

*Journal of Organometallic Chemistry*, 415 (1991) 315–326  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21992

## Alkoxysilylamide des Neodyms, Samariums und Ytterbiums: Viergliedrige anorganische Ringsysteme in der Lanthanidchemie

Anja Recknagel, Alexander Steiner, Sally Brooker, Dietmar Stalke  
 und Frank T. Edelmann \*

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

(Eingegangen den 25. April 1991)

### Abstract

$\text{Li}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{Bu})]$  (**1**) reacts with  $\text{YbI}_2$  to give the ytterbium(II)alkoxysilylamide  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{Bu})]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$  (**2**). The analogous reaction of **1** with  $\text{SmI}_2$  yields the samarium(III) derivative  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{Bu})]_2\text{Sm}(\mu\text{-I})_2\text{Li}(\text{THF})_2$  (**3**). Moreover, the preparation of  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{Bu})]_3\text{Nd}$  (**4**) and  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{Bu})]_2\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$  (**5**) is described. The molecular structures of **4** and **5** have been determined by X-ray crystallography.

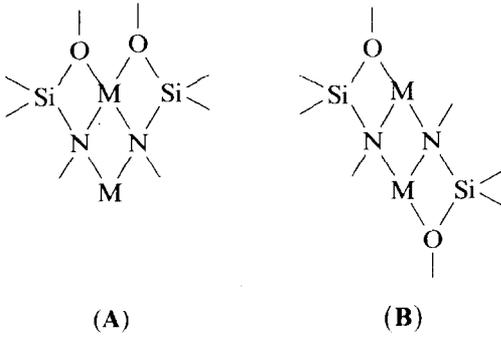
### Zusammenfassung

$\text{Li}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{Bu})]$  (**1**) reagiert mit  $\text{YbI}_2$  zum Ytterbium(II)alkoxysilylamid  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{Bu})]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$  (**2**). Die analoge Reaktion von **1** mit  $\text{SmI}_2$  liefert das Samarium(III)derivat  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{Bu})]_2\text{Sm}(\mu\text{-I})_2\text{Li}(\text{THF})_2$  (**3**). Darüber hinaus wird die Darstellung von  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{Bu})]_3\text{Nd}$  (**4**) und  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{Bu})]_2\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$  (**5**) beschrieben. Die Molekülstrukturen von **4** und **5** wurden röntgenographisch bestimmt.

### Einleitung

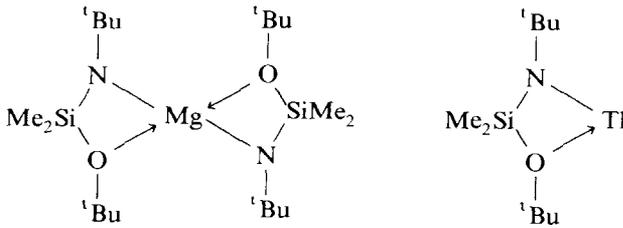
Das Alkoxysilylamidanion  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^i\text{Bu})(\text{N}^i\text{Bu})^-$  eignet sich nach Untersuchungen von Veith et al. sehr gut zum Aufbau viergliedriger anorganischer Ringsysteme und zur Stabilisierung niedriger Koordinationszahlen an Hauptgruppenelementen [1–4]. Besonders interessant ist dabei die Strukturchemie der Alkalimetall-Alkoxysilylamide. Hierbei handelt es sich um dimere Spezies, die in Abhängigkeit vom verwendeten Alkalimetall entweder in der "Schmetterlingsstruktur" A oder in der

“Treppenstruktur” **B** kristallisieren [3,4]:



(M = Alkalimetall)

Mit Magnesium, Zinn(II) und Thallium werden dagegen monomere Verbindungen erhalten [1]. Das Tl-Derivat ist ein seltenes Beispiel für Thallium mit der Koordinationszahl 2:

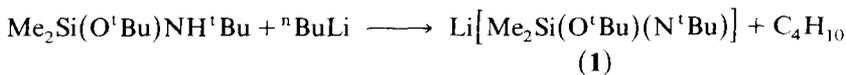
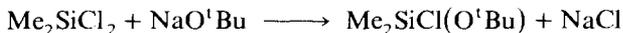


Im Rahmen unserer Untersuchungen über sterische Cyclopentadienyl-Äquivalente in der Chemie der *f*-Elemente [5–9] haben wir uns die Frage gestellt, ob sich das  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})^-$ -Anion auch als Ligand für die Lanthanidelemente eignet. Im folgenden berichten wir über Reaktionen von  $\text{Li}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})]$  mit zwei- und dreiwertigen Lanthanidhalogeniden sowie die röntgenographische Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte.

## Präparative Ergebnisse

### (a) Ausgangsverbindungen

Das als Ausgangsmaterial verwendete Lithiumalkoxysilylamid  $\text{Li}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})]$  (**1**) läßt sich nach Veith et al. leicht in zwei Schritten synthetisieren [1]:

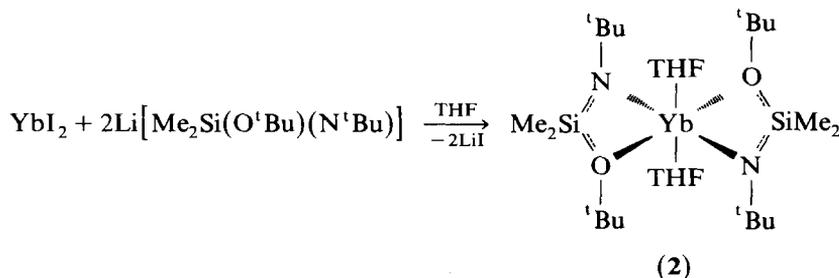


Dabei braucht das zunächst anfallende *t*-Butoxychloridimethylsilan nicht isoliert zu werden. Metallierung des Alkoxyaminosilans mit *n*-Butyllithium führt dann zum Lithiumsalz **1**, das sich durch Sublimation leicht in reiner Form gewinnen läßt.

Die Synthese von  $\text{SmI}_2$  und  $\text{YbI}_2$  wurde gegenüber der Originalvorschrift [10,11] geringfügig modifiziert. Dazu brachte man einen 10%igen (Yb) bzw. 20%igen (Sm) Überschuß des Metalls mit 1,2-Diodethan in THF zur Reaktion. Nach Literaturvorschrift wird ein 50%iger Metallüberschuß eingesetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur erhält man blaugrüne (Sm) bzw. blaßgelbe (Yb) Lösungen der Lanthaniddiodide, die direkt für die nachfolgend beschriebenen Reaktionen verwendet werden können.

(b) Reaktionen von  $\text{Li}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})]$  (**1**) mit Lanthaniddiodiden

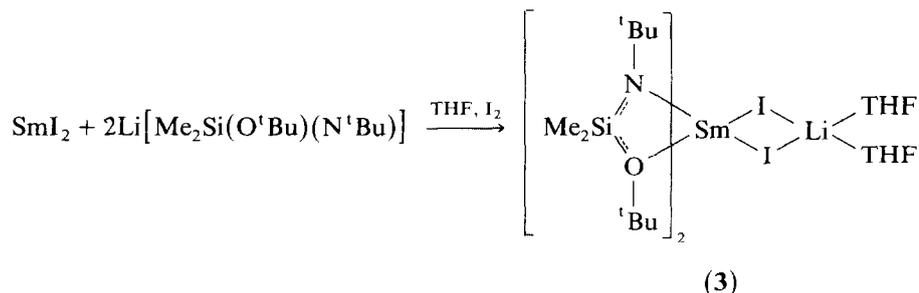
Bei der Umsetzung einer frisch hergestellten THF-Lösung von Ytterbiumdiodid mit zwei Äquivalenten **1** (12 h, Raumtemperatur) erfolgt eine deutliche Farbvertiefung nach orange. Durch Extraktion mit Toluol läßt sich das Ytterbium(II)alkoxysilylamid **2** mit 69% Ausbeute isolieren:



Die orangefarbenen Kristalle von **2** werden durch geringe Mengen Luftsauerstoff augenblicklich unter Entfärbung oxidiert. Im EI-Massenspektrum tritt mit 50% relativer Intensität das Molekülion der solvatreien Spezies  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Yb}]$  auf ( $m/z$  578). Da Ytterbium(II)verbindungen diamagnetisch sind, gleicht das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** weitgehend dem des Lithiumsalzes **1**. Die Protonen der *t*-Butylgruppen treten bei  $\delta$  1.28 und 1.52 ppm in Resonanz (**1**:  $\delta$  1.22 und 1.35), während das Signal der Methylgruppen bei  $\delta$  0.45 beobachtet wird (**1**: 0.37). Zur weiteren Charakterisierung von Ytterbium(II)komplexen hat sich seit 1989 die  $^{171}\text{Yb}$ -NMR-Spektroskopie bewährt [12]. Im  $^{171}\text{Yb}$ -NMR-Spektrum von **2** wird ein Singulett bei  $\delta$  467.6 ppm beobachtet, das eindeutig das Vorliegen eines Ytterbium(II)komplexes bestätigt. Als sechsfach koordinierter Bis(chelat)komplex ähnelt die Verbindung **2** den kürzlich von uns synthetisierten Ytterbium(II)benzamidinaten des Typs  $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{OMe}$ ) [7].

Einen unerwarteten Reaktionsverlauf nahm die Umsetzung von  $\text{SmI}_2$  mit  $\text{Li}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})]$ . Sowohl die Reaktionslösung als auch das zunächst isolierte Produkt zeigten die typische blaugrüne Farbe des  $\text{Sm}^{2+}$ -Kations. Die weitere Aufarbeitung des blaugrünen Produkts führte jedoch zur Entfärbung der Substanz, was auf Oxidation hinwies. Die Reindarstellung einer zu **2** analogen Samarium(II)verbindung gelang nicht. Nach  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen lag auch in frisch hergestellten Proben stets ein Gemisch aus  $\text{Sm}^{\text{II}}$ - und  $\text{Sm}^{\text{III}}$ alkoxysilylamiden vor.

Ein definiertes Produkt konnte man schließlich dadurch erhalten, daß das Rohprodukt durch Zugabe von Iod vollständig oxidiert wurde:

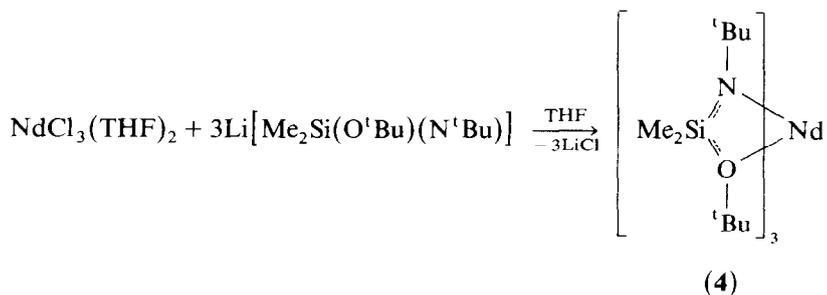


Der Samarium(III)komplex **3** ließ sich mit 28% Ausbeute in Form von farblosen Kristallen isolieren. Spektroskopische und elementaranalytische Daten stehen im Einklang mit der Formulierung als Lithiumiodid-Addukt an  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})]_2\text{SmI}$ . Ein solcher fünffach koordinierter Komplex ist offenbar sterisch ungesättigt. Durch Koordination von LiI wird die formale Koordinationszahl am Samarium auf 6 erhöht. Zwei THF-Liganden vervollständigen die Koordinationssphäre des Lithiumatoms. Im Massenspektrum wird bei  $m/z$  889 das Molekülion mit nur einem koordinierten THF gefunden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt bei  $\delta$   $-0.49$  und  $-2.37$  ppm zwei Signale für die  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Einheiten, während die *t*-Butylgruppen als Singulets bei  $\delta$  1.22 und 1.30 in Resonanz treten.

(c) Reaktionen von  $\text{Li}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})]$  (**1**) mit Lanthanidtrichloriden

Durch Umsetzung von **1** mit Lanthanidtrichloriden sollten sich Lanthanid(III)-alkoxysilylamide auch gezielt synthetisieren lassen. Dabei sollte auch untersucht werden, ob mit den frühen Lanthaniden andere Produkte gebildet würden als mit den späten Elementen der Lanthanidreihe. Dieser Fragestellung wurde anhand der Reaktionen von **1** mit  $\text{NdCl}_3$  und  $\text{YbCl}_3$  nachgegangen.

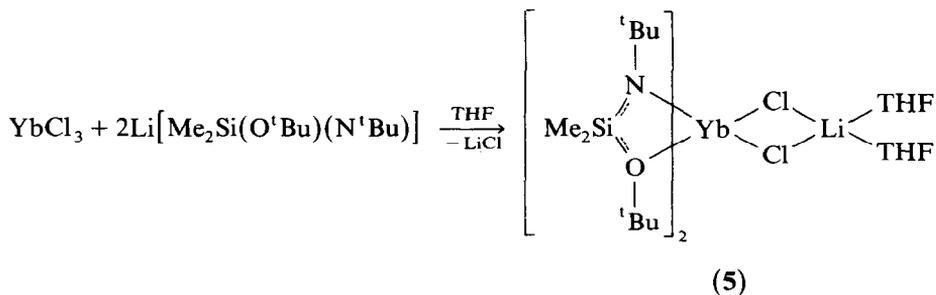
Neodymtrichlorid wurde in Form seines THF-Addukts  $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$  eingesetzt. Durch Umsetzung mit **1** im Molverhältnis 1:3 gelangt man zum trisubstituierten Komplex **4**:



Das Neodym(III)alkoxysilylamid **4** wird als luft- und feuchtigkeitsempfindliches, himmelblaues Pulver isoliert (58% Ausbeute), das auch in unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslich ist. Das Massenspektrum zeigt als intensivitätsstärksten Peak das Fragment  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})]_2\text{Nd}$  ( $m/z$  548). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die beiden Singulets bei  $\delta$   $-6.15$  und  $-7.05$  den *t*-Butylgruppen zuzuordnen. Für die  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Einheiten findet man ebenfalls zwei Singulets ( $\delta$  12.45 und 10.22), was

darauf hindeutet, daß die Methylgruppen in **4** bei Raumtemperatur chemisch nichtäquivalent sind. Die Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** wurde im Bereich von  $-60$  bis  $80^\circ\text{C}$  untersucht. Die beiden Singulets der *t*-Butylgruppen zeigen innerhalb dieses Intervalls lediglich die übliche Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung. Der lineare Verlauf einer Auftragung von  $\delta$  gegen die reziproke absolute Temperatur zeigt, daß das Curie-Weiss-Gesetz erfüllt ist. Aufgrund der Asymmetrie der Liganden zeigen die zwei Methylgruppen der  $\text{SiMe}_2$ -Einheit bereits bei Raumtemperatur zwei gut getrennte Signale. Eine Meßreihe in einem Temperaturintervall von  $-60$  bis  $80^\circ\text{C}$  liefert für diese beiden Signale eine extrapolierte Koaleszenztemperatur von ca.  $90^\circ\text{C}$ . Hieraus läßt sich die Aktivierungsenergie für die Umwandlung der beiden Enantiomere abschätzen. Durch Anwendung von Standardgleichungen [13] erhält man für  $G^\ddagger$  einen Wert von  $71 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Diese Daten erlauben natürlich keine definitiven Aussagen über den Austauschmechanismus. Am wahrscheinlichsten ist eine Umwandlung der Enantiomere über den Bailar-Verdrillungsmechanismus, bei dem eine energiereichere trigonal prismatische Zwischenstufe durchlaufen wird.

Beim Übergang zu einem Vertreter der schwereren Lanthanidelemente (Yb) wurde ein unterschiedliches Reaktionsverhalten gefunden. Das kleinere Ytterbium(III)ion ist offenbar nicht mehr in der Lage, drei  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})]$ -Chelatliganden zu koordinieren. Bei der Umsetzung von Ytterbiumtrichlorid mit **1** konnte als einziges Produkt der disubstituierte Ytterbium(III)komplex **5** isoliert werden. Die Bildung von **5** erfolgt dabei unabhängig vom Molverhältnis der eingesetzten Ausgangsverbindungen (1:2 bzw. 1:3). Die Bildung eines Trisubstitutionsprodukts wurde in keinem Fall beobachtet.



Die gelbe Verbindung **5** ist leicht löslich in unpolaren Kohlenwasserstoffen und läßt sich gut aus Hexan umkristallisieren. In kristalliner Form ist **5** deutlich weniger oxidationsempfindlich als das Ytterbium(II)derivat **2**. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird bei  $\delta$  10.53 ppm ein breites Signal beobachtet, das der Dimethylsilylgruppe zuzuordnen ist. Die beiden *t*-Butylgruppen liefern zwei Singulets bei  $\delta$  1.29 und 1.22 ppm.

### Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

#### (a) $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})]_3\text{Nd}$ (**4**)

Hellblaue Einkristalle von **4** wurden durch langsames Abkühlen ( $-25^\circ\text{C}$ ) einer bei Raumtemperatur gesättigten Hexanlösung erhalten. Figur 1 zeigt die Molekülstruktur, Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren, Tab. 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Das zentrale Neodym-

Tabelle 1

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}^a$
Nd	607(1)	2304(1)	1862(1)	28(1)
Si(1)	3393(1)	2182(1)	1921(1)	35(1)
Si(2)	− 575(2)	3801(1)	1584(1)	34(1)
Si(3)	− 903(1)	1017(1)	2521(1)	35(1)
O(1)	2573(3)	2721(2)	2431(2)	35(1)
O(2)	− 698(3)	3294(2)	2363(2)	33(1)
O(3)	219(3)	1383(2)	3001(2)	32(1)
N(1)	2316(4)	1757(3)	1463(3)	31(2)
N(2)	311(4)	3303(2)	1080(3)	28(2)
N(3)	− 913(4)	1505(3)	1718(3)	31(2)
C(10)	2926(5)	3326(3)	2867(4)	40(2)
C(11)	4016(6)	3200(4)	3328(4)	60(3)
C(12)	3074(7)	3900(3)	2299(4)	56(3)
C(13)	1951(5)	3500(4)	3390(4)	46(3)
C(14)	4350(6)	1673(4)	2585(4)	53(3)
C(15)	4371(6)	2671(4)	1287(5)	47(3)
C(16)	3485(6)	1131(3)	999(4)	41(2)
C(17)	1557(7)	1100(5)	383(6)	87(4)
C(18)	2377(11)	521(4)	1502(6)	107(5)
C(19)	3616(7)	1123(4)	591(5)	67(3)
C(20)	− 1470(5)	3335(4)	3002(4)	40(2)
C(21)	− 2652(6)	3073(5)	2733(5)	68(3)
C(22)	− 990(6)	2888(3)	3644(4)	44(3)
C(23)	− 1542(6)	4060(4)	3296(4)	54(3)
C(24)	5(7)	4655(3)	1883(4)	54(3)
C(25)	− 2033(6)	3992(4)	1140(4)	52(3)
C(26)	764(6)	3491(3)	331(4)	38(2)
C(27)	− 176(7)	3762(5)	− 243(5)	76(4)
C(28)	1711(8)	4004(5)	406(5)	75(4)
C(29)	1228(8)	2863(4)	− 61(5)	65(3)
C(30)	− 1768(5)	1431(4)	1069(4)	43(2)
C(31)	− 1663(10)	777(5)	668(6)	111(5)
C(32)	− 1576(11)	1964(5)	501(6)	126(6)
C(33)	− 2966(7)	1479(8)	1306(6)	177(9)
C(34)	− 2212(6)	1061(4)	3122(5)	59(3)
C(35)	− 649(6)	90(4)	2380(5)	59(3)
C(36)	813(5)	1168(3)	3717(4)	37(2)
C(37)	1643(7)	611(4)	3536(5)	72(3)
C(38)	1483(6)	1776(4)	4017(4)	57(3)
C(39)	22(8)	947(5)	4317(5)	80(4)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von **4**

Nd–O(1)	261.1(4)	O(1)–Si(1)–N(1)	97.6(2)
Nd–N(1)	239.8(5)	O(1)–Nd–N(1)	61.2(1)
Nd–O(2)	264.8(4)	O(2)–Si(2)–N(2)	98.0(2)
Nd–N(2)	241.7(5)	O(2)–Nd–N(2)	60.5(1)
Nd–O(3)	274.0(4)	O(3)–Si(3)–N(3)	98.5(3)
Nd–N(3)	238.7(5)	O(3)–Nd–N(3)	59.7(1)

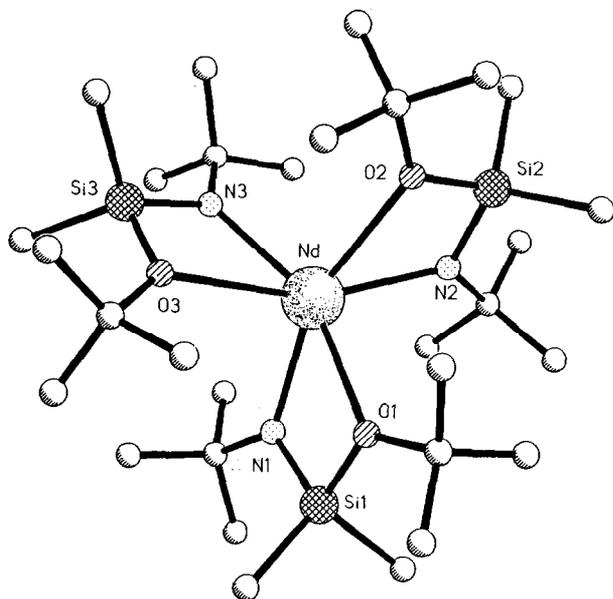


Fig. 1. Molekülstruktur von  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})]_3\text{Nd}$  (**4**).

atom ist sechsfach koordiniert von drei Sauerstoff- und drei Stickstoffatomen. Die Koordinationsgeometrie entspricht einem verzerrten Oktaeder. Die Nd–N-Abstände liegen in einem Bereich von 239.8(5) bis 241.7(5) pm und sind damit erheblich länger als die Nd–N-Abstände im  $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  (229(2) pm [14]). Ein Vergleich der Nd–O-Abstände zeigt, daß zwei dieser Bindungen nahezu gleich lang sind (261.1(4) und 264.8(4) pm). Der Nd–O(3)-Abstand ist mit 274.0(4) pm deutlich länger als die beiden anderen Nd–O-Bindungen. Die viergliedrigen Nd–O–Si–N-Ringe sind nahezu planar, da die N–Si–O-Einheiten der Liganden Faltungswinkel zwischen 176.8 und 179.6° zu den N–Nd–O-Einheiten bilden. Alle drei Nd–O–Si–N-Einheiten sind um ca. 91.7° gegeneinander verdreht. Auf diese Weise wird die sterische Spannung im Molekül auf ein Minimum reduziert.

(b)  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})]_2\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$  (**5**)

Durch langsame Kristallisation aus Hexan bei 4°C wurden für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **5** erhalten. Die Molekülstruktur ist in Fig. 2 abgebildet. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren sind in Tab. 3, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 4 aufgeführt. Das Ytterbiumzentralatom ist sechsfach koordiniert. Die Tendenz der Lanthanidelemente zu höherer koordinativer Absättigung führt zur Bildung eines Komplexes, in dem zwei Chloratome das Ytterbium und ein Lithiumatom verbrücken. Die Koordinationsphäre am Lithium wird zusätzlich durch zwei THF-Liganden vervollständigt. In **5** sind die beiden Alkoxy-silylamidliganden nicht symmetrisch an das Metall gebunden. Der Yb–O(1)-Abstand ist mit 235.7(3) pm ca. 20 pm kürzer als der Yb–O(2)-Abstand (254.7(2) pm). Die Ytterbium–Sauerstoff-Bindung zum zweiten Liganden besitzt somit einen höheren koordinativen Bindungsanteil. Die Yb–N-Abstände betragen 224.4(7) und 222.5(5) pm. Mit 262.0(2) und 265.1(2) pm ähneln die

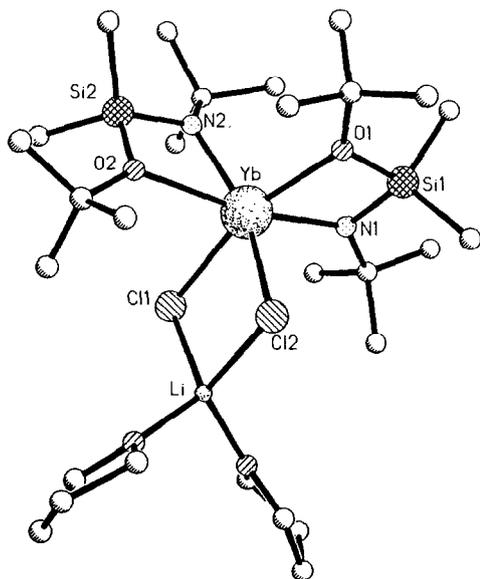


Fig. 2. Molekülstruktur von  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})]_2\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$  (5).

Yb–Cl-Bindungslängen denen im  $\text{Cp}^*\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2$  (259.6(1) und 259.4(1) pm [15]). Auch der Cl(1)–Yb–Cl(2)-Winkel ist mit  $82.6(1)^\circ$  dem Cl–Yb–Cl-Winkel der Referenzverbindung vergleichbar ( $87.1(3)^\circ$ ). Sowohl die Yb–O–Si–N-Ringe als auch die Yb–Cl–Li–Cl-Ringe sind innerhalb von 5 pm planar.

### 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 und Bio-RAD FTS-7; Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.).  $^{171}\text{Yb}$ -NMR-Spektrum: Bruker AM 250 (44 MHz, THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Cp}^*\text{Yb}(\text{THF})_2$  ext.). EI-Massenspektren: Varian MAT CH-5. Schmelzpunkte: Büchi 510, in abgeschmolzenen Kapillaren unter  $\text{N}_2$ . Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert:  $\text{Li}[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})]$  (1) [1],  $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$  [16],  $\text{YbCl}_3$  [17].

#### (a) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{YbI}_2$ und $\text{SmI}_2$

Zu 0.95 g (5.5 mmol) Yb-Pulver bzw. 0.90 g (6.0 mmol) Sm-Pulver wird eine Lösung von 1.41 g (5.0 mmol) 1,2-Diiodethan in 150 ml THF unter Rühren bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Dabei beobachtet man eine leichte Gasentwicklung. Die  $\text{YbI}_2$ -Lösung färbt sich gelb, die  $\text{SmI}_2$ -Lösung intensiv blaugrün. Nach 12 h ist die Reaktion beendet. Die Lösungen, die jeweils 5.0 mmol  $\text{YbI}_2$  oder

SmI<sub>2</sub> enthalten, werden ohne Abtrennung des überschüssigen Metalls weiter umgesetzt.

(b) [Me<sub>2</sub>Si(O'Bu)(N'Bu)]<sub>2</sub>Yb(THF)<sub>2</sub> (2)

Zur Lösung von 2.13 g (5.0 mmol) YbI<sub>2</sub> in 150 ml THF gibt man 1.20 g (10.0 mmol) **1** direkt als Feststoff zu und läßt noch 12 h bei Raumtemperatur rühren. Das

Tabelle 3

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **5**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Yb	2387(1)	804(1)	2643(1)	26(1)
Si(1)	517(1)	1899(1)	2497(1)	30(1)
O(1)	633(3)	1189(2)	1959(2)	32(1)
N(1)	1825(4)	1815(2)	3041(3)	28(2)
C(10)	-82(5)	970(3)	1258(3)	37(2)
C(11)	-1370(5)	1141(4)	1309(4)	55(3)
C(12)	399(6)	1279(4)	548(4)	55(3)
C(13)	43(5)	211(3)	1239(4)	48(2)
C(14)	-820(5)	1857(3)	3046(4)	40(2)
C(15)	359(5)	2634(3)	1834(4)	43(2)
C(16)	2182(5)	2244(3)	3729(4)	39(2)
C(17)	1719(6)	1930(3)	4461(4)	50(3)
C(18)	3512(5)	2267(3)	3842(4)	58(3)
C(19)	1730(6)	2967(3)	3622(4)	51(3)
Si(2)	3859(1)	154(1)	1404(1)	32(1)
O(2)	2895(3)	-258(2)	1928(2)	33(1)
N(2)	3607(4)	938(2)	1719(3)	30(2)
C(20)	2792(6)	-992(3)	2053(4)	42(2)
C(21)	3149(8)	-1382(4)	1359(5)	75(4)
C(2)	1511(6)	-1146(4)	2142(5)	69(3)
C(23)	3553(7)	-1167(3)	2783(4)	60(3)
C(24)	5407(5)	-153(3)	1666(4)	44(2)
C(25)	3410(6)	2(4)	356(4)	51(3)
C(26)	4329(5)	1526(3)	1538(4)	39(2)
C(27)	3578(6)	2157(3)	1512(4)	48(3)
C(28)	5368(5)	1603(3)	2164(4)	49(3)
C(29)	4825(6)	1472(4)	736(4)	56(3)
Cl(1)	4008(1)	464(1)	3748(1)	35(1)
Cl(2)	1000(1)	138(1)	3526(1)	41(1)
Li	2599(10)	-23(5)	4469(7)	45(4)
O(3)	2611(4)	380(2)	5472(3)	52(2)
C(31)	1541(9)	311(5)	5875(6)	51(3)
C(310)	2053(21)	-21(13)	6125(14)	52(6)
C(32)	1941(6)	523(4)	6706(4)	59(3)
C(33)	2838(6)	1056(3)	6575(4)	49(2)
C(34)	3450(5)	796(3)	5900(4)	41(2)
O(4)	2622(4)	-964(2)	4711(3)	51(2)
C(41)	3729(9)	-1325(5)	5014(7)	44(3)
C(410)	3454(16)	-1155(10)	5359(12)	38(5)
C(42)	3276(7)	-1914(4)	5403(5)	66(3)
C(43)	2185(6)	-2096(4)	4867(5)	64(3)
C(44)	1664(6)	-1432(3)	4638(4)	55(3)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) von **5**

Yb–N(1)	224.7(5)	O(1)–Yb–N(1)	66.8(1)
Yb–O(1)	235.7(3)	O(1)–Si(1)–N(1)	96.4(2)
Yb–Cl(1)	262.0(2)	O(2)–Yb–N(2)	64.5(1)
Yb–N(2)	222.5(5)	O(2)–Si(2)–N(2)	98.1(4)
Yb–O(2)	254.7(4)	Cl(1)–Yb–Cl(2)	82.6(1)
Yb–Cl(2)	265.1(2)	Cl(1)–Li–Cl(2)	95.9(4)
Cl(1)–Li	233.2(12)		
Cl(2)–Li	235.2(11)		

Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 70 ml Toluol aufgenommen. Nach Abfiltrieren vom unumgesetzten Metall und LiI wird das Filtrat im Vakuum vollständig eingedampft und der Rückstand mit 40 ml Hexan gewaschen. Man erhält 2.50 g (69%) eines orangefarbenen Pulvers, das sich ab ca. 160 °C zersetzt. Aufgrund der starken Luftempfindlichkeit konnte von der Verbindung **2** keine brauchbare Elementaranalyse erhalten werden.  $C_{28}H_{64}N_2O_4Si_2Yb$  (722.1). IR: 1252sst, 1200sst, 1049st, 973m, 938m, 851m, 522st  $cm^{-1}$ . MS:  $m/z$  578 ( $M - 2THF$ , 50%), 132 (MeSi(O<sup>t</sup>Bu)NH<sub>2</sub>, 100). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  1.52 (s br,  $\nu_{1/2} = 8$  Hz, 18H, O<sup>t</sup>Bu); 1.28 (s br,  $\nu_{1/2} = 7$  Hz, 18H, N<sup>t</sup>Bu); 0.45 (s br,  $\nu_{1/2} = 5$  Hz, 12H, SiMe<sub>2</sub>) ppm. Die Signale des koordinierten THF sind sehr breit. <sup>171</sup>Yb-NMR:  $\delta$  467.6 (s br,  $\nu_{1/2} = 123$  Hz) ppm.

(c)  $[Me_2Si(O^tBu)(N^tBu)]_2Sm(\mu-I)_2Li(THF)_2$  (**3**)

2.02 g (5.0 mmol) SmI<sub>2</sub> in 150 ml THF werden mit 2.10 g (10.0 mmol) **1** umgesetzt und noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird ausgefallenes LiI und überschüssiges Metall abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen und der Eindampfrückstand in 50 ml Toluol aufgenommen. Zu dieser Lösung gibt man 300 mg I<sub>2</sub> und läßt weitere 12 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird erneut filtriert und das Filtrat auf 40 ml eingengt. Kristallisation bei –25 °C liefert 1.30 g (28%) farblose Kristalle vom Schmp. 138 °C. Gef.: C, 36.1; H, 7.2; N, 3.2.  $C_{28}H_{64}I_2LiN_2O_4Si_2Sm$  (960.2) ber.: C, 35.0; H, 6.7; N, 2.9%. IR: 1256st, 1199m, 1046sst, 980sst, 853m, 785m, 508st, 394m  $cm^{-1}$ . MS:  $m/z$  889 ( $M - THF$ , 2%); 815 ( $M - 2THF$ , 4); 132 (MeSi(O<sup>t</sup>Bu)NH<sub>2</sub>, 100). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  3.65 (m, 8H, THF); 1.56 (s, 8H, THF); 1.30 (s, 18H, O<sup>t</sup>Bu); 1.22 (s, 18H, N<sup>t</sup>Bu); –0.49 (s br,  $\nu_{1/2} = 4$  Hz, 6H, SiMe); –2.37 (s br,  $\nu_{1/2} = 4$  Hz, 6H, SiMe) ppm.

(d)  $[Me_2Si(O^tBu)(N^tBu)]_3Nd$  (**4**)

2.00 g (5.0 mmol) NdCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> in 120 ml THF werden mit 3.13 g (15.0 mmol) **1** versetzt und die entstandene hellblaue Lösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig abgezogen und der Rückstand in 60 ml Hexan aufgenommen. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen LiCl wird die Lösung auf 30 ml eingengt. Bei –25 °C bilden sich innerhalb von 4 d 2.20 g (58%) hellblaue Kristalle, die bei 180 °C schmelzen. Gef.: C, 47.6; H, 9.5; N, 5.7.  $C_{30}H_{72}N_3NdO_3Si_3$  (751.4) ber.: C, 47.9; H, 9.6; N, 5.6%. IR: 1256sst, 1175sst, 1047st, 952st, 839m, 758m, 721m, 608st, 486st  $cm^{-1}$ . MS:  $m/z$  548

([Me<sub>2</sub>Si(OtBu)(NtBu)]<sub>2</sub>Nd, 100%); 345 ([Me<sub>2</sub>Si(OtBu)(NtBu)]Nd, 17); 132 (MeSi(OtBu)NH<sub>2</sub>, 54). 1H - NMR: (i) T= 20°C: 8 12.45 (s, 9H, SiMe); 10.22 (s, 9H, SiMe); -6.15 (s, 27H, OtBu); -7.05 (s, 27H, NtBu) ppm. (ii) T= -60°C: 21.94 (s, 9H, SiMe); 16.81 (s, 9H, SiMe); -11.85 (s, 27H, OtBu); -12.64 (s, 27H, NtBu) ppm.

(e) [Me<sub>2</sub>Si(OtBu)(NtBu)]<sub>2</sub>Yb(LiCl)<sub>2</sub>Li(THF)<sub>2</sub>(5)

Zu einer Suspension von 2.00 g (7.2 mmol) YbCl<sub>3</sub> in 120 ml THF gibt man 3.00 g (14.3 mmol) 1. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das THF im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 80 ml Hexan aufgenommen. Das ausgefallene LiCl wird abfiltriert und das Filtrat auf 30 ml eingeeengt. Innerhalb von 3 d bei 4°C bilden sich 3.50 g (61%) glänzende, gelbe Kristalle, die bei 130°C schmelzen. Gef.: C, 40.2; H, 8.9; N, 3.5. C<sub>28</sub>H<sub>64</sub>C<sub>12</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>20</sub>Si<sub>2</sub>Yb (799.9) ber.: C, 42.0; H, 8.1; N, 3.5%. IR: 1251sst, 1180st, 1049st, 933st, 850st, 768m, 735m, 670m, 614m, 493m cm<sup>-1</sup>. MS: m/z 408 ([Me<sub>2</sub>Si(OtBu)(NtBu)]YbCl, 6%); 362 ([Me<sub>2</sub>Si(OtBu)(NtBu)Yb-CH<sub>3</sub>, 22); 214 (YbNCMe, 100). 1H-NMR: 8 10.53 (s, 12H, SiMe<sub>2</sub>); 1.29 (s, 18H, OtBu); 1.22 (s, 18H, NtBu); -6.55 (s, 8H, THF); -49.95 (s, 8H, THF) ppm.

(f) Einkristall-Röntgenstrukturanalysen [18"]

Datensammlung: Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K $\alpha$ -Strahlung (X = 0.7107 Å), Graphitmonochromator, semiempirische Absorptionskorrektur (nur bei 5), Strukturlösung (Patterson) und Verfeinerung mit SHELXL-PLU. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

4: C<sub>30</sub>H<sub>72</sub>N<sub>3</sub>NdO<sub>2</sub>Si (751.4), KristallgrSiBe 0.3 × 0.3 × 0.2 mm, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, Gitterkonstanten: a = 1171.3(3), b = 1977.6(5), c = 1739.6(4) pm, fl = 91.84(2)°, V = 4.027 nm<sup>3</sup>, Dber. = 1.239 g cm<sup>-3</sup>, Z = 4,  $\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) 1.410 mm<sup>-1</sup>, MeBtemperatur T = -70°C, 2 $\theta$ <sub>max</sub> = 45°, 7247 gemessene Reflexe, davon 5227 symmetrieeunabhängig und 4034 beobachtet mit F > 3 $\sigma$ F, R = 0.044, R<sub>w</sub> = 0.047, w-1 =  $\sigma^2$ (F) + 0.0003F<sup>2</sup>.

5: C<sub>28</sub>H<sub>64</sub>C<sub>12</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>20</sub>Si<sub>2</sub>Yb (799.9), KristallgrSiBe 0.2 × 0.2 × 0.1 mm, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Gitterkonstanten: a = 1140.2(3), b = 1998.4(4), c = 1724.4(4) pm, fl = 95.22(3)°, V = 3.913 nm<sup>3</sup>, Dber. = 1.358 g cm<sup>-3</sup>, Z = 4,  $\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) 2.610 mm<sup>-1</sup>, MeBtemperatur T = -120°C, 2 $\theta$ <sub>max</sub> = 45°, 5351 gemessene Reflexe, davon 5098 symmetrieeunabhängig und 4078 beobachtet mit F > 3 $\sigma$ F, R = 0.035, R<sub>w</sub> = 0.037, w-1 =  $\sigma^2$ (F) + 0.0003F<sup>2</sup>.

## Dank

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

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

## Literatur und Bemerkungen

- 1 M. Veith und R. Rösler, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) 131.
- 2 M. Veith, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1.
- 3 M. Veith und J. Böhnlein, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 603.
- 4 M. Veith, J. Böhnlein und V. Huch, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 841.
- 5 M. Wedler, H.W. Roesky und F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) C1.
- 6 M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 21.
- 7 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.
- 8 F. Knösel, M. Noltemeyer und F.T. Edelmann, *Z. Naturforsch. B*, 44b (1989) 1171.
- 9 A. Recknagel, M. Witt und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) C40.
- 10 J.L. Namy, P. Girard und H.B. Kagan, *Nouv. J. Chem.*, 1 (1977) 5.
- 11 J.L. Namy, P. Girard, H.B. Kagan und P. Caro, *Nouv. J. Chim.*, 5 (1981) 479.
- 12 A.G. Avent, M.A. Edelman, M.F. Lappert und G.A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3423.
- 13 J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1982, Kap. 7.
- 14 R.A. Andersen, D.H. Templeton und A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2317.
- 15 P.L. Watson, J.F. Whitney und R.L. Harlow, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3271.
- 16 K. Rossmannith, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 1484.
- 17 J.H. Freeman und M.L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 228.
- 18 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-55243, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.