

126. Synthese und NMR.-Spektren von neuartigen Lanthanoid-Kobalt-Sandwichkomplexen

von Wolfgang Kläui

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(2. III. 77)

Synthesis and NMR. Spectra of Novel Lanthanide-Cobalt Sandwich Compounds

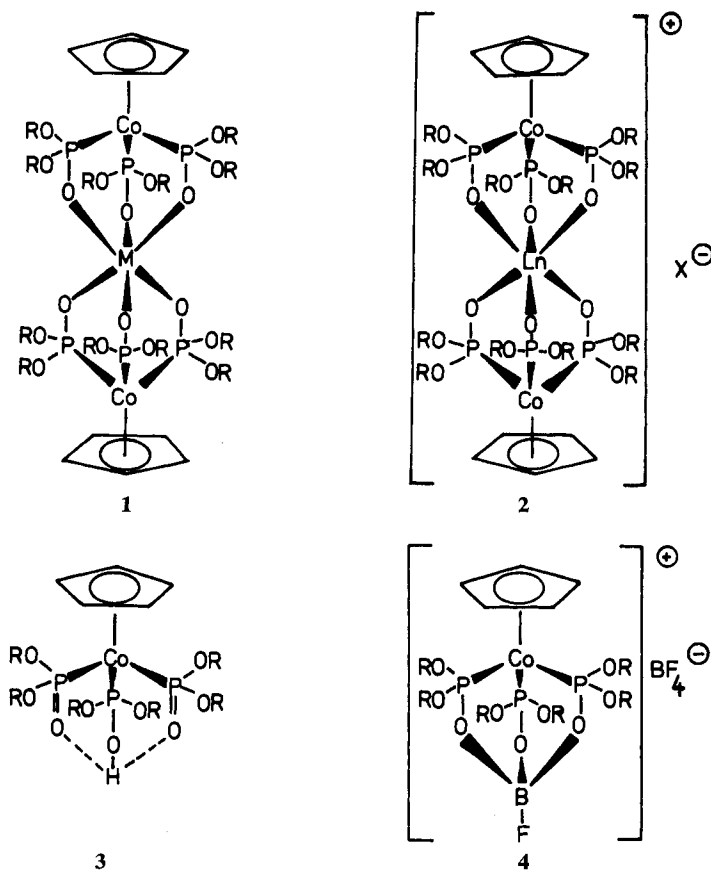
Summary

The reaction of $[(C_5H_5)Co\{P(O)(OR)_2\}_2\{P(OH)(OR)_2\}]$ (**3**, R = CH₃, C₂H₅) with lanthanide(III) compounds yields the cationic trinuclear complexes $\{[(C_5H_5)Co\{P(O)(OR)_2\}_3]_2Ln\}^{\oplus}X^{\ominus}$ (**2**, R = CH₃, C₂H₅; Ln = La, Eu, Pr; X = BF₄, BPh₄). According to thermogravimetric and NMR. studies these compounds do not contain additional coordinated water molecules. It is therefore supposed that the central lanthanide ion has a regular sixfold coordination of phosphoryl ligands. The ³¹P- and ¹H-NMR. spectra of **2** (R = CH₃; Ln = La, Eu, Pr) and **3** are discussed. It can be shown that the *Fermi* contact shift as well as the coordination shift make significant contributions to the observed lanthanide induced shift of the cyclopentadienyl signal. The dominating influence of the *Fermi* contact interaction on the ³¹P chemical shift is in accord with theoretical considerations and comparable experimental values. The temperature dependence of the proton chemical shifts of **2** (R = CH₃; Ln = Eu) is also discussed.

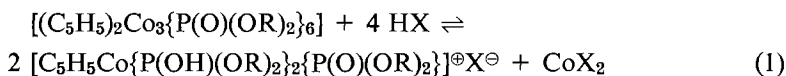
Einleitung. – Seit *Hinckley* 1969 die praktische Anwendung von Lanthanoid-Chelatkomplexen als sogenannte NMR.-shift Reagentien einführt [1], haben diese Verbindungen ein ständig steigendes Interesse bei der Analyse von NMR.-Spektren komplizierter organischer Molekeln gefunden [2]. Das Verhalten der Lanthanoide gegenüber Chelatliganden ist ausführlich untersucht worden [3]. Trotzdem ist über die genaue Struktur von solchen Komplexen in Lösung relativ wenig bekannt. Man beobachtet, dass die als NMR.-Verschiebungs-Reagentien verwendeten Tris (β -diketonat)-Lanthanoidverbindungen sich wie *Lewis*-Säuren verhalten und 1:1, 2:1 oder 3:1 Addukte mit *Lewis*-Basen wie Aminen, Alkoholen, Ketonen und Äthern bilden. Wie Röntgenstrukturbestimmungen zeigen, betragen die Koordinationszahlen der Lanthanoide in Verbindungen mit zweizähligen β -Diketonatliganden meistens 7–9 ohne Bevorzugung einer bestimmten Geometrie.

Es ist uns kürzlich gelungen, mit Cyclopentadienyl-tris(dialkylphosphit)cobalt-Halbsandwichkomplexen metallorganische, dreizählige Chelatliganden herzustellen, die sich sehr leicht mit zweiwertigen Metallionen zu dreikernigen neutralen Sandwichkomplexen **1** (R = CH₃, C₂H₅) umsetzen lassen [4], [5]. Nach unseren Erfahrungen kann man mit diesen Liganden die Koordinationszahl 6 auch bei Ionen wie Hg²⁺ erzwingen, die normalerweise keine oktaedrische Koordination anstreben [5].

In diesem Zusammenhang schien uns die Frage wichtig, ob bei der Reaktion mit dreiwertigen Lanthanoidionen sich analoge kationische trinucleare Komplexe **2** isolieren lassen, oder ob die Tendenz zu höheren Koordinationszahlen andere Verbindungstypen entstehen lässt. Andererseits interessierte uns, ob solche Verbindungen sich als NMR.-Verschiebungs-Reagentien eignen und ob die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser neuen metallorganischen Verbindungen sich an Hand eines einfachen Pseudokontakt-Verschiebungskonzepts interpretieren lassen.



Synthese und Reaktivität der Lanthanoid-Kobalt-Sandwichkomplexe. – Bei der Umsetzung von Dicyclopentadienylkobalt mit Dialkylphosphiten entstehen in praktisch quantitativer Ausbeute die Sandwichverbindungen **1** (M = Co) [6]. Bei Untersuchungen der Reaktivität von **1** (R = CH₃, C₂H₅) haben wir gefunden, dass diese trinuclearen Komplexe in starken Säuren gemäss Gleichung (1) in einkernige Verbindungen zerfallen. Für HX = HBF₄ geht die Reaktion weiter und führt zu **4**. Durch Deproto-



nierung von **5** oder Hydrolyse von **4** erhält man dann die Halbsandwichkomplexe **3** ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) [5].

Phosphate $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$ und Phosphonate $(\text{RO})_2\text{R}'\text{P}=\text{O}$ sind wirksame Komplexbildner und werden häufig zur Metallionenextraktion verwendet. Die Phosphorylgruppierung ist i.a. stärker komplexierend als die Carbonylfunktion und es war aus diesem Grund zu vermuten, dass **3** in seiner deprotonierten Form wegen des zusätzlich vorhandenen Chelateffekts ausserordentliche Komplexbildungseigenschaften haben könnte.

Die präparativen Ergebnisse [4] [5] haben diese Annahme bestätigt. **3** reagiert mit allen bisher untersuchten zweiwertigen Hauptgruppen- und Übergangsmetallionen zu **1**. Die durchwegs hohe Bildungstendenz und die chemische bzw. thermische Stabilität von **1** ist in Anbetracht der stark unterschiedlichen Ionenradien $r(\text{Mg}^{2+}) = 0,65 \text{ \AA} \leq r(\text{M}^{2+}) \leq r(\text{Ba}^{2+}) = 1,35 \text{ \AA}$ erstaunlich. Offensichtlich kann sich die Geometrie des dreizähligen Liganden über einen grossen Bereich den sterischen Erfordernissen von M^{2+} anpassen.

Wir untersuchten daraufhin auch die Umsetzung von **3** mit Lanthanoidionen Ln^{3+} . Bei einer analogen Reaktion sollten entsprechend Gleichung (2) die kationischen Dreikernkomplexe **2** entstehen. Da die bevorzugte Koordinationszahl von molekularen Lanthanoidverbindungen grösser als 6 ist, war auch eine Umsetzung gemäss Gleichung (3) möglich.



6

Das Resultat zeigte aber, dass **2** und nicht **6** entsteht. Die Verbindungen **2** ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $X = \text{Cl}, \text{NO}_3$) sind in Wasser löslich und lassen sich durch Zugabe von Tetrafluorborat oder Tetraphenylborat ausfällen. Es sind hellgelbe, luftstabile Komplexe, die sich unter Stickstoff erst oberhalb 250° thermisch zersetzen. Die Elementaranalyse von **2** ($R = \text{C}_2\text{H}_5, X = \text{BF}_4, \text{Ln} = \text{Eu}$) belegt eindeutig die postulierte Zusammensetzung $\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{BCo}_2\text{EuF}_4\text{O}_{18}\text{P}_6$. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** ($R = \text{C}_2\text{H}_5, X = \text{BPh}_4, \text{Ln} = \text{Eu}$) beobachtet man vier Signalgruppen. Die Intensitäten der Signale verhalten sich wie 20 (BPh_4):24 (OCH_2):36 (CH_3):10 (C_5H_5). Dieser Befund kann als zusätzlicher Beweis für die korrekte Formulierung von **2** angesehen werden. Neben Analyse und NMR.-Spektren geben uns auch thermogravimetrische Untersuchungen bei 20 – 250° keinerlei Hinweise darauf, dass die Lanthanoidkomplexe **2** im Festkörper oder in Lösung koordinierte Wassermolekeln und damit eine Koordinationszahl grösser als sechs besitzen.

Vergleiche mit NMR.-Verschiebungs-Reagentien der Zusammensetzung $\text{Tris}(\beta\text{-diketonat})\text{Eu}$ wie $\text{Eu}(\text{dpm})_3, \text{Eu}(\text{fod})_3$ etc. zeigen, dass **2** ($R = \text{CH}_3, X = \text{BF}_4, \text{Ln} = \text{Eu}$) eine sehr viel kleinere Tendenz zur Adduktbildung mit Alkoholen, Aminen und Ketonen besitzt. Ob die beobachtete kleinere *Lewis*-Acidität von **2** hauptsächlich elektronische oder sterische Ursachen hat, ist noch unklar. Wir sind dabei, durch Variation von R die sterische Empfindlichkeit der Adduktbildungstendenz zu prüfen. An Hand eines Molekelmodells von **2** lässt sich eine wirkungsvolle Abschirmung durch die 12 Alkylgruppen R in **2** voraussagen. Möglicherweise gelingt durch Varia-

tion von R die Synthese eines sterisch selektiven NMR.-Verschiebungs-Reagens, das zur NMR.-spektroskopischen Untersuchung von polyfunktionellen Substraten eingesetzt werden kann.

Diskussion der NMR.-Spektren. – Im ^1H -NMR.-Spektrum der Lanthanoidkomplexe **2** ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{BF}_4$) in CDCl_3 beobachtet man ein Singulett der Cyclopentadienylprotonen mit der Intensität 10 H und ein Quartett (relative Intensität etwa 1:1:1:1) der 36 Methoxyprotonen (vgl. Fig. 1). Dieses 4-Linien-Multiplett ist wegen der ^{31}P - ^1H -Kopplung als X-Teil eines $AA'A''X_6X'_6X''_6$ -Spektrums [8] anzusehen, wobei offenbar die Bedingung $|J_{AA'}| \gg |J_{AX} - J_{AX'}|$ für virtuelle Kopplung [9] erfüllt ist. Bei ^{31}P -Entkopplung fällt das Multiplett wie zu erwarten in ein Singulett zusammen.

Der Einfluss von Ln auf die chemische Verschiebung δ der Protonensignale in **2** ist allgemein durch Gleichung (4) gegeben. Der Pseudokontakt-Term Δ (dip.) umfasst alle dipolaren Wechselwirkungen mit dem anisotropen Magnetfeld des paramagnetischen Lanthanoids. Er kann in axial symmetrischen Komplexen durch Gleichung (5)¹ beschrieben werden [10].

$$\Delta\delta = \Delta(\text{dip.}) + \Delta(\text{cont.}) + \Delta(\text{coord.}) \quad (4)$$

$$\Delta(\text{dip.}) = K \cdot (3 \cdot \cos^2\theta - 1)/r^3 \quad (5)$$

$\Delta(\text{cont.})$ steht für den Anteil der Fermikontakt-Wechselwirkung an der chemischen Verschiebung. Der Fermikontakt-Term beruht auf der direkten Delokalisierung und /oder Spinpolarisation der ungepaarten Elektronen via Molekelorbitale und ist

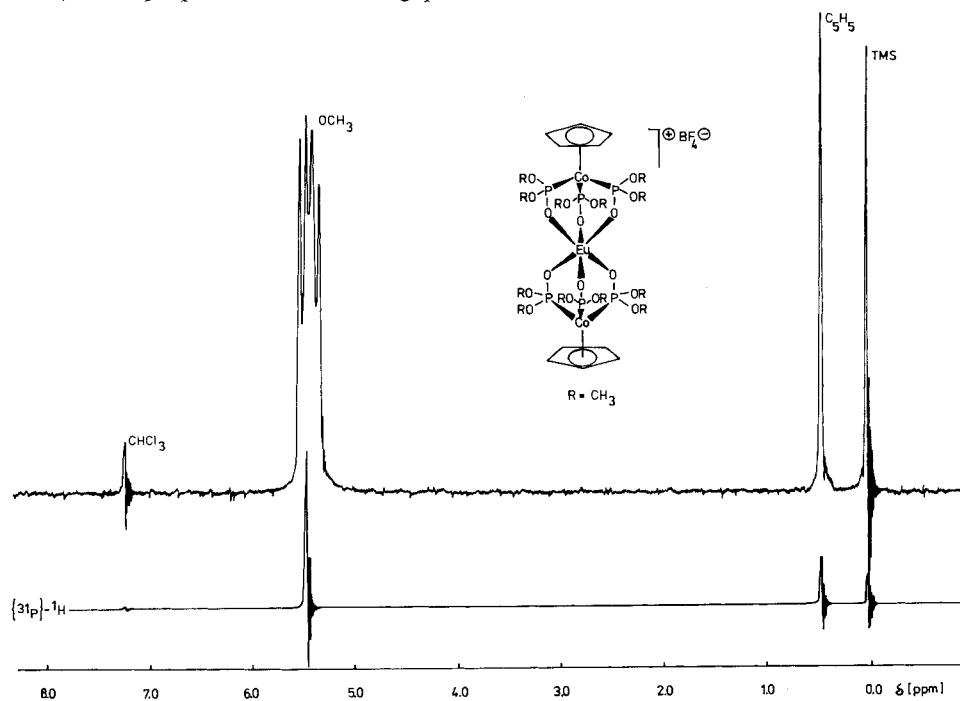


Fig. 1. 60 MHz- ^1H -NMR.-Spektrum von **2** ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{Ln} = \text{Eu}$, $\text{X} = \text{BF}_4$) in CDCl_3 bei + 25°

proportional der ungepaarten Spindichte am Ort des beobachteten Protons. Wegen der geringen Radialausdehnung der 4f-Orbitale in den Lanthanoiden ist der Kontaktanteil an der chemischen Verschiebung i.a. klein. Er nimmt ausserdem mit zunehmender Anzahl Bindungen zwischen Lanthanoid und Proton sehr rasch ab.

$\Delta(\text{coord.})$ entspricht dem Anteil an der Verschiebung der Protonensignale, der durch Koordination an ein *diamagnetisches* Metallion verursacht wird. $\Delta(\text{coord.})$ ist für alle Ln(III) etwa gleich gross.

In $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe von Lanthanoid-Verschiebungsreagentien mit organischen Liganden können der Kontaktanteil $\Delta(\text{cont.})$ und die sogenannte Koordinationsverschiebung $\Delta(\text{coord.})$ neben dem Pseudokontakt-Term fast immer vernachlässigt werden [11]. Dies gilt besonders dann, wenn wie im Fall von **2** ($\text{R} = \text{CH}_3$) fünf Bindungen zwischen dem Proton und dem paramagnetischen Zentrum liegen. Für die beobachtete Verschiebung gilt dann

$$\Delta\delta = K \cdot (3 \cdot \cos^2 \Theta - 1)/r^3 \quad (6)$$

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der diamagnetischen Komplexe **2** ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{Ln} = \text{La}$) und **3** ($\text{R} = \text{CH}_3$) kann der Anteil $\Delta(\text{coord.})$ berechnet werden:

$$\Delta(\text{coord.})(\text{C}_5\text{H}_5) = \delta(\text{C}_5\text{H}_5)(\mathbf{2}, \text{Ln} = \text{La}) - \delta(\text{C}_5\text{H}_5)(\mathbf{3}) = +0,25 \text{ ppm}$$

$$\Delta(\text{coord.})(\text{OCH}_3) = \delta(\text{OCH}_3)(\mathbf{2}, \text{Ln} = \text{La}) - \delta(\text{OCH}_3)(\mathbf{3}) = +0,23 \text{ ppm}.$$

Die Koordinationsverschiebung zu tiefem Feld ist klein, aber signifikant. Sie wird ausschliesslich durch die positive Ladung des Zentralions verursacht [12]. Der Einfluss der Ladung auf die Lage der ^1H -Signale ist wegen der geringeren Delokalisierungsmöglichkeiten bei **4** etwa doppelt so gross. Eine analoge Verschiebung zu tiefem Feld unter dem Einfluss der positiven Ladung beobachtet man auch bei den ^{31}P -Resonanzen von **2** ($\text{Ln} = \text{La}$), **3** und **4** (s. *Tabelle*).

Wir haben die Konstante K für die Cyclopentadienyl-Protonen berechnet, um zu prüfen, ob auch in den hier diskutierten metallorganischen Komplexen $\Delta(\text{cont.})$ nicht berücksichtigt werden muss. Dazu wurden die $\Delta\delta$ -Werte um den $\Delta(\text{coord.})$ -Term korrigiert (vgl. *Tabelle*) und die Koordinaten Θ, r aus den Kristallstrukturen von **1** ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{M} = \text{Co}$) [13], **1** ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{M} = \text{Cu}$) [14] und **4** ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) [6] mit einem Ln-O-Abstand [15] von 2,35 Å verwendet. Wir erhielten so die Werte $K(\text{Eu}, \text{C}_5\text{H}_5) = -6,92 \cdot 10^{-4} \text{ Å}^3$ und $K(\text{Pr}, \text{C}_5\text{H}_5) = +13,11 \cdot 10^{-4} \text{ Å}^3$. Wenn die *Fermi*-Kontakt-Verschiebung neben der Pseudokontakt-Verschiebung vernachlässigbar ist, muss K für einen bestimmten Komplex unabhängig vom beobachteten Proton sein. Tatsächlich stimmen die aus $K(\text{C}_5\text{H}_5)$ und $\Delta\delta(\text{OCH}_3)$ berechneten Werte sowohl für $\text{Ln} = \text{Eu}$ als auch für $\text{Ln} = \text{Pr}$ ziemlich gut mit den mittleren Θ, r -Werten überein, die man aus den Festkörperstrukturen erhält.

Wegen der freien Beweglichkeit der OCH_3 -Gruppen in **2** können die Koordinaten Θ, r nicht genügend genau bestimmt werden. Kleine Abweichungen von Gleichung (6) infolge Kontaktverschiebungs-Beteiligung sind auf diese Weise nicht zu sehen. Die Gültigkeit von (6) kann man aber mit der folgenden Beziehung (7) prüfen [16].

$$\Delta\delta(\text{Pr}, \text{C}_5\text{H}_5)/\Delta\delta(\text{Eu}, \text{C}_5\text{H}_5) = \Delta\delta(\text{Pr}, \text{OCH}_3)/\Delta\delta(\text{Eu}, \text{OCH}_3) \quad (7)$$

1) In dieser Gleichung (5) ist r der Abstandsvektor vom Lanthanoid zum betreffenden Proton und θ der Winkel zwischen diesem Vektor und der Hauptachse des Moleküls.

Tabelle. 60 MHz-¹H- und 24 MHz-³¹P-NMR.-Daten von **2**, **3** und **4** (R = CH₃, X = BF₄); bei 25° in CDCl₃ (**2**), CCl₄ (**3**) bzw. CD₃NO₂ (**4**)

Verbindung	$\delta(\text{OCH}_3)^a)$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)^a)$	$\delta(^{31}\text{P})^b)$
2 (Ln = La)	+ 3,64	+ 5,08	- 115
2 (Ln = Eu)	+ 5,42	+ 0,45	+ 10
2 (Ln = Pr)	+ 0,97	+ 13,85	- 197
3	+ 3,41	+ 4,83	- 107
4	+ 3,92	+ 5,64	- 127
$\Delta\delta(\text{Pr})/\Delta\delta(\text{Eu})$	- 1,50 ^{c)}	- 1,89 ^{c)}	- 0,66 ^{c)}

a) Chemische Verschiebung δ in ppm relativ zu internem TMS; pos. Vorzeichen für Verschiebung zu tieferem Feld.

b) Chemische Verschiebung δ in ppm relativ zu externem H₃PO₄; pos. Vorzeichen für Verschiebung zu höherem Feld.

c) $\Delta\delta(\text{Pr})/\Delta\delta(\text{Eu}) = \delta(\text{Pr}) - \delta(\text{La}) / \delta(\text{Eu}) - \delta(\text{La})$; zur Diskussion dieser Werte siehe Text.

Dies folgt direkt aus der Unabhängigkeit von K von der Art des beobachteten Protons. Wie die *Tabelle* zeigt, ist (7) nicht genau erfüllt. Der Unterschied der Ionenradien [17] von Eu³⁺ und Pr³⁺ verursacht nur eine minime Geometrieänderung, welche die Diskrepanz nicht zu erklären vermag. Es ist bekannt, dass die ¹H-NMR.-Signale von Verbindungen der Art RP(O)(OC₂H₅)₂ durch Eu(dpm)₃ und P(O)(OC₂H₅)₃ durch Eu(NO₃)₃ · 6D₂O auch wie in **2** (R = C₂H₅, Ln = Eu, X = BF₄) zu tieferem Feld verschoben werden, wobei $\Delta\delta$ durch den Pseudokontakt-Term $\Delta(\text{dip.})$ allein bestimmt ist [18] [19]. Es ist daher plausibel anzunehmen, dass die Verschiebung der OCH₃-Signale auch in **2** (Ln = Eu, Pr) nur durch Pseudokontakt-Wechselwirkung verursacht wird. Das bedeutet, dass eine signifikante Beteiligung der *Fermi*-Kontakt-Wechselwirkung an der Verschiebung des Cyclopentadienyl-Signals angenommen werden muss. Dieser Befund ist in Anbetracht der Anzahl Bindungen zwischen Pr bzw. Eu und H bemerkenswert.

An dieser Stelle sei noch auf die Verschiebung der ³¹P-Resonanzen von **2**, **3** und **4** hingewiesen (siehe *Tabelle*). Dass die ³¹P-Signale der paramagnetischen Komplexe so stark verschoben sind (125 ppm nach höherem Feld bei Europium und 82 ppm nach tieferem Feld bei Praseodym relativ zu Lanthan), ist aufgrund von theoretischen Abschätzungen [20] und dem kurzen Abstand Ln–O–P zu erwarten und deckt sich mit ³¹P-NMR.-Untersuchungen [18] am System Eu(NO₃)₃/(RO)₃P = O.

Die *Temperaturabhängigkeit* der ¹H-NMR.-Signale von **2** (R = CH₃, Ln = Eu, X = BF₄) in CDCl₃ ist in *Figur 2* gezeigt. Man beobachtet eine nicht ganz lineare Abhängigkeit der Verschiebung $\Delta\delta$ von 1/T. Aufgrund theoretischer Überlegungen sollte die *Fermi*-Kontakt-Wechselwirkung proportional 1/T sein [21]. Für die dipolare Wechselwirkung mit Eu³⁺ ist eine komplexe Temperaturabhängigkeit zu erwarten [16] [22], da bei Eu³⁺ die Population von tiefliegenden elektronisch angeregten Zuständen berücksichtigt werden muss. In erster Näherung ist $\Delta(\text{dip.})$ ebenfalls $\sim 1/T$. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die experimentell gemessene Temperaturabhängigkeit der NMR.-Signallagen von **2** direkt die theoretische Temperaturabhängigkeit von $\Delta(\text{cont.})$ und $\Delta(\text{dip.})$ widerspiegelt. Dies ist bei Untersuchungen mit NMR.-Verschiebungs-Reagentien normalerweise nicht der Fall, da die

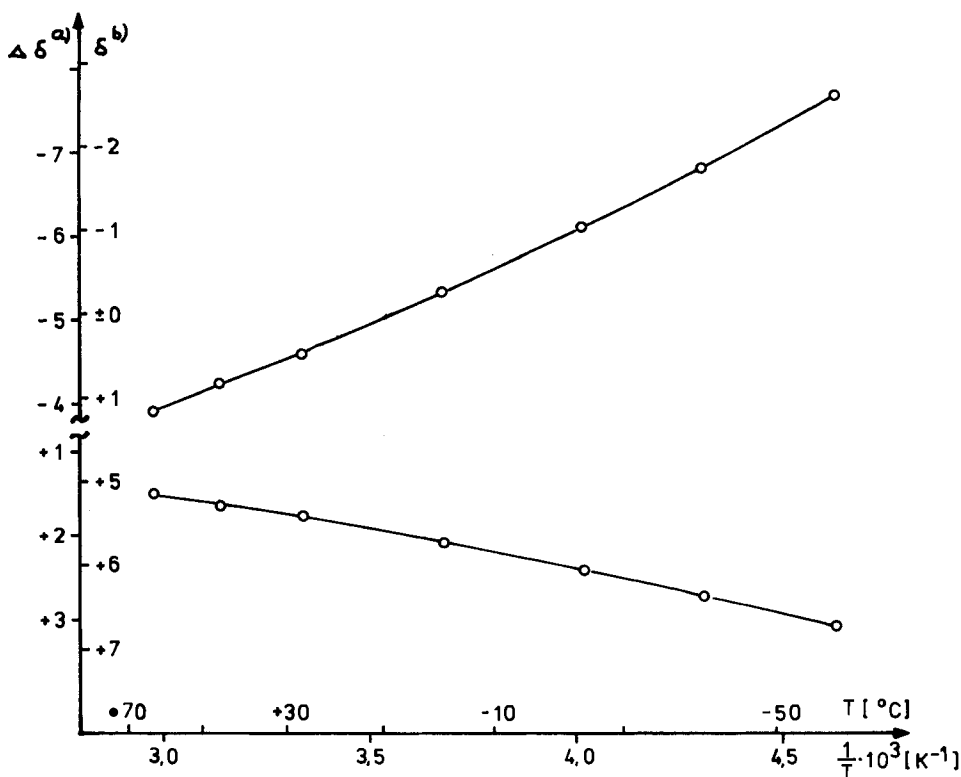


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR.-Signale von **2** ($R=\text{CH}_3$, $\text{Ln}=\text{Eu}$, $X=\text{BF}_4$) in CDCl_3 von -57 bis $+63^\circ$; obere Kurve C_5H_5 -Signal, untere Kurve OCH_3 -Signal. ^{a)} In ppm bezogen auf **2** ($R=\text{CH}_3$, $\text{Ln}=\text{La}$, $X=\text{BF}_4$). ^{b)} In ppm relativ zu internem TMS.

Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Gleichgewichtsreaktionen²⁾



und die damit verbundenen Geometrieänderungen $\Delta\delta$ beeinflussen und nicht genügend genau bestimmt werden können.

Eine ausführliche Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der ^1H - und ^{31}P -NMR.-Spektren von **2** mit weiteren Lanthanoid-Ionen ist geplant. Wir hoffen damit die theoretisch zu erwartenden Temperaturabhängigkeiten prüfen zu können und weitere Einblicke in die verschiedenen Faktoren zu erhalten, welche die chemische Verschiebung der NMR.-Signale in Lanthanoidkomplexen beeinflussen.

Den Herren Dr. E. Dubler und Dr. L. Linowsky sind wir für wertvolle Angaben zur Struktur von **1** ($R=\text{CH}_3$, $M=\text{Co}$ und $R=\text{C}_2\text{H}_5$, $M=\text{Cu}$), Herrn dipl. chem. A. Reller für die Durchführung der thermogravimetrischen Messungen und Frau M. Wirz für die Anfertigung der Zeichnungen zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. H. R. Oswald danken wir für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln.

²⁾ SR = Verschiebungs-Reagens.

Experimenteller Teil

Die Herstellung der Halbsandwichkomplexe **3** und **4** erfolgte nach [5] und [6]. Tetramethylammoniumtetrafluoroborat, Natriumtetraphenylborat und die Lanthanoidverbindungen $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{aq.}$, $\text{EuCl}_3 \cdot \text{aq.}$ ($\approx 30\%$ H_2O) und $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4-6 \text{H}_2\text{O}$ sind Handelsprodukte der Firma *Fluka*. Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit Hilfe einer TGS-2-Thermowaage der Firma *Perkin-Elmer* durchgeführt. Zur Aufnahme der 60-MHz- ^1H -NMR.-Spektren diente ein *Jeol-C-60-HL*-Gerät mit einer Temperaturkontrolleinheit *JES-VT-3*. Die Temperaturmessgenauigkeit betrug etwa $\pm 1^\circ$. Zur Lokalisierung der ^{31}P -Signale in **2**, **3** und **4** wurde ein *Jeol* Heterospindecoupler JNM-SD-HC mit einem 70-MHz-Frequency-Counter der Firma *Tabor Electronics* eingesetzt. Die so bestimmten Frequenzen haben wir mit $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ als ^{31}P -Referenzsignal ($\delta = -140$ ppm [23]) auf H_3PO_4 als Standard umgerechnet. Sie sind auf etwa 2 ppm genau. Die Herstellung der Verbindungen **2** ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 ; $\text{Ln} = \text{La}$, Eu , Pr ; $\text{X} = \text{BF}_4$, BPh_4) erfolgt analog zu dem unten ausgeführten Beispiel.

2 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{Ln} = \text{Eu}$, $\text{X} = \text{BF}_4$) 300 mg (0,56 mmol) **3** und 100 mg (0,62 mmol) Tetramethylammoniumtetrafluoroborat werden in 10 ml destilliertem Wasser gelöst. Nach Zugabe von 75 mg ($\approx 0,27$ mmol) $\text{EuCl}_3 \cdot \text{aq.}$ fällt ein flockiger hellgelber Niederschlag aus, der noch 12 Std. gerührt wird. Anschliessend filtriert man über eine P3-Glasfritte ab und trocknet den Rückstand sorgfältig 24 Std. i. HV. Nach Umkristallisieren aus $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ erhält man **2** ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{Ln} = \text{Eu}$, $\text{X} = \text{BF}_4$) als analysenreines feinkristallines gelbes Pulver (250 mg, 0,19 mmol, 68%).

$\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{BCo}_2\text{EuF}_4\text{O}_{18}\text{P}_6$ Ber. C 31,19 H 5,39 B 0,83 Co 9,00 Eu 11,60 F 5,80%
(1309,4) Gef. „ 31,03 „ 5,43 „ 0,91 „ 8,95 „ 11,35 „ 5,71%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. C. Hinckley, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 5160 (1969).
- [2] B. C. Mayo, *Chem. Soc. Rev.* **2**, 49 (1973). A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden & D. M. Rackham, *Chem. Rev.* **73**, 553 (1973). R. von Ammon & R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **84**, 737 (1972).
- [3] T. Moeller, D. F. Martin, L. C. Thompson, R. Ferrús, G. R. Feistal & W. J. Randall, *Chem. Rev.* **65**, 1 (1965).
- [4] W. Kläui & H. Werner, *Angew. Chem.* **88**, 187 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 172 (1976).
- [5] W. Kläui & K. Dehnicke, *chem. Ber.*, zur Publ. angenommen.
- [6] W. Kläui, H. Neukomm, H. Werner & G. Huttner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [7] W. Kläui, unveröffentlicht.
- [8] M. van Gorkom & G. E. Hall, *Quart. Rev.* **22**, 14 (1968).
- [9] E. G. Finer & R. K. Harris, *J. chem. Soc. (A)* **1969**, 1972.
- [10] William De W. Horrocks, jr., in 'NMR of Paramagnetic Molecules', Kap. 12, Academic Press NY 1973.
- [11] Ausnahmen siehe z. B. B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. McArdle & J. R. Norton, *J. chem. Soc. Dalton* **1974**, 1253.
- [12] In den Neutralkomplexen **1** ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Mg}(\text{II})$ etc.) ist $\Delta(\text{coord.}) \approx 0$. Siehe [5].
- [13] E. Dubler, unveröffentlicht.
- [14] L. Linowsky, unveröffentlicht.
- [15] D. S. Dyer, J. A. Cunningham, J. J. Brooks, R. E. Sievers & R. E. Rondeau, in 'NMR Shift Reagents', Academic Press NY 1973.
- [16] B. Bleaney, C. M. Dobson, B. A. Levine, R. B. Martin, R. J. P. Williams & A. V. Xavier, *J. chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 791.
- [17] R. D. Shannon & C. T. Prewitt, *Acta crystallogr. B* **26**, 1046 (1970).
- [18] J. K. M. Sanders & D. H. Williams, *Tetrahedron Letters* **1971**, 2813.
- [19] J. K. M. Sanders, S. W. Hanson & D. H. Williams, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 5325 (1972).
- [20] J. Reuben in 'Progress in NMR Spectroscopy' Vol. **9**, 1 (1973).
- [21] H. M. McConnell & R. E. Robertson, *J. chem. Physics* **29**, 1361 (1958).
- [22] B. Bleaney, *J. magn. Res.* **8**, 91 (1972).
- [23] V. Mark, C. H. Dungan, H. M. Crutchfield & J. R. van Wazer in 'Topics in Phosphorus Chemistry'; Vol. **5**, Kap. 4, John Wiley NY 1967.