

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide

LVI *. Synthese und Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{THF})_4][(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(\text{NPh}_2)_2]$

Herbert Schumann *, Eftimios Palamidis und Jörg Loebel

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Januar 1990)

Abstract

$\text{Cp}_2\text{Sm}(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Li}(\text{tmed})$ reacts with HNPh_2 to give $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{NPh}_2)_2]$. The structure of the corresponding Lu derivative, prepared in tetrahydrofuran, $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{NPh}_2)_2]$ has been determined by an X-ray diffraction study. The crystals are triclinic, space group $P\bar{1}$, with a 1418.8(8), b 1512.7(6), c 1301.6(4) pm, α 114.68(3), β 99.85(3), γ 76.55(4)°, $Z = 2$, $R = 0.0746$ for 8535 observed data ($I \geq 6\sigma(I)$).

Zusammenfassung

$\text{Cp}_2\text{Sm}(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Li}(\text{tmed})$ reagiert mit HNPh_2 unter Bildung von $[\text{Li}(\text{tmed})_2]-[\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{NPh}_2)_2]$. Die Struktur des entsprechenden, in Tetrahydrofuran synthetisierten Lutetium-Derivates, $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{NPh}_2)_2]$, wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Kristalle sind triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, mit a 1418.8(8), b 1512.7(6), c 1301.6(4) pm, α 114.68(3), β 99.85(3), γ 76.55(4)°, $Z = 2$, $R = 0.0746$ bei 8535 beobachteten Reflexen ($I \geq 6\sigma(I)$).

Einleitung

Dicyclopentadienyllanthanoidamide gehören zu den ersten bekannt gewordenen Organometall-Derivaten der Lanthanoide. So konnten bereits in den sechziger Jahren dieses Jahrhunderts $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ErNH}_2$ [2] und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbNH}_2$ [3] dargestellt und charakterisiert werden.

* LV. Mitteilung siehe Ref.1.

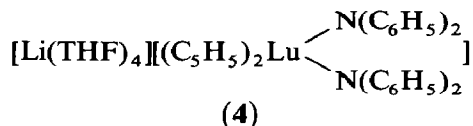
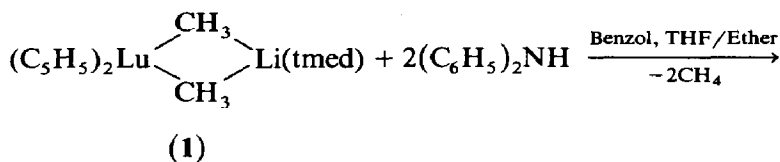
Im Rahmen der in den siebziger Jahren einsetzenden intensiven Erforschung der Organolanthanoid-Chemie wurden Cyclopentadienyllanthanoid(III)amide praktisch vergessen. Erst nach der Synthese der ersten homoleptischen Bis(trimethylsilyl)-amido-Derivate der Seltenen Erden [4] fand sich in dem sperrigen, und damit empfindliche Verbindungen stabilisierenden Liganden $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -, eine Amido-gruppe, die man zur Synthese neuer Organolanthanoidamide heranzog. So konnten in den letzten Jahren Vertreter der Typen $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ von $\text{Ln} = \text{Y}$ [5], La [6], Ce [7], Nd [8] und Yb [8] und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ von Y [6], La [6], Ce [6,9] und Nd [8] gewonnen und in den meisten Fällen auch durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden. Sogar Phenylethynyl-Derivate $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CLn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ konnten von Eu , Er und Yb erhalten werden [10].

Das Interesse am Einsatz von Organolanthanoiden in der Katalyse führte kürzlich zur Synthese einer grösseren Anzahl von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-scandium-Amiden, unter ihnen auch $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ScNH}_2$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ScNHCH}_3$ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ScNMe}_2$ [11], von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmNMe}_2$ [12] und zur Isolierung der Additionsprodukte von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YH}$ und $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{YH}$ an Pyridin, zwei neuartigen Dicyclopentadienylttriumamiden [13]. Röntgenstrukturanalysen dieser Produkte konnten aber bis heute noch nicht vorgelegt werden.

Wir haben versucht, einen einfachen Zugang zu Organolanthanoid-Amiden durch Umsetzung von Dicyclopentadienyllanthanoid-Methyl-Verbindungen mit sekundären Aminen unter Abspaltung von Methan zu erschliessen. Auf einem analogen Wege konnten wir kürzlich die ersten durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Organolanthanoid-Phosphane [14] und -Arsane [15] gewinnen.

Synthese und Eigenschaften

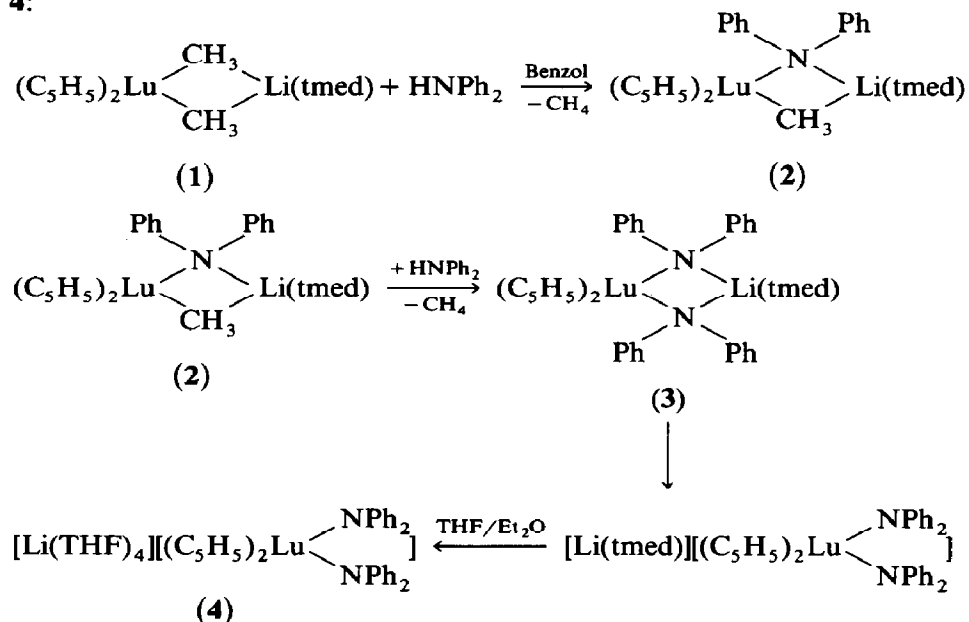
Dicyclopentadienyllutetium-di(μ -methyl)-(N,N,N',N' -tetramethylethylendiamin)-lithium (**1**) reagiert mit Diphenylamin in Benzol unter Freisetzung von Methan. Beim Umkristallisieren des gleichzeitig ausfallenden weissen Pulvers aus einem 3/1 Gemisch von Tetrahydrofuran und Diethylether erhält man farblose Kristalle von Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-dicyclopentadienyl-bis(diphenylamino)-lutetat(III) (**4**):



Bei der Verfolgung dieser Reaktion im Kernresonanzspektrometer zeigt sich, dass nach der Zugabe von Diphenylamin zu einer benzolischen Lösung von **1** zunächst nur eine Methyl-Brücke durch einen Diphenylamin-Liganden unter Bildung von **2** ersetzt wird: Das Singulett für die sechs Protonen der beiden Brücken-Methylgruppen von **1** ($\delta -0.89$) wird durch ein neues Singulett bei $\delta -0.48$ für die drei Protonen der verbleibenden Methylgruppe in **2** verdrängt. Beim Fortschreiten der

Reaktion verschwindet nach wenigen Minuten auch dieses Signal. Für das gebildete methylnfreie Dicyclopentadienyllutetium-di(μ -diphenylamino)-(N,N,N',N' -tetramethylethylendiamin)lithium (**3**) findet man die erwarteten Singulets bei δ 1.46 (NCH_2), 1.55 (NCH_3) und 6.02 (C_5H_5), sowie ein Multiplett für die Phenylgruppen zwischen 6.7 und 7.6 ppm. Einen solchen schrittweisen Ersatz der Methyl-Brücken aus **1** haben wir auch bei dessen Umsetzung mit Diphenylphosphan [14] und Diphenylarsan [15] gefunden. Anders als dort verkleinern sich aber jetzt die der Spezies **3** zugeordneten Signale mit zunehmender Reaktionsdauer relativ zum Restprotonensignal des als Lösungsmittel eingesetzten Benzol- d_6 . Es beginnt ein weißer Feststoff auszufallen. Nach ca. 1 h sind im 1H -NMR-Spektrum keine Signale mehr für **3** zu finden.

Das gebildete **3** ist offensichtlich aus sterischen Gründen in dieser Form mit zwei sperrigen Diphenylamin-Brücken zwischen Lutetium und Lithium nicht beständig. Der Vierring wird geöffnet. Es entsteht ein im unpolaren Lösungsmittel Benzol unlösliches Kation-Anion-Paar mit jetzt zwei endständigen Diphenylamin-Liganden am Lutetium. Dieses Salz löst sich im polaren Tetrahydrofuran/Ether-Gemisch. Unter Verdrängung des tmed am Lithium durch Tetrahydrofuran entsteht das Salz **4**:



Das auf gleiche Weise wie **1** [16] zugängliche Samarium-Derivat **5** reagiert analog unter Bildung von Bis(N,N,N',N' -tetramethylethylendiamin)lithium-dicyclopentadienyl-bis(diphenylamino)samarat(III) (**6**), das in Form gelber Kristalle isoliert wird.

Röntgenstrukturanalyse von **4**

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass in **4** im Gegensatz zu den homologen Phosphor- und Arsen-Derivaten [14,15] ein Ionenpaar vorliegt. In der Einheitszelle befinden sich neben zwei Salzpaaren ausserdem zwei Moleküle Diethylether (Fig. 1). Das Anion $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(\text{NPh}_2)_2]^-$ wird aus einem von den Mittelpunkten der

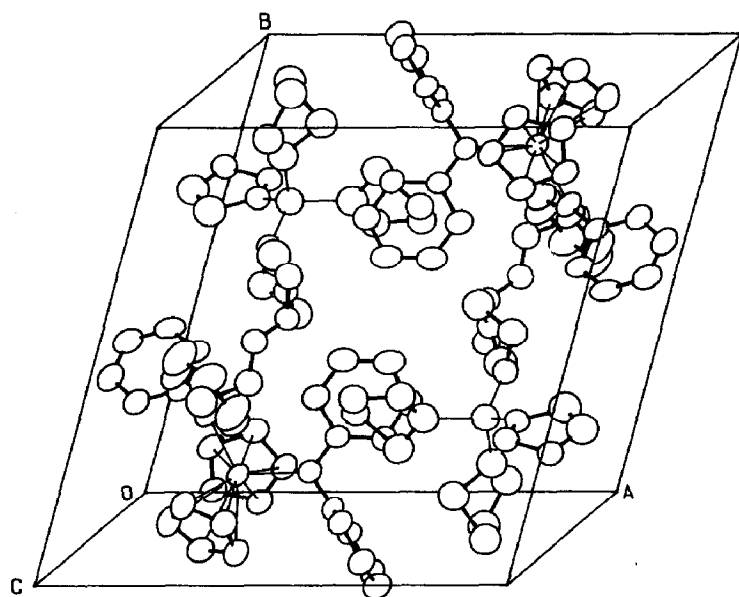


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der Einheitszelle von $[\text{Li}(\text{THF})_4][(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2] \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

beiden Cyclopentadienylliganden und den Stickstoffatomen der beiden Diphenylamin-Gruppen verzerrt tetraedrisch umgebenen Lutetiumatom gebildet (Fig. 2). Die Abstände Lu–N sind darin mit 229.0(7) bzw. 229.3(7) pm erwartungsgemäss kürzer

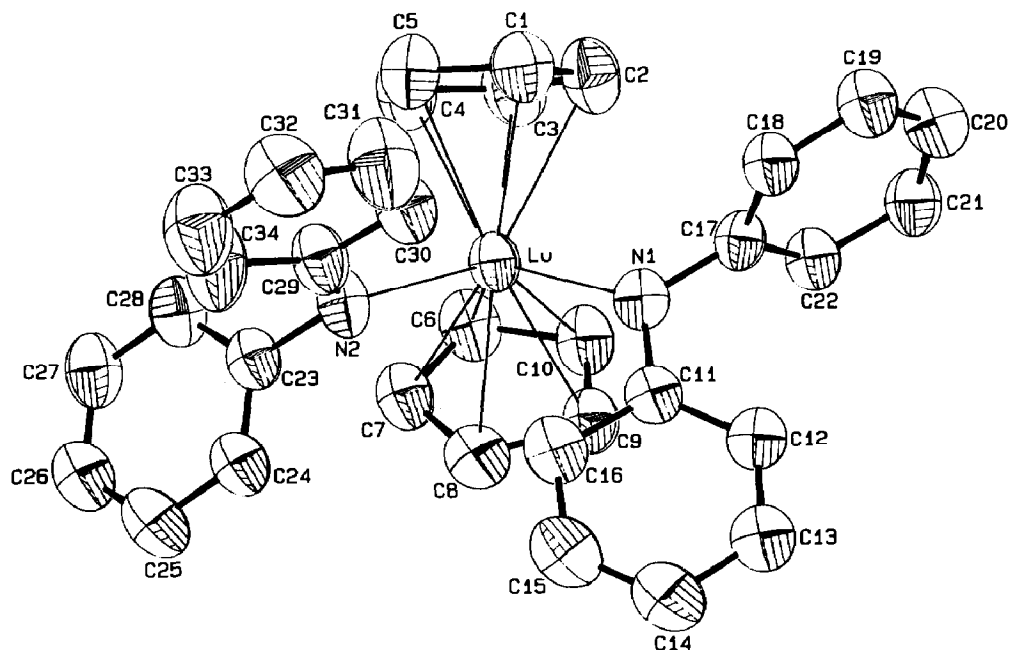


Fig. 2. ORTEP-Darstellung des Anions von 4. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) (Cp bezeichnet die Mittelpunkte der Cyclopentadienylliganden): Lu–Cp(1) 237(1), Lu–Cp(2) 236(1), Lu–N(1) 229.0(7), Lu–N(2) 229.3(7), Cp(1)–Lu–Cp(2) 125.5(5), Cp(1)–Lu–N(1) 107.4(3), Cp(1)–Lu–N(2) 105.8(4), Cp(2)–Lu–N(1) 105.0(3), Cp(2)–Lu–N(2) 108.4(4), N(1)–Lu–N(2) 102.4(3).

als die koordinative Lu–N-Bindung in $(C_{11}H_{19}O_2)_3Lu-NC_6H_7$ (249.2(8) pm) [17], entsprechen aber den Abständen Y–N (227.4(5) und 225.3(5) pm) in $(C_5Me_5)_2Y-N(SiMe_3)_2$ [5], Ce–N (235.7(7) und 234.9(7) pm) in $C_5Me_5Ce(N(SiMe_3)_2)_2$ [9], Eu–N (225.9 pm) in $Eu(N(SiMe_3)_2)_3$ [18], Gd–N (223.9(5) und 226.4(5) pm) in $((Me_3Si)_2N)_2Gd(\mu-Cl)_2Gd(N(SiMe_3)_2)_2$ [19] und Ho–N (227.9(2) und 234.5(2)) in $Li(Ho(NMeCH_2CH_2NMe_2)_4$ [20]. Die relative Nähe des doch recht sperrigen Diphenylamin-Liganden zum Lutetium führt zu einer Aufweitung des Winkels N(1)–Lu–N(2) ($102.4(3)^\circ$) im Vergleich zu den Winkeln am Lutetium in den entsprechenden Diphenylphosphino- (86.8°) und Diphenylarsino-verbrückten Verbindungen ($81.14(6)^\circ$). Auch der Winkel Cp(1)–Lu–Cp(2) (125.5°) ist im Vergleich zu diesen Analog-Verbindungen (131.2° bei PPh_2 und $131.9(7)^\circ$ bei $AsPh_2$) verkleinert.

Das Kation zeigt ein von vier THF-Molekülen tetraedrisch umgebenes Lithiumatom mit normaler Bindungsgeometrie. Die THF-Moleküle weisen wie die sich ebenfalls in der Einheitszelle findenden Diethylethermoleküle eine Fehlordnung auf, die nicht vollständig gelöst werden konnte.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluss von Luft und Wasser unter Argon als Schutzgas in Schlenkcolben ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Kalium getrocknet und vor der Benutzung frisch vom Trockenmittel abdestilliert.

Tetrakis(tetrahydrofuran)lithium-dicyclopentadienyl-bis(diphenylamino)lutetat(III) (4)

Zu 1.2 g (2.62 mmol) **1**, gelöst in 15 ml Benzol werden 0.89 g (5.26 mmol) $(C_6H_5)_2NH$, gelöst in 5 ml Benzol bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionslösung bleibt farblos. Es entweicht Methan. Nach 10 min beginnt ein weißer Feststoff auszufallen. Nach 1 h ist dieser Vorgang beendet; die überstehende Lösung wird abgossen und der zurückbleibende Feststoff in einer Mischung aus THF/Diethylether (3/1) bei Raumtemperatur gelöst. Beim langsamen Eindampfen im Vakuum kristallisiert **4** in Form farbloser Kristalle. Ausbeute 2.31 g (87%). Zersetzungsbereich: $128-130^\circ C$; ab $82^\circ C$ beginnt bereits Abgabe von Ether aus dem Kristall [21*]. ^1H-NMR (THF- d_8 , $25^\circ C$, 80 MHz): δ 1.07 und 3.35 (Et₂O), 1.70 und 3.55 (m, THF), 5.43 (s, C₅H₅), 6.3–7.3 (m, C₆H₅); $^{13}C-NMR$ (THF- d_8 , $25^\circ C$, 20.115 MHz): δ 138.57 (m, C₆H₅), 109.21 (s, C₅H₅), 68.21 und 26.34 (THF), 66.31 und 15.64 (Et₂O).

Dicyclopentadienylsamarium-di(μ-methyl)-(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium (5)

2.6 g (10.1 mmol) $SmCl_3$ werden in 100 ml THF suspendiert. Dazu tropft man die stöchiometrisch äquivalente Menge an NaC_5H_5 in THF (11 ml einer 1.83 M Lösung). Anschliessend fügt man 1.5 ml (10.1 mmol) tmed hinzu. Die Reaktionsmischung wird auf $-78^\circ C$ abgekühlt und man tropft unter Rühren 50.6 ml einer 0.4 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (20.2 mmol) zu. Nach beendetem Zutropfen wird noch 3 h bei $-78^\circ C$ gerührt und anschliessend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Rückstand in Ether aufgenommen und filtriert. Aus der klaren Lösung fällt bei -30°C **5** in Form tiefgelber Kristalle aus. Ausbeute 3.85 g (88%). Zersetzungsbereich $102\text{--}106^{\circ}\text{C}$. Analysen: gef.: C, 49.11; H, 7.12; N, 7.57; $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{LiSm}$; ber.: C, 49.84; H, 7.44; N, 6.46%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C , 80 MHz): δ -4.57 (s, breit, $\mu\text{-CH}_3$), 2.46 (s, NCH_2), 2.81 (s, NCH_3), 8.25 (s, C_5H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C , 67.922 MHz): δ 107.02 (s, C_5H_5), 47.21 (s, NCH_3), 57.60 (s, NCH_2).

Bis(N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin)lithium-dicyclopentadienyl-bis(diphenylamino)samarat(III) (6)

Zu 1.03 g (2.37 mmol) **5**, gelöst in 15 ml Benzol werden 0.8 g (4.75 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, gelöst in 5 ml Benzol bei Raumtemperatur zugegeben. Die

Tabelle 1

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) in $[\text{Li}(\text{OC}_4\text{H}_8)_4][(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{-Lu}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]\cdot\text{OC}_4\text{H}_{10}$ (Anion)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Lu	-0.21958(2)	-0.07550(3)	-0.17991(3)	3.14
C(1)	-0.2450(7)	0.0008(8)	-0.3340(9)	4.62
C(2)	-0.2690(7)	0.0847(8)	-0.2303(11)	4.93
C(3)	-0.1799(8)	0.0928(8)	-0.1624(11)	4.81
C(4)	-0.1062(7)	0.0206(9)	-0.2178(11)	5.43
C(5)	-0.1470(7)	-0.0379(9)	-0.3313(10)	4.87
C(6)	-0.1382(7)	0.0014(7)	0.0292(8)	4.06
C(7)	-0.1126(7)	-0.1003(7)	0.0004(8)	3.92
C(8)	-0.1984(7)	-0.1372(7)	-0.0108(8)	4.09
C(9)	-0.2785(7)	-0.0537(7)	0.0130(8)	3.87
C(10)	-0.2419(7)	0.0294(7)	0.0348(8)	3.92
N(1)	-0.3790(5)	-0.0930(5)	-0.2309(6)	3.33
C(11)	-0.4151(6)	-0.1673(6)	-0.2243(6)	3.15
C(12)	-0.5118(7)	-0.1598(7)	-0.2057(7)	3.56
C(13)	-0.5425(7)	-0.2372(7)	-0.1966(7)	3.96
C(14)	-0.4798(9)	-0.3253(8)	-0.2066(9)	4.97
C(15)	-0.3851(9)	-0.3339(8)	-0.2276(10)	4.90
C(16)	-0.3510(8)	-0.2577(7)	-0.2402(9)	4.22
C(17)	-0.4485(6)	-0.0099(6)	-0.2299(7)	3.10
C(18)	-0.4901(6)	0.0007(7)	-0.3299(7)	3.51
C(19)	-0.5574(7)	0.0853(7)	-0.3288(8)	4.29
C(20)	-0.5849(8)	0.1585(8)	-0.2275(9)	4.46
C(21)	-0.5497(7)	0.1501(8)	-0.1237(9)	4.00
C(22)	-0.4799(6)	0.0649(6)	-0.1287(7)	3.39
N(2)	-0.1382(5)	-0.2295(6)	-0.2852(7)	4.02
C(23)	-0.0564(6)	-0.2728(6)	-0.2334(7)	3.46
C(24)	-0.0638(7)	-0.3479(6)	-0.2023(7)	3.71
C(25)	0.0149(8)	-0.3880(6)	-0.1443(8)	4.33
C(26)	0.1011(8)	-0.3542(7)	-0.1184(8)	4.24
C(27)	0.1104(7)	-0.2830(8)	-0.1544(9)	4.45
C(28)	0.0316(7)	-0.2425(7)	-0.2120(9)	4.41
C(29)	-0.1491(7)	-0.2776(7)	-0.4027(8)	4.16
C(30)	-0.2338(8)	-0.2479(8)	-0.4665(8)	4.54
C(31)	-0.2449(10)	-0.2942(12)	-0.5840(12)	7.12
C(32)	-0.1857(11)	-0.3797(11)	-0.6484(10)	6.38
C(33)	-0.1017(11)	-0.4122(12)	-0.5839(12)	6.97
C(34)	-0.0837(9)	-0.3597(12)	-0.4687(10)	6.29

Reaktionslösung bleibt gelb, es entweicht Methan und am Kolbenboden sammelt sich ein dunkelrotes Öl. Die überstehende Lösung wird von dem hochviskosen Öl abgossen und wenig THF zu dem Öl hinzugegeben. Die Lösung wird stark eingeeengt, wobei ein gelbes Pulver ausfällt. Die überstehende Lösung wird abgossen und das gelbe Pulver im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.65 g (32%). Zersetzungspunkt: 187 °C [21*]. ¹H-NMR (THF-*d*₈, 25 °C, 80 MHz): δ 2.09 (s, NCH₃), 2.22 (s, NCH₂), 6.52–7.40 (m, C₆H₅), 8.60 (s, C₅H₅); ¹³C-NMR (THF-*d*₈, 25 °C, 20.115 MHz): δ 131 (m, C₆H₅), 101.63 (s, C₅H₅), 57.92 (s, NCH₂), 45.95 (s, NCH₃).

Kristallstrukturanalyse

4 kristallisiert triklin mit den Gitterkonstanten *a* 1418.8(8), *b* 1512.7(6), *c* 1301.6(4) pm und α 114.68(3), β 99.85(3), γ 76.55(4)° mit *Z* = 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ (Nr. 2). Unter Verwendung eines automatischen Vierkreisdiffraktometers Enraf-Nonius CAD-4 wurden bei 138(5) K mit

Tabelle 2

Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren (Å²) in [Li(OC₄H₈)₄][(C₅H₅)₂Lu(N(C₆H₅)₂)₂]⁺OC₄H₁₀ (Kation)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Li	-0.2215(21)	-0.7243(21)	-0.4451(25)	0.074(6)
C(1)	-0.3460(15)	-0.7159(16)	-0.4032(19)	0.091(5)
C(35)	-0.3884(19)	-0.6486(21)	-0.3044(24)	0.081(7)
C(36)	-0.4895(20)	-0.6577(20)	-0.3227(24)	0.080(6)
C(37)	-0.5026(17)	-0.7154(18)	-0.4600(21)	0.072(6)
C(38)	-0.3913(22)	-0.7953(23)	-0.4616(27)	0.088(7)
C(2)	-0.1294(10)	-0.7046(10)	-0.3157(12)	0.057(3)
C(39)	-0.1250(16)	-0.7269(16)	-0.2206(19)	0.063(5)
C(40)	-0.0167(15)	-0.7492(16)	-0.1840(19)	0.062(5)
C(41)	0.0310(24)	-0.7029(25)	-0.2162(30)	0.099(9)
C(42)	-0.0354(25)	-0.6782(26)	-0.3214(30)	0.099(9)
C(3)	-0.2159(10)	-0.6371(11)	-0.5048(13)	0.061(3)
C(43)	-0.2128(20)	-0.5408(21)	-0.4474(25)	0.082(7)
C(44)	-0.3110(23)	-0.4925(24)	-0.5078(28)	0.093(8)
C(45)	-0.2971(14)	-0.5641(15)	-0.6255(18)	0.057(4)
C(46)	-0.2503(25)	-0.6412(26)	-0.6136(31)	0.103(9)
C(4)	-0.2026(14)	-0.8489(14)	-0.5630(17)	0.085(5)
C(47)	-0.1803(22)	-0.9068(23)	-0.6663(27)	0.090(8)
C(48)	-0.2072(24)	-1.0144(25)	-0.6949(30)	0.097(8)
C(49)	-0.1815(22)	-1.0242(23)	-0.6057(28)	0.093(8)
C(50)	-0.2707(22)	-0.9253(23)	-0.5884(27)	0.090(7)
C(5)	0.6731(13)	0.4673(12)	-0.0006(15)	0.063(4)
C(51)	0.6263(16)	0.4279(18)	0.0532(20)	0.057(5)
C(52)	0.6341(25)	0.3224(25)	-0.0168(30)	0.073(8)
C(53)	0.6730(19)	0.5694(19)	0.0606(22)	0.072(5)
C(54)	0.7544(26)	0.6005(25)	0.0169(30)	0.094(8)
C(5b)	0.7114(13)	0.4675(12)	-0.0107(14)	0.062(4)
C(51b)	0.6300(25)	0.4612(26)	0.0453(30)	0.088(8)
C(52b)	0.6193(29)	0.3495(30)	-0.0055(35)	0.086(11)
C(53b)	0.7136(26)	0.5707(26)	0.0120(31)	0.093(8)
C(54b)	0.8188(20)	0.5589(20)	-0.0520(24)	0.080(6)

Mo- K_{α} -Strahlung (Graphitmonochromator) nach der ω -Scan-Methode die Intensitäten von 10163 unabhängigen Reflexen mit $1^{\circ} \leq 2\theta \leq 55^{\circ}$ gemessen. 8535 Reflexe mit den Intensitäten $I \geq 6\sigma(I)$ wurden für die Strukturbestimmung verwendet. Die Intensitäten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur, sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (ψ -Scans) unterzogen. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst und mit Block-Matrix Least-Squares verfeinert ($R = 0.0746$, $R_w = 0.0829$). Wegen starker Fehlordnung im Kation wurden dessen Atome mit dem Besetzungsfaktor 0.5 isotrop verfeinert. Die Wasserstoffpositionen im Anion sind berechnet ($d(\text{C-H})$ 108 pm) und mit konstantem, isotropen Temperaturfaktor ($U_{\text{iso}} 0.05 \text{ \AA}^2$) dem Strukturmodell zugefügt worden. In Tab. 1 und 2 sind die fraktionellen Atomkoordinaten angegeben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54503, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 H. Schumann, E. Palamidis, J. Loebel, *J. Organomet. Chem.*, 384 (1990) C49.
- 2 R.E. Maginn, S. Manastyrskyj, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 672.
- 3 E.O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 141.
- 4 D.C. Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 349.
- 5 K.H. den Haan, J.L. de Boer, J.H. Teuben, A.L. Spek, B. Kojic-Prodic, G.R. Hays, R. Huis, *Organometallics*, 5 (1986) 1726.
- 6 M. Booij, N.H. Kiens, H.J. Heeres, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 79.
- 7 H.J. Heeres, J. Renkema, M. Booij, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics*, 7 (1988) 2495.
- 8 T.D. Tilley, R.A. Andersen, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3267.
- 9 H.J. Heeres, A. Meetsma, J.H. Teuben, R.D. Rogers, *Organometallics*, 8 (1989) 2637.
- 10 L.N. Bochkarev, S.B. Shustov, T.V. Guseva, S.F. Zhiltsov, *Zh. Obshch. Khim.*, 58 (1988) 923; *J. Gen. Chem. USSR*, 58 (1988) 819.
- 11 J.E. Bercaw, D.L. Davies, P.T. Wolczanski, *Organometallics*, 5 (1986) 443.
- 12 S.P. Nolan, D. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7844.
- 13 W.J. Evans, J.H. Meadows, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1291.
- 14 H. Schumann, E. Palamidis, G. Schmid, R. Boese, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 726.
- 15 H. Schumann, E. Palamidis, J. Loebel, J. Pickardt, *Organometallics*, 7 (1988) 1008.
- 16 H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, M.J. Heeg, D. van der Helm, *Organometallics*, 4 (1985) 321.
- 17 S.J. Schuchart-Wasson, D.E. Sands, W.F. Wagner, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 187.
- 18 J.S. Ghotra, M.B. Hursthouse, A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 669.
- 19 H.C. Aspinall, D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, K.D. Sales, N.P.C. Walker, B. Hussain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 623.
- 20 H. Schumann, P.R. Lee, J. Loebel, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1897.
- 21 Bereits beim Trocknen von **4** und **6** im Vakuum bei Raumtemperatur wird aus der Koordinationssphäre der Kationen THF und Et₂O bzw. tmed abgegeben. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich von **4** und **6** korrekte Elementaranalysen zu erhalten. Die zur Röntgenstrukturanalyse benutzten Kristalle von **4** wurden aus der konzentrierten Lösung genommen.