(2)–F 167.9(7)–169.9(6); Fe–O–S 142.6(4)–164.5(5), O–S–O 117.2(5)–119.4(5), Fe–F(2)–As(1) 155.7(4), Fe–F(12)–As(2) 148.2(3).

Experimentelles

1 wurde in Anlehnung an die Vorschrift aus Lit. [8] durch Oxidation von Ni-Pulver mit AsF_5 in flüssigem SO_2 bei Raumtemperatur in einem druckfesten Schlenk-Gefäß [17] mit Porzellanfritte hergestellt. Nach Filtration der Reaktionslösung und Abkondensieren des Lösungsmittels unter Eigendruck bei 0 °C in den zweiten Schenkel des Reaktionsgefäßes fiel **1** in grünen Kristallen an. Die Entfernung des Lösungsmittels SO_2 erfolgte durch Abdampfen unter Normaldruck bei 0 °C.

Die Herstellung [14], Isolierung und Präparation der Einkristalle von **3** erfolgte in analoger Weise [18].

Eingegangen am 16. März 1994 [Z 6766]

- [1] R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody, P. G. Eller, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, 46, 47–100; W. A. Schenk, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 101–112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 98–109.
- [2] Beispielsweise: D. F. Burow in *Nonaqueous Solvents*, Vol. 3 (Hrsg.: J. J. Lagowski), Academic Press, New York, **1970**, S. 138; R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 278–279.
- [3] A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, 12, 31–81.
- [4] R. Hoppenheit, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 874–881.
- [5] R. Maggiali, R. Mews, W.-D. Stohrer, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 29–34.
- [6] G. A. Gott, J. Fawcett, C. A. McAuliffe, D. R. Russel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1283–1284.
- [7] Ebenfalls O-gebunden ist SO_2 in $[\text{Cd}\{(\text{CN})_2\}_2\text{SO}_2](\text{AsF}_6)_2$, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, J. Schimkowiak, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 949–951.
- [8] C. D. Desjardins, J. Passmore, *J. Fluorine Chem.* **1975**, 6, 379–388.
- [9] R. Hoppenheit, W. Isenberg, R. Mews, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1116–1121.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **1** ($\text{As}_2\text{F}_{12}\text{NiS}_6\text{O}_{12}$): $M = 820.9$; Kristallgröße $0.8 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 785.3(2)$, $b = 870.2(2)$, $c = 1513.6(3) \text{ pm}$, $\beta = 93.51(3)^\circ$, $V = 1.032.4(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.641 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 4.884 \text{ mm}^{-1}$. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter

Kristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei -100°C vermessen. Mit graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung wurden im $\omega/2\theta$ -Scan-Modus 5752 Intensitäten gesammelt ($5.0^\circ < 2\theta < 55^\circ$). Nach Mittelung verblieben 2379 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungsrechnungen an F konvergierten nach einer empirischen Absorptionskorrektur [11] bei $R = 0.0570$, $wR = 0.0449$ für 1765 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ und 152 Parameter. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem SHELXTL-Programmsystem [12] durchgeführt. Siehe [16b].

- [11] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158–166.
- [12] Siemens SHELXTL PLUS: Release for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, 1989.
- [13] R. J. Gillespie, F. G. Riddell, D. R. Slim, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8069–8072; W. J. Moore, H. W. Baird, H. B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1358–1359.
- [14] B. Post, R. S. Schwartz, J. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 372–374; C. H. Holder, Jr., M. Fink, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 5323–5325.
- [15] P. A. W. Dean, *J. Fluorine Chem.* **1975**, 5, 499–507.
- [16] a) Röntgenstrukturanalyse von **3** ($\text{As}_2\text{F}_{12}\text{FeO}_8\text{S}_4$): $M = 689.93$, Kristallgröße $1.0 \times 0.8 \times 0.4 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 858.1(2)$, $b = 1358.2(3)$, $c = 1481.8(3) \text{ pm}$, $\beta = 99.66(2)^\circ$, $V = 1702.5(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.692 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 5.389 \text{ mm}^{-1}$. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde analog **1** vermessen. Mit graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung wurden im $\omega/2\theta$ -Scan-Modus 3988 Intensitäten gesammelt ($5.0^\circ < 2\theta < 50^\circ$). Empirische Absorptionskorrektur erfolgte durch ψ -Scans an 16 Reflexen, nach Mittelung verblieben 2971 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungsrechnungen an F^2 konvergierten bei $wR2 = 0.1621$ für alle Daten und 244 Parameter ($R1 = 0.0588$ für 2157 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$). Die Lösung der Struktur wurde mit dem SHELXTL-Programmsystem [12], die Verfeinerungsrechnungen mit dem Programm SHELXL-93 [19] durchgeführt. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58197 angefordert werden.
- [17] G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *J. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1234–1240.
- [18] Wir danken H. Gillant und M. Plakat für die Herstellung von **3**.
- [19] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.

Mit metallhaltigen Brückenbildnern zu löslichen und beständigen Lanthanoidkomplexen mit kleinen Liganden**

William J. Evans*, Reiner Anwander, Robert J. Doedens und Joseph W. Ziller

Professor M. Frederick Hawthorne zum 65. Geburtstag gewidmet

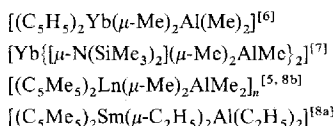
In der Chemie der Lanthanoide überwiegen große, anionische Liganden, die die sterischen und elektronischen Anforderungen dieser großen, elektropositiven Metalle erfüllen. Dagegen ist die Chemie einfacher Lanthanoidkomplexe der allgemeinen Formel LnZ_3 , in der Z ein kleiner, anionischer Ligand wie Methanid, Methanolat, Ethanolat oder Dimethylamid ist, nur wenig entwickelt, da solche Komplexe entweder instabil oder unlöslich sind^[1,2]. Die einzigen homoleptischen Lanthanoidkomplexe mit kleinen Liganden, die röntgenographisch charakterisiert werden konnten, sind die Hexamethyl-at-Komplexe $[\text{LnMe}_6]^{3-}$ der späten Lanthanoide Ho, Er und Lu^[2]. Wir beschreiben nun eine Methode zur Synthese von isolierbaren, löslichen Lanthanoidkomplexen mit kleinen Liganden Z, die auch einen Zugang

[*] Prof. W. J. Evans, Dr. R. Anwander, Prof. R. J. Doedens, Dr. J. W. Ziller
Department of Chemistry, University of California
Irvine, CA 92717 (USA)
Telefax: Int. +714/725-2210

[**] Diese Arbeit wurde von der Division of Chemical Sciences des Office of Basic Energy Sciences des Department of Energy und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Postdoktorandenstipendium für R. A.) gefördert.

zu Heterometallkomplexen eröffnet, die wegen ihrer Zusammensetzung für die Katalyse von Polymerisationsreaktionen^[3] und die Werkstoffsynthese aus molekularen Vorläufern^[4] interessant sind. Darüber hinaus berichten wir über die ersten strukturell charakterisierten molekularen Komplexe, die ein Lanthanoid- und ein Galliumatom enthalten^[5].

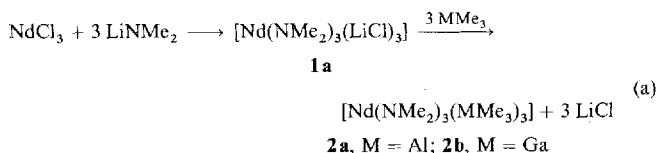
Seit vielen Jahren ist bekannt, daß Trialkylaluminiumkomplexe an Lanthanoidkomplexe addieren, die durch sperrige Liganden stabilisiert sind, und daß dabei Heterometallkomplexe mit Brückenliganden wie die in Schema 1 zusammengestellten



Schema 1. Beispiele für Lanthanoid-Heterometallkomplexe.

entstehen. Kürzlich haben wir gezeigt, daß AlMe_3 derartige Komplexe auch mit Verbindungen wie $\text{Y}(\text{OCMe}_3)_3$ ($\{\text{Y}\{(\mu\text{-OCMe}_3)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2\}_3\}^{[9]}$) und $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Y}(\text{OCMe}_3)_2]$ ($\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Y}\{(\mu\text{-OCMe}_3)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2\}_2\}^{[10]}$) bildet. Wir berichten nun darüber, daß AlMe_3 nicht nur mit gelösten Molekülen mit sperrigen Liganden, sondern auch mit den unlöslichen Produkten der Reaktion von Lanthanoidhalogeniden mit kleinen, anionischen Liganden reagiert und sie dabei löst.

Bei der Umsetzung von wasserfreiem NdCl_3 mit drei Äquivalenten LiNMe_2 ($Z = \text{NMe}_2$) in THF bei Raumtemperatur entsteht eine blaue Substanz, die als **1a** [Gl. (a)] identifiziert wurde. Die Reaktion von AlMe_3 oder GaMe_3 mit einer Suspension von **1a** in Hexan ergibt gemäß Gleichung (a) die hexanlöslichen Produkte **2a** (blauviolett) bzw. **2b** (blau).



Die intensiv farbigen Lösungen von **2** sind bei Raumtemperatur stabil. Wenn das Lösungsmittel abgezogen wird, bleiben ölige Rückstände, die sich bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ verfestigen. Diese Feststoffe zersetzen sich bei Raumtemperatur langsam, das dabei gebildete $\{[\text{Me}_2\text{NMMe}_2]_2\}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ (**4**))^[11] resublimiert in Form großer, farbloser Kristalle im oberen Teil des Gefäßes. **2a** und **2b** können in 80 % Ausbeute durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus Hexan bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ isoliert werden; ihre Molekülstruktur ist in Abbildung 1 für **2b** dargestellt^[12].

Gemäß der Röntgenstrukturanalyse sind **2a** und **2b** isostrukturell, was etwas überrascht, da die Edukte AlMe_3 und GaMe_3 verschiedene Strukturen haben und auf unterschiedliche Weise an Übergangsmetallzentren binden^[13]. Der in Abbildung 1 gezeigten Struktur fehlt die in $[\text{Y}\{(\mu\text{-OCMe}_3)(\mu\text{-Me})\text{AlMe}_2\}_3]$ ^[9] vorhandene dreizählige Symmetrieachse. Es gibt lediglich zwei symmetrieäquivalente $[(\mu\text{-NMe}_2)(\mu\text{-Me})\text{MMe}_2]$ -Chelatliganden (zu denen N1 und N1a gehören), die planare, viergliedrige Nd-C-M-N-Ringe bilden. Die dritte NMe_2MMe_3 -Gruppe, zu der N2 gehört, ist bezüglich der zweizähligen Achse fehlgeordnet und die an ihr Metallatom (Al oder Ga) gebundenen Methylgruppen sind weniger nahe am Nd-Zentrum als die der beiden anderen Liganden. Dieser Ligand bildet keinen planaren, viergliedrigen Ring, weil keines der nächsten C-Atome, C6 und C7, in einer Ebene mit Nd1, N2 und M liegt.

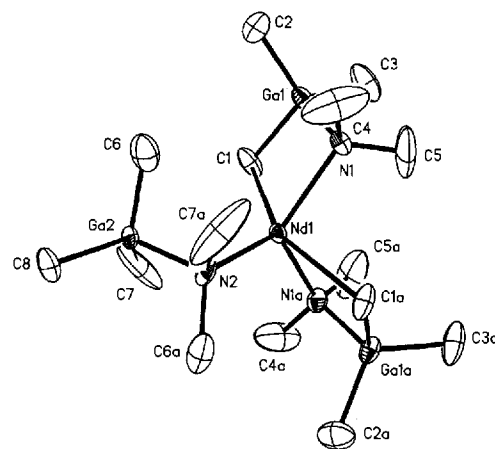
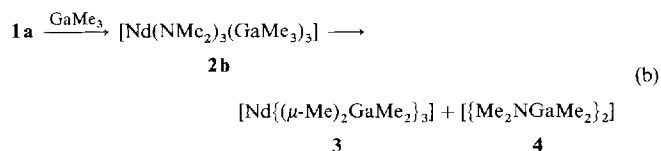


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall; die Numerierung ist gleich der für das isostrukturelle **2a**. Die thermischen Ellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **2b** (in eckigen Klammern: für **2a**): Nd1-N1 2.395(5) [2.435(4)], Nd1-N2 2.362(10) [2.433(8)], Nd1-C1 2.749(7) [2.708(5)], Nd1-C6 3.28 [3.39], Nd1-C7 3.35 [3.21], Nd1-M1 3.276(1) [3.274(2)], Nd1-M2 3.242(1) [3.191(3)]; Nd1-N1-M1 94.7(2) [96.0(1)], Nd1-C1-M1 84.3(2) [85.7(1)], Nd1-N1-C1 77.3(2) [74.7(1)], N1-M1-C1 103.0(3) [102.5(2)], Nd1-N2-M2 94.5(4) [92.6(3)].

Die fünf direkt an Nd koordinierten Atome in **2** bilden eine verzerrte quadratische Pyramide, in der N2 leicht fehlgeordnet die axiale Position einnimmt. Die Nd1-N1-Abstände der Brücke (**2a**: 2.435(4), **2b**: 2.395(5) Å) sind größer als die terminalen Nd-N(Silylamido)-Abstände im fünffach koordinierten [Nd{N(SiHMe₂)₂}₃(thf)₂] (2.343(5) Å)^[14] und liegen im Bereich der Länge der terminalen Nd-N(Pyrazolato)-Bindungen im achtfach koordinierten [Nd{3,5-di(*tert*-butyl)pyrazolato}₃·(thf)₂] (2.443(9) Å)^[15]. Die Nd1-N2-Abstände entsprechen den Nd1-N1-Distanzen (**2a**: 2.433(8), **2b**: 2.362(10) Å). Die Nd1-C1-Bindungslängen (**2a**: 2.708(5), **2b**: 2.749(7) Å) ähneln den Sm-C(μ -Me)-Abständen in [{(C₅Me₅)₂Sm(μ -Me)AlMe₂-(μ -Me)}₂] (2.743(16) und 2.750(16) Å)^[8b]. Hingegen liegen die Nd1-C6- und Nd1-C7-Abstände eher im Bereich von agostischen Wechselwirkungen^[16]. Die Längen der Brückenbindungen und der endständigen M1-C(Methyl)-Bindungen sind nicht ungewöhnlich^[7, 8, 13b].

Obwohl solvensfreie Heterometallperalkylverbindungen wie NaMe_4 und LiAlMe_4 ($Z = \text{Me}$) schon seit langem gebräuchliche Reagentien sind^[17], sind Verbindungen vom Typ $\text{M}_x\text{M}'_y\text{R}_z$, die ein Übergangs- und ein Hauptgruppenmetall enthalten, sehr selten^[18]. Zudem enthalten die zu Beginn erwähnten at-Komplexe wie $[\text{Ln}\{(\mu\text{-Me})_2\text{Li}(\text{tmeda})\}_3]^{[12]}$ immer noch koordinierende Donor-Solvensmoleküle, und ihre Stabilität ist für die späten Lanthanoide am größten. Die Reaktion von **1a** mit sechs Äquivalenten oder einem Überschuß GaMe_3 unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, Hexan) ergibt den Heterometallperalkylkomplex **3** in 84 % Ausbeute [Gl. (b)].



Die Bildung von **3** erfolgt vermutlich über **2b**; das Vorliegen eines amidfreien Komplexes wird durch das Fehlen typischer M-NMe₂-Schwingungen im IR-Spektrum gestützt. Die Bildung des sehr stabilen 4^[11] als Beiprodukt trägt zweifellos zum vollständigen Ablauf der Reaktion bei. **3** kann nicht sublimiert werden, es zersetzt sich im Hochvakuum bei Temperaturen ober-

halb von 50 °C. Beide Produkte sind in Hexan sehr gut löslich und können durch fraktionierende Kristallisation bei –35 °C getrennt werden. Zuerst kristallisiert **3** in großen blauen Pyramiden (ca. 5 mm Kantenlänge), danach **4** in farblosen Würfeln. **3** wurde IR-spektroskopisch, durch Elementaranalyse und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 2)^[19].

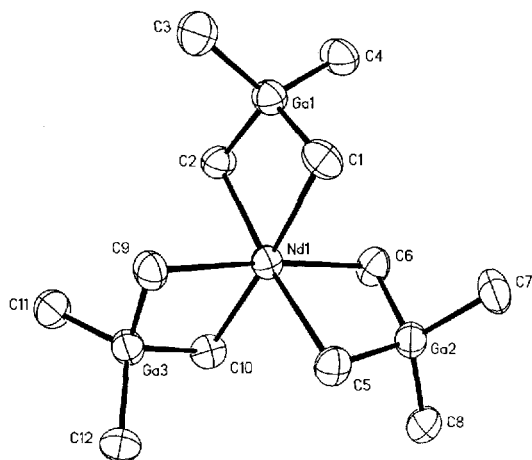


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall mit 50%-Ellipsoiden. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Nd1-C1 2.605(10), Nd1-C2 2.591(11), Nd1-C5 2.619(10), Nd1-C6 2.597(11), Nd1-C9 2.581(10), Nd1-C10 2.599(10), Ga-(μ-C) 2.115(11), Ga-(C) 1.989(13), Nd1-Ga1 3.129(1), Nd1-Ga2 3.136(1), Nd1-Ga3 3.117(1); Ga1-Nd1-Ga2 116.7(1), Ga2-Nd1-Ga3 121.1(1), Ga1-Nd1-Ga3 122.0(1), C1-Nd1-C2 84.5(3), Nd1-C1-Ga1 82.0(3), C1-Ga1-C2 110.7(4).

Die Methylgruppen in **3** sind oktaedrisch um Nd und tetraedrisch um Ga angeordnet. Die Nd-C-Ga-C-Ringe sind innerhalb von <0.07 Å planar. Die Tatsache, daß es oktaedrische Lanthanoidkomplexe mit größeren verbrückenden Liganden, z.B. **2a**, und mit kleineren Metallen, z.B. [Y{(μ-OCMe₃)₃(μ-Me)AlMe₂)}₃]^[9], gibt, läßt vermuten, daß das Neodymatom in **3** sterisch ungesättigt ist. Der Komplex **3** unterscheidet sich von den bereits erwähnten at-Komplexen dadurch, daß das Lanthanoid elektropositiver als das andere Metall ist (Elektronegativitäten: Nd ≈ 1.1, Ga ≈ 1.8^[20]). Darum läßt sich **3** besser als Gallat- ([GaMe₄][–]), denn als Neodymatkomplex ([NdMe₆]^{3–}) beschreiben, wenn sich auch dieser Unterschied vor allem auf die Reaktivität auswirken dürfte.

Die Nd-C-Abstände in **3** liegen im Bereich der Nd-C-Bindungslänge von 2.65 Å, die für das unbekannte [Nd{(μ-Me)₂Li(tmeda)}₃] aus den Shannon-Radien^[21] und den Strukturen der analogen Ho- und Er-Verbindungen erwartet wird^[2a, b]. Andere für einen Vergleich relevante Nd-C-Bindungslängen sind 2.53(2) und 2.70(2) Å in [(C₅H₄CMe₃)₂Nd(μ-Me)]^[22], 2.517(7) Å in [(C₅Me₅)₂Nd[CH(SiMe₃)₂]]^[23a] und 2.506(7) Å in [Me₂Si(C₅Me₄)₂Nd{CH(SiMe₃)₂}]^[23b]. Die Ga-C-Abstände in **3** sind ähnlich wie die in **2b**.

Der NMe₂-Me-Austausch in Reaktion (b) erfolgt vermutlich schrittweise; die Umsetzung des analogen Lanthansystems **1b** mit vier Äquivalenten GaMe₃ lieferte den durch Elementaranalyse, NMR- und IR-Spektroskopie sowie kristallographisch charakterisierten Komplex **5** [Gl. (c)], in dem der Austausch erst teilweise abgelaufen ist (Abb. 3)^[24].

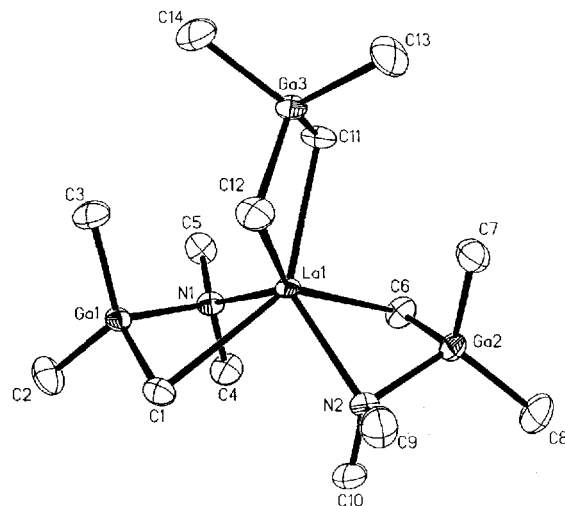
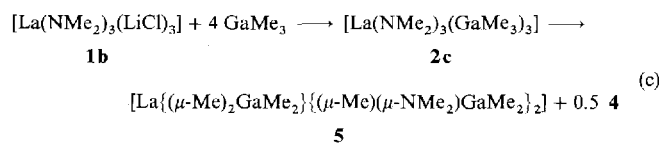


Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall mit 50%-Ellipsoiden. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: La1-C1 2.891(5), La1-C6 2.992(5), La1-C11 2.776(5), La1-C12 2.742(5), La1-N1 2.451(4), La1-N2 2.444(4), La1-Ga1 3.187(1), La1-Ga2 3.112(1), La1-Ga3 3.291(1), Ga1-C1 2.058(5), Ga2-C6 2.033(5), Ga3-C11 2.084(5), Ga3-C12 2.096(5), Ga-C 1.978(7); C11-La1-C12 78.4(2), C1-La1-N1 71.2(1), C6-La1-N2 68.9(1).

Die La-C-Bindungslängen in den beiden heteroleptischen Brückeneinheiten sind eher groß (2.891(5) und 2.992(5) Å) und ähneln denen in [La{(Ph₃P)₂CH}][₃] (2.890(5), 2.790(4) und 2.908(5) Å)^[25], ja sogar den agostischen La-C-Wechselwirkungen in [(C₅Me₅)La{CH(SiMe₃)₂}(thf)_x] (x = 0,1; 2.978(6)–3.265(14) Å)^[16]. Die La-C-Abstände in der homoleptischen verbrückenden Gruppe, La-(μ-Me), sind verglichen mit den Nd-C-Bindungslängen in **3** ebenfalls ziemlich groß. Für terminale La-C(Alkyl)-Bindungen wurden in [La{CH(SiMe₃)₂}]^[26] und [(C₅Me₅)La{CH(SiMe₃)₂}(thf)_x]^[16] Längen von 2.515(9) bzw. 2.537(5)–2.651(8) Å ermittelt. Die La-N-Bindungslängen (2.451(4) und 2.444(4) Å) liegen im gleichen Bereich wie die der endständigen La-N-Bindungen in [La{N(SiMe₃)₂}(PPh₃O)] (2.41(2) Å)^[27a] und [(C₅Me₅)₂La(NHMe)(H₂NMe)] (2.323(10) Å)^[27b]. Als Folge dieses unregelmäßigen Bindungsmusters liegen Ga1 und Ga2 näher am La-Zentrum als Ga3 und sind die La-C-Ga-N-Ringe uneben. Die Orientierung von Ga1 und Ga2 relativ zu Ga3 und die der Methylgruppen der Amidoliganden zu den anderen Methylgruppen scheint die Packung zu optimieren.

Die Isolierung und Charakterisierung der Komplexe **2, 3** und **5** zeigt, daß unlösliche, oligomere Lanthanoidkomplexe mit kleinen Liganden unter sehr milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, Hexan) von starken, löslichen Lewis-Säuren „gecrackt“ werden können und dabei alkanlösliche, leicht zu handhabende Komplexe entstehen. Dieser Ansatz zur Entwicklung einer Chemie von Lanthanoidkomplexen mit kleinen Liganden sollte allgemein anwendbar sein; dies wird durch erste Ergebnisse mit Verbindungen wie „Ln(OMe)₃“, InR₃ und anderen bestätigt.

Experimentelles

1: Die Zugabe von LiNMe₂ (2.22 g, 43.5 mmol) zu einer Suspension von NdCl₃ (3.63 g, 14.5 mmol) in 50 mL THF unter N₂ führte zu einer spontanen Reaktion, die sich in einem Farbwechsel von rosa nach violett äußerte. Nachdem das Gemisch zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieb pulverförmiges **1a**. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1205 m, 1126 s, 1113 s, 1252 m, 973 w, 893 vs, 459 m cm^{–1}. **1b** wurde analog synthetisiert.

2: Die Zugabe von MMe₃ (3 mmol) zu einer rosafarbenen Suspension von **1a** (0.40 g, 0.99 mmol) in Hexan führte zur Bildung von löslichen Produkten, die sich in der Hexanphase anreicherten; dabei nahm deren Färbung beständig zu. Nach

12 h wurde das Gemisch zentrifugiert, und das Produkt kristallisierte nach dem Einengen des Lösungsmittels. Die analytischen und spektroskopischen Eigenschaften wurden an aus Hexan gewonnenen Kristallen ermittelt. – **2a** (0.39 g, 80%): IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1220 sh, 1193 vs, 1145 w, 1113 s, 1091 w, 1043 s, 1024 w, 901 s, 695 vs, 580 vs, 537 m, 510 m, 480 m, 423 m, 311 m cm^{-1} . **2b** (0.51 g, 84%): IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1218 m, 1196 s, 1140 w, 1116 s, 1086 w, 1040 s, 971 w, 901 s, 724 s, 675 w, 650 w, 590 m, 556 s, 532 m, 495 w, 456 m, 411 s, 265 m cm^{-1} . Die Reaktion von **1a** mit einem oder zwei Äquivalenten MMe₂ ergab ebenfalls die homoleptischen Verbindungen **2**, aber in geringerer Ausbeute.

3: Einer Suspension von **1a** (0.43 g, 1.05 mmol) in 20 mL Hexan wurde GaMe₃ (0.63 mL, 6.30 mmol) zugefügt. Nachdem dieses Gemisch 36 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde ein weißer Feststoff vom blauen, hexanlöslichen Produkt abzentrifugiert. Nach weiteren 48 h Rühren konnte **3** von **4** durch fraktionierende Kristallisation bei –35 °C in Form blauer, pyramidenförmiger Kristalle abgetrennt werden (0.47 g, 84%). IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1413 m, 1191 s, 736 s, 716 s, 582 s, 564 s, 527 s, 416 s, 289 s cm^{-1} .

5: Eine Suspension von **1b** (0.75 g, 1.88 mmol) in 20 mL Hexan wurde mit GaMe₃ (0.75 mL, 7.52 mmol) versetzt, ca. 12 h gerührt und zentrifugiert. **5** kristallisierte bei –35 °C in Form farbloser Kristalle (65%). IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1221 m, 1199 m, 1193 m, 1187 m, 1142 w, 1121 s, 1090 w, 1044 s, 904 s, 724 s, 664 m, 621 (sh) m, 598 m, 561 m, 530 m, 476 m, 408 s, 272 m cm^{-1} . ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 2.19 (s, 12 H, NMe₂), 2.10 (s, 6 H, μ -CH₃), 2.06 (s, 6 H, μ -Cl₃), –0.19 (s, 6 H, GaMe₂), –0.23 (s, 12 H, GaMe₂). ¹³C{¹H}-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 42.7 (μ -CH₃), 41.8 (NMe₂), 41.3 (μ -CH₃), –3.1 (GaMe₂), –4.1 (GaMe₂).

Elementaranalysen [%]: **1a**: Ber. für NdLi₃Cl₃N₃C₆H₁₈: C 17.85, H 4.49, N 10.41, Nd 35.73, Gef.: C 16.42, H 4.26, N 10.96, Nd 35.0. – **2a**: Ber. für NdAl₃N₃C₁₅H₄₅: C 36.56, H 9.21, N 8.53, Gef.: C 35.86, H 9.41, N 6.61. – **2b**: Ber. für NdGa₃N₃C₁₅H₄₅: C 29.01, H 7.30, N 6.77, Nd 23.23, Gef.: C 27.50, H 7.25, N 5.44, Nd 22.3. – **3**: Ber. für C₁₇H₁₈Ga₃Nd: C 27.00, H 6.80, Nd 27.0; Gef.: C 26.81, H 6.54, Nd 26.5. – **5**: Ber. für C₁₄H₄₂Ga₃LaN₃: C 28.67, H 7.22, N 4.78, La 23.7; Gef.: C 27.16, H 7.00, N 4.82, La 21.8.

Eingegangen am 3. Februar 1994 [Z 6666]

- [1] a) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978; b) M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal And Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, 1980.
- [2] a) H. Schumann, J. Pickardt, N. Brunncks, *Angew. Chem.* 1981, 93, 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 20, 120; b) H. Schumann, J. Müller, N. Brunncks, H. Lauke, J. Pickardt, *Organometallics* 1984, 3, 69; c) H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* 1984, 263, 29.
- [3] M. Bruzzone in *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry* (Hrsg.: T. J. Marks, I. L. Fraga), Reidel, Dordrecht, 1985, S. 387.
- [4] H. D. Kesz, R. S. Williams, R. F. Hicks, J. I. Zink, Y.-J. Chen, H.-J. Müller, Z. Xue, D. Xu, D. K. Shuh, Y. K. Kim, *New J. Chem.* 1990, 14, 527.
- [5] Einige wenige Gallium-Lanthanoid-Verbindungen sind bekannt: M. A. Busch, R. Harlow, P. L. Watson, *Inorg. Chim. Acta* 1987, 140, 15.
- [6] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 45.
- [7] J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Organometallics* 1985, 4, 205.
- [8] a) W. J. Evans, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7209; b) W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *ibid.* 1988, 110, 6423.
- [9] W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 5084.
- [10] W. J. Evans, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* 1993, 462, 141.
- [11] a) Die Verbindungen [Me₂NNMe₂]₂, [11 b, c] wurden massenspektrometrisch sowie ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert. b) O. T. Beachley, G. E. Coates, G. Kohnstam, *J. Chem. Soc.* 1965, 3248; c) H. Hess, A. Hinderer, S. Steinhauser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1970, 377, 1; d) B. A. Amero, E. P. Schram, *Inorg. Chem.* 1976, 15, 2842; e) L. K. Krannich, C. L. Watkins, D. K. Srivastava, *Polyhedron* 1990, 9, 289.
- [12] a) Die Komplexe **2** kristallisieren aus Hexan in der monoklinen Raumgruppe C2/c. **2a** (–110 °C): a = 16.437(4), b = 11.194(2), c = 15.219(3) Å, β = 116.38(2)°, V = 2508.8(10) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.304 g cm^{–3} für Z = 4; 2743 Reflexe ($I \geq 4 \sigma(I)$), R_F = 0.037. – **2b** (–110 °C): a = 16.215(3), b = 11.2890(10), c = 15.221(2) Å, β = 116.760(10)°, V = 2487.8(6) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.537 g cm^{–3} für Z = 4; 3167 Reflexe ($I \geq 4 \sigma(I)$), R_F = 0.061. – Die Moleküle liegen auf einer zweizähligen Symmetriachse und sind daher fehlgeordnet. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58236 angefordert werden. c) Die analoge Sm-Ga-Verbindung wurde auf gleiche Art synthetisiert und ist isostrukturell zu **2a** und **2b**.
- [13] a) R. A. Fischer, J. Behm, T. Priermeier, W. Scherer, *Angew. Chem.* 1993, 105, 776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 746; b) G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 8531.
- [14] W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Münch, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [15] J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, H. Hemling, H. Schumann, *Angew. Chem.* 1993, 105, 906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 874.

- [16] H. Heijden, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* 1989, 8, 255.
- [17] a) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH, Weinheim, 1992; b) J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 2538; c) R. L. Gerteis, R. E. Dickerson, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* 1964, 3, 872.
- [18] S. K. Boocock, S. G. Shore in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), 1982, Kap. 41.2, S. 947.
- [19] **3** kristallisiert aus Hexan in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ mit (T = –110 °C) a = 17.665(2), c = 26.652(4) Å, Z = 16, V = 8317(2) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.705 g cm^{–3}, $F(000)$ = 4176; 3538 Reflexe ($|F_0| > 4.0 \sigma(|F_0|)$), R_F = 0.056 [12b].
- [20] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- [21] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1976, 32, 751.
- [22] Q. Shen, Y. Cheng, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* 1991, 419, 293.
- [23] a) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 8091; b) G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *ibid.* 1985, 107, 8103.
- [24] **5** kristallisiert aus Hexan in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit (T = –110 °C) a = 7.976(3), b = 10.590(4), c = 14.414(5) Å, α = 84.87(3)°, β = 84.46(3)°, γ = 86.69(3)°, Z = 2, V = 1205.5(7) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.616 g cm^{–3}, $F(000)$ = 5444; 5179 Reflexe ($|F_0| > 3.0 \sigma(|F_0|)$), R_F = 0.044.
- [25] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* 1986, 98, 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 823.
- [26] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1007.
- [27] a) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1166; b) M. R. Gagne, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 275.

Aufbau eines flüssigkristallinen Polymernetzwerks durch Selbstorganisation über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen**

Takashi Kato*, Hideyuki Kihara, Uday Kumar, Toshiyuki Uryu und Jean M. J. Fréchet*

Wir berichten über ein auf Wasserstoffbrückenbindungen basierendes Polymernetzwerk, das flüssigkristallines Verhalten zeigt. Die Nutzung nichtkovalenter Wechselwirkungen, beispielsweise von Wasserstoffbrückenbindungen, zum Design neuer Materialien hat großes Interesse auf sich gezogen^[1]. Mesogene Strukturen lassen sich durch Selbstorganisation zweier Komponenten über selektive Wasserstoffbrückenbindungen erhalten^[2–5]. Dieses Konzept wurde auch auf flüssigkristalline Seitenketten^[3] und Hauptkettenpolymere^[4, 5] angewendet.

Wir zeigen nun, wie sich durch Selbstorganisation ein dreidimensionales, mesogenes Netzwerk über nichtkovalente Wechselwirkungen aufbauen läßt. Zur Herstellung dieser über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzten Polymere wurde das Polyacrylat **1** mit einer Benzoesäuregruppe als H-Brücken-Donor, mit 4,4'-Bipyridin **2**, das bifunktionell ist, und dem monofunktionellen Stilbazol **3** in unterschiedlichen Mengenverhältnissen als H-Brücken-Acceptoren komplexiert^[6]. Das Bipyridin **2** fungiert durch Erkennung und Bindung von Carbonsäurefunktionen des Polymers an beiden seiner Pyridyleinheiten

[*] Dr. T. Kato, H. Kihara, Prof. T. Uryu
Institute of Industrial Science, The University of Tokyo
Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106 (Japan)
Telefax: Int. + 3/3402-6350

Prof. J. M. J. Fréchet, Dr. U. Kumar
Department of Chemistry, Baker Laboratory, Cornell University
Ithaca, NY 14853-1301 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Asahi Glass Foundation und der National Science Foundation (Grant DMR 9121654) gefördert. Dr. S. Ujiie und Prof. K. Iimura danken wir für die Röntgenkristallstrukturanalysen und hilfreiche Diskussionen.