

Journal of Organometallic Chemistry, 417 (1992) 363–375
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21993

Neodym(III)komplexe mit stark raumerfüllenden Cyclopentadienyl- und Benzamidinat-Liganden: Ein Vergleich

Anja Recknagel, Friedrich Knösel, Heinz Gornitzka, Mathias Noltemeyer,
 Frank T. Edelmann *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4,
 W-3400 Göttingen (Deutschland)*

und Ulrich Behrens

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 25. April 1991)

Abstract

$[\text{Cp}^{**}_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2]$ (**1**) has been prepared by treatment of $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ with two equivalents of KCp^{**} (Cp^{**} = 1,3-di-*t*-butylcyclopentadienyl). Similarly, $\text{Li}[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$ reacts with $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ to give $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (**2**). Recrystallization of **2** from DME/hexane yields the binuclear derivative $(\mu\text{-DME})\{[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2\}_2$ (**3**). The molecular structures of **1**, **2** and **3** have been determined by X-ray diffraction. The 2,4,6-trisubstituted benzamidinate anion $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ can be regarded as a steric equivalent of bulky cyclopentadienyl ligands such as Cp^* or Cp^{**} .

Zusammenfassung

$[\text{Cp}^{**}_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2]$ (**1**) wurde durch Umsetzung von $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ mit zwei Äquivalenten KCp^{**} erhalten (Cp^{**} = 1,3-Di-*t*-butylcyclopentadienyl). In ähnlicher Weise reagiert $\text{Li}[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$ mit $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ zu $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (**2**). Umkristallisation von **2** aus DME/Hexan liefert das zweikernige Derivat $(\mu\text{-DME})\{[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2\}_2$ (**3**). Die Molekülstrukturen von **1**, **2** und **3** wurden röntgenographisch bestimmt. Das 2,4,6-trisubstituierte Benzamidinat anion $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ kann als sterisches Äquivalent zu raumerfüllenden Cyclopentadienylliganden wie Cp^* oder Cp^{**} angesehen werden.

Einleitung

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanid(III)halogenide sind wertvolle Ausgangsmaterialien für die Synthese neuer Organolanthanidkomplexe [1,2]. Die formal siebenfach koordinierten Komplexfragmente Cp^*_2LnCl sind koordinativ ungesättigt und zeigen eine starke Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl am

Lanthanidatom. Dies geschieht in der Regel durch Anlagerung von THF oder Alkalihalogenid. So kennt man zwei Reihen von $\text{Cp}^{**}_2\text{LnCl}$ -Derivaten: $\text{Cp}^{**}_2\text{LnCl}(\text{THF})$ und $\text{Cp}^{**}_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{ML}_2$ ($M = \text{Alkalimetall}$, $L = \text{Ether}$, THF, 1/2DME) [3–7]. In früheren Arbeiten zur Koordinationschemie der Lanthanide konnten wir zeigen, daß sich silylierte Benzamidinatianionen des Typs $[\text{RC}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ gegenüber diesen Elementen wie sterische Cyclopentadienyl-Äquivalente verhalten [8–10]. In der vorliegenden Arbeit sollen die Ligandeneigenschaften des stark raumerfüllenden Benzamidinatianions $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ mit denen des sperrigen Cyclopentadienylliganden 1,3-Di-*t*-butylcyclopentadienyl (= Cp^{**}) verglichen werden. Dazu wird die Reaktivität dieser beiden Liganden exemplarisch am Beispiel der Reaktion mit Neodymtrichlorid untersucht.

Lithiumsalze von silylierten Benzamidinatianionen, $\text{Li}[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$ ($R = \text{H}$, Me, OMe, CF_3), sind leicht erhältlich durch Addition von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ an *p*-substituierte Benzonitrilderivate [10,11]. Analog sind auch die Natriumsalze $\text{Na}[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$ ($R = \text{H}$, OMe, CF_3 , Ph) aus $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ zugänglich [11]. Reaktionen dieser Benzamidinatianionen mit Lanthanidtrichloriden liefern ausschließlich die homoleptischen Lanthanidbenzamidinate $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{Ln}$ [12], die den lange bekannten Cyclopentadienylkomplexen Cp_3Ln an die Seite zu stellen sind. Mit ca. 137° ist der Kegelwinkel von $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ nahezu identisch mit dem von Cp (136°) [10]. Die Einführung von Substituenten in *para*-Position des Phenylrings bewirkt erwartungsgemäß keine signifikante Änderung des Raumbedarfs der $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$ -Liganden. Zur Synthese eines Bis(benzamidinato)lanthanidchlorids wurde das Anion $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ [10] als der sperrigste der bisher bekannten Benzamidinatliganden gewählt. Auf der Seite der Cyclopentadienylliganden wurde das Anion des 1,3-Di-*t*-butylcyclopentadiens eingesetzt. Dieser Cp^{**} -Ligand wurde bisher kaum zur Stabilisierung neuer Organometallkomplexe der *f*-Elemente verwendet [13–17].

Ergebnisse und Diskussion

Neodymtrichlorid wurde in Form seines Bis-THF-Addukts [18] eingesetzt. Die Reaktion von $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ mit zwei Äquivalenten KCp^{**} in THF-Lösung (24 h Rückfluß) lieferte die dimere Verbindung **1** mit 42% Ausbeute:

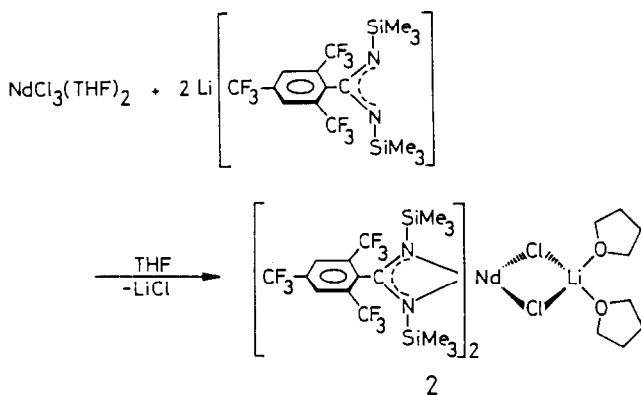


(1)

Durch Umkristallisieren aus Hexan konnte **1** in Form von gut ausgebildeten himmelblauen Kristallen erhalten werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei $\delta -4.79$ ppm ein breites Singulett für die *t*-Butylgruppen. Die Ringprotonen liefern zwei ebenfalls breite Signale bei $\delta 63.15$ bzw. -14.88 ppm im Intensitätsverhältnis 1:2. Koordiniertes THF läßt sich nicht nachweisen. Der massenhöchste Peak im EI-Massenspektrum entspricht dem Fragmention $[\text{Cp}^{**}_2\text{Nd}_2\text{Cl}_2]^+$. Mit hoher Intensität (68%) erscheint das monomere Molekül $\text{Cp}^{**}_2\text{NdCl}$.

Analog wurde $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ auch mit $\text{Li}[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$ im Molverhältnis 1:2 zur Reaktion gebracht. Dabei konnte die Verbindung $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (**2**) mit 34% Ausbeute isoliert

werden:



Ein Komplex der Zusammensetzung $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{NdCl}$ ist offenbar koordinativ ungesättigt (Koordinationszahl 5 am Neodym) und stabilisiert sich durch Anlagerung von Lithiumchlorid. Trotz des koordinierten Lithiumchlorids läßt sich **2** gut aus siedendem Hexan umkristallisieren und bildet dann ebenso wie die Verbindung **1** himmelblaue, würfelförmige Kristalle. Sowohl als Feststoff als auch in Lösung ist **2** sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die Phenylprotonen tieffeldverschoben als Singulett bei δ 12.56 ppm, während die Protonen der SiMe_3 -Gruppen ein Singulett bei δ -2.69 liefern. Im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum werden die Resonanzen der *ortho*- CF_3 -Gruppen bei δ -50.6 ppm und die der *para*- CF_3 -Gruppen bei δ -59.0 ppm beobachtet. Im Massenspektrum wird als Peak höchster Masse das Fragment $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Nd}$ (m/z 1078) beobachtet. Bei Versuchen, Einkristalle von **2** zu erhalten, wurde die Substanz auch aus einem Gemisch aus DME und Hexan umkristallisiert. Aus diesem Lösungsmittelgemisch wurde ein zweikerniger Komplex der Konstitution $(\mu\text{-DME})\{[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2\}$ (**3**) isoliert. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindung stimmen weitgehend mit denen von **2** überein. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Singulett der aromatischen Protonen bei δ 13.45 ppm und das der SiMe_3 -Gruppen bei δ -3.65 ppm. Signale der koordinierten Lösungsmittel wurden im Spektrum von **3** nicht beobachtet.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Komplexe **1**, **2** und **3**

Die Molekülstrukturen der Komplexe **1**–**3** wurden röntgenographisch bestimmt. Himmelblaue Einkristalle von **1** und **2** wurden durch langsames Abkühlen von heißgesättigten Hexanlösungen erhalten. Umkristallisation von **2** aus DME/Hexan lieferte hellblaue Einkristalle von **3**.

$[\text{Cp}^{**}_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**1**)

Figur 1 zeigt die Molekülstruktur von **1**. Atomkoordinaten sind in Tab. 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 aufgeführt. Es liegt ein dimeres Molekül vor, in dem zwei Cp^{**}Nd -Einheiten über Chlorbrücken verbunden sind. Der zentrale viergliedrige $\text{NdCl}_2\text{Nd}'$ -Ring liegt in einer Ebene, die die beiden

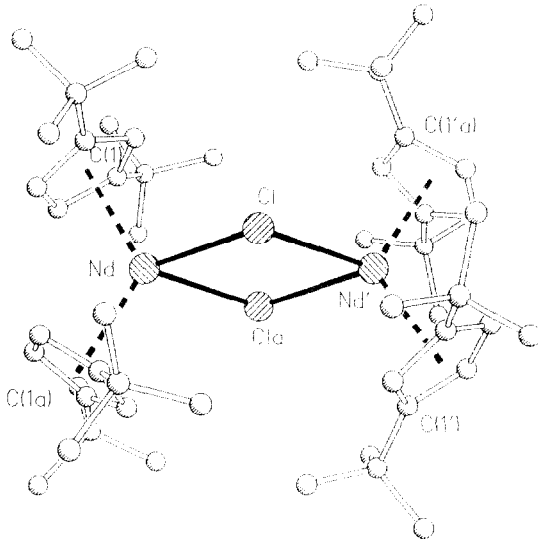


Fig. 1. Molekülstruktur von 1 (Nd und Nd' liegen auf einer zweizähligen Achse. Symmetrieäquivalente Positionen sind durch a gekennzeichnet.)

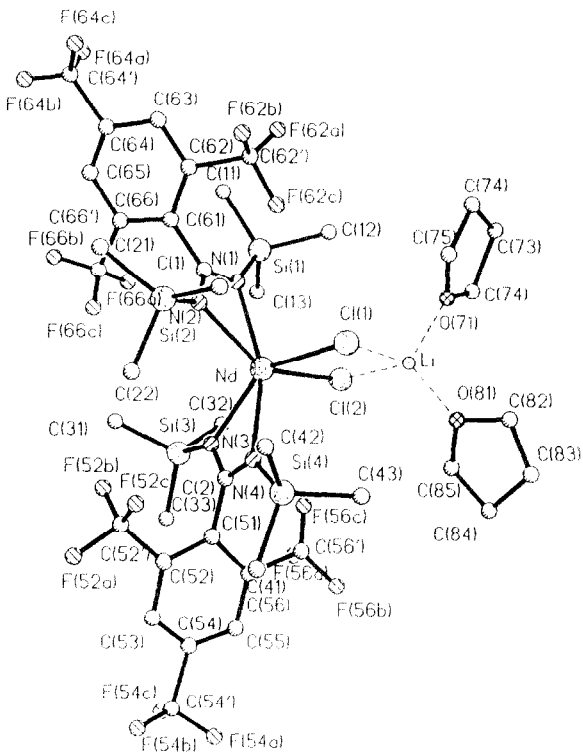


Fig. 2. Molekülstruktur von 2.

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **1**

| Atom | x | y | z | U_{eq}^a |
|--------|----------|----------|---------|------------|
| Nd | 7500 | 7500 | 6114(1) | 41(1) |
| C1 | 6529(2) | 8272(2) | 7038(2) | 53(2) |
| Nd' | 7500 | 7500 | 7965(1) | 40(1) |
| C1) | 7829(3) | 8966(3) | 5643(2) | 52(2) |
| C12) | 8659(3) | 8872(2) | 6005(2) | 50(2) |
| C(3) | 9324(3) | 8273(2) | 5826(2) | 50(1) |
| C(4) | 8870(3) | 7959(3) | 5350(2) | 55(2) |
| C15) | 7967(3) | 8385(3) | 5238(2) | 55(2) |
| C(1') | 6504(3) | 6097(2) | 8229(1) | 48(1) |
| C(2') | 5704(3) | 6604(3) | 8073(2) | 48(1) |
| C(3') | 5597(3) | 7215(2) | 8457(2) | 50(2) |
| C(4') | 6376(3) | 7099(2) | 8848(2) | 52(1) |
| C(5') | 6934(3) | 6425(3) | 8712(1) | 52(1) |
| C(11) | 7053(4) | 9614(3) | 5628(2) | 68(2) |
| C(12) | 7392(5) | 10199(3) | 5200(3) | 144(3) |
| C(13) | 5995(5) | 9335(3) | 5476(3) | 124(3) |
| C(14) | 6965(5) | 10034(3) | 6168(2) | 103(3) |
| C(31) | 10410(3) | 8119(3) | 6019(2) | 60(2) |
| C(32) | 11112(3) | 8653(3) | 5690(2) | 95(2) |
| C(33) | 10734(4) | 7277(3) | 5945(2) | 96(2) |
| C(34) | 10529(4) | 8319(3) | 6624(2) | 87(2) |
| C(11') | 6715(4) | 5288(3) | 8001(2) | 59(2) |
| C(12') | 6203(5) | 4689(3) | 8367(2) | 115(3) |
| C(13') | 6308(4) | 5212(3) | 7426(2) | 94(2) |
| C(14') | 7849(4) | 5097(3) | 7982(2) | 84(2) |
| C(31') | 4732(3) | 7800(3) | 8502(2) | 62(2) |
| C(32') | 5114(4) | 8613(3) | 8628(3) | 120(3) |
| C(33') | 4100(5) | 7838(4) | 7992(2) | 101(3) |
| C(34') | 4027(4) | 7534(3) | 8974(2) | 102(2) |

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von **1**

| | | | |
|---------------------------------------|----------|-----------------------|----------|
| Nd–Cl | 283.7(1) | Nd–Cl–Nd' | 106.0(1) |
| Nd'–Cl | 284.1(1) | Cl–Nd–Cl _a | 74.0(1) |
| Nd–C(1) | 279.4(4) | | |
| Nd–C(2) | 280.4(4) | | |
| Nd–C(3) | 280.9(4) | | |
| Nd–C(4) | 270.2(4) | | |
| Nd–C(5) | 269.3(4) | | |
| Nd–Ringmittelpunkt (C1–C5) 248.6(1) | | | |
| Nd'–C(1') | 280.4(4) | | |
| Nd'–C(2') | 280.9(4) | | |
| Nd'–C(3') | 279.8(4) | | |
| Nd'–C(4') | 269.8(4) | | |
| Nd'–C(5') | 269.7(4) | | |
| Nd–Ringmittelpunkt (C1'–C5') 248.7(1) | | | |

Tabelle 3

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **2**

| Atom | x | y | z | U_{eq}^a |
|--------|----------|----------|---------|-------------------|
| Nd | 2165(1) | 790(1) | 2241(1) | 52(1) |
| Cl(1) | 729(1) | 1763(1) | 2094(1) | 79(1) |
| Cl(2) | 1102(1) | 11(1) | 1341(1) | 81(1) |
| N(1) | 1859(3) | -219(3) | 2987(2) | 64(1) |
| N(2) | 2544(3) | 928(3) | 3331(2) | 69(1) |
| N(3) | 3590(3) | 570(2) | 1874(2) | 60(1) |
| N(4) | 2993(3) | 1798(2) | 1753(2) | 55(1) |
| C(1) | 2215(4) | 234(3) | 3434(2) | 60(1) |
| C(2) | 3579(3) | 1285(3) | 1647(2) | 53(1) |
| Li | -14(6) | 991(6) | 1270(5) | 81(1) |
| Si(1) | 1243(1) | -1081(1) | 2943(1) | 74(1) |
| Si(2) | 2970(2) | 1711(1) | 3765(1) | 94(1) |
| Si(3) | 4219(1) | -265(1) | 1840(1) | 78(1) |
| Si(4) | 2778(1) | 2759(1) | 1518(1) | 64(1) |
| C(11) | 1275(5) | -1621(4) | 3647(5) | 117(1) |
| C(12) | 45(4) | -854(4) | 2632(4) | 111(1) |
| C(13) | 1636(5) | -1740(4) | 2421(3) | 107(1) |
| C(21) | 3364(6) | 1532(4) | 4575(3) | 128(1) |
| C(22) | 3943(5) | 2055(4) | 3473(3) | 134(1) |
| C(23) | 2083(6) | 2481(4) | 3662(4) | 142(1) |
| C(31) | 4883(7) | -484(5) | 2573(3) | 191(1) |
| C(32) | 3406(5) | -1048(4) | 1630(4) | 154(1) |
| C(33) | 5008(4) | -279(4) | 1311(3) | 93(1) |
| C(41) | 3668(4) | 3252(3) | 1195(3) | 77(1) |
| C(32) | 2624(5) | 3331(3) | 2174(3) | 90(1) |
| C(43) | 1718(4) | 2819(4) | 955(3) | 106(1) |
| C(51) | 4252(3) | 1468(3) | 1256(2) | 53(1) |
| C(52) | 5122(4) | 1769(3) | 1490(3) | 62(1) |
| C(53) | 5724(4) | 1945(3) | 1123(3) | 72(1) |
| C(54) | 5490(4) | 1809(3) | 521(3) | 68(1) |
| C(55) | 4669(4) | 1519(3) | 283(3) | 65(1) |
| C(56) | 4054(4) | 1339(3) | 632(2) | 57(1) |
| C(61) | 2275(4) | -16(3) | 4086(3) | 65(1) |
| C(62) | 1609(4) | 147(4) | 4405(3) | 74(1) |
| C(63) | 1706(5) | -82(4) | 4996(3) | 86(1) |
| C(64) | 2462(5) | -461(4) | 5274(3) | 87(1) |
| C(65) | 3124(5) | -636(4) | 4978(3) | 82(1) |
| C(66) | 3040(4) | -407(4) | 4386(3) | 75(1) |
| O(71) | -1143(3) | 683(3) | 1474(2) | 102(1) |
| C(72) | -1652(5) | 51(5) | 1198(4) | 134(1) |
| C(73) | -2334(6) | -89(6) | 1520(4) | 171(1) |
| C(74) | -2216(6) | 389(5) | 2021(4) | 138(1) |
| C(75) | -1520(5) | 954(5) | 1942(4) | 131(1) |
| O(81) | -297(3) | 1316(3) | 453(2) | 100(1) |
| C(82) | 987(7) | 1784(7) | 195(4) | 261(1) |
| C(83) | -931(7) | 2037(6) | -341(5) | 213(1) |
| C(84) | -51(6) | 1765(5) | -451(4) | 148(1) |
| C(85) | 189(5) | 1166(4) | 0(3) | 103(1) |
| C(51') | 5420(4) | 1906(4) | 2144(3) | 85(1) |
| F(52A) | 6223(3) | 2169(4) | 2285(2) | 198(1) |
| F(52B) | 5426(4) | 1291(3) | 2467(2) | 182(1) |
| F(52C) | 4933(3) | 2394(3) | 2369(2) | 140(1) |

Tabelle 3 (Fortsetzung)

| Atom | x | y | z | U_{eq}^a |
|--------|----------|----------|---------|------------|
| C(54') | 6168(5) | 1992(5) | 137(3) | 100(1) |
| F(54A) | 5804(3) | 2309(4) | -358(3) | 198(1) |
| F(54B) | 6825(3) | 2426(3) | 382(3) | 164(1) |
| F(54C) | 6542(4) | 1363(3) | -12(3) | 174(1) |
| C(56') | 3178(3) | 1006(3) | 317(2) | 70(1) |
| F(56A) | 3274(6) | 611(7) | -140(4) | 174(1) |
| F(56B) | 2632(5) | 1552(4) | 111(5) | 155(1) |
| F(56C) | 2724(5) | 596(6) | 619(3) | 130(1) |
| F(56D) | 2936(7) | 1230(7) | -224(3) | 117(1) |
| F(56E) | 2492(4) | 1182(9) | 541(5) | 152(1) |
| F(56F) | 3185(8) | 265(3) | 302(7) | 156(1) |
| C(62') | 753(5) | 564(5) | 4150(4) | 106(1) |
| F(62A) | 48(3) | 89(4) | 4135(3) | 192(1) |
| F(62B) | 578(5) | 1119(4) | 4462(3) | 229(1) |
| F(62C) | 640(3) | 781(3) | 3603(2) | 149(1) |
| C(64') | 2540(4) | -711(3) | 5922(3) | 117(1) |
| F(64A) | 1830(5) | -1066(6) | 6002(4) | 160(1) |
| F(64B) | 3226(8) | -1145(8) | 6102(5) | 304(1) |
| F(64C) | 2579(9) | -150(5) | 6292(4) | 267(1) |
| F(64D) | 3307(5) | -511(7) | 6228(4) | 135(1) |
| F(64E) | 2517(10) | -1449(4) | 5971(5) | 161(1) |
| F(64F) | 2012(7) | -309(7) | 6176(4) | 143(1) |
| C(66') | 3809(5) | -616(5) | 4087(3) | 105(1) |
| F(66A) | 3571(3) | -1097(3) | 3634(2) | 148(1) |
| F(66B) | 4456(3) | -998(4) | 4436(2) | 177(1) |
| F(66C) | 4172(3) | -30(3) | 3869(3) | 154(1) |

^a U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

gewinkelten Cp^{**}_2Nd -Einheiten jeweils halbiert. Sehr ähnliche Strukturen wurden von Lappert et al. bei den 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Komplexen $[\{(Me_3Si)_2C_5H_3\}_2PrCl]_2$ [19] und $[\{(Me_3Si)_2C_5H_3\}_2UCl]_2$ [20] nachgewiesen. Diese Verbindungen sind jedoch nicht isostrukturell mit **1**. Kürzlich wurde auch mit der Verbindung $[Cp^{**}_2Lu(\mu-Cl)]_2$ ein analoger Komplex mit dem 1,3-Di-*t*-butylcyclopentadienyl-Liganden röntgenographisch charakterisiert [13]. In **1** liegen die Nd-C-Abstände zu den Cp^{**} -Liganden in einem Bereich von 269.3 bis 280.9 pm (Mittelwert: 276.1 pm). Exakt der gleiche Mittelwert wurde auch für die Nd-C(Ring)-Abstände in der Verbindung $Cp^{**}_2NdCH(SiMe_3)_2$ gefunden [21]. Die gekreuzte

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von **2**

| | | | |
|----------|-----------|----------------|----------|
| Nd-N(1) | 254.5(5) | N(1)-Nd-N(2) | 54.7(1) |
| Nd-N(2) | 246.2(5) | N(1)-C(1)-N(2) | 120.3(5) |
| Nd-N(3) | 259.0(5) | N(3)-Nd-N(4) | 54.5(1) |
| Nd-N(4) | 252.6(4) | N(3)-C(2)-N(4) | 120.7(5) |
| Nd-Cl(1) | 271.0(2) | Cl(1)-Nd-Cl(2) | 82.6(1) |
| Nd-Cl(2) | 271.0(2) | Cl(1)-Li-Cl(2) | 97.1(3) |
| Cl(1)-Li | 240.2(10) | | |
| Cl(2)-Li | 237.2(10) | | |

Tabelle 5

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-3}$) von 3

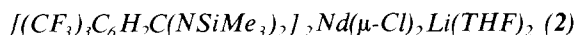
| Atom | x | y | z | U_{eq}^{a} |
|--------|------------|------------|------------|----------------------------|
| Nd | 0.25943(3) | 0.72287(3) | 0.73260(2) | 0.0540(4) |
| Cl(1) | 0.2627(2) | 0.6200(2) | 0.6204(1) | 0.087(3) |
| Cl(2) | 0.4139(2) | 0.8456(2) | 0.6335(1) | 0.087(3) |
| Si(1) | 0.5437(2) | 0.6425(2) | 0.7656(1) | 0.088(3) |
| Si(2) | 0.1231(2) | 0.4674(2) | 0.8475(1) | 0.074(3) |
| Si(3) | 0.0060(2) | 0.8016(2) | 0.6763(2) | 0.096(3) |
| Si(4) | 0.2135(3) | 0.9412(2) | 0.8546(2) | 0.129(5) |
| Li | 0.4019(14) | 0.7387(15) | 0.5481(8) | 0.099(20) |
| N(1) | 0.4048(5) | 0.6264(5) | 0.7817(3) | 0.068(7) |
| N(2) | 0.2345(5) | 0.5522(4) | 0.8140(3) | 0.059(6) |
| C(1) | 0.3363(6) | 0.5480(5) | 0.8154(4) | 0.058(8) |
| C(2) | 0.3739(6) | 0.4475(6) | 0.8561(4) | 0.067(9) |
| C(3) | 0.3674(7) | 0.4415(7) | 0.9274(4) | 0.077(10) |
| C(4) | 0.3983(7) | 0.3497(8) | 0.9643(5) | 0.090(12) |
| C(5) | 0.4360(8) | 0.2618(8) | 0.9317(5) | 0.091(12) |
| C(6) | 0.4420(7) | 0.2649(7) | 0.8622(5) | 0.087(11) |
| C(7) | 0.4138(6) | 0.3571(7) | 0.8229(4) | 0.077(10) |
| C(8) | 0.3245(5) | 0.5404(4) | 0.9688(3) | 0.106(15) |
| F(1) | 0.2337(5) | 0.5743(5) | 0.9612(3) | 0.145(10) |
| F(2) | 0.3145(7) | 0.5110(6) | 1.0339(3) | 0.207(16) |
| F(3) | 0.3927(5) | 0.6169(6) | 0.9458(4) | 0.173(13) |
| C(9) | 0.4694(7) | 0.1555(5) | 0.9718(4) | 0.133(23) |
| F(4) | 0.4018(11) | 0.0844(12) | 0.9724(10) | 0.119(23) |
| F(5) | 0.5638(9) | 0.1256(13) | 0.9408(11) | 0.184(53) |
| F(6) | 0.4645(20) | 0.1662(14) | 1.0349(6) | 0.187(49) |
| F(41) | 0.3980(14) | 0.1293(22) | 1.0300(8) | 0.227(61) |
| F(51) | 0.4867(21) | 0.0766(15) | 0.9369(12) | 0.315(83) |
| F(61) | 0.5563(13) | 0.1798(15) | 0.9838(15) | 0.151(33) |
| C(10) | 0.4282(6) | 0.3499(5) | 0.7430(3) | 0.100(16) |
| F(7) | 0.3715(17) | 0.4185(13) | 0.7156(9) | 0.110(24) |
| F(8) | 0.4094(17) | 0.2564(7) | 0.7317(8) | 0.147(31) |
| F(9) | 0.5276(8) | 0.3721(19) | 0.7146(11) | 0.161(31) |
| F(71) | 0.5120(14) | 0.2989(19) | 0.7138(11) | 0.265(60) |
| F(81) | 0.3446(14) | 0.2979(21) | 0.7454(9) | 0.165(34) |
| F(91) | 0.4273(22) | 0.4423(10) | 0.7073(12) | 0.137(32) |
| N(3) | 0.0817(5) | 0.8106(6) | 0.7267(4) | 0.070(8) |
| N(4) | 0.1724(6) | 0.8693(5) | 0.7986(4) | 0.071(8) |
| C(11) | 0.0939(6) | 0.8793(6) | 0.7677(4) | 0.063(9) |
| C(12) | 0.0170(7) | 0.9760(7) | 0.7791(4) | 0.073(10) |
| C(13) | 0.0392(7) | 1.0738(7) | 0.7332(5) | 0.082(11) |
| C(14) | -0.0322(8) | 1.1603(8) | 0.7430(6) | 0.095(13) |
| C(15) | -0.1264(9) | 1.1498(9) | 0.7968(7) | 0.101(14) |
| C(16) | -0.1491(8) | 1.0584(9) | 0.8421(6) | 0.100(14) |
| C(17) | -0.0789(8) | 0.9698(8) | 0.8337(5) | 0.093(12) |
| C(18) | 0.1427(5) | 1.0958(5) | 0.6694(3) | 0.098(15) |
| F(10) | 0.1870(20) | 1.0099(8) | 0.6479(12) | 0.098(23) |
| F(11) | 0.1169(24) | 1.1544(29) | 0.6191(8) | 0.216(55) |
| F(12) | 0.2095(14) | 1.1467(31) | 0.6890(16) | 0.171(37) |
| F(101) | 0.1644(23) | 1.1958(7) | 0.6589(17) | 0.151(43) |
| F(111) | 0.2238(12) | 1.0422(26) | 0.6796(17) | 0.154(39) |
| F(121) | 0.1217(25) | 1.0699(35) | 0.6155(8) | 0.228(62) |
| C(19) | -0.2073(7) | 1.2471(6) | 0.8067(5) | 0.131(25) |

Tabelle 5 (Fortsetzung)

| Atom | x | y | z | U_{eq}^a |
|--------|-------------|------------|------------|------------|
| F(13) | -0.1627(14) | 1.3327(13) | 0.7693(13) | 0.157(42) |
| F(14) | -0.2915(14) | 1.2280(18) | 0.7896(14) | 0.132(31) |
| F(15) | -0.2334(24) | 1.2593(21) | 0.8714(6) | 0.218(49) |
| F(131) | -0.3016(13) | 1.2070(24) | 0.8285(28) | 0.211(52) |
| F(141) | -0.1932(38) | 1.3034(33) | 0.8512(23) | 0.291(111) |
| F(151) | -0.1965(30) | 1.3063(30) | 0.7479(11) | 0.267(77) |
| C(20) | -0.1099(5) | 0.8640(5) | 0.8896(3) | 0.115(18) |
| F(16) | -0.1478(8) | 0.7959(7) | 0.8615(4) | 0.213(18) |
| F(17) | -0.1817(7) | 0.8871(6) | 0.9438(4) | 0.184(14) |
| F(18) | -0.0289(6) | 0.8230(7) | 0.9080(4) | 0.184(15) |
| C(21) | 0.6095(8) | 0.6408(11) | 0.6708(5) | 0.122(16) |
| C(22) | 0.5668(10) | 0.7769(10) | 0.7850(7) | 0.145(20) |
| C(23) | 0.6130(8) | 0.5376(10) | 0.8158(6) | 0.130(17) |
| C(24) | 0.1004(10) | 0.4053(10) | 0.7740(6) | 0.129(17) |
| C(25) | 0.1294(8) | 0.3570(7) | 0.9209(5) | 0.096(13) |
| C(26) | 0.0095(8) | 0.5556(8) | 0.8822(6) | 0.108(14) |
| C(27) | -0.0567(10) | 0.6610(9) | 0.6964(7) | 0.136(18) |
| C(28) | 0.0681(9) | 0.8287(11) | 0.5814(6) | 0.138(18) |
| C(29) | -0.1258(9) | 0.8930(10) | 0.6904(7) | 0.146(19) |
| C(30) | 0.1375(12) | 1.0614(9) | 0.8819(7) | 0.165(22) |
| C(31) | 0.2207(19) | 0.8497(11) | 0.9302(9) | 0.342(51) |
| C(32) | 0.3535(12) | 0.9897(14) | 0.8074(11) | 0.284(43) |
| O(1) | 0.5190(6) | 0.6451(6) | 0.5024(4) | 0.116(10) |
| C(33) | 0.6171(10) | 0.6904(11) | 0.4618(7) | 0.145(19) |
| C(34) | 0.5271(10) | 0.5244(11) | 0.5241(6) | 0.154(22) |
| O(2) | 0.3728(7) | 0.8344(7) | 0.4703(4) | 0.137(12) |
| C(35) | 0.3488(24) | 0.8058(20) | 0.4132(8) | 0.415(67) |
| C(36) | 0.3237(23) | 0.8986(19) | 0.3725(11) | 0.315(52) |
| C(37) | 0.3231(17) | 0.9886(15) | 0.4104(12) | 0.235(37) |
| C(38) | 0.3728(14) | 0.9492(12) | 0.4659(9) | 0.213(30) |
| O(3) | -0.0721(46) | 0.3865(32) | 0.5728(21) | 0.383(21) |
| C(39) | -0.1269(40) | 0.4875(62) | 0.5435(49) | 0.401(55) |
| C(40) | 0.0511(42) | 0.4063(47) | 0.5510(31) | 0.294(26) |
| C(41) | 0.1035(62) | 0.4971(61) | 0.4910(46) | 0.358(47) |
| C(42) | -0.0151(55) | 0.5310(85) | 0.4973(73) | 0.450(42) |

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Konformation der Cp^{**}-Ringe trägt dazu bei, die sterischen Spannungen im Molekül zu minimieren. Die Cl–Ln–Cl'-Winkel in dimeren Bis(cyclopentadienyl)-lanthanidchloriden (Ln = Sc, Y, Pr, Er, Yb, Lu) variieren nur geringfügig und liegen normalerweise in einem Bereich von 78 bis 82° [13]. Mit 74.0(1)° ist der Cl–Nd–Cl'-Winkel in **1** dagegen deutlich kleiner, was auf den größeren Ionenradius des Neodyms zurückzuführen ist.



Figur 2 zeigt die Molekülstruktur von **2**. Tabelle 3 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 4 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Bei der Verbindung **2** handelt es sich um das erste Lanthanidbenzamidinat des Typs L_2LnX mit einem funktionalisierbaren Chloratom. Durch Koordination von Lithiumchlorid wird die Koordinationszahl am Neodym auf 6 erhöht. Das Neodymatom ist verzerrt

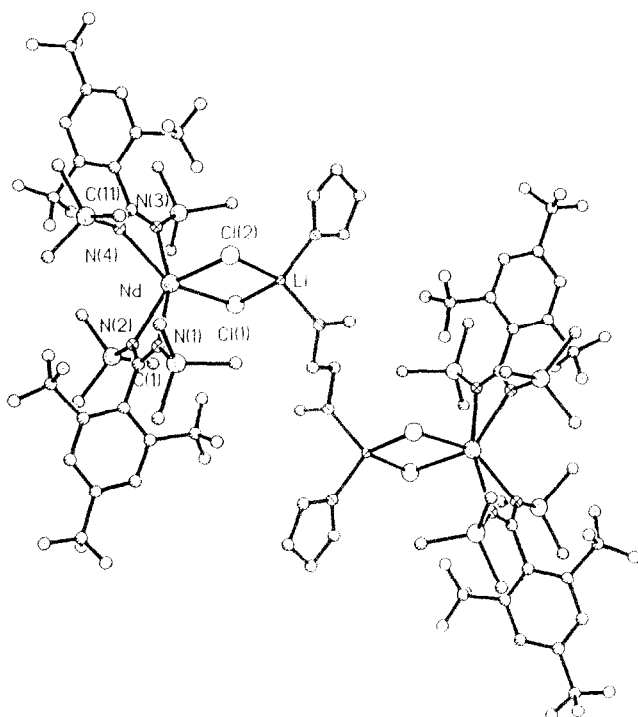


Fig. 3. Molekülstruktur von **3**.

oktaedrisch von zwei Benzamidinatochelaten und zwei Chloroliganden umgeben. Beide Chloratome verbrücken das Neodymatom mit dem Lithiumatom. Die Koordinationssphäre am Lithium wird durch Solvensmoleküle vervollständigt. Die Nd–Cl-Bindungslängen sind mit 271.4(2) und 271.0(2) pm nur wenig länger als der Nd–Cl-Abstand in der Verbindung $[\text{Ph}_4\text{As}]\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\}_2\text{NdCl}_2$ (267 pm) [22]. Die Nd–N-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 246.2(5) bis 254.5(5) pm. Die viergliedrigen NdNCN-Ringe sind annähernd planar. Die Faltungswinkel zwischen den durch N–Nd–N und N–C–N aufgespannten Ebenen betragen 179.6 und 170.8°. Mit 82.6(1)° ist der Cl–Nd–Cl-Winkel deutlich kleiner als der Cl–Ti–Cl-Winkel in $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{TiCl}_2$ (98.6°) [23], was sich wiederum auf den größeren Ionenradius des Neodyms zurückführen läßt.

*(μ-DME)[{(CF₃)₃C₆H₂C(NSiMe₃)₂}]₂Nd(μ-Cl)₂Li(THF)]₂ (**3**)*

Die Molekülstruktur von **3** ist in Fig. 3 gezeigt. Atomkoordinaten sind in Tab. 5, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 6 aufgeführt. Im zweikernigen Komplex **3** sind zwei $\{[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})\}$ -Einheiten über ein verbrückendes Dimethoxyethan-Molekül miteinander verbunden. In der Mitte der zentralen C–C-Bindung des DME-Liganden befindet sich ein Symmetriezentrum. Bindungslängen und -winkel von **3** gleichen weitgehend denen in der einkernigen Verbindung **2**.

Zum Vergleich der beiden Ligandensysteme läßt sich folgendes sagen: Der 2,4,6-trisubstituierte Benzamidinatligand $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ läßt sich

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **3**

| | | | |
|----------|-----------|-----------------|----------|
| Nd-N(1) | 253.2(7) | N(1)-Nd-N(2) | 54.8(3) |
| Nd-N(2) | 245.1(5) | N(1)-C(1)-N(2) | 121.4(7) |
| Nd-N(3) | 251.9(7) | N(3)-Nd-N(4) | 55.0(3) |
| Nd-N(4) | 245.3(7) | N(3)-C(11)-N(4) | 121.9(8) |
| Nd-Cl(1) | 272.3(3) | Cl(1)-Nd-Cl(2) | 82.3(1) |
| Nd-Cl(2) | 270.5(3) | Cl(1)-Li-Cl(2) | 98.4(7) |
| Cl(1)-Li | 236.7(16) | O(1)-Li-O(2) | 104.1(9) |
| Li-C(1) | 196.1(18) | | |
| Li-C(2) | 192.7(19) | | |

aufgrund seiner Reaktivität als sterisches Äquivalent der stark raumerfüllenden Cyclopentadienylliganden Cp* und Cp** auffassen. Komplexe des Typs $L_2Ln(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ waren bisher nur aus der Cyclopentadienylchemie der Lanthanidelemente bekannt. Mit Hilfe des voluminösen $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$ -Anions gelang es erstmals, eine solche Verbindung auch mit zwei Chelatliganden am Lanthanidatom zu synthetisieren. Für die Reihe der Actinidelemente war die Analogie zwischen $\{[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ und dem Cp*-Liganden bereits früher aufgezeigt worden [10].

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch über Natrium/Benzophenon frisch destilliert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 180, Perkin-Elmer 735; Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 SY (80 MHz, C_6D_6 , TMS ext.) und Bruker AM 250 (250 MHz). $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 SY (75.39 MHz, C_6D_6 , CFCl_3 ext.). EI-Massenspektren: Varian MAT CH-5. Schmelzpunkte: Büchi 510, in abgeschmolzenen Kapillaren unter N_2 . Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. Kristallstrukturanalysen: Siemens-Stoe Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung (λ 71.073 nm), Meßtemperatur: T 20 °C, Graphitmonochromator. Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung mit SHELXTL-PLUS. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert: $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ [18], $\text{Li}[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$ [10]. KCp^{**} wurde analog zu KCp^* [24] aus 1,3-Di-*t*-butylcyclopentadien und KH in THF dargestellt.

$[\text{Cp}^{**}_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (**1**)

Ein Gemisch aus 3.94 g (10 mmol) $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ und 4.33 g (20 mmol) KCp^{**} wird mit 150 ml THF versetzt und unter kräftigem Rühren 24 h unter Rückfluß gekocht. Die trübe blaue Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit siedendem Hexan (2×100 ml) extrahiert. Die Hexanextrakte werden noch heiß durch eine dünne Schicht Celite filtriert. Einengen auf ca. 30 ml und langsames

Abkühlen auf -25°C liefert 2.24 g (42%) würfelförmige, himmelblaue Kristalle, die sich bis 300°C nicht verändern. Gef.: C, 57.0; H, 7.8. $\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{Cl}_2\text{Nd}_2$ (1068.6) ber.: C, 58.4; H, 7.9%. IR: 1299m, 1253st, 1204m, 1167m, 1088m, 1057m, 1024m, 930, 807sst, 759st, 722sst, 679m, 665st cm^{-1} . MS: m/z 891 ($M - \text{Cp}^{**}$, 1%); 533 ($\text{Cp}^{**}_2\text{NdCl}$, 25); 356 ($\text{Cp}^{**}\text{NdCl}$, 68); 57 (C_4H_9 , 100). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6 , T 24°C): δ 63.15 (s br, $\nu_{1/2}$ 240 Hz, 4H, CH); -4.79 (s br, $\nu_{1/2}$ 104 Hz, 72H, ^1Bu); -14.88 (s br, $\nu_{1/2}$ 200 Hz, 8H, CH) ppm.

$\{[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2\}_2$ (2)

Zu 1.00 g (2.5 mmol) $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ in 40 ml THF tropft man eine Lösung von 2.40 g (5.1 mmol) $\text{Li}[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$ in 60 ml THF. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand mit 60 ml Hexan versetzt. Man filtriert das ausgefallene LiCl ab und engt das Filtrat auf 20 ml ein. Abkühlen auf 0°C liefert 1.10 g (34%) himmelblaue Kristalle, die bei 170°C schmelzen. Gef.: C, 35.8; H, 4.4; N, 4.1. $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{F}_{18}\text{Li}_4\text{NdO}_2\text{Si}_4$ (1301.3) ber.: C, 36.9; H, 4.3; N, 4.3%. IR: 1677st, 1303sst, 1280sst, 1250m, 1203st, 1150st, 958st, 916st, 841sst, 685m, 524m cm^{-1} . MS: m/z 1078 ($\{[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Nd}$, 51%); 73 (SiMe_3 , 100). $^1\text{H-NMR}$: δ 12.56 (s br, $\nu_{1/2}$ 5 Hz, 4H, C_6H_2); 1.07 (m, 16H, THF); -2.69 (s br, $\nu_{1/2}$ 10 Hz, 36H, SiMe_3) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$: δ -50.6 (s, 12F, $o\text{-CF}_3$); -59.0 (s, 6F, $p\text{-CF}_3$) ppm.

$(\mu\text{-DME})[\{[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2\}_2$ (3)

Durch Umkristallisieren des öligen Rohprodukts der vorangegangenen Umsetzung aus Hexan/DME (3/1) werden hellblaue Kristalle von **3** erhalten, die bei 164°C schmelzen. Gef.: C, 37.1; H, 3.9; N, 4.5. $\text{C}_{76}\text{H}_{106}\text{Cl}_4\text{F}_{36}\text{Li}_2\text{N}_8\text{Nd}_2\text{O}_4\text{Si}_8$ (2548.5) ber.: C, 35.8; H, 4.1; N, 4.4%. IR: 1674st, 1632m, 1304sst, 1289sst, 1250st, 1202st, 1145st, 959st, 916st, 840sst, 716st, 688st, 600m cm^{-1} . MS: m/z 1078 ($\{[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Nd}$, 1%); 307 ($(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CN}$, 84); 288 ($(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CN}$, 100); 73 (SiMe_3 , 82). $^1\text{H-NMR}$: δ 13.45 (s, 8H, C_6H_2); -3.65 (s, 72H, SiMe_3) ppm. Die Signale der koordinierten Lösungsmittelmoleküle wurden nicht beobachtet. $^{19}\text{F-NMR}$: δ -49.6 (s, 24F, $o\text{-CF}_3$); -59.6 (s, 12F, $p\text{-CF}_3$) ppm.

Röntgenstrukturanalysen [25 *]:

1: $\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{Cl}_2\text{Nd}_2$, $M = 1068.6$, Kristallgröße: $0.4 \times 0.4 \times 0.8$ mm, orthorhombisch, Raumgruppe $Pccn$, a 1302.3(1), b 1711.9(1), c 2448.1(2) pm, V 5.458 nm^3 , $Z = 4$, $D_{\text{ber.}}$ 1.30 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 2.02 mm^{-1} , 6243 gemessene Intensitäten ($2\theta_{\text{max}} = 45^{\circ}$), davon 3550 symmetrieunabhängig und 2781 mit $F > 3\sigma F$ beobachtet; $R = 0.028$, $R_w = 0.032$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001F^2$).

2: $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{F}_{18}\text{Li}_4\text{NdO}_2\text{Si}_4$, $M = 1301.3$, Kristallgröße: $0.4 \times 0.4 \times 0.8$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a 1512.3(3), b 1725.2(2), c 2290.1(5) pm, β 101.23(2) $^{\circ}$, V 5.861 nm^3 , $Z = 4$, $D_{\text{ber.}}$ 1.48 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 1.15 mm^{-1} , 8838 gemessene Intensitäten ($2\theta_{\text{max}} = 45^{\circ}$), davon 7548 symmetrieunabhängig und 6021 mit $F > 3\sigma F$ beobachtet; $R = 0.048$, $R_w = 0.051$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003F^2$).

3: $\text{C}_{76}\text{H}_{106}\text{Cl}_4\text{F}_{36}\text{Li}_2\text{N}_8\text{Nd}_2\text{O}_4\text{Si}_8$, $M = 2548.5$, Kristallgröße: $0.3 \times 0.3 \times 0.6$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 1268.4(5), b 1248.5(6), c 1989.4(9) pm, α 81.56(3), β

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

73.46(3), γ 87.62(4) $^\circ$, V 30.03 nm³, $Z = 2$, $D_{\text{ber.}}$ 1.38 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 1.11 mm⁻¹, 8474 gemessene Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$), davon 8474 symmetrieunabhängig und 5693 mit $F > 3\sigma F$ beobachtet; $R = 0.053$, $R_w = 0.053$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001F^2$).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Herbert W. Roesky für die großzügige Förderung dieser Arbeit. F.N.E. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Habilitationsstipendiums.

Literatur und Bemerkungen

- 1 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 474.
- 2 W.J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 131.
- 3 H. Schumann, J. Loebel, D. van der Helm und M.B. Hossain, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 323 und dort zitierte Literatur.
- 4 A.L. Wayda und W.J. Evans, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2190.
- 5 T.D. Tilley und R.A. Andersen, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3267.
- 6 M.D. Rausch, K.J. Moriarty, J.L. Atwood, J.A. Weeks, W.E. Hunter und H.G., *Brittain. Organometallics*, 5 (1986) 1281.
- 7 J. Renkema und J.H. Teuben, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 105 (1986) 241.
- 8 M. Wedler, H.W. Roesky und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) C1.
- 9 M. Wedler, M. Noltemeyer, U. Pieper, H.-G. Schmidt, D. Stalke und F.T. Edelmann, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 894.
- 10 M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 21.
- 11 R.T. Boéré, R.T. Oakley und R.W. Reed, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 161.
- 12 M. Wedler, Dissertation, Universität Göttingen 1990.
- 13 V.K. Bel'skii, S.Y. Knyazhanskii, B.M. Bulychev und G.L. Soloveichik, *Metalloorg. Khim.*, 2 (1989) 567; *Organomet. Chem. USSR (Engl.)*, 2 (1989) 286.
- 14 S.Y. Knyazhanskii, V.K. Bel'skii, B.M. Bulychev und G.L. Soloveichik, *Metalloorg. Khim.*, 2 (1989) 570; *Organomet. Chem. USSR (Engl.)*, 2 (1989) 288.
- 15 V.K. Bel'skii, S.Y. Knyazhanskii, B.M. Bulychev und G.L. Soloveichik, *Metalloorg. Khim.*, 2 (1989) 754; *Organomet. Chem. USSR (Engl.)*, 2 (1989) 388.
- 16 Y.K. Gunko, V.K. Bel'skii, A.I. Sizov, B.M. Bulychev und G.L. Soloveichik, *Metalloorg. Khim.*, 2 (1989) 1125; *Organomet. Chem. USSR (Engl.)*, 2 (1989) 596.
- 17 V.K. Bel'skii, Y.K. Gunko, B.M. Bulychev, A.I. Sizov und G.L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1990) 35.
- 18 K. Rossmann, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 1484.
- 19 M.F. Lappert, A. Singh, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1190.
- 20 P.C. Blake, M.F. Lappert, R.G. Taylor, J.L. Atwood, W.E. Hunter und H. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1394.
- 21 G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 8091.
- 22 M.F. Lappert, A. Singh, J.L. Atwood, W.E. Hunter und H.M. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 69.
- 23 H.W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.G. Schmidt, U. Scholz und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1403.
- 24 W.J. Evans, J.W. Grate, H.W. Choi, I. Bloom, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 941.
- 25 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55271, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.