

Journal of Organometallic Chemistry, 414 (1991) 327–335
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21859

Diiminophosphate des Lithiums, Samariums und Ytterbiums: Molekülstrukturen von $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2](\text{THF})_2$ und $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Sm}(\mu\text{-I})_2\text{Li}(\text{THF})_2$

Anja Recknagel, Alexander Steiner, Mathias Noltemeyer, Sally Brooker,
 Dietmar Stalke und Frank T. Edelman *

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

(Eingegangen den 11. März 1991)

Abstract

The molecular structure of $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2](\text{THF})_2$ (**2**) has been determined by an X-ray diffraction study. A four-membered LiNPN ring forms the central unit of the monomeric molecule. YbI_2 reacts with two equivalents of $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ (**1**) to give the novel ytterbium(II)diiminophosphinate $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (**3**). A similar reaction of **1** with SmI_2 affords the samarium(III) derivative $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Sm}(\mu\text{-I})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (**4**) whose structure has also been determined by an X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Die Molekülstruktur von $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2](\text{THF})_2$ (**2**) wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Ein viergliedriger LiNPN-Ring bildet die zentrale Einheit des monomeren Moleküls. YbI_2 reagiert mit zwei Äquivalenten $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ (**1**) zum neuartigen Ytterbium(II)diiminophosphinat $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (**3**). Die analoge Reaktion von **1** mit SmI_2 liefert das Samarium(III)derivat $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Sm}(\mu\text{-I})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (**4**), dessen Struktur ebenfalls röntgenographisch bestimmt wurde.

Einführung

In vorangegangenen Arbeiten zur Koordinationschemie der *f*-Elemente konnten wir zeigen, daß sich bestimmte raumerfüllende Chelatliganden als sterische Cyclopentadienyl-Äquivalente auffassen lassen. Zu diesen gehören insbesondere silylierte Benzamidinat anionen des Typs $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{OMe}, \text{CF}_3, \text{Ph}$) bzw. $[2,4,6\text{-R}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3$) [1–4]. Erstere ähneln hinsichtlich ihres Kegelwinkels dem unsubstituierten Cyclopentadienylliganden. Die 2,4,6-trisubstituierten Derivate sind dagegen dem Cp^* -Liganden vergleichbar ($\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$). Weitere Chelatanionen, die sich als sterische Cyclo-

pentadienyl-Äquivalente eignen, sind $[\text{PhS}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ [5] und $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ [6]. Ausgehend von $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ konnten bereits Diiminophosphinate mit Uran(IV), Thorium(IV) und einigen dreiwertigen Lanthaniden synthetisiert werden [6]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob die sterischen und elektronischen Eigenschaften des $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ -Liganden ausreichen, um auch Lanthanid(II)komplexe zu stabilisieren.

Präparative Ergebnisse und Strukturuntersuchungen

Das als Ausgangsmaterial dienende $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ (1) ist, ausgehend von Diphenylphosphan, in zwei Stufen leicht zugänglich [7,8]. Im ersten Reaktionsschritt reagiert Diphenylphosphan mit Trimethylsilylazid zum Diphenyl(trimethylsilylamino)trimethylsilyliminophosphoran, $\text{Ph}_2\text{P}[\text{=NSiMe}_3]\text{NHSiMe}_3$. Dessen Metallierung mit *n*-Butyllithium führt dann zum gewünschten Lithiumsalz. Molmassenbestimmungen hatten gezeigt, daß die Verbindung $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ in Benzol dimer vorliegt [7]. Strukturell war sie bisher nicht aufgeklärt. Im ^1H -NMR-Spektrum von 1 erscheinen die Protonen der Phenylgruppen bei δ 7.80 ppm als Multiplett und die SiMe_3 -Gruppen bei δ 0.20 ppm als Singulett. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei δ 9.4 ppm. Im Massenspektrum wird als Fragment größter Masse die protonierte Form des Aminoiminophosphorans beobachtet (m/z 360). Das nächstniedrigere Fragment bildet sich durch Abstrahieren einer Methylgruppe.

Umkristallisieren von 1 aus THF führte zu Kristallen der Zusammensetzung $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2](\text{THF})_2$ (2), die für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Figur 1 zeigt die Molekülstruktur; Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Es liegt ein monomeres

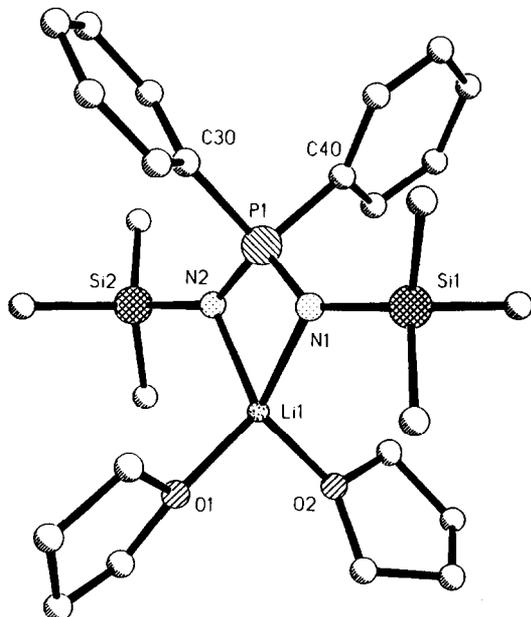


Fig. 1. Molekülstruktur von 2.

Tabelle 1

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

	x	y	z	U_{eq}^a
P(1)	6248	7020(1)	5480	27(1)
N(1)	5137(4)	7527(4)	4762(3)	31(1)
Si(1)	4896(2)	8206(1)	3647(1)	33(1)
C(11)	3189(6)	8416(8)	3345(6)	70(3)
C(12)	5470(6)	7217(7)	2652(4)	54(2)
C(13)	5625(7)	9840(6)	3582(5)	60(2)
N(2)	5914(4)	7200(4)	6568(3)	34(1)
Si(2)	6193(2)	6603(2)	7698(1)	37(1)
C(21)	7869(7)	6499(9)	8128(5)	74(3)
C(22)	5507(9)	4985(8)	7836(6)	92(4)
C(23)	5495(7)	7730(8)	8555(5)	72(3)
C(30)	6622(4)	5350(5)	5205(4)	27(2)
C(31)	5849(5)	4605(5)	4568(4)	32(2)
C(32)	6120(5)	3335(5)	4385(4)	42(2)
C(33)	7180(5)	2780(6)	4811(4)	44(2)
C(34)	7970(5)	3487(6)	5440(4)	45(2)
C(35)	7695(5)	4757(5)	5635(4)	41(2)
C(40)	7698(4)	7861(5)	5279(4)	33(2)
C(41)	8059(5)	8916(5)	5862(4)	44(2)
C(42)	9087(6)	9642(6)	5667(6)	60(3)
C(43)	9767(6)	9322(8)	4907(6)	69(3)
C(44)	9439(5)	8251(7)	4333(5)	55(2)
C(45)	8402(5)	7536(6)	4516(4)	44(2)
Li(1)	4286(8)	8021(10)	6009(7)	43(3)
O(1)	2721(4)	7155(4)	6090(3)	62(2)
C(51)	1960(7)	7133(9)	6892(6)	79(3)
C(52)	948(7)	6280(8)	6653(6)	76(3)
C(53)	1333(7)	5425(7)	5859(6)	72(3)
C(54)	2441(7)	6032(7)	5523(6)	78(3)
O(2)	3982(4)	9796(4)	6352(4)	58(2)
C(61)	4949(7)	10725(7)	6519(6)	75(3)
C(62)	3159(12)	11761(11)	5894(10)	133(6)
C(63)	4315(12)	11999(8)	6383(8)	104(5)
C(64)	2873(7)	10476(9)	6174(10)	127(6)

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

Molekül vor, in dem das Lithiumatom mit der N–P–N-Einheit einen planaren, viergliedrigen Ring bildet. Zusätzlich sind noch zwei THF-Moleküle an das Lithiumatom koordiniert, wodurch das Metall die formale Koordinationszahl 4

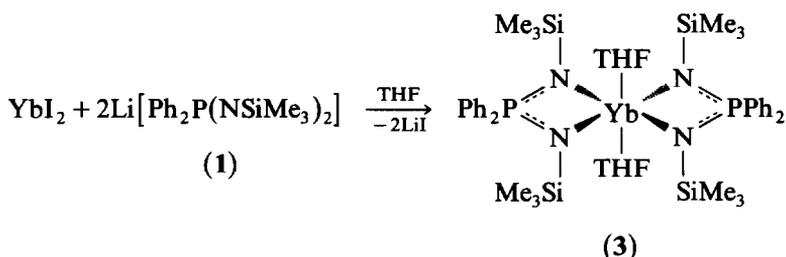
Tabelle 2

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

P(1)–N(1)	157.9(4)	N(1)–P(1)–N(2)	109.4(2)
P(1)–N(2)	158.0(4)	N(1)–Li(1)–N(2)	77.4(4)
N(1)–Li(1)	207.7(9)	O(1)–Li(1)–O(2)	105.1(5)
N(2)–Li(1)	204.4(9)		
Li–O(1)	192.6(10)		
Li–O(2)	193.2(11)		

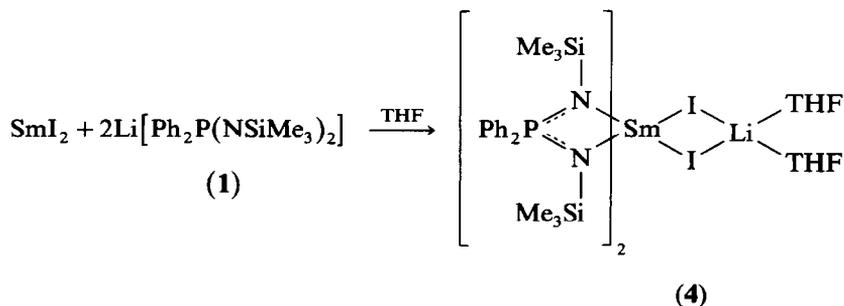
erhält. Die Koordinationsgeometrie am Lithium ist verzerrt tetraedrisch. Die Li–N-Abstände betragen 207.7(11) und 204.4(9) pm, während die Li–O-Bindungen 192.6(10) und 193.2(11) pm lang sind. Innerhalb des viergliedrigen Rings treten N–Li–N- und N–P–N-Winkel von 77.4(4) bzw. 109.4(2)° auf.

Bei nachfolgend durchgeführten Umsetzungen von **1** mit SmI_2 und YbI_2 zeigten sich deutliche Unterschiede in der Reaktivität der beiden Lanthaniddiodide. Die Umsetzung von Ytterbiumdiodid mit **1** (THF-Lösung, Molverhältnis 1 : 2) führt in glatter Reaktion zum neuartigen Ytterbium(II)diiminophosphinat **3**:



Die mit 74% Ausbeute isolierte Verbindung **3** fällt als sehr luftempfindliches, leuchtend gelbes Pulver an. In einem Fall konnte die Substanz auch in Form von großen, orangefarbenen Kristallen isoliert werden. Insgesamt ist jedoch die Kristallisationsneigung von **3** deutlich geringer als bei den analogen Ytterbium(II)benzamidinaten $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{OMe}$) [4]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** treten die Phenylprotonen bei δ 7.95 ppm in Resonanz, während die Protonen der SiMe_3 -Gruppen ein Singulett bei δ 0.36 ppm liefern. Zwei Signale bei δ 3.92 und 1.56 ppm sind dem koordinierten THF zuzuordnen. Da Ytterbium(II)verbindungen diamagnetisch sind, gleicht das Spektrum von **3** weitgehend dem der Ausgangsverbindung **1**. Im Massenspektrum erscheint mit geringer Intensität der Molekülpeak der solvatfreien Spezies $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}$. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **3** zeigt ein Singulett bei δ 13.4 ppm mit einer Kopplungskonstanten zu den ^{171}Yb -Satelliten von $^2J(\text{P-Yb})$ von 67 Hz. Besonders bemerkenswert ist das $^{171}\text{Yb-NMR}$ -Spektrum [9], in dem erstmals eine Ytterbium-Phosphor-Kopplung beobachtet wird. Es zeigt ein Dublett bei δ 521.2 ppm ($^2J(\text{Yb-P}) = 67$ Hz).

Aus der analogen Umsetzung von SmI_2 mit zwei Äquivalenten **1** konnte kein Samarium(II)komplex erhalten werden. Stattdessen bildete sich ein Samarium(III)diiminophosphinat der Zusammensetzung $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Sm}(\mu\text{-I})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (**4**):



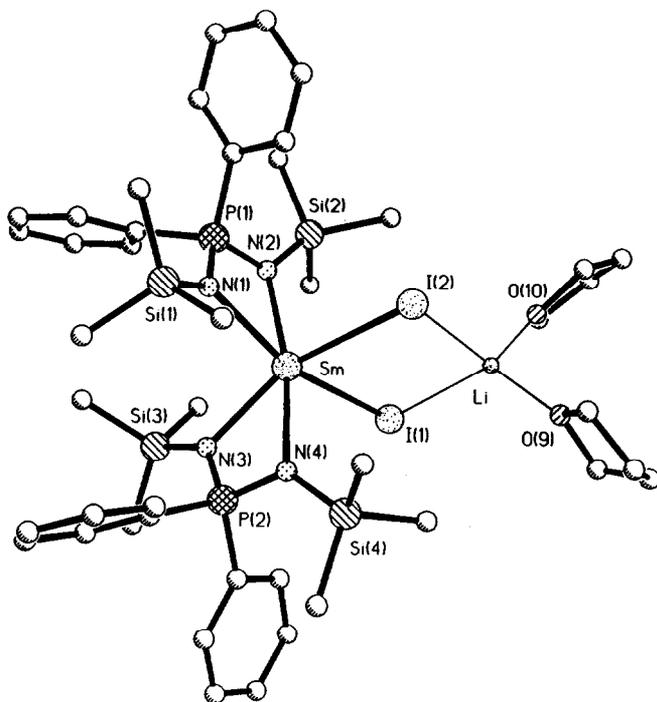


Fig. 2. Molekülstruktur von 4.

Eine intermediär auftretende dunkelgrüne Färbung deutete zwar auf die Bildung einer neuen Samarium(II)spezies hin, doch zersetzte sich diese schon während der Aufarbeitung unter Schutzgas. Durch Umkristallisieren aus Hexan konnte 4 in Form von großen, farblosen Einkristallen isoliert werden. Ein formal fünffach koordinierter Komplex der Zusammensetzung $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{SmI}$ ist offenbar koordinativ ungesättigt. Durch Komplexierung von Lithiumiodid erreicht das Samarium die formale Koordinationszahl 6. Zwei THF-Moleküle vervollständigen die Koordinationssphäre am Lithium. Dieser Strukturtyp mit einer zentralen $\text{Ln}(\mu\text{-X})_2\text{Li}$ -Einheit ($\text{X} = \text{Halogen}$) war bisher nur aus der Cyclopentadienylchemie der Lanthanidelemente bekannt. So kennt man zahlreiche Verbindungen des Typs $\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-X})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ [10–12]. Das Auftreten gleichartiger Verbindungen im Falle der Diiminophosphinate kann damit als experimentelle Bestätigung des Konzepts der sterischen Cyclopentadienyl-Äquivalente gelten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4 erscheinen die Signale der Phenylprotonen paramagnetisch verschoben bei δ 10.70 und 7.82 ppm. Die Methylprotonen der Trimethylsilylgruppen treten bei δ -1.38 ppm in Resonanz. Das IR-Spektrum zeigt charakteristische Banden des Diiminophosphinatliganden bei 1100 und 1040 cm^{-1} (PNSi-Einheit) sowie bei 1250 , 912 und 837 cm^{-1} (SiMe_3 -Gruppen).

Farblose Einkristalle von 4 wurden durch langsame Kristallisation aus Hexan erhalten. Die Molekülstruktur ist in Fig. 2 gezeigt. Tabelle 3 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 4 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Formal läßt sich das Molekül entstanden denken durch Anlagerung von Lithiumiodid an den koordinativ ungesättigten Komplex $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{SmI}$. Die Koordinationsgeometrie des

Tabelle 3

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

	x	y	z	U_{eq}^a
Sm	7604(1)	9842(1)	7446(1)	42(1)
I(1)	9408(1)	9805(1)	6391(1)	70(1)
I(2)	5756(1)	9988(1)	6389(1)	69(1)
N(1)	5987(3)	9053(3)	8029(2)	48(2)
P(1)	5827(1)	7741(1)	7729(1)	49(1)
N(2)	6772(3)	7720(3)	7212(2)	50(2)
N(3)	9214(3)	10591(3)	8316(2)	43(1)
P(2)	9389(1)	11907(1)	8425(1)	43(1)
N(4)	8481(3)	11956(3)	7873(2)	44(2)
Si(1)	5206(1)	9729(1)	8561(1)	64(1)
C(11)	5089(6)	10946(5)	8288(3)	91(3)
C(12)	6101(5)	10278(5)	9369(2)	82(3)
C(13)	3585(5)	8828(5)	8598(3)	87(3)
Si(2)	6749(2)	6624(1)	6567(1)	69(1)
C(21)	5742(6)	5180(4)	6597(3)	101(3)
C(22)	6163(7)	6820(6)	5824(3)	115(4)
C(23)	8323(6)	6537(6)	6501(3)	121(4)
Si(3)	9960(1)	9865(1)	8664(1)	52(1)
C(31)	9007(5)	9307(5)	9254(2)	71(3)
C(32)	11573(4)	10722(4)	9051(3)	67(2)
C(33)	10057(5)	8654(4)	8023(3)	77(3)
Si(4)	8486(1)	13104(1)	7596(1)	57(1)
C(41)	6897(5)	13195(5)	7525(3)	87(3)
C(42)	9531(5)	14488(4)	8117(2)	68(2)
C(43)	9031(6)	12953(5)	6809(3)	88(3)
C(51)	6157(4)	7096(4)	8340(2)	54(2)
C(52)	7003(5)	6527(4)	8282(3)	69(3)
C(53)	7294(6)	6106(5)	8775(3)	86(3)
C(54)	6768(6)	6265(5)	9313(3)	87(3)
C(55)	5924(6)	6817(5)	9378(3)	82(3)
C(56)	5606(5)	7220(4)	8893(3)	68(3)
C(61)	4226(4)	6922(4)	7409(2)	60(2)
C(62)	3584(5)	5902(5)	7528(3)	74(3)
C(63)	2373(6)	5321(6)	7271(3)	102(4)
C(64)	1787(6)	5756(8)	6913(4)	132(5)
C(65)	2386(6)	6781(8)	6791(4)	142(5)
C(66)	3622(5)	7349(6)	7036(3)	98(3)
C(71)	11017(4)	12694(4)	8430(2)	47(2)
C(72)	11700(4)	13654(4)	8908(2)	61(2)
C(73)	12952(5)	14157(4)	8898(3)	70(3)
C(74)	13554(5)	13742(5)	8420(3)	71(3)
C(75)	12893(5)	12808(5)	7941(3)	76(3)
C(76)	11626(4)	12290(4)	7938(2)	63(2)
C(81)	9004(4)	12536(4)	9200(2)	48(2)
C(82)	8104(5)	13051(4)	9246(2)	61(2)
C(83)	7761(5)	13474(5)	9826(3)	78(3)
C(84)	8301(6)	13378(5)	10366(3)	80(3)
C(85)	9213(5)	12874(5)	10337(3)	77(3)
C(86)	9560(5)	12466(4)	9758(2)	62(2)
O(9)	7780(4)	11329(4)	5248(2)	103(3)
C(91)	8835(10)	11928(13)	4980(6)	243(13)
C(92)	8503(19)	12513(20)	4685(9)	487(34)
C(93)	7700(15)	12915(11)	5020(6)	255(14)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	x	y	z	U_{eq}^a
C(94)	6991(7)	11963(8)	5235(4)	129(5)
O(10)	7285(4)	8809(4)	4833(2)	107(3)
C(101)	6288(9)	8483(10)	4360(4)	190(8)
C(102)	6504(10)	7935(9)	3814(4)	165(6)
C(103)	7485(9)	7530(8)	3941(4)	161(6)
C(104)	8051(7)	8177(8)	4589(3)	122(5)
Li	7573(10)	10028(10)	5572(6)	96(3)

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

nun sechsfach koordinierten Samariumatoms kann als verzerrtes Oktaeder beschrieben werden. Die $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ -Liganden sind asymmetrisch an das Metall koordiniert. Dies zeigt sich an den alternierenden Sm–N-Bindungslängen. Zwei der Sm–N-Abstände sind mit 239.3(4) und 238.4(3) pm etwas länger als eine Sm–NR₂-σ-Bindung (231–236 pm [13]). Mit Bindungslängen von 250.6(4) und 250.1(3) pm besitzen die beiden anderen Sm–N-Bindungen nur noch koordinativen Bindungscharakter. Die Sm–I-Abstände sind mit 316.1(1) und 316.2(1) pm länger als die Sm–I-Bindung in $\text{Cp}^*\text{SmI}(\text{THF})$ (304.3(2) pm [14]). Während es sich bei der Referenzverbindung um eine terminale Sm–I-Bindung handelt, verbrücken die Iodatome in der Verbindung **4** das Samarium mit dem Lithium. Die Verlängerung der Sm–I-Abstände wird somit durch den zusätzlichen Bindungsanspruch des Lithiums bewirkt. Der I–Sm–I-Winkel (84.7(1)°) ist mit dem in der Samarium(II)-verbindung $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\mu\text{-I})(\text{THF})_2]_2$ (82.04(5)° [15]) gut vergleichbar. Die Sm–N–P–N-Ebenen und die Sm–I–Li–I-Ebene sind weitgehend planar. Die Faltungswinkel, die die N–P–N-Ebenen mit den benachbarten N–Sm–N-Ebenen bilden, betragen 175.6 und 177.5°. Mit 176.8° liegt der Faltungswinkel des Sm–I–Li–I-Rings im gleichen Bereich.

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. YbI_2 [16,17], SmI_2 [16,17] und $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ (**1**) [7,8] wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert. IR-Spektren: Perkin Elmer 180 und

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **4**

Sm–N(1)	239.3(4)	N(1)–Sm–N(2)	62.9(1)
Sm–N(2)	250.6(4)	N(1)–P(1)–N(2)	106.1(2)
Sm–N(3)	238.4(3)	N(3)–Sm–N(4)	62.6(1)
Sm–N(4)	250.1(3)	N(3)–P(2)–N(4)	105.4(2)
Sm–I(1)	316.1(1)	I(1)–Sm–I(2)	84.7(1)
Sm–I(2)	316.2(1)	I(2)–Li–I(2)	
I(1)–Li	284.4(13)		
I(2)–Li	279.3(12)		

325, Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 SY (80 MHz, C_6D_6). $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Bruker Am 250 (101 MHz, C_6D_6 , 85%ige H_3PO_4 ext.). $^{171}\text{Yb-NMR}$ -Spektrum: Bruker AM 250 (44 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$, $\text{Cp}^*\text{Yb}(\text{THF})_2$ ext.). Massenspektren: Finnigan MA 8230 und Varian MAT CH 5. Kristallstrukturanalysen: Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ nm), Graphitmonochromator. Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung mit SHELXS-86 [18] und SHELX-76 [19]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Bei **4** wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen und Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

[Ph₂P(NSiMe₃)₂]₂Yb(THF)₂ (3)

Eine Lösung von 2.13 g (5.0 mmol) YbI_2 in 150 ml THF wird unter Rühren mit 3.66 g (10.0 mmol) $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ zur Reaktion gebracht. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel im Vakuum vollständig ab. Man versetzt den Rückstand mit 80 ml Toluol, filtriert vom ausgefallenen LiI ab und dampft erneut zur Trockne ein. Waschen des Rückstands mit n-Hexan und Trocknen im Vakuum liefert 3.85 g (74%) eines sehr luftempfindlichen, gelben Feststoffs vom Fp. 182°C . Gef.: C, 49.8; H, 6.6; N, 5.6. $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_4\text{Yb}$ (1036.4) ber.: C, 51.0; H, 7.0; N, 5.4%. IR: 1256st, 1142sst, 1039m, 833sst cm^{-1} . MS: m/z 892 ($[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Yb}$, 3%), 345 ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)(\text{NSiMe}_2\text{H})$, 100). $^1\text{H-NMR}$: δ 7.95 (m, 20H, Ph); 3.92 (m, 8H, THF); 1.56 (m, 8H, THF); 0.36 (s, 36H, SiMe_3) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$: δ 13.4 (s, $^2J(\text{P}-\text{Yb}) = 67$ Hz) ppm. $^{171}\text{Yb-NMR}$: δ 521.2 (d, $^2J(\text{Yb}-\text{P}) = 67$ Hz) ppm.

[Ph₂P(NSiMe₃)₂]₂Sm(μ -I)₂Li(THF)₂ (4)

Zu einer Lösung von 2.02 g (5.0 mmol) SmI_2 in 150 ml THF gibt man 3.66 g (10.0 mmol) $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ und läßt noch 48 h bei Raumtemperatur rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig abgezogen und der Rückstand mit 80 ml Toluol versetzt. Nach Abfiltrieren von ungelösten Bestandteilen wird das Filtrat erneut eingengt und der Rückstand mit 80 ml heißem Hexan extrahiert. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich 4.38 g (70%) farblose Kristalle bilden. Fp. 155°C . Gef.: C, 41.4; H, 5.6; N, 4.4. $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{I}_2\text{LiN}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_4\text{Sm}$ (1274.4) ber.: C, 41.0; H, 5.8; N, 4.3%. IR: 1250st, 1100sst, 1040st, 912m, 837sst cm^{-1} . MS: m/z 870 ($[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Sm}$, 100%), 511 ($[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]\text{Sm}$, 20), 345 ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)(\text{NSiMe}_2\text{H})$, 58). $^1\text{H-NMR}$: δ 10.70 (m, 8H, *o*-Ph); 7.82 (m, 12H, *m*, *p*-Ph); 3.80 (m, 8H, THF); 1.35 (m, 8H, THF); -1.38 (s, 36H, SiMe_3) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$: δ 70.6 (s) ppm.

Röntgenstrukturbestimmungen [20]*

2: $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{LiN}_2\text{O}_2\text{PSi}_2$ (510.7), monoklin, Raumgruppe Pn , Gitterkonstanten: $a = 1080.2(2)$, $b = 1035.7(2)$, $c = 1375.7(2)$ pm, $\beta = 94.78(2)^\circ$, $V = 1.5337(5)$ nm^3 , $D_{\text{ber.}} = 1.106$ g cm^{-3} , $Z = 2$, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 0.185$ mm^{-1} , $T = -120^\circ\text{C}$. Die absolute Struktur wurde durch eine η -Verfeinerung bestimmt [21], $\eta = 1.3(5)$. 4036 gemessene Reflexe, davon 3806 symmetrieunabhängig und 2865 beobachtet mit $F \geq 4\sigma(F)$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $R = 0.057$, $R_w = 0.056$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005F^2$.

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

4: $C_{44}H_{72}I_2LiN_4O_2P_2Si_4Sm$ (1274.4), triklin, Raumgruppe ($P\bar{1}$, Gitterkonstanten: $a = 1144.5(2)$, $b = 1288.4(3)$, $c = 2196.0(4)$ pm, $\alpha = 104.25(3)$, $\beta = 92.12(3)$, $\gamma = 108.36(3)^\circ$, $V = 2.9557(10)$ nm³, $D_{\text{ber.}} = 1.432$ g cm⁻³, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.196$ mm⁻¹, $T = 20^\circ\text{C}$, 9328 gemessene Reflexe, davon 7708 symmetrieunabhängig und 6502 beobachtet mit $F \geq 4\sigma(F)$, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, $R = 0.030$, $R_w = 0.032$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001F^2$.

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 Firma Chemetall GmbH unterstützte uns in dankenswerter Weise durch eine wertvolle Chemikalienspende.

Literatur und Bemerkungen

- 1 R.T. Boéré, R.T. Oakley und R.W. Reed, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 161.
- 2 M. Wedler, H.W. Roesky und F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) C1.
- 3 M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 21.
- 4 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.
- 5 F. Knösel, M. Noltemeyer und F.T. Edelmann, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1171.
- 6 A. Recknagel, M. Witt und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) C40.
- 7 H. Schmidbaur, K. Schwirten und H. Pickel, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 564.
- 8 W. Wolfsberger und W. Hager, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 433 (1977) 247.
- 9 A.G. Avent, M.A. Edelman, M.F. Lappert und G.A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3423.
- 10 A.L. Wayda und W.J. Evans, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2190.
- 11 T.D. Tilley und R.A. Andersen, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3267.
- 12 M.D. Rausch, K.J. Moriarty, J.L. Atwood, J.A. Weeks, W.E. Hunter und H.G. Brittain, *Organometallics*, 5 (1986) 1281.
- 13 W.J. Evans und D.K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3329.
- 14 W.J. Evans, J.W. Grate, K.R. Levan, I. Bloom, T.T. Peterson, R.J. Doedens, H. Zhang und J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3614.
- 15 W.J. Evans, J.W. Grate, I. Bloom, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 941.
- 16 J.L. Namy, P. Girard und H.B. Kagan, *Nouv. J. Chem.*, 1 (1977) 5.
- 17 J.L. Namy, P. Girard, H.B. Kagan und P.E. Caro, *Nouv. J. Chem.*, 5 (1981) 479.
- 18 G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, A46 (1990) 467.
- 19 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, University of Cambridge, 1976.
- 20 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55242, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 21 D. Rogers, *Acta Crystallogr.*, A37 (1981) 734.