

Journal of Organometallic Chemistry, 410 (1991) 53–61
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21679

Organolanthanid(II)chemie: Reaktionen von $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ mit 1,4-Diazadienen und Cyclooctatetraen

Anja Recknagel, Mathias Noltemeyer und Frank T. Edelmann *

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

(Eingegangen den 20. Dezember 1990)

Abstract

$\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ reacts with 1,4-diazadienes (DAD) to give 1:1-adducts of the type $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{DAD})$. The molecular structure of $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{}^t\text{BuN}=\text{CHCH}=\text{N}^t\text{Bu})$ (**2**) has been determined by X-ray crystallography. These complexes can be described as $\text{Cp}^*_2\text{Sm}^{\text{III}}$ derivatives of the diazadiene radical anions as indicated by spectroscopic and structural data. Treatment of $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ with 2-pyridinealdazine yields the binuclear complex $(\mu\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4)(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2$ (**5**). Cyclooctatetraene reacts with $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ to give the known compound $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{COT})(\text{THF})$ (**6**).

Zusammenfassung

$\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ reagiert mit 1,4-Diazadienen (= DAD) zu 1:1-Addukten des Typs $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{DAD})$. Die Molekülstruktur von $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{}^t\text{BuN}=\text{CHCH}=\text{N}^t\text{Bu})$ (**2**) wurde röntgenographisch bestimmt. Aufgrund der spektroskopischen und Strukturdaten lassen sich die Verbindungen als $\text{Cp}^*_2\text{Sm}^{\text{III}}$ -Derivate der Diazadien-Radikalanionen beschreiben. Die Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ mit 2-Pyridinaldazin liefert den zweikernigen Komplex $(\mu\text{-C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4)(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2$ (**5**). Cyclooctatetraen reagiert mit $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ unter Bildung der bekannten Verbindung $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{COT})(\text{THF})$ (**6**).

Einleitung

Zu den reaktivsten Organolanthanidverbindungen gehören das von Evans et al. erstmals beschriebene Decamethylsamarocen Cp^*_2Sm und das THF-Addukt $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ [1]. Beide Samarium(II)komplexe reagieren mit einer Vielzahl unterschiedlicher Substrate unter Bildung neuartiger Organosamarium(III)komplexe [2]. So konnte kürzlich ausgehend von Cp^*_2Sm der erste Distickstoffkomplex eines *f*-Elements isoliert werden [3]. Eine ebenso ungewöhnliche Reaktion ist die reduktive Trimerisierung von CO unter dem Einfluß von $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$, wobei ein Ketencarboxylatligand, $\text{O}_2\text{CC}=\text{C}=\text{O}^{2-}$, gebildet wird [4]. Bei allen Reaktionen des Decamethylsamarocens dominiert die starke Reduktionswirkung des zweiwertigen Samariums, die der der Alkalimetalle vergleichbar ist ($E^0 \text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+} = -1.55 \text{ V}$) [5].

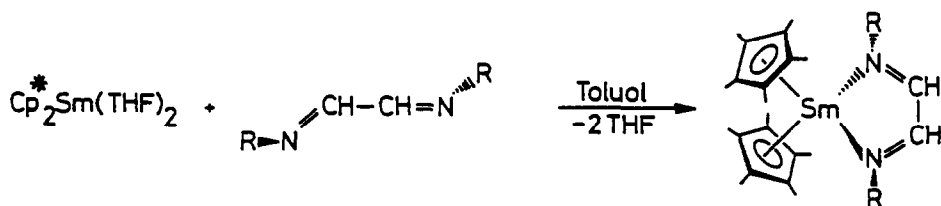
1,4-Diazadiene (= DAD) des Typs $\text{R}'\text{N}=\text{CRCR}=\text{NR}'$ (R = H, Me; R' = Alkyl, Aryl) sind vielseitige Komplexliganden für nahezu alle Übergangsmetalle. Über die

vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten der Diazadiene wurde bereits zusammenfassend berichtet [6]. Wichtige Arbeiten auf diesem Gebiet stammen hauptsächlich von tom Dieck et al. sowie von Vrieze et al. DAD-Komplexe von *f*-Elementen sind dagegen noch kaum bekannt. 1986 synthetisierten Cloke et al. erstmals homoleptische Diazadienkomplexe einiger Lanthanide [7]. Die Verbindungen $\text{Ln}(\text{}^t\text{BuN}=\text{CHCH}=\text{N}^t\text{Bu})_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, Nd, Sm, Yb}$) wurden durch Verdampfung des Metalls in Gegenwart eines Überschusses an Diazadien in Heptan hergestellt. Dunkelgrünes $\text{Yb}(\text{}^t\text{BuN}=\text{CHCH}=\text{N}^t\text{Bu})_2$ wurde durch Reaktion von $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Yb}(\text{THF})_3$ mit dem DAD-Liganden erhalten ($\text{C}_{10}\text{H}_8 = \text{Naphthalin}$) [8].

1,4-Diazadiene leiten sich formal vom Glyoxal bzw. Diacetyl ab und lassen sich in präparativ einfacher Weise aus diesen beiden Grundkörpern synthetisieren [6]. So ist beispielsweise die Verbindung $\text{}^t\text{BuN}=\text{CHCH}=\text{N}^t\text{Bu}$ leicht durch Umsetzung von Glyoxal mit zwei Äquivalenten *t*-Butylamin erhältlich [9]. Die Methode läßt sich auch auf das Diacetyl sowie nahezu beliebige Aminkomponenten übertragen. Durch Umsetzung mit Alkalimetallen lassen sich die Diazadiene zu stabilen Radikal-anionen reduzieren [10]. Da auch die Lanthanid(II)metallocene $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ und $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{Et}_2\text{O})$ außerordentlich leicht ein Elektron übertragen [2], wurde im Rahmen dieser Arbeit die Reaktivität von $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ gegenüber 1,4-Diazadienen untersucht. Als Liganden wurden vier unterschiedlich substituierte Glyoxaldiimin-derivate sowie das 2-Pyridinaldazin verwendet. Darüber hinaus wird die Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ mit Cyclooctatetraen beschrieben.

Synthese von $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{DAD})$ -Komplexen

$\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ reagiert mit 1,4-Diazadienen in Toluollösung im Molverhältnis 1 : 1 unter Farbumschlag von violett nach rotbraun. Die Reaktionen sind innerhalb weniger Minuten beendet. Durch Umkristallisieren aus Hexan lassen sich die Samarium-Diazadienkomplexe 1–4 in reiner Form isolieren:



1: $\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$

2: $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$

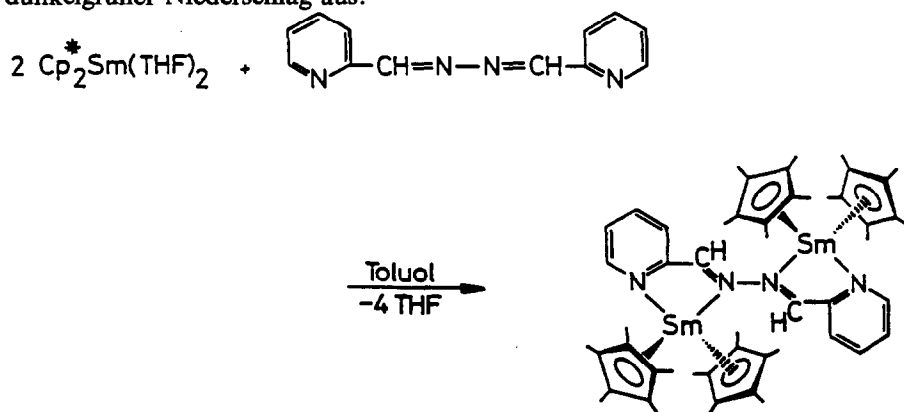
3: $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_4$

4: $\text{R} = \text{p-MeC}_6\text{H}_4$

Die aliphatisch substituierten Derivate 1–3 bilden dunkelbraune Kristalle, während 4 als dunkelgrünes, mikrokristallines Pulver anfällt. Charakteristisch für alle vier Verbindungen ist die sehr ausgeprägte Luftempfindlichkeit. Bei Luftzutritt entstehen augenblicklich gelbe Samarium(III)produkte. In fein verteilter Form können die Komplexe 1–4 auch pyrophor sein. Die EI-Massenspektren zeigen mit

geringer Intensität den Molekülpeak. Als intensitätsstärkstes Fragment tritt in allen Fällen das unsolvatisierte Decamethylsamarocen auf. Dies spricht für eine relativ lockere Bindung des Diazadienliganden. Ganz ungewöhnlich ist die extreme Hochfeldverschiebung der ^1H -NMR-Signale der CH-Protonen der Liganden. So findet man für das isopropylsubstituierte Derivat **1** eine Resonanz bei $\delta -363$ ppm (**2**: $\delta -375$ ppm). Ähnliche Werte wurden bereits von Cloke et al. für die homoleptischen Diazadienkomplexe $\text{Ln}(\text{}^i\text{BuN}=\text{CHCH}=\text{N}^i\text{Bu})_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, Nd, Sm, Yb}$) gefunden [7]. Im Spektrum des Neodymkomplexes treten die inneren CH-Protonen bei $\delta -222.3$ ppm in Resonanz. Eine endgültige Erklärung für diese extremen Verschiebungen kann bislang nicht gegeben werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß sie mit dem Radikalanioncharakter der DAD-Liganden zusammenhängen. Dieser Befund deutet schon darauf hin, daß es sich bei den Verbindungen **1–4** nicht um einfache Addukte aus Decamethylsamarocen und den neutralen Diazadienen handelt. Eine Beschreibung als Samarium(III)komplexe der Diazadienradikalanionen dürfte der tatsächlichen Bindungssituation am nächsten kommen. Zur Unterscheidung zwischen Samarium(II)- und Samarium(III)komplexen eignet sich besonders die ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Evans et al. konnten zeigen, daß die ^{13}C -NMR-Verschiebungen von Organosamariumkomplexen sehr empfindlich von der Oxidationsstufe des Samariums abhängen [11]. Dies gilt speziell für die Signale der Cp^* -Ringe. In Decamethylsamarocen(III)komplexen treten die Ringkohlenstoffatome bei $\delta 113\text{--}121$ ppm und die Methylkohlenstoffatome bei $\delta 18\text{--}28$ ppm in Resonanz. Demgegenüber beobachtet man in den Spektren von Cp^*_2Sm -Derivaten des zweiwertigen Samariums die Signale der Ringkohlenstoffatome bei $\delta -73$ bis -100 ppm. Die Methylsignale erscheinen bei $\delta 94\text{--}100$ ppm. Im Falle der röntgenographisch charakterisierten Verbindung **2** gelang die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums. Es zeigt bei $\delta 131.4$ ppm ein Signal für die Kohlenstoffatome des Cp^* -Rings. Die Methylgruppen treten bei $\delta 34.3$ ppm in Resonanz. Damit sprechen die NMR-Daten ganz klar für das Vorliegen eines Samarium(III)komplexes.

Ein zweikerniger Diazadien-Samariumkomplex konnte durch Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ mit 2-Pyridinaldazin erhalten werden, das in einem Molekül zwei 1,4-Diazadieneinheiten vereint [12]. Wird die Reaktion im Molverhältnis 2:1 in Toluollösung durchgeführt, so fällt das Bis-Addukt **5** direkt als mikrokristalliner, dunkelgrüner Niederschlag aus:



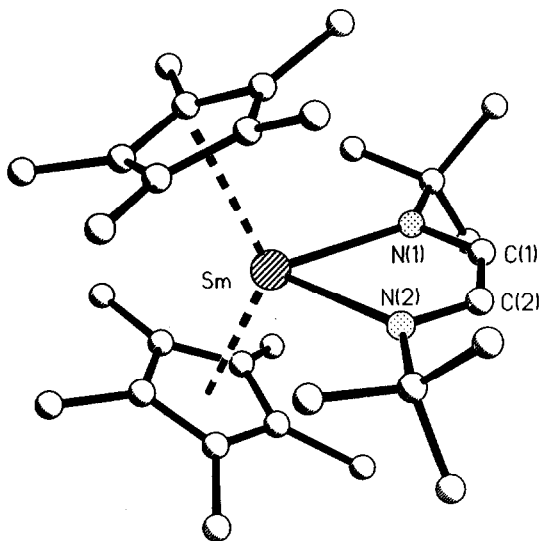


Fig. 1. Molekülstruktur von **2** (eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen).

Eine eingehende spektroskopische Untersuchung der Verbindung **5** war nicht möglich, da die Substanz stark pyrophor ist und sich daher nur schwierig handhaben läßt. Die schlechte Löslichkeit verhinderte zudem die Aufnahme von NMR-Spektren. Die Zusammensetzung als Bis-Addukt von Decamethylsamarocen an 2-Pyridinaldazin konnte jedoch durch eine korrekte Elementaranalyse bestätigt werden.

Kristallstrukturanalyse von $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{}^t\text{BuN}=\text{CHCH}=\text{N}^t\text{Bu})$ (**2**)

Durch langsame Kristallisation aus Hexan lassen sich von der Verbindung **2** kompakte, dunkelbraune Einkristalle mit bis zu 1 cm Kantenlänge erhalten. Dieses Derivat eignete sich daher besonders gut für eine Kristallstrukturanalyse. Die Molekülstruktur von **2** ist in Fig. 1 dargestellt. Atomkoordinaten und isotrope Thermalparameter sind in Tab. 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 aufgeführt. Die asymmetrische Einheit enthält zwei chemisch identische, kristallographisch unabhängige Moleküle. Das Diazadien ist in seiner *cis*-Form als Chelatligand an das Samarium koordiniert. Das zentrale Samariumatom ist pseudo-tetraedrisch umgeben und besitzt die formale Koordinationszahl 8. Nach Untersuchungen von Evans et al. sind auch die $\text{Sm}-\text{C}(\text{Cp}^*)$ -Abstände ein guter Indikator für die formale Oxidationsstufe des Samariumatoms [11]. In Samarium(III) komplexen liegen sie im Bereich von ca. 268–277 pm. Cp^*_2Sm -Derivate des zweiwertigen Samariums weisen dagegen signifikant längere $\text{Sm}-\text{C}(\text{Cp}^*)$ -Abstände auf (279–286 pm). Für **2** wurde der mittlere $\text{Sm}-\text{C}(\text{Cp}^*)$ -Abstand zu 277.3(7) pm bestimmt. Damit spricht auch dieser Wert für das Vorliegen eines Samarium(III) komplexes. Mit 138.6(10) pm liegt die Länge der C(1)–C(2)-Bindung zwischen einer C–C-Einfach- und einer C=C-Doppelbindung, was ebenfalls mit dem Radikalcharakter des Liganden im Einklang steht.

Tabelle 1

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

	x	y	z	U_{eq}^a
Sm	9056(1)	2753(1)	6905(1)	34(1)
N(1)	7799(5)	1472(3)	6394(3)	52(2)
C(1)	7805(9)	921(4)	6922(4)	78(3)
C(2)	8469(9)	1045(4)	7657(4)	78(3)
N(2)	9178(5)	1727(3)	7920(3)	48(2)
C(3)	6979(8)	1206(4)	5651(4)	65(3)
C(31)	7396(10)	411(4)	5314(4)	92(4)
C(32)	5556(9)	1073(5)	5767(5)	93(4)
C(33)	7195(8)	1867(4)	5092(4)	70(3)
C(4)	9779(6)	1727(4)	8724(3)	53(2)
C(41)	10566(8)	1010(5)	8894(4)	79(3)
C(42)	10682(7)	2510(4)	8875(4)	71(3)
C(43)	8702(8)	1706(5)	9264(4)	77(3)
C(11)	11087(6)	3639(4)	6283(4)	51(2)
C(12)	10589(6)	3032(4)	5727(4)	51(2)
C(13)	10896(6)	2271(4)	6019(4)	54(2)
C(14)	11568(6)	2420(4)	6750(4)	52(2)
C(15)	11704(6)	3263(4)	6930(4)	55(2)
C(11')	11307(8)	4538(4)	6141(5)	79(3)
C(12')	10020(7)	3196(5)	4924(4)	69(3)
C(13')	10751(8)	1465(4)	5603(4)	74(3)
C(14')	12243(7)	1777(4)	7205(5)	73(3)
C(15')	12518(8)	3686(5)	7614(5)	82(3)
C(21)	7896(7)	3756(4)	7867(3)	58(3)
C(22)	8449(7)	4274(3)	7357(4)	53(2)
C(23)	7733(7)	4121(4)	6621(3)	52(2)
C(24)	6742(7)	3501(4)	6696(4)	60(3)
C(25)	6849(7)	3265(4)	7453(4)	61(3)
C(21')	8150(11)	3858(6)	8722(4)	105(4)
C(22')	9456(9)	4981(4)	7591(5)	92(4)
C(23')	7801(9)	4620(5)	5936(4)	82(3)
C(24')	5537(8)	3301(6)	6114(5)	96(4)
C(25')	5934(9)	2638(6)	7801(6)	107(4)
Sm*	5244(1)	7431(1)	8161(1)	33(1)
N(1*)	4218(5)	8664(3)	7714(3)	47(2)
C(1*)	4713(7)	8914(4)	7083(4)	64(3)
C(2*)	5681(7)	8555(4)	5761(4)	58(3)
N(2*)	6231(5)	7914(3)	7013(3)	42(2)
C(3*)	3224(7)	9176(4)	7963(4)	60(3)
C(31*)	3845(8)	10033(5)	8188(6)	105(4)
C(32*)	2073(8)	9234(5)	7344(5)	89(4)
C(33*)	2740(9)	8791(6)	8646(5)	108(4)
C(4*)	7264(6)	7656(4)	6562(3)	51(2)
C(41*)	7760(8)	6909(4)	6925(5)	81(3)
C(42*)	8392(7)	8307(4)	6581(4)	71(3)
C(43*)	6742(8)	7460(5)	5734(4)	85(3)
C(11*)	7643(8)	7975(9)	8975(4)	97(5)
C(11'')	8901(11)	8132(15)	8670(6)	429(25)
C(12*)	7320(10)	7193(6)	9248(5)	88(4)
C(12'')	8086(17)	6502(8)	9221(7)	311(13)
C(13*)	6275(9)	7278(5)	9670(4)	71(3)
C(13'')	5845(17)	6703(9)	10230(6)	333(14)
C(14*)	6029(8)	8063(6)	9637(5)	80(3)

Tabelle 1 (fortgesetzt)

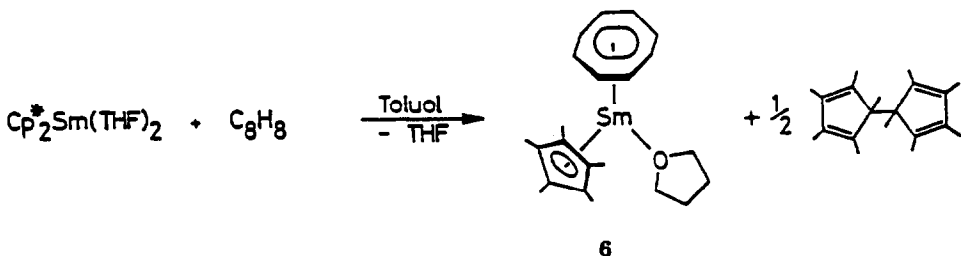
	x	y	z	U_{eq}^a
C(14'')	5204(13)	8482(12)	10137(8)	317(15)
C(15*)	6834(12)	8463(5)	9227(7)	106(5)
C(15'')	7058(17)	9346(6)	9109(10)	378(14)
C(21*)	3746(9)	6324(5)	7136(4)	74(3)
C(21'')	3680(13)	6399(7)	6291(5)	193(8)
C(22*)	4538(7)	5866(4)	7570(5)	65(3)
C(22'')	5400(11)	5325(6)	7256(10)	241(11)
C(23*)	4206(9)	5844(4)	8288(5)	76(3)
C(23'')	4564(15)	5271(6)	8883(7)	257(10)
C(24*)	3110(10)	6333(6)	8291(6)	98(4)
C(24'')	2266(16)	6389(8)	8914(8)	326(13)
C(25*)	2904(8)	6601(4)	7562(7)	80(4)
C(25'')	1713(11)	6979(6)	7246(10)	236(12)

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

Reaktion von $Cp^*_2Sm(THF)_2$ mit Cyclooctatetraen

Ganz unerwartet verlief die Umsetzung von $Cp^*_2Sm(THF)_2$ mit Cyclooctatetraen. Da Cyclooctatetraen von Alkalimetallen zum $C_8H_8^{2-}$ -Anion reduziert wird, erschien auch dieser Kohlenwasserstoff als ein geeignetes Substrat für Lanthanid(II)komplexe. Ein denkbares Reaktionsprodukt wäre ein Zweikernkomplex, in dem zwei Cp^*_2Sm -Einheiten jeweils n^3 -allylartig an das Cyclooctatetraen koordiniert sind. Evans et al. konnten kürzlich zeigen, daß Olefine und Diene mit Cp^*_2Sm und $Cp^*_2Sm(THF)_2$ in der Regel zu n^3 -Allylkomplexen des dreiwertigen Samariums reagieren [13].

Eine im Molverhältnis 2:1 durchgeführte Reaktion lieferte auch ein rotes, kristallines Produkt. Bei nachfolgenden Versuchen zeigte sich, daß höhere Ausbeuten erzielt wurden, wenn $Cp^*_2Sm(THF)_2$ und COT in äquimolaren Mengen zur Reaktion gebracht wurden. Die spektroskopische und analytische Charakterisierung hatte schließlich zum Ergebnis, daß es sich bei dem roten Produkt um die aus Arbeiten von Schumann et al. [14] bekannte Verbindung $Cp^*Sm(COT)(THF)$ (6) handelte:



Es erfolgt also in der Tat eine Reduktion des Cyclooctatetraens zum $C_8H_8^{2-}$ -Anion, allerdings unter Abspaltung eines Cp^* -Liganden. Dabei wird das Samarium zur dreiwertigen Stufe oxidiert. Es handelt sich hier um das erste Beispiel für eine Reaktion des Decamethylsamarocens, die unter Eliminierung eines Cp^* -Liganden

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **2**

Sm–N(1)	248.0(5)	N(1)–Sm–N(2)	71.3(2)
Sm–N(2)	248.9(5)	Sm–N(1)–C(1)	110.0(4)
C(1)–C(2)	138.6(10)	Sm–N(2)–C(2)	109.2(4)
N(1)–C(1)	132.6(9)	N(1)–C(1)–C(2)	124.2(6)
N(2)–C(2)	132.0(8)	C(1)–C(2)–N(2)	125.4(6)
Sm–C	277.3(7) (Mittelwert)		

verläuft. Die spektroskopischen und analytischen Daten von **6** stimmen mit den Literaturwerten vollständig überein [14].

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen unter nachgereinigtem, trockenem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch über Natrium/Benzophenon frisch destilliert. $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ [15], 1,4-Diazadiene $\text{RN}=\text{CHCH}=\text{NR}$ ($\text{R} = {}^i\text{Pr}$ [9], ${}^t\text{Bu}$ [9], $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ [9], $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ [16]) und 2-Pyridinaldazin [12] wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert. IR-Spektren: Perkin Elmer 180 und 325, Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten. ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 SY, 80 MHz, C_6D_6 . Massenspektren: Finnigan MA 8230 und Varian MAT CH 5. Kristallstrukturanalyse: Siemens–Stoe Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ nm), Graphitmonochromator, Meßtemperatur $T = 20^\circ\text{C}$. Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung mit SHELXS-86 [17] und SHELX-76 [18]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen und Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

1. Reaktionen von $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ mit 1,4-Diazadienen (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

2.0 g (3.5 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ in 60 ml Toluol werden mit der angegebenen Menge 1,4-Diazadien versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Toluol wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 30 ml Hexan aufgenommen. Anschließend filtriert man von ungelösten Bestandteilen ab und engt das Filtrat auf 10 ml ein. Abkühlen auf -25°C liefert das kristalline Produkt.

[Glyoxal-bis(*i*-propylimin)]-bis(pentamethylcyclopentadienyl)samarium(III) (1).

Aus der Umsetzung mit 0.49 g (3.5 mmol) Glyoxal-bis(*i*-propylimin) werden 1.16 g (60%) eines dunkelbraunen, kristallinen Feststoffs erhalten. Schmp. 178°C . Gef.: C, 65.5; H, 7.0. $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Sm}$ (561.1) ber.: C, 65.8; H, 7.0%. IR: 1577 m, 1546 m, 1261 st, 1225 st, 1092 st, 804 st cm^{-1} . MS: m/z 562 (M , 7%), 422 (Cp^*_2Sm , 100). ${}^1\text{H-NMR}$: δ 3.77 (s br, 2H, CHMe_2), 4.30 (s, 30H, C_5Me_5), -20.50 (s br, 12H, CHMe_2), -362.00 (s, 2H, CH) ppm.

[Glyoxal-bis(*t*-butylimin)]-bis(pentamethylcyclopentadienyl)samarium(III) (2).

Aus 0.59 g (3.5 mmol) Glyoxal-bis(*t*-butylimin) erhält man 1.29 g (63%) große, dunkelbraune Kristalle, die bei 242°C schmelzen. Gef.: C, 61.5; H, 8.8. $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{Sm}$ (589.0) ber.: C, 61.1; H, 8.5%. IR: 1550 m, 1384 st, 1258 st, 1194 sst cm^{-1} . MS: 589

(*M*, 5%), 422 (Cp^*_2Sm , 100). $^1\text{H-NMR}$: δ 3.75 (s, 30H, C_5Me_5), -20.66 (s, 6H, ^tBu), -375.00 (s, 2H, CH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 155.9 (CH), 131.4 (C_5Me_5), 55.7 (CMe_3), 34.4 (C_5Me_5), 30.6 (CMe_3) ppm.

[Glyoxal-bis(cyclohexylimin)]-bis(pentamethylcyclopentadienyl)samarium(III) (3). Ausgehend von 0.77 g (3.5 mmol) Glyoxal-bis(cyclohexylimin) isoliert man 1.22 g (54%) eines braunen, kristallinen Feststoffs vom Schmp. 138 °C. Gef.: C, 63.2; H, 7.9. $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Sm}$ (640.4) ber.: C, 63.7; H, 8.4%. IR: 1259 sst, 1094 st, 1021 m, 802 sst, 574 m cm^{-1} . MS: 642 (*M*, 7%), 422 (Cp^*_2Sm , 88), 121 (C_5Me_4 , 100). $^1\text{H-NMR}$: δ 33.66 (s br, $\nu_{1/2} = 28$ Hz, 4H, CH_2), 4.50 (s, 3H, C_5Me_5), 2.42 (m, 2H, Cyclohexyl-CH), -1.87 (s br, $\nu_{1/2} = 28$ Hz, 4H, CH_2), -4.27 (s br, $\nu_{1/2} = 28$ Hz, 4H, CH_2), -24.30 (s br, $\nu_{1/2} = 28$ Hz, 4H, CH_2), -29.95 (s br, $\nu_{1/2} = 28$ Hz, 4H, CH_2), -363.00 (s, 2H, CH) ppm.

[Glyoxal-bis(4-methylanil)]-bis(pentamethylcyclopentadienyl)samarium(III) (4). 0.83 g (3.5 mmol) Glyoxal-bis(4-methylanil) liefern 1.20 g (52%) eines dunkelgrünen Kristallpulvers vom Schmp. 265 °C. Gef.: C, 65.5; H, 7.0. $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Sm}$ (656.4) ber.: C, 65.8; H, 7.1%. IR: 1501 st, 1270 sst, 1113 m, 795 st cm^{-1} . MS: 658 (m, 24%), 422 (Cp^*_2Sm , 100). $^1\text{H-NMR}$: δ 122.32 (s, 6H, Me), 45.70 (s br, 4H, *m*- C_6H_4), 4.70 (s, 30H, C_5Me_5), -114.80 (s br, 4H, *o*- C_6H_4), -322.00 (s, 2H, CH) ppm.

2. μ -2-Pyridinaldazin-bis[bis(pentamethylcyclopentadienyl)samarium(III)] (5)

Zu 2.0 g (3.5 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ in 80 ml Toluol werden unter Rühren 0.37 g (1.8 mmol) 2-Pyridinaldazin als Feststoff zugegeben, worauf innerhalb weniger Minuten ein Farbumschlag von violett nach grün erfolgt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur engt man die Lösung auf 40 ml ein und filtriert das ausgefallene grüne Produkt ab. Der Rückstand wird mit 30 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.38 g (72%) eines pyrophoren, grünen Kristallpulvers, das sich ab ca. 245 °C zersetzt. Gef.: C, 59.8; H, 6.7. $\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{Sm}_2$ (1052.0) ber.: C, 59.4, H, 6.7%.

3. Cyclooctatetraenyl(pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)samarium(III)

Eine Lösung von 2.0 g (3.5 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ in 60 ml Toluol wird mit 0.36 g (3.5 mmol) Cyclooctatetraen versetzt, worauf innerhalb weniger Minuten ein Farbumschlag von violett nach rot erfolgt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird zur Trockne eingengt, der Rückstand in 50 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf 30 ml und Abkühlen auf -25 °C erhält man 0.73 g (45%) rote Kristalle. Die physikalischen und spektroskopischen Daten von 6 stimmen vollständig mit den Literaturwerten überein [14].

4. Kristallstrukturanalyse von 2 [19*]

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{Sm}$ (589.0), triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, Gitterkonstanten: $a = 1036.5(9)$, $b = 1654.3(8)$, $c = 1757.0(8)$ pm, $\alpha = 91.31(1)$, $\beta = 96.99(1)$, $\gamma = 95.32(1)^\circ$, $V = 2.9756 \text{ nm}^3$, $D_{\text{ber.}} = 1.32 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) 2.0 \text{ mm}^{-1}$, 14910 gemessene Reflexe, davon 7733 symmetrieunabhängig und 6790 beobachtet mit $F \geq 3\sigma(F)$, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 595 verfeinerte Parameter. $R = 0.039$, $R_w = 0.050$, $w^{-1} = \sigma(F)^2 + 0.0004F^2$.

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

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. H.W. Roesky für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. J.W. Gilje, Prof. Dr. W.J. Evans und Prof. Dr. H. tom Dieck für hilfreiche Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet. Die Firma BASF unterstützte uns in dankenswerter Weise durch eine wertvolle Chemikalienspende.

Literatur und Bemerkungen

- 1 W.J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6507.
- 2 W.J. Evans, *Polyhedron*, 6 (1987) 803.
- 3 W.J. Evans, T.A. Ulibarri und J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6877.
- 4 W.J. Evans, J.W. Grate, L.A. Hughes, H. Zhang und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3728.
- 5 L.R. Morss, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 827.
- 6 G. van Koten und K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.*, 21 (1982) 151.
- 7 J.G. Brennan, F.G.N. Cloke, A.A. Sameh und A. Zalkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1668.
- 8 A.A. Trifonov, A.V. Protchenko, V.K. Cherkasov und M.N. Bochkarev, *Organomet. Chem. USSR*, 2 (1989) 237.
- 9 J.M. Kliegman und R.K. Barnes, *Tetrahedron*, 26 (1970) 2555.
- 10 H. tom Dieck und K.-D. Franz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 244; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 249.
- 11 W.J. Evans und D.K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3329.
- 12 W.J. Stratton und D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1286.
- 13 W.J. Evans, T.A. Ulibarri und J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2314.
- 14 H. Schumann, R.-D. Köhn, F.-W. Reier, A. Dietrich und J. Pickard, *Organometallics*, 8 (1989) 1388.
- 15 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.
- 16 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 92.
- 17 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Programm zur Strukturlösung, Göttingen, 1986.
- 18 G.M. Sheldrick, *SHELX 76*, University of Cambridge, 1976.
- 19 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55136, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.