

Phosphinomethanid-Komplexe der Lanthanoide *

Hans H. Karsch, Gunter Ferazin, Huub Kooijman, Oliver Steigelmann, Annette Schier, Peter Bissinger und Wolfgang Hiller

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Januar 1994)

Abstract

By reaction of $\text{LnI}_2 \cdot 2\text{THF}$, $\text{Ln} = \text{Yb, Sm}$ with the phosphinomethanides $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2\text{X}]$, $\text{X} = \text{SiMe}_3, \text{PMe}_2$ the addition products $\{(\text{THF})\text{Ln}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2\text{X}]_2\text{I}_2\text{Li}(\text{THF})\}$, $\text{Ln} = \text{Yb, X} = \text{SiMe}_3$ (**1a**), $\text{X} = \text{PMe}_2$ (**1b**) and $\text{Ln} = \text{Sm, X} = \text{SiMe}_3$ (**2**) are obtained; **1a** could be characterized by X-ray crystal structure analysis. In contrast, complete substitution is achieved in the reaction of lanthanide triflates with lithium phosphinomethanides. Thus the seven-coordinated and X-ray structurally characterized complex $\{(\text{THF})\text{Lu}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_3\}$ (**3**) is obtained. $\text{Lu}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_3$ (**4**) could be obtained from **3** by removing thf in vacuo or by reaction of $\text{Lu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ with $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ in toluene. The derivative $\{(\text{THF})\text{Lu}(\text{Me})[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_2\}$ (**5**) has been isolated by treatment of **3** with LiMe . In a somewhat random way, one run with LiMe gave the X-ray structurally characterized, anionic complex $[(\text{THF})_4\text{Li}]\{\text{Lu}(\text{OSiMe}_3)[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_3\}$ (**6**) obviously by cleavage of silicon grease. A coordination number of eight is observed in the anionic complexes $\{\text{Ln}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_4\text{Li}\}$, $\text{Ln} = \text{Er}$ (**7**), Y (**8**) und La (**9**). The X-ray crystal structure of **9** verifies the new type of an eightfold phosphorus coordinated lanthanoid center. In compounds $\text{Sc}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2\text{X}]_3$, $\text{X} = \text{SiMe}_3$ (**10a**) and $\text{X} = \text{PMe}_2$ (**10b**) the phosfino-methanide ligands are arranged in an intermediate coordination mode between σ -chelating and π -type coordination as revealed by X-ray diffraction. The X-ray structurally characterized dimeric complex $\{\text{Sm}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2]_3\}_2$ (**11**) combines two different phosphinomethanide coordination modes. Two phosphinomethanide ligands in **11** adopt a π -type coordination, the third ligand is arranged in a $\eta^2, \mu\text{-C,P}$ fashion.

Zusammenfassung

Bei der Reaktion von $\text{LnI}_2 \cdot 2\text{THF}$, $\text{Ln} = \text{Yb, Sm}$ mit den Phosphinomethaniden $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2\text{X}]$, $\text{X} = \text{SiMe}_3, \text{PMe}_2$ erhält man die Additionsprodukte $\{(\text{THF})\text{Ln}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2\text{X}]_2\text{I}_2\text{Li}(\text{THF})\}$, $\text{Ln} = \text{Yb, X} = \text{SiMe}_3$ (**1a**), $\text{X} = \text{PMe}_2$ (**1b**) und $\text{Ln} = \text{Sm, X} = \text{SiMe}_3$ (**2**), von denen **1a** röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde. Im Gegensatz hierzu erhält man bei der Umsetzung von Lanthanoidtriflaten mit Lithiumphosphinomethaniden vollständige Substitution. Auf diese Weise wurde der siebenfach-kordinierte und röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Komplex $\{(\text{THF})\text{Lu}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_3\}$ (**3**) erhalten. $\text{Lu}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_3$ (**4**) entsteht aus **3** durch Entfernen des THF im Vakuum oder durch Umsetzung von $\text{Lu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ mit $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ in Toluol. Die weitere Umsetzung von **3** mit LiMe führt zu $\{(\text{THF})\text{Lu}(\text{Me})[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_2\}$ (**5**). Auf zufällige Weise wurde bei einer Wiederholung dieses Ansatzes der röntgenstrukturanalytisch charakterisierte, anionische Komplex $[(\text{THF})_4\text{Li}]\{\text{Lu}(\text{OSiMe}_3)[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_3\}$ (**6**), vermutlich durch Spaltung von Siliconschliffett, erhalten. Eine Koordinationszahl von acht wird in den anionischen Komplexen $\{\text{Ln}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]_4\text{Li}\}$, $\text{Ln} = \text{Er}$ (**7**), Y (**8**) und La (**9**) beobachtet. Die Röntgenstrukturanalyse von **9** belegt die Koordination von acht Phosphoratomen an ein Lanthanoidzentrum. In den Verbindungen $\text{Sc}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2\text{X}]_3$, $\text{X} = \text{SiMe}_3$ (**10a**) und $\text{X} = \text{PMe}_2$ (**10b**) sind die Phosphinomethanidliganden in einer Zwischenform, die zwischen der einer σ -Chelatkoordination und einer π -Koordination liegt, angeordnet, was durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt wird. In dem röntgenstrukturanalytisch gesicherten, zweikernigen Komplex $\{\text{Sm}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2]_3\}_2$ (**11**) sind zwei verschiedene Koordinationsweisen der Phosphinomethanide verwirklicht. Zwei Phosphinomethanidliganden nehmen eine π -artige Koordinationsweise ein, der dritte eine $\eta^2, \mu\text{-C,P}$ Koordination.

Key words: Phosphinomethanides; Ambidentate ligands; Lanthanoids; Structure

Correspondence to: Prof. Dr. H.H. Karsch.

* Professor Dr. H. Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

1. Einleitung

Die als "Seltene Erden" bezeichneten Lanthanoide, einschließlich der Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan eröffnen wegen der Möglichkeit der Größenvariation bei weitgehend gleichbleibenden elektronischen Eigenschaften [1] den Zugang zu Untersuchungen über unterschiedliche Koordinationsweisen ambidenter Liganden. Phosphinomethanide [2,3] bilden auf Grund ihrer zahlreichen Koordinationsmöglichkeiten an Metallzentren [4] ein für diesen Zweck besonders gut geeignetes Ligandsystem. Während bisher in der Literatur kaum P-Ligand stabilisierte Organolanthanoidkomplexe beschrieben sind [5–9], sollten durch die Verwendung dieser anionischen Phosphanliganden ausschließlich durch P-Liganden stabilisierte Lanthanoidkomplexe zugänglich sein.

Bisher ist nur ein einziger, ausschließlich durch Phosphinomethanidliganden stabilisierter und strukturanalytisch gesicherter Komplex I beschrieben [9]. Weitere Beispiele für Phosphinomethanid-Lanthanoidkomplexe sind $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)$, $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)(\text{CH}_2\text{PMe}_3)$ [8] und der ebenfalls strukturanalytisch untersuchte Komplex $\{\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CHPMe}_2)(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)]_2[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]\}$ [5c].

In I ist das Lanthanokordinationszentrum von drei Phosphinomethanidliganden π -allylartig umgeben. Durch geeignete Substituentenwahl an Diphosphinomethanidliganden II lassen sich deren koordinative Eigenschaften gezielt beeinflussen [4a], so daß auch andere Koordinationsweisen, beispielsweise III, denkbar wären. Dabei sollten durch die besondere Stabilität und dem geringen Raumbedarf (bei Substitution von P-Phenyl gegen P-Methylgruppen) auch sehr hohe Phosphan-Koordinationszahlen realisiert werden können. Die besondere Rolle, die Organolanthanoidverbindungen einerseits, Phosphan-Übergangsmetallkomplexen andererseits in der Katalyse zukommt, ist neben dem allgemeinen Interesse an kohlenwasserstofflöslichen, monomeren Organophosphor-/Lanthanoidsystemen, insbesondere für MOCVD-

Zwecke, ein weiterer wesentlicher Anstoß für die hier beschriebenen Untersuchungen. Dabei steht weniger die direkte Anwendung im genannten Sinn als vielmehr der mögliche Modellcharakter im Vordergrund unseres Interesses. Kurzmitteilungen sind hierzu erschienen [10,11].

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Umsetzungen von Lanthanoid(II)halogeniden mit Lithiumphosphinomethaniden

Werden Lanthanoid(III)halogenide mit Lithiumphosphinomethaniden umgesetzt, so werden nur Gemische mit hohem LiHal-Gehalt erhalten, wie es auch für andere Umsetzungen von Lanthanoid(III)halogeniden mit Nucleophilen Lithiumverbindungen typisch ist [12]. Offensichtlich findet Addition, aber nur teilweise Substitution statt. Diese Vermutung wird durch die Isolierung und röntgenographische Charakterisierung der Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen zweiwertiger Lanthanoidhalogenide mit Lithiumphosphinomethaniden belegt.



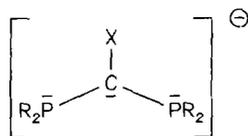
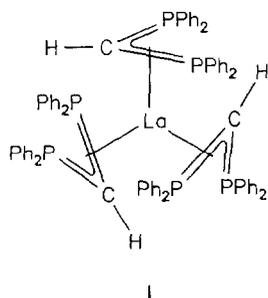
1a: Ln = Yb; X = SiMe₃

1b: Ln = Yb; X = PMe₂

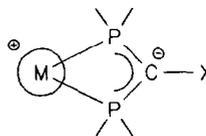
2: Ln = Sm; X = SiMe₃

1a läßt sich aus Pentan in Form violetter Kristalle isolieren. Das ³¹P-NMR Spektrum zeigt bei RT ein Singulett bei -24.27 ppm, flankiert von ¹⁷¹Yb-Satelliten (¹⁷¹Yb: Kernspin I = 1/2, 14.3% relative Häufigkeit) mit einer Kopplungskonstanten ¹J(¹⁷¹Yb-³¹P) = 497.3 Hz. Dies dokumentiert einen gewissen kovalenten Bindungsanteil (vgl. [7]).

Die an einem Einkristall durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt das Additionsprodukt von Li[C(PMe₂)₂(SiMe₃)] an YbI₂·THF (Abb. 1, Tabelle 1). Die Koordinationsgeometrie am Ytterbium läßt sich



(R = Me, Ph; X = H, SiMe₃, PMe₂)



III

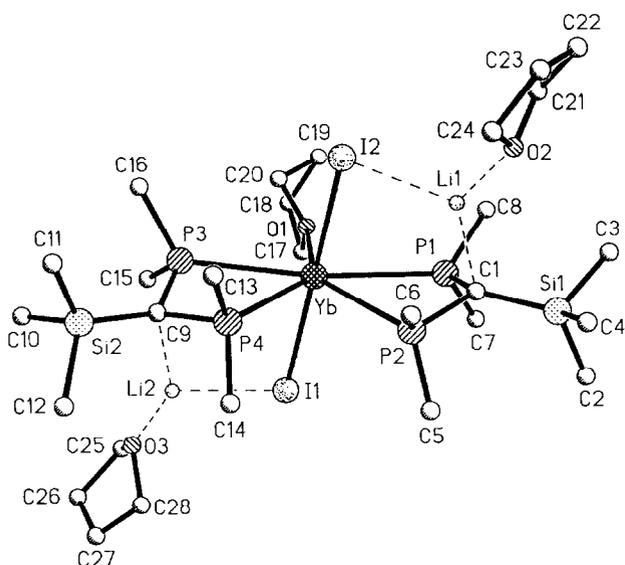
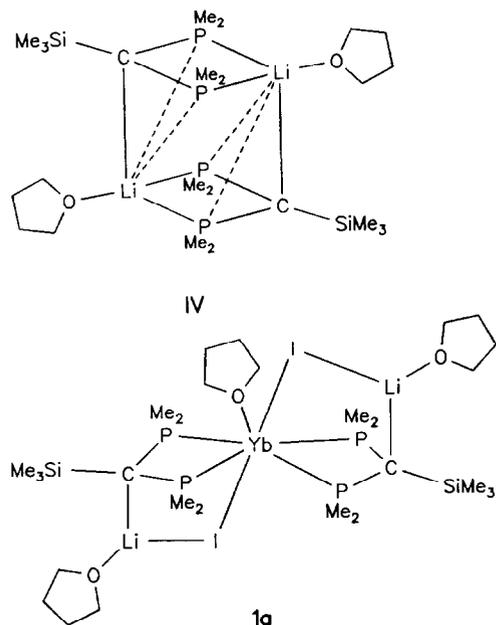


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes **1a** im Kristall (ohne H-Atome).

als verzerrte pentagonale Bipyramide beschreiben: die axialen Positionen besetzen die beiden I-Atome, die äquatorialen Positionen werden von den vier P-Atomen der Phosphinomethanidliganden und dem Sauerstoffatom des THF-Liganden eingenommen.

Dieses Strukturprinzip läßt sich von der Molekülstruktur von **IV** ableiten. **IV** kristallisiert mit THF als Coligand in dimeren Einheiten [13].



Durch Lösen der Li-P-Bindungen und Einschieben von $\text{YbI}_2 \cdot \text{THF}$ unter Yb-P-Bindungsbildung wird unter zusätzlicher Ausbildung von Li-I-Kontakten das Grundgerüst von **1a** aufgebaut.

Der Winkel I–Yb–I von 176.5° belegt die nahezu lineare Anordnung der Atome I–Yb–I. Die Abstände Yb–I betragen 3.131 \AA bzw. 3.114 \AA und entsprechen damit der Summe der Ionenradien. Die Abstände Yb–P liegen zwischen 2.963 \AA und 3.078 \AA und damit im gleichen Bereich wie bei $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{dmpe})$ (Yb–P: 3.012 \AA) [14]. Die Abstände Li–C bzw. Li \cdots P weisen in etwa die gleiche Größenordnung auf wie in

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Winkel ($^\circ$) eines der vier unabhängigen Moleküle von **1a**

Yb–I(1)	3.131(5)	O(1)–C(17)	1.44(8)
Yb–I(2)	3.114(3)	O(1)–C(20)	1.43(9)
Yb–P(1)	3.08(1)	O(2)–C(21)	1.44(8)
Yb–P(2)	2.99(2)	O(2)–C(24)	1.45(7)
Yb–P(3)	3.03(2)	O(2)–Li(1)	1.93(8)
Yb–P(4)	2.96(1)	O(3)–C(25)	1.45(9)
Yb–O(1)	2.44(4)	O(3)–C(28)	1.45(7)
O(3)–Li(2)	1.7(1)	I(1)–Li(2)	2.9(1)
C(1)–Li(1)	2.22(8)	I(2)–Li(1)	2.67(7)
C(9)–Li(2)	2.2(1)	P(1)–C(1)	1.79(4)
P(1)–C(7)	1.85(5)	P(1)–C(8)	1.88(4)
P(2)–C(1)	1.83(4)	P(2)–C(5)	1.81(4)
P(2)–C(6)	1.81(4)	P(3)–C(9)	1.71(5)
P(3)–C(15)	1.87(5)	P(3)–C(16)	1.98(5)
P(4)–C(9)	1.86(5)	P(4)–C(13)	1.93(5)
P(4)–C(14)	1.87(5)	Si(1)–C(1)	1.85(4)
Si(1)–C(2)	1.84(6)	Si(1)–C(3)	1.84(4)
Si(1)–C(4)	1.95(6)	Si(2)–C(9)	1.82(5)
Si(2)–C(10)	1.81(5)	Si(2)–C(11)	1.79(7)
Si(2)–C(12)	1.99(5)		
I(1)–Yb–I(2)	176.5(2)	I(1)–Yb–P(1)	97.7(2)
I(1)–Yb–P(2)	93.3(3)	I(1)–Yb–P(3)	83.8(2)
I(1)–Yb–P(4)	83.6(3)	I(1)–Yb–O(1)	92.0(9)
I(2)–Yb–P(1)	83.7(2)	I(2)–Yb–P(2)	84.9(3)
I(2)–Yb–P(3)	95.6(3)	I(2)–Yb–P(4)	93.2(3)
I(2)–Yb–O(1)	91.3(9)	P(1)–Yb–P(2)	55.7(3)
P(1)–Yb–P(3)	166.1(4)	P(1)–Yb–P(4)	139.0(4)
P(1)–Yb–O(1)	83(1)	P(2)–Yb–P(3)	138.1(4)
P(2)–Yb–P(4)	83.3(4)	P(2)–Yb–O(1)	139(1)
P(3)–Yb–P(4)	54.9(4)	P(3)–Yb–O(1)	83(1)
P(4)–Yb–O(1)	138(1)	C(2)–Si(1)–C(3)	102(2)
Yb–I(1)–Li(2)	88(2)	C(2)–Si(1)–C(4)	105(3)
Yb–I(2)–Li(1)	86(1)	C(3)–Si(1)–C(4)	103(2)
Yb–P(1)–C(1)	96(1)	C(10)–Si(2)–C(11)	102(3)
C(10)–Si(2)–C(12)	105(3)	C(7)–P(1)–C(8)	95(2)
C(11)–Si(2)–C(12)	108(2)	Yb–P(2)–C(1)	98(1)
C(17)–O(1)–C(20)	94(5)	C(21)–O(2)–C(24)	111(5)
C(5)–P(2)–C(6)	100(2)	Yb–P(3)–C(9)	100(2)
C(25)–O(3)–C(28)	103(5)	P(1)–C(1)–P(2)	103(2)
P(1)–C(1)–Si(1)	125(2)	C(15)–P(3)–C(16)	102(2)
P(1)–C(1)–Li(1)	96(2)	Yb–P(4)–C(9)	98(1)
P(2)–C(1)–Si(1)	122(2)	P(2)–C(1)–Li(1)	94(2)
Si(1)–C(1)–Li(1)	108(3)	P(3)–C(9)–P(4)	101(2)
P(3)–C(9)–Si(2)	128(3)	C(13)–P(4)–C(14)	100(2)
P(3)–C(9)–Li(2)	100(3)	P(4)–C(9)–Si(2)	119(2)
P(4)–C(9)–Li(2)	96(3)	Si(2)–C(9)–Li(2)	106(3)
I(2)–Li(1)–O(2)	112(3)	I(2)–Li(1)–C(1)	119(3)
O(2)–Li(1)–C(1)	129(4)	I(1)–Li(2)–O(3)	109(4)
I(1)–Li(2)–C(9)	112(4)	O(3)–Li(2)–C(9)	138(6)

IV. Ein genauer Vergleich kann wegen der relativ großen Standardabweichungen bei der Strukturbestimmung von **1a** nicht erfolgen. Die leichte Pyramidalisierung der Phosphinomethanidliganden—die Winkelsumme beträgt 350° bzw. 348° —entspricht der im IV (350.3°). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stehen in Einklang mit der gefundenen Festkörperstruktur von **1a**.

Das ^{31}P -NMR Spektrum von **1b** (**1b** wird aus Toluol, als ebenfalls intensiv violetter Feststoff isoliert) zeigt bei RT ein breites Signal zwischen -15 ppm und -30 ppm. Bei -40°C erfolgt eine Aufspaltung in zwei Singulets bei -36.63 ppm bzw. -18.50 ppm, wobei das Hochfeldsignal den exocyclischen P-Atomen, das Tieffeldsignal den an das Yb koordinierenden P-Atomen zuzuordnen ist. Dies wird durch die wiederum zu beobachtende $^1J(^{171}\text{Yb}-^{31}\text{P})$ Kopplung von 511.5 Hz belegt. Diese NMR-spektroskopischen Ergebnisse und die mit der Bruttoformel von **1b** übereinstimmende Elementaranalyse sprechen für das Vorliegen einer zu Verbindung **1a** analogen Struktur.

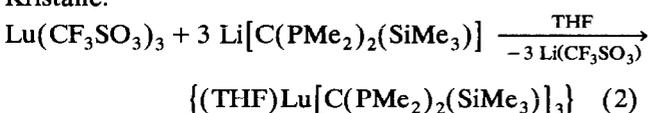
2 läßt sich wegen der paramagnetischen Eigenschaften von Sm^{2+} nicht NMR-spektroskopisch charakterisieren, jedoch spricht eine korrekte Elementaranalyse ebenfalls für das Vorliegen einer zur Verbindung **1a** analogen Struktur. Die große Variationsbreite der Radien möglicher Koordinationszentren bei chelatisierender Diphosphinomethanidkoordination [4] einerseits, die vielen strukturbestimmenden Faktoren (Li, I, THF, M^{2+}) in der Struktur von **1a** andererseits, sollten den Einfluß der unterschiedlichen M^{2+} -Radien von Sm^{2+} und Yb^{2+} soweit in den Hintergrund treten lassen, daß analoge Koordinationsweisen möglich werden.

2.2. Umsetzungen von Lanthanoidtriflaten mit Lithiumphosphinomethaniden

Da, wie in 2.1. gezeigt, Lanthanoidhalogenide mit Lithiumphosphinomethaniden zu Additionsprodukten reagieren, wurde, um vollständige Substitution zu erreichen, das Halogenidion durch die bessere Abgangsgruppe Trifluormethylsulfonat (Triflat) [15] ersetzt.

2.2.1. Lutetiumphosphinomethanidkomplexe

Wird das Endglied der Lanthanoidreihe, Lutetium (Ionenradius: 0.84 \AA), als Lutetiumtriflat mit $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ in THF zur Reaktion gebracht, so erhält man nach Aufarbeitung aus Pentan **3** in Form extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher, gelber Kristalle.



3

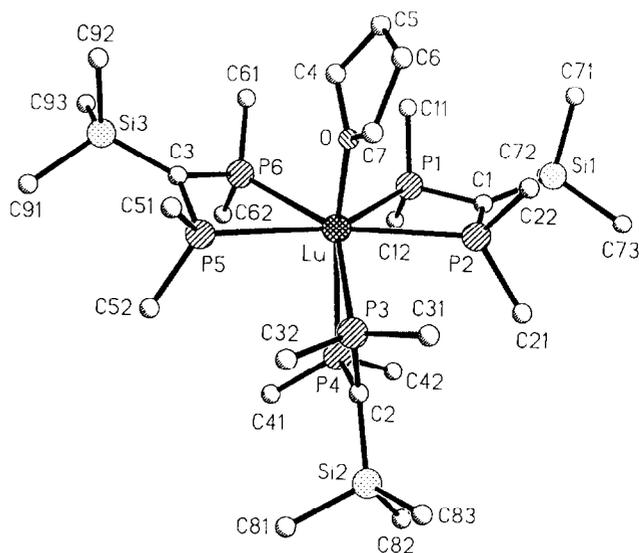


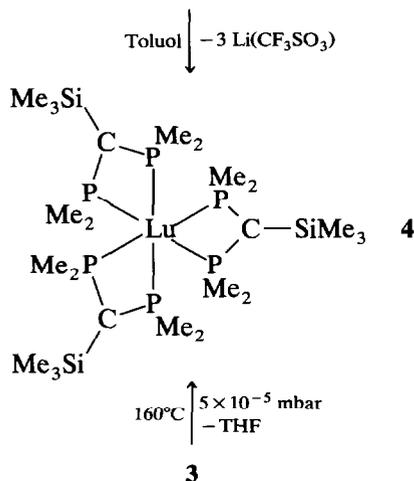
Abb. 2. Molekülstruktur des Komplexes **3** im Kristall (ohne H-Atome).

Das ^{31}P -NMR Spektrum zeigt bei RT ein Singulett bei -26.60 ppm, das bei -110°C in zwei AB-Spinsysteme bei -25.41 bzw. -31.72 ppm und bei -27.78 bzw. -30.13 ppm aufspaltet. Die beiden Spinsysteme weisen eine relative Intensität von 2:1 auf. Die Kopplungskonstanten J_{AB1} bzw. J_{AB2} betragen 245.2 Hz bzw. 240.0 Hz. Das Zustandekommen dieses Aufspaltungsmusters läßt sich am besten anhand der Festkörper-Molekülstruktur von **3** erklären (Abb. 2, Tabelle 2).

In dem durch 6 P-Atome und ein THF-O-Atom heptakoordinierten Lutetiumkomplex **3** weist das Lanthanoid eine verzerrt pentagonal-bipyramidale Koordination, mit THF in axialer Position, auf. NMR-spektroskopisch beobachtet werden die Kopplungen der P-Atome innerhalb eines jeden Phosphinomethanidliganden als AB-Systeme. Die beiden äquatorialen, dem THF benachbarten Liganden bilden das AB-Spinsystem der Intensität 2, während der in axial/äquatorialer Position zum THF befindliche Ligand das AB-Spinsystem der Intensität 1 ergibt. Eine Kopplung über das Zentralmetall hinweg wird nicht beobachtet.

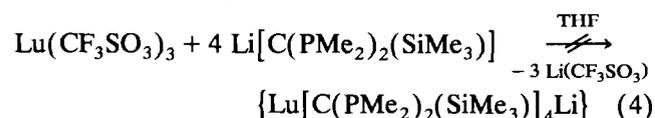
Die Phosphinomethanidliganden bilden mit dem Lutetium planare Chelatvierringe LuPCP aus, und auch das Carbanion ist jeweils planar, d.h. die SiMe_3 -Gruppe liegt ebenfalls in dieser Ebene. Die Abstände Lu-P liegen zwischen 2.815 \AA und 2.924 \AA ; sie sind damit geringfügig länger als die in $\text{Cp}_2\text{Lu}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{Li}$ (TMEDA) (Lu-P: $2.782/2.813 \text{ \AA}$) [6]. Der Lu-O Abstand beträgt 2.275 \AA und ist damit etwa gleichlang wie der Lu-O Abstand in $[\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{THF})_2(\mu\text{-O})]$ (Lu-O: 2.295 \AA) [16].

Durch sechsständiges Erwärmen auf 160°C im Vakuum (5×10^{-5} mbar) kann der THF-Ligand aus **3** entfernt und **4** erhalten werden. Alternativ ist **4** auch durch Umsetzung von $\text{Lu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ mit $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel wie Toluol darzustellen.

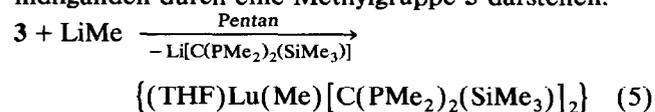


4 ist ein gelber, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff. Sein ^{31}P -NMR Spektrum zeigt bei RT ein Singulett bei -8.61 ppm, das auch bei tiefer Temperatur nicht aufspaltet; die P-Atome sind also magnetisch äquivalent. Die Tieffeldverschiebung von ca. 18 ppm im Vergleich zu **3** ist auf das Fehlen des koordinierenden THF-Moleküls zurückzuführen. Die entsprechenden ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Resonanzen weisen keine Tieffeldverschiebung auf. Eine eindeutige Aussage, ob die Liganden in **4** chelatartig (wie in **3**) oder π -allylartig (wie in **I**) an das Lanthanoid koordinieren, kann mit den vorliegenden NMR-spektroskopischen Daten nicht getroffen werden. Die Elementaranalyse entspricht der Bruttoformel von **4**.

Eine Ausweitung der Koordinationszahl des Lutetiums auf 8 durch Umsetzung von $\text{Lu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ mit vier Äquivalenten $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ unter Ausbildung eines vierfachsubstituierten "At-Komplexes" wird nicht beobachtet.



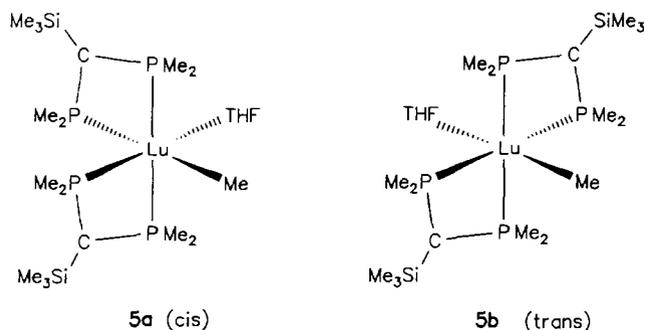
Durch Umsetzung von **3** mit einem Äquivalent LiMe läßt sich unter Substitution eines Phosphinomethanidliganden durch eine Methylgruppe **5** darstellen.



Das ^{31}P -NMR Spektrum des blaßgelben Feststoffs zeigt bei RT zwischen -25 und -30 ppm ein breites Signal, das beim Abkühlen auf -60°C in zwei AB-Spinsysteme ($\delta\text{P}_{\text{AB1}}$: -25.92 ppm, -32.95 ppm, J_{AB1} : 290.2 Hz; $\delta\text{P}_{\text{AB2}}$: -26.20 ppm, -36.00 ppm, J_{AB2} : 265.0 Hz) und ein Singulett (-26.91 ppm) aufspaltet. Die AB-Spinsysteme und das Singulett können den beiden Stereoisomeren **5a** und **5b** zugeordnet werden.

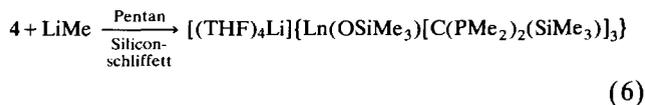
TABELLE 2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$) in der Molekülstruktur von **3**

Lu-P(1)	2.858(2)	Lu-P(2)	2.922(2)
Lu-P(3)	2.857(2)	Lu-P(4)	2.814(2)
Lu-P(5)	2.878(2)	Lu-P(6)	2.847(2)
Lu-O	2.271(5)	P(1)-C(1)	1.741(6)
P(1)-C(11)	1.843(9)	P(1)-C(12)	1.836(11)
P(2)-C(1)	1.751(7)	P(2)-C(21)	1.856(7)
P(2)-C(22)	1.853(7)	P(3)-C(2)	1.750(6)
P(3)-C(31)	1.847(7)	P(3)-C(32)	1.843(8)
P(4)-C(2)	1.759(6)	P(4)-C(41)	1.837(8)
P(4)-C(42)	1.843(7)	P(5)-C(3)	1.755(6)
P(5)-C(51)	1.843(7)	P(5)-C(52)	1.842(7)
P(6)-C(3)	1.744(7)	P(6)-C(61)	1.837(8)
P(6)-C(62)	1.829(9)	Si(1)-C(1)	1.831(7)
Si(1)-C(71)	1.860(10)	Si(1)-C(72)	1.868(9)
Si(1)-C(73)	1.883(9)	Si(2)-C(2)	1.826(6)
Si(2)-C(81)	1.866(11)	Si(2)-C(82)	1.867(8)
Si(2)-C(83)	1.853(11)	Si(3)-C(3)	1.835(6)
Si(3)-C(91)	1.889(9)	Si(3)-C(92)	1.874(8)
Si(3)-C(93)	1.874(9)		
P(1)-Lu-P(2)	57.7(1)	P(1)-Lu-P(3)	133.7(1)
P(2)-Lu-P(3)	80.4(1)	P(1)-Lu-P(4)	96.0(1)
P(2)-Lu-P(4)	86.4(1)	P(3)-Lu-P(4)	59.8(1)
P(1)-Lu-P(5)	140.2(1)	P(2)-Lu-P(5)	161.9(1)
P(3)-Lu-P(5)	83.5(1)	P(4)-Lu-P(5)	92.7(1)
P(1)-Lu-P(6)	82.6(1)	P(2)-Lu-P(6)	139.8(1)
P(3)-Lu-P(6)	138.9(1)	P(4)-Lu-P(6)	105.1(1)
P(5)-Lu-P(6)	57.7(1)	P(1)-Lu-O	97.8(1)
P(2)-Lu-O	86.1(1)	P(3)-Lu-O	98.0(1)
P(4)-Lu-O	157.5(1)	P(5)-Lu-O	87.9(1)
P(6)-Lu-O	94.2(1)	Lu-P(1)-C(1)	99.4(2)
C(11)-P(1)-C(12)	97.6(4)	Lu-P(2)-C(1)	96.8(2)
C(21)-P(2)-C(22)	98.5(3)	Lu-P(3)-C(2)	95.0(2)
C(31)-P(3)-C(32)	95.8(3)	Lu-P(4)-C(2)	96.3(2)
C(41)-P(4)-C(42)	98.1(3)	Lu-P(5)-C(3)	95.9(2)
C(51)-P(5)-C(52)	99.5(3)	Lu-P(6)-C(3)	97.3(2)
C(61)-P(6)-C(62)	97.9(4)	C(71)-Si(1)-C(72)	106.1(4)
C(71)-Si(1)-C(73)	106.3(4)	C(72)-Si(1)-C(73)	105.7(4)
C(81)-Si(2)-C(82)	106.1(5)	C(81)-Si(2)-C(83)	104.0(5)
C(82)-Si(2)-C(83)	105.5(5)	C(91)-Si(3)-C(92)	106.0(4)
C(91)-Si(3)-C(93)	106.0(4)	C(92)-Si(3)-C(93)	106.0(4)
Lu-O-C(4)	123.2(5)	Lu-O-C(7)	129.0(4)
C(4)-O-C(7)	107.8(6)	P(1)-C(1)-P(2)	106.1(3)
P(1)-C(1)-Si(1)	125.9(4)	P(2)-C(1)-Si(1)	126.0(4)
P(3)-C(2)-P(4)	107.5(3)	P(3)-C(2)-Si(2)	126.6(3)
P(4)-C(2)-Si(2)	124.5(4)	P(5)-C(3)-P(6)	104.3(3)
P(5)-C(3)-Si(3)	125.8(4)	P(6)-C(3)-Si(3)	129.8(4)



Bei der *trans*-ständigen Anordnung der Methylgruppe zu THF in **5b** sind alle P-Atome magnetisch äquivalent und somit dem Singulett bei -26.91 ppm zuzuordnen. In der *cis*-Form **5a** (die Methylgruppe ist bzgl. THF *cis*-ständig angeordnet) sind die P-Atome nicht mehr magnetisch äquivalent und spalten in AB-Spinsysteme, hervorgerufen durch Kopplungen der P-Atome innerhalb der Phosphinomethanidliganden, auf. Eine Kopplung über das Zentralmetall hinweg ist, wie bei **3**, offensichtlich nur von untergeordneter Bedeutung. Die Kopplungskonstanten sind geringfügig größer als die, die für **3** gefunden werden.

Das Singulett der an das Lutetium gebundenen Methylgruppe wird im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bei -0.40 ppm gefunden, was zum Wert von -0.49 ppm für die Methylprotonen in $(\text{Cp}^*_2\text{Lu}-\text{CH}_3)(\text{Et}_2\text{O})$ korrespondiert [17]. Die Resonanzen der Dimethylphosphino- bzw. Trimethylsilylgruppen in den ^1H - bzw. $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren von **5** weisen keine unterschiedlichen Verschiebungen im Vergleich zu denen von **3** auf. Die Elementaranalyse entspricht der Bruttoformel von **5**. Zur Gewinnung röntgentauglicher Kristalle wurde diese Umsetzung mehrfach wiederholt. Bei einer dieser Wiederholungen wurden blaßgelbe Kristalle isoliert, deren $^{31}\text{P-NMR}$ Spektrum jedoch auch bei tiefer Temperatur nur ein Singulett bei -30.95 ppm zeigt. Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls zeigt, daß hier offensichtlich eine Spaltung des verwendeten und in die Reaktionslösung gelangten Silicon-Schliffetts erfolgte, wodurch die Bildung des anionischen Lutetiumkomplexes **6** plausibel wird.



In **6** (Abb. 3, Tabelle 3) ist das Lutetiummetallzentrum wie in **3** heptakoordiniert: eine OSiMe_3 -Gruppe und drei planare Chelat-Diphosphinomethanidliganden umgeben das Lutetiumion verzerrt pentagonal-bipyramidal; im Gegensatz zu **3** ist der THF-Ligand hier jedoch durch eine anionische OSiMe_3 -Gruppe ersetzt. Das zur Elektroneutralität erforderliche Lithiumion

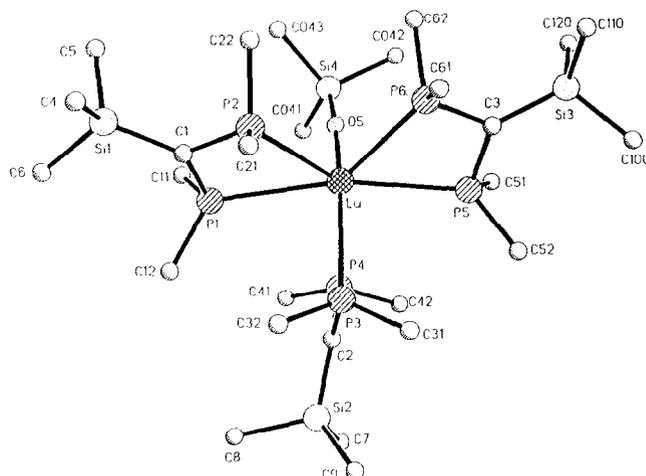


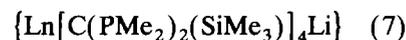
Abb. 3. Struktur des Anions von **6** im Kristall (ohne H-Atome).

wird durch vier THF-Moleküle tetraedrisch koordiniert.

Die Abstände Lu-P liegen zwischen 2.866 \AA und 2.938 \AA und liegen damit in der gleichen Größenordnung wie bei **3**. Der Lu-O Abstand ist mit 2.032 \AA um *ca.* 0.24 \AA kürzer als der in **3**. Diese Verkürzung ist sicher zum Teil auf den anionischen Charakter der OSiMe_3 -Gruppe, im Gegensatz zu THF als Neutralligand in **3**, zurückzuführen und belegt die ausgeprägte Oxophilie des Lanthanoidions. Diese kann allgemein für die extreme Luftempfindlichkeit aller hier beschriebenen Lanthanoid-Phosphinomethanidkomplexe verantwortlich gemacht werden: Die Komplexe sind zum Teil sogar pyrophor.

2.2.2. Lanthanoidphosphinomethanidkomplexe von Er, Y, La

Während Lutetium als kleinstes Lanthanoidmetall in den oben beschriebenen Verbindungen offensichtlich koordinativ abgesättigt ist, ändert sich schon beim Übergang zu dem wenig größeren Erbium, aber auch zu Yttrium und Lanthan die Koordinationsweise drastisch.



7: Ln = Er

8: Ln = Y

9: Ln = La

Aus der Umsetzung von $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ mit 4 Äquivalenten $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ isoliert man nach Aufarbeitung und anschließender Kristallisation aus Pentan orange Kristalle. Das $^{31}\text{P-NMR}$ Spektrum

dieser Kristalle zeigt bei RT breite, unaufgelöste Signale zwischen -29 und -43 ppm, die auch bei -100°C nur in nicht aufgelöste, breite Multipletts übergehen. Die Elementaranalyse entspricht der Bruttoformel von **9**. Zur Aufklärung der Molekülstruktur wurde an einem der erhaltenen, orangen Kristalle eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 4, Tabelle 4) zeigt ein von 4 Diphosphinomethanid-chelatliganden koordiniertes Lanthanzentrum. Die 8 P-Atome bilden jeweils einen quadratisch planaren bzw. tetraedrischen P_4 -Ligandatombatz (Abb. 5).

Die resultierende, verzerrt dodekaedrische Anordnung stellt die sterisch günstigste Lösung dar: Die vier Chelatliganden besetzen mit ihren Schwerpunkten die Ecken eines Tetraeders in der Weise, daß je vier P-Atome zwei zueinander orthogonale Ebenen mit Lanthan als gemeinsamem Mittelpunkt bilden. Die durch die Vierfachkoordination resultierende Anionenladung wird durch die intramolekulare Einlagerung eines Li^+ -Ions zwischen die Carbanionatome zweier deutlich abgewinkelter Diphosphinomethanidliganden erreicht. Der Li-C Abstand ist dabei mit $2.243/2.208$ Å gegenüber dem im dimeren Phosphinomethanid $\{(\text{THF})\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]\}_2$ (2.298 Å) [13] entsprechend der geringeren koordinativen Absättigung leicht verkürzt. Die Koordinationssphäre des Li^+ -Ions wird durch zusätzliche Kontakte zu den Ligand-P-Atomen zu einer PCH_3 - und einer SiCH_3 -Gruppe (Li-H-C) vervollständigt. Dabei schirmt die wie ein "Korbdeckel" wirkende SiMe_3 -Gruppe das Li^+ Ion so gut ab, daß es weder zusätzliches THF koordiniert, noch sich z.B. mit Kronenether aus seinem "Korb" entfernen läßt.

Der Abstand der planar angeordneten P-Atome liegt zwischen 3.105 und 3.234 Å und ist deutlich länger als der zwischen 3.039 und 3.068 Å liegende Abstand der tetraedrisch angeordneten P-Atome. Die Winkelsummen von 358.9° bzw. 360.0° an C(5) bzw. C(21) sowie die Summen der Innenwinkel der Ebenen von La, P(5), C(21), P(6) (355.6°) bzw. La, P(1), C(5), P(2) (359.5°) belegen die chelatartige Koordination dieser Phosphinomethanidliganden. Durch die Einlagerung des Li^+ -Ions zwischen die beiden anderen Phosphinomethanidliganden erfolgt nicht nur eine Abwinkelung der Liganden entlang der P-P-Achsen (Summe der Innenwinkel: La, P(3), C(13), P(4): 333.6° ; La, P(7), C(29), P(8): 340.4°), sondern auch eine Pyramidalisierung der entsprechenden Carbanionatome C(13) und C(29). Die exocyclischen SiMe_3 -Substituenten liegen somit nicht in den P_2C -Ebenen.

7 ist wegen der paramagnetischen Eigenschaften von Erbium NMR-spektroskopisch nicht zu charakterisieren. Eine der Bruttoformel entsprechende Elementaranalyse sowie eine Röntgenstrukturanalyse [18*],

TABELLE 3. Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$) in der Molekülstruktur von **6**^a

Lu-P(1)	2.938(1)	Lu-P(2)	2.881(1)
Lu-P(3)	2.947(1)	Lu-P(4)	2.866(1)
Lu-P(5)	2.931(1)	Lu-P(6)	2.875(1)
Lu-O(5)	2.032(3)	P(1)-C(1)	1.757(5)
P(1)-C(12)	1.835(5)	P(2)-C(1)	1.748(4)
P(2)-C(22)	1.839(5)	P(3)-C(2)	1.759(5)
P(3)-C(32)	1.841(5)	P(4)-C(2)	1.757(4)
P(4)-C(42)	1.844(5)	P(5)-C(3)	1.757(4)
P(5)-C(52)	1.840(5)	P(6)-C(3)	1.745(4)
P(6)-C(62)	1.845(5)	Si(1)-C(1)	1.823(5)
Si(1)-C(4)	1.868(6)	Si(1)-C(5)	1.873(7)
Si(1)-C(6)	1.872(6)	Si(2)-C(2)	1.820(4)
Si(2)-C(7)	1.875(8)	Si(2)-C(8)	1.873(8)
Si(2)-C(9)	1.868(8)	Si(3)-C(3)	1.820(4)
Si(3)-C(100)	1.871(6)	Si(3)-C(110)	1.879(5)
Si(3)-C(120)	1.889(6)	Si(4)-O(5)	1.592(3)
Si(4)-C(041)	1.859(6)	Si(4)-C(042)	1.882(6)
Si(4)-C(043)	1.872(7)	C(11)-P(1)	1.838(5)
C(21)-P(2)	1.835(5)	C(31)-P(3)	1.846(5)
C(41)-P(4)	1.835(5)	C(51)-P(5)	1.839(5)
C(61)-P(6)	1.836(5)	C(4)-Si(1)	1.868(6)
C(6)-Si(1)	1.872(6)	C(8)-Si(2)	1.873(8)
O(5)-Si(4)	1.592(3)	Li-O(1)	1.93(1)
Li-O(2)	1.918(9)	Li-O(3)	1.92(1)
Li-O(4')	1.930(9)		
P(2)-Lu-P(1)	57.3(1)	P(3)-Lu-P(1)	85.5(1)
P(3)-Lu-P(2)	92.7(1)	P(4)-Lu-P(1)	81.0(1)
P(4)-Lu-P(2)	131.8(1)	P(4)-Lu-P(3)	58.2(1)
P(5)-Lu-P(1)	164.1(1)	P(5)-Lu-P(2)	137.9(1)
P(5)-Lu-P(3)	88.6(1)	P(5)-Lu-P(4)	83.4(1)
P(6)-Lu-P(1)	138.5(1)	P(6)-Lu-P(2)	82.3(1)
P(6)-Lu-P(3)	107.2(1)	P(6)-Lu-P(4)	139.5(1)
P(6)-Lu-P(5)	57.3(1)	O(5)-Lu-P(1)	89.7(1)
O(5)-Lu-P(2)	100.9(1)	O(5)-Lu-P(3)	160.0(1)
O(5)-Lu-P(4)	101.9(1)	O(5)-Lu-P(5)	90.9(1)
O(5)-Lu-P(6)	89.2(1)	C(1)-P(1)-Lu	97.4(1)
C(12)-P(1)-C(11)	97.7(2)	C(1)-P(2)-Lu	99.6(2)
C(22)-P(2)-C(21)	98.2(3)	C(2)-P(3)-Lu	95.4(1)
C(32)-P(3)-C(31)	96.8(2)	C(2)-P(4)-Lu	98.3(2)
C(42)-P(4)-C(41)	96.7(3)	C(3)-P(5)-Lu	97.1(1)
C(52)-P(5)-C(51)	98.4(2)	C(3)-P(6)-Lu	99.4(1)
C(62)-P(6)-C(61)	99.2(2)	C(5)-Si(1)-C(4)	105.5(3)
C(6)-Si(1)-C(4)	105.7(3)	C(6)-Si(1)-C(5)	104.7(3)
C(8)-Si(2)-C(7)	103.3(4)	C(9)-Si(2)-C(7)	104.8(3)
C(9)-Si(2)-C(8)	107.2(4)	C(110)-Si(3)-C(100)	105.1(3)
C(120)-Si(3)-C(100)	107.4(3)	C(120)-Si(3)-C(110)	104.5(2)
C(042)-Si(4)-C(041)	108.7(3)	C(043)-Si(4)-C(041)	109.6(3)
C(043)-Si(4)-C(042)	107.7(3)	P(2)-C(1)-P(1)	105.5(2)
Si(1)-C(1)-P(1)	127.8(3)	Si(1)-C(1)-P(2)	125.5(3)
P(4)-C(2)-P(3)	107.2(2)	Si(2)-C(2)-P(3)	126.5(3)
Si(2)-C(2)-P(4)	126.3(3)	P(6)-C(3)-P(5)	105.4(2)
Si(3)-C(3)-P(5)	126.3(2)	Si(3)-C(3)-P(6)	127.9(2)
Si(4)-O(5)-Lu	174.4(2)	O(2)-Li-O(1)	110.4(4)
O(3)-Li-O(1)	108.0(5)	O(3)-Li-O(2)	112.3(5)
O(4')-Li-O(1)	110.9(5)	O(4')-Li-O(2)	108.4(5)
O(4')-Li-O(3)	106.9(4)		

^a Der Symmetriecoperator ' entspricht $1-x, 1-y, -z$.

bei der wegen Fehlernungen der Kristalle nur die Gerüstatome lokalisiert werden konnten, sprechen für das Vorliegen einer zu **9** analogen Molekülstruktur.

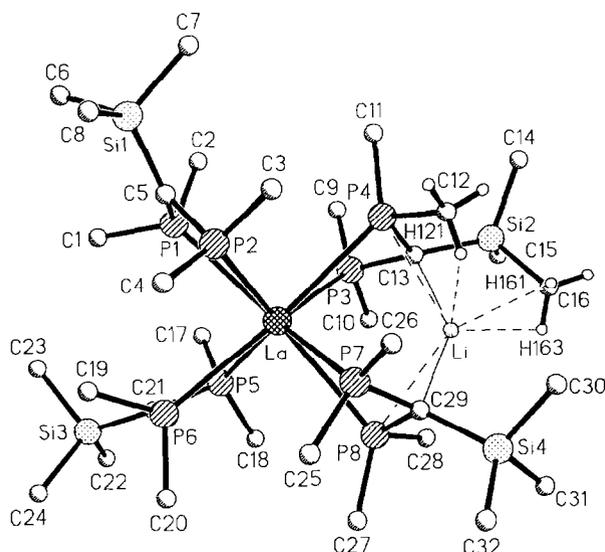
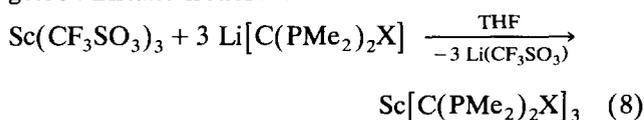


Abb. 4. Molekülstruktur des Komplexes **9** im Kristall (ohne H-Atome).

Das ^{31}P -NMR Spektrum der Yttriumverbindung **8**, die aus Pentan in Form gelber Kristalle zu isolieren ist, zeigt ein Dublett bei -35.08 ppm, $^1J(^{89}\text{Y}-^{31}\text{P}) = 57.9$ Hz. Diese Kopplungskonstante dokumentiert einen kovalenten Y–P-Bindungsanteil und liegt im Bereich bisher bekannter $^1J(\text{YP})$ -Kopplungen [19]. Bei tiefer Temperatur (-80°C) erfolgt keine Aufspaltung des Dublettsignals, so daß auf eine Koordination von magnetisch äquivalenten P-Atomen an das Yttrium oder eine fluktuierende Molekülstruktur zu schließen ist. Eine der Bruttoformel entsprechende Elementaranalyse sowie eine Röntgenstrukturanalyse [20*], bei der wie bei **7** wegen Fehlordnungen nur die Gerüstatome lokalisiert werden konnten, sprechen ebenfalls für das Vorliegen einer zu **9** analogen Molekülstruktur.

2.2.3. Scandiumphosphinomethanidkomplexe

Wird das kleinste Lanthanoid Scandium ($r(\text{Sc}^{3+})$: 0.75 Å) mit $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ bzw. $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_3]$ zur Reaktion gebracht, so lassen sich **10a** bzw. **10b** als gelbe Kristalle isolieren.



10a: X = SiMe₃

10b: X = PMe₂

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

TABELLE 4. Abstände (Å) und ausgewählte Winkel (°) eines der beiden Moleküle in der Zelle von **9**

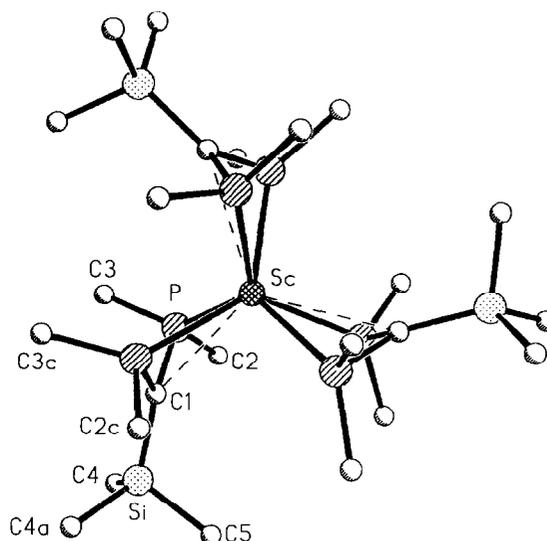
La–P(1)	3.105(1)	P(8)–C(27)	1.845(5)
La–P(2)	3.067(1)	P(8)–C(28)	1.846(6)
La–P(3)	3.051(1)	P(8)–C(29)	1.791(4)
La–P(4)	3.145(1)	P(8)–Li	2.815(7)
La–P(5)	3.038(1)	Si(1)–C(5)	1.819(4)
La–P(6)	3.120(1)	Si(1)–C(6)	1.870(6)
La–P(7)	3.047(1)	Si(1)–C(7)	1.871(6)
La–P(8)	3.233(1)	Si(1)–C(8)	1.892(6)
P(1)–C(1)	1.846(6)	Si(2)–C(13)	1.856(4)
P(1)–C(2)	1.854(5)	Si(2)–C(14)	1.876(6)
P(1)–C(5)	1.763(4)	Si(2)–C(15)	1.874(7)
P(2)–C(3)	1.841(6)	Si(2)–C(16)	1.892(6)
P(2)–C(4)	1.846(6)	Si(2)–Li	2.947(8)
P(2)–C(5)	1.749(4)	Si(3)–C(21)	1.834(4)
P(3)–C(9)	1.839(5)	Si(3)–C(22)	1.881(5)
P(3)–C(10)	1.828(4)	Si(3)–C(23)	1.882(5)
P(3)–C(13)	1.796(4)	Si(3)–C(24)	1.888(6)
P(4)–C(11)	1.845(5)	Si(4)–C(29)	1.867(4)
P(4)–C(12)	1.843(6)	Si(4)–C(30)	1.881(6)
P(4)–C(13)	1.795(4)	Si(4)–C(31)	1.872(6)
P(5)–C(17)	1.840(4)	Si(4)–C(32)	1.873(6)
P(5)–C(18)	1.842(5)	Li–C(13)	2.243(9)
P(5)–C(21)	1.751(4)	Li–C(29)	2.209(8)
P(6)–C(19)	1.841(4)	Li–C(16)	2.541(9)
P(6)–C(20)	1.842(5)	Li–H(161)	2.339(9)
P(6)–C(21)	1.753(4)	Li–H(163)	2.386(9)
P(7)–C(25)	1.843(6)	Li–H(121)	2.419(8)
P(7)–C(26)	1.833(6)	Li–C(12)	2.899(8)
P(7)–C(29)	1.796(4)	Li–P(4)	2.879(8)
P(1)–La–P(2)	54.61(3)	La–P(1)–C(5)	97.9(1)
P(1)–La–P(3)	92.48(3)	C(1)–P(1)–C(2)	97.3(2)
P(1)–La–P(4)	90.60(3)	P(1)–La–P(5)	86.96(3)
P(1)–La–P(6)	84.16(3)	P(1)–La–P(7)	135.38(3)
P(1)–La–P(8)	170.45(3)	La–P(2)–C(5)	99.5(1)
P(2)–La–P(3)	125.51(3)	C(3)–P(2)–C(4)	98.1(3)
P(2)–La–P(4)	81.65(3)	P(2)–La–P(5)	130.34(3)
P(2)–La–P(6)	88.14(3)	P(2)–La–P(7)	80.80(3)
P(2)–La–P(8)	132.60(3)	La–P(3)–C(13)	90.1(1)
P(3)–La–P(4)	53.74(3)	C(9)–P(3)–C(10)	97.8(2)
P(3)–La–P(5)	80.73(3)	P(3)–La–P(6)	135.10(3)
P(3)–La–P(7)	117.76(3)	P(3)–La–P(8)	86.81(3)
P(4)–La–P(5)	134.26(3)	La–P(4)–C(13)	87.1(1)
P(4)–La–P(6)	169.75(3)	C(11)–P(4)–C(12)	97.8(2)
P(4)–La–P(7)	83.48(3)	P(4)–La–P(8)	96.63(3)
P(5)–La–P(6)	54.41(3)	P(5)–La–P(7)	127.44(3)
P(5)–La–P(8)	83.53(3)	La–P(5)–C(21)	98.5(1)
P(5)–La–P(7)	94.06(3)	C(17)–P(5)–C(18)	99.2(2)
P(6)–La–P(8)	89.61(3)	P(7)–La–P(8)	52.16(3)
La–P(6)–C(21)	95.6(1)	C(14)–Si(2)–C(15)	105.5(3)
C(19)–P(6)–C(20)	98.1(2)	C(14)–Si(2)–C(16)	107.1(2)
C(19)–P(6)–C(21)	109.4(2)	C(15)–Si(2)–C(16)	105.2(3)
La–P(7)–C(29)	96.8(1)	C(25)–P(7)–C(26)	97.2(3)
C(22)–Si(3)–C(23)	104.9(2)	C(22)–Si(3)–C(24)	105.5(2)
C(23)–Si(3)–C(24)	106.3(2)	La–P(8)–C(29)	90.6(1)
C(27)–P(8)–C(28)	96.8(2)	C(30)–Si(4)–C(31)	105.8(2)
C(30)–Si(4)–C(32)	106.4(3)	C(31)–Si(4)–C(32)	106.4(2)
P(1)–C(5)–P(2)	107.4(2)	P(1)–C(5)–Si(1)	126.3(2)
P(2)–C(5)–Si(1)	125.2(2)	P(3)–C(13)–P(4)	102.6(2)
P(3)–C(13)–Si(2)	125.7(2)	C(6)–Si(1)–C(7)	105.6(3)
P(3)–C(13)–Li	117.7(3)	C(6)–Si(1)–C(8)	106.0(3)

TABELLE 4. (Fortsetzung)

P(4)–C(13)–Si(2)	123.3(2)	C(7)–Si(1)–C(8)	106.3(3)
P(4)–C(13)–Li	90.2(2)	Si(2)–C(13)–Li	91.4(2)
P(5)–C(21)–P(6)	107.0(2)	P(5)–C(21)–Si(3)	125.8(2)
P(6)–C(21)–Si(3)	127.3(2)	P(7)–C(29)–P(8)	100.9(2)
P(7)–C(29)–Si(4)	120.8(2)	P(7)–C(29)–Li	107.6(3)
P(8)–C(29)–Si(4)	126.9(2)	P(8)–C(29)–Li	88.8(3)
Si(4)–C(29)–Li	106.2(3)		

Das ^{31}P -NMR Spektrum von **10a** zeigt bei RT ein breites Signal von -11 bis -23 ppm. Diese Verbreiterung deutet auf ein dynamisches Verhalten unterschiedlich gebundener P-Atome hin. Bei -100°C spaltet dieses Signal jedoch nicht wie erwartet in mehrere Signalgruppen auf, sondern fällt zu einem Singulett bei -12.82 ppm zusammen. Die Verbreiterung des RT-Signals läßt sich somit nur durch das starke Quadrupolmoment des Scandiumatoms ($-0.22 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-2}$) erklären. Zur Aufklärung der Molekülstruktur wurde an einem der erhaltenen Kristalle eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 6, Tabelle 5).

Die Molekülstruktur von **10a** ist durch eine trigonal prismatische Phosphorkoordination um das zentrale Scandium gekennzeichnet. Dabei sind aber die gebildeten Chelatvierringe ScPCP nicht planar, sondern entlang der Achse P–P so gefaltet, daß eine zahnradartige Anordnung der exocyclischen Silylgruppen resultiert und sich die planaren, carbanionischen Brücken-C-Atome dem Koordinationszentrum nähern können (Sc–C: 2.909 \AA). Diese Anordnung erinnert an die π -allylartige Koordination in **I**, jedoch nimmt der

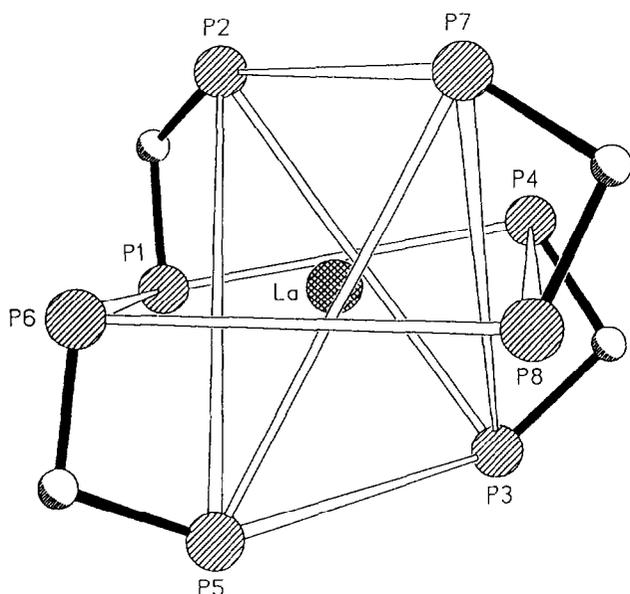
Abb. 6. Molekülstruktur des Komplexes **10a** im Kristall (ohne H-Atome).

Interplanarwinkel MPP/PPC bei **10a** mit *ca.* 121° einen Zwischenwert zwischen dem einer reinen Chelatkoordination (planare Vierringe: 180° ; vgl. **3**) und einer π -allylartigen Koordination wie in **I** (80°) an. Offensichtlich verhindert der Raumanpruch der exocyclischen SiMe_3 -Gruppen eine weitere Verringerung des Sc–C-Abstandes; allerdings ist auch die geringere Nucleophilie des SiMe_3 -"geschützten" Carbanions zu berücksichtigen. Die geringe Beteiligung des Carbanions an der Koordination macht sich auch durch die Sc–P und Sc–C Bindungsabstände bemerkbar, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Abständen in **I** zeigt, bemerkbar. So beträgt der Abstand Sc–P 2.616 \AA und ist damit, bei einer Berücksichtigung der Größendifferenz von Sc^{3+} und La^{3+} von *ca.* 0.30 \AA , im Vergleich zum mittleren La–P Abstand von 2.985 \AA in **I**, um *ca.*

TABELLE 5. Bindungslängen (\AA) und Winkel ($^\circ$) in der Molekülstruktur von **10a**^a

Sc–P	261.7(1)	P–C(1)	175.7(3)
P–C(3)	183.2(4)	P–C(2)	183.2(4)
Si–C(4)	179.3(8)	Si–C(5)	181.5(1)
Si–C(1)	183.4(5)		
P–Sc–P'	64.58(4)	P–Sc–P''	129.99(1)
P'–Sc–P''	94.13(3)	C(1)–P–C(3)	111.9(2)
C(1)–P–C(2)	110.9(2)	C(3)–P–C(2)	99.6(2)
C(1)–P–Sc	80.8(2)	C(3)–P–Sc	134.7(2)
C(2)–P–Sc	116.6(2)	C(4)–Si–C(4')	105.0(8)
C(4)–Si–C(5)	104.2(6)	C(4)–Si–C(1)	115.0(3)
C(5)–Si–C(1)	112.3(4)	P–C(1)–P'	105.4(3)
P–C(1)–Si	126.5(1)		

^a Die Symmetrieeoperatoren ' und '' entsprechen $x, y, 0.5 - z$ bzw. $y - x, 1 - x, 0.5 - z$.

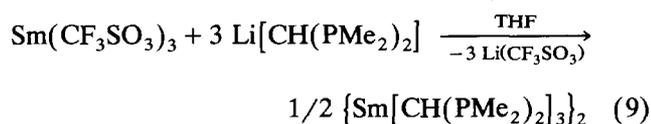
Abb. 5. Grundgerüst des $\text{La}[\text{CP}_2]_4$ -Koordinationspolyeders in der Molekülstruktur von **9**.

0.07 Å kürzer. Der Abstand Sc–C (2.909 Å) ist im Vergleich zu **1** (der mittlere La–C Abstand ist 2.863 Å) bei analoger Berücksichtigung der Größendifferenz $\text{Sc}^{3+}/\text{La}^{3+}$ um *ca.* 0.345 Å größer. Die Annäherung der carbanionoiden Zentren an Scandium in **10a**, aber nicht an Lutetium in **3**, kann im übrigen auch den bei Scandium prinzipiell verfügbaren d-Orbitalen zugeschrieben werden. Die in **10a** realisierte Koordination der Phosphinomethanidliganden läßt sich als "Momentaufnahme" der Umlagerung einer π - in eine σ -Chelatkoordination auffassen. Derartige Umlagerungen sind bei Übergangsmetallkomplexen mit diesen Liganden wiederholt gefunden worden [4b,c].

Das ^{31}P -NMR Spektrum von **10b** zeigt bei RT nur breite Signale im Bereich von –20 bis –30 ppm und von –37 bis –45 ppm. Erst bei tiefer Temperatur (–60°C) erhält man relativ scharfe Resonanzen: ein verbreitertes Singulett bei –23.92 ppm und ein Triplett bei –41.27 ppm. Das Triplett bei hohem Feld ist den exocyclischen P-Atomen, das breite Singulett bei tieferem Feld den an das Sc koordinierenden P-Atomen zuzuordnen. Die Kopplung zu den exocyclischen P-Atomen ist wegen der durch das Quadrupolmoment des Scandiums hervorgerufenen Signalverbreiterung nicht mehr aufgelöst. Eine Unterscheidung der exocyclischen bzw. koordinierenden PMe_2 -Gruppen ist ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-spektroskopisch nicht möglich, was durch einen dynamischen Prozeß einerseits, eine zusätzliche Quadrupol-Verbreiterung andererseits, erklärbar wird. Die Elementaranalyse entspricht der Bruttoformel von **10b**. Aufgrund der ähnlichen Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta^{31}\text{P}$ Komplex – $\delta^{31}\text{P}$ Phosphinomethan) in **10a** ($\Delta\delta = 31.09$) und **10b** ($\Delta\delta = 26.39$) [21*] kann auf eine analoge Koordination der Liganden wie in **10a** geschlossen werden. Versuche, den zu **10a**, **b** analogen Komplex $\text{Sc}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2]_3$ in kristalliner Form zu erhalten, waren nicht erfolgreich.

2.2.4. Samariumphosphinomethanidkomplexe

Werden Phosphinomethanide $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2\text{X}]$ mit $\text{X} = \text{H}$ eingesetzt, so läßt sich im Falle des Samariums ein dimeres Produkt **11** isolieren (Abb. 7, Tabelle 6).



11

Die Röntgenstrukturanalyse, die an einem der aus Pentan erhaltenen roten Kristalle durchgeführt wurde, zeigt ein zentrosymmetrisches Dimer in dem die beiden mittels P(2) und C(1) verbrückenden Diphosphinomethanidliganden mit den Sm-Atomen einen Sechs-

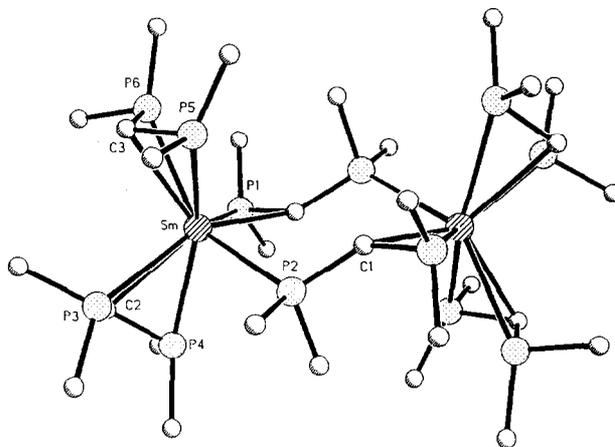


Abb. 7. Molekülstruktur des Komplexes **11** im Kristall (ohne H-Atome).

ring mit "sesselartiger" Konformation ausbilden. P(1), C(1) und Sm bilden einen Dreiring (SmCP) als Unter-einheit aus. (Ein analoges Dreiring-Strukturelement wurde bereits für $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)$ postuliert [8], konnte jedoch nicht röntgenstrukturanalytisch belegt werden.) Die beiden Sm-Atome sind zusätzlich durch zwei Diphosphinomethanidliganden π -allylartig koordiniert. Die Abstände Sm–C(2)/C(3) betragen 2.709/2.780 Å und sind *ca.* 0.20 Å kürzer als die Abstände Sm–P(3–6), die im Bereich von 2.88 bis 2.92 Å liegen. Der "Neigungswinkel" der Dreiecksflächen SmPP/PPC beträgt *ca.* 92° und belegt damit die π -allylartige Koordination der nicht verbrückenden Liganden. Der Abstand SmC(1) ist mit 2.596 Å im Vergleich zu Sm–C(2)/C(3) deutlich verkürzt. Der Abstand Sm–P(2) ist mit 2.980 Å der deutlich längste Sm–P Abstand und läßt auf eine relativ lockere Assoziation der Monomereinheiten zu Dimeren schließen. Ob in Lösung nach einem Bruch dieser Bindung ein Monomer (analog zu **1**) vorliegt, konnte durch eine Molekulargewichtsbestimmung in Lösung wegen der extremen Empfindlichkeit von **11** gegenüber Spuren von Luft oder Feuchtigkeit nicht entschieden werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen an **11** waren wegen seiner paramagnetischen Eigenschaften diesbezüglich ebenfalls nicht aufschlußreich. Dennoch ist es attraktiv anzunehmen, daß auch eine solche σ -/ π -Umlagerung leicht möglich ist und als ein weiteres Modell (neben der bei **10a** diskutierten) für solche Umlagerungen bei Übergangsmetallkomplexen [4b] mit herangezogen werden kann.

2.3. Ausblick

Mit den beschriebenen Komplexen wurde das Ziel erreicht, hohe Phosphankoordinationszahlen an Lan-

TABELLE 6. Bindungslängen (Å) und ausgewählte Winkel (°) in der Molekülstruktur von 11^a

Sm-P(1)	2.909(1)	Sm-P(2)	2.980(1)
Sm-P(3)	2.899(1)	Sm-P(4)	2.913(1)
Sm-P(5)	2.879(1)	Sm-P(6)	2.887(1)
Sm-C(2)	2.709(5)	Sm-C(3)	2.780(4)
Sm-C(1')	2.598(5)	P(1)-C(1')	1.785(5)
P(1)-C(11)	1.819(5)	P(1)-C(12)	1.818(5)
P(2)-C(1)	1.760(4)	P(2)-C(21)	1.812(5)
P(2)-C(22)	1.832(5)	P(3)-C(2)	1.761(5)
P(3)-C(31)	1.826(5)	P(3)-C(32)	1.817(5)
P(4)-C(2)	1.752(5)	P(4)-C(41)	1.811(6)
P(4)-C(42)	1.823(5)	P(5)-C(3)	1.740(5)
P(5)-C(51)	1.801(7)	P(5)-C(52)	1.803(6)
P(6)-C(3)	1.728(4)	P(6)-C(61)	1.822(6)
P(6)-C(62)	1.780(6)		
P(1)-Sm-P(2)	116.1(1)	P(1)-Sm-P(3)	135.8(1)
P(2)-Sm-P(3)	86.6(1)	P(1)-Sm-P(4)	80.5(1)
P(2)-Sm-P(4)	88.8(1)	P(3)-Sm-P(4)	61.7(1)
P(1)-Sm-P(5)	127.5(1)	P(2)-Sm-P(5)	80.8(1)
P(3)-Sm-P(5)	91.6(1)	P(4)-Sm-P(5)	151.9(1)
P(1)-Sm-P(6)	80.4(1)	P(2)-Sm-P(6)	138.7(1)
P(3)-Sm-P(6)	107.9(1)	P(4)-Sm-P(6)	132.3(1)
P(5)-Sm-P(6)	60.9(1)	P(1)-Sm-C(2)	99.5(1)
P(2)-Sm-C(2)	107.4(1)	P(3)-Sm-C(2)	36.4(1)
P(4)-Sm-C(2)	36.1(1)	P(5)-Sm-C(2)	123.6(1)
P(6)-Sm-C(2)	106.5(1)	P(1)-Sm-C(3)	115.8(1)
P(2)-Sm-C(3)	114.6(1)	P(3)-Sm-C(3)	82.6(1)
P(4)-Sm-C(3)	136.5(1)	P(5)-Sm-C(3)	35.8(1)
P(6)-Sm-C(3)	35.4(1)	C(2)-Sm-C(3)	100.4(1)
C(11)-P(1)-C(12)	100.0(2)	Sm-P(2)-C(1)	114.1(1)
C(21)-P(2)-C(22)	99.1(3)	Sm-P(3)-C(2)	65.9(2)
C(31)-P(3)-C(32)	98.3(3)	Sm-P(4)-C(2)	65.6(2)
C(41)-P(4)-C(42)	98.9(3)	Sm-P(5)-C(3)	69.0(1)
C(51)-P(5)-C(52)	100.5(3)	Sm-P(6)-C(3)	68.9(1)
C(61)-P(6)-C(62)	99.3(3)	Sm-C(2)-P(3)	77.7(2)
P(3)-C(2)-P(4)	116.0(3)	Sm-C(3)-P(6)	75.7(1)
P(5)-C(3)-P(6)	114.9(3)	Sm-C(1')-P(2')	130.8(2)
P(1)-C(1')-P(2')	131.9(2)	Sm-C(1')-P(1)	81.0(2)
C(1')-Sm-P(1)	37.3(1)		

^a Der Symmetrieeoperator ' entspricht $-x, 2-y, 2-z$.

thanoiden zu realisieren. Es handelt sich durchwegs um extrem luftempfindliche, in unpolaren Solventien wie Pentan sehr gut lösliche und meist auch gut kristallisierende Verbindungen. Möglicherweise trägt die letztgenannte Eigenschaft aber dazu bei, daß die Komplexe durchwegs nur schwer flüchtig sind. Ihre direkte Anwendung für MOCVD-Prozesse ist also nicht in Sicht. Mögliche katalytische Eigenschaften sowie ihr Potential für die organische Synthese sollen in weiteren Arbeiten untersucht werden.

3. Experimenteller Teil

Die Lanthanoid-Ausgangsverbindungen $\text{LnI}_2 \cdot 2\text{THF}$ [22], $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ [15] wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt, das bisher nicht

beschriebene $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ auf analoge Weise aus Sc_2O_3 und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Ebenso wurden die eingesetzten Lithiumphosphinomethanide $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ [3d], $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_3]$ [23] und $\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2]$ [3a] entsprechend den Literaturangaben gewonnen. Alle Umsetzungen wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff mit konventioneller Vakuum-Arbeitstechnik durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch ausgeheizt, mehrfach evakuiert und mit Schutzgas gespült. Die Lösungsmittel wurden über Kalium/Natrium-Legierung getrocknet, aufbewahrt und vor Gebrauch destilliert. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Anorganisch-chemischen-Institutes der TU München durchgeführt. Nicht alle C,H-Analysen sind voll befriedigend, was sich zum Teil auf die hohe Luftempfindlichkeit der Proben zurückführen läßt. Für die Messung der Kernresonanzspektren standen folgende Geräte zur Verfügung: ¹H-NMR: Jeol GX 270 (270 MHz); ¹³C-NMR: Jeol GX 400 (100.4 MHz); ³¹P-NMR: Jeol GX 400 (161.7 MHz). Die chemischen Verschiebungen verstehen sich als δ -Werte, die Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben. Die Multiplizitäten sind folgendermaßen abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multipllett), br (breit). "t" bezeichnet ein Pseudotriplett im Spinsystem $X_6AA'X'_6$ - bzw. XAA' -Spinsystem mit N = Abstand der äußeren Linien. Analog bezeichnet "q" ein Pseudoquartett eines AA'_2X -Spinsystems. Die Zuordnungen berücksichtigen auch die jeweiligen Intensitäten (Integrale) der Signale, die nicht eigens aufgeführt sind. Negative Vorzeichen für die chemische Verschiebung δ beziehen sich auf hohes Feld bezüglich der externen (³¹P: 85%ige H_3PO_4), bzw. internen (¹H, ¹³C: C_6D_6 , d_8 -Toluol, auf TMS umgerechneten) Standards. ¹³C- und ³¹P-NMR Spektren sind protonenbreitbandenkoppelt registriert.

3.1. Kristallstrukturanalysen

Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Fa. ENRAF-NONIUS, Delft) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda=0.71069 \text{ \AA}$, (Graphitmonochromator). Alle Datensätze wurden L_p - und absorptionskorrigiert. Die Lösungen der Strukturen gelangen aus Pattersonsynthesen bzw. mittels direkten Methoden (6). Die abschließenden Verfeinerungsrechnungen der vollständigen Strukturmodelle wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome (außer H) durchgeführt. H-Atome wurden in idealen berechneten Positionen berücksichtigt. Die bei den Kristallstrukturanalysen verwendeten Programme sind CAD-SHEL [24], SHELXS-86 [25], SHELXL-93 [26] und SHELXTL-PLUS [27]. Eine Zusammenfassung der kristal-

TABELLE 7. Kristallstrukturdaten der Verbindungen Ia, 3, 6, 9, 10a und II*

Verbindung	Ia	3	6	9	10a	II
Summenformel	$C_{336}H_{792}Li_{24}O_{36}P_{48}Si_{24}Yb_{12}$	$C_{28}H_{71}LuOP_6Si_3$	$C_{43}H_{104}LiLuO_3P_8Si_4$	$[C_{32}H_{84}LaLiP_8Si_4]_2[C_5H_{12}]$	$C_{24}H_{63}P_6ScSi_3$	$C_{30}H_{78}P_{12}Sm_2$
Molmasse	3214.88	868.94	1181.40	1986.07	666.79	1111.34
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Triklin	Hexagonal	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P6_3/m$	$P2_1/n$
a (Å)	23.497(2)	36.693(4)	13.609(2)	17.972(2)	1314.6(2)	11.199(1)
b (Å)	24.864(5)	12.026(2)	15.634(1)	18.099(3)	1314.6(2)	16.227(1)
c (Å)	24.470(3)	10.089(1)	30.771(4)	19.241(3)	1496.5(3)	14.713(1)
α (°)	90	90	90	70.71(1)	90	90
β (°)	95.33(1)	94.55(1)	98.69(1)	78.09(1)	90	98.84(1)
γ (°)	90	90	90	69.76(1)	120	90
V (Å ³)	14234(4)	4438	6471.8	5513(2)	2240(1)	2642
Z	4	4	4	2	2	2
ϕ_{ber} (Mg m ⁻³)	1.50	1.30	1.212	1.196	0.989	1.397
μ (cm ⁻¹)	34.6	25.4	17.19	11.1	0.47	25.9
T (°C)	24	-50	-72	23	23	23
Anzahl der Reflexe						
Gemessen	23727	7719	13904	20307	4572	5584
Unabhängig	22238	6894	12634	19342	1096	5174
Beobachtet	6928	5660	10720	14705	1090	4387
R^a	$I > 2.5\sigma(I)$	$F_o > 4\sigma(F_o)$	$F_o > 4\sigma(F_o)$	$I > 2.5\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$F_o > 4\sigma(F_o)$
Parameter	0.084	0.036	0.0318	0.029	0.058	0.0317
Max. [e Å ⁻³]	652	352	541	1011	60	199
Min. [e Å ⁻³]	+1.85	+0.62	+0.79	+0.85	+0.40	+0.59
	-1.76	-0.52	-0.82	-0.61	-0.17	-0.42

* $R = (\sum |F_o| - |F_c|) / (\sum |F_c|)$. * Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56536, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

lographischen Daten findet sich in Tabelle 7. Die Lageparameter sind in den Tabellen 8 bis 13, Bindungslängen und Winkel in den Tabellen 1 bis 6 aufgeführt.

3.2. Synthesen und Charakterisierung

1a: Zu 50 ml einer 36.7 mmolaren Lösung (1.84 mmol) von $\text{YbI}_2 \cdot 2\text{THF}$ in THF gibt man bei -78°C 0.84 g (3.92 mmol) $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$. Man läßt auf RT kommen und kondensiert nach 12 h Rühren das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der zurückbleibende Feststoff wird zweimal mit 40 ml Pentan extrahiert. Beim Abkondensieren des Pentans im Vakuum bilden sich violette Kristalle.

Ausbeute: 1.31 g (97.2% d. Th.); Analyse: $\text{YbLi}_2\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{I}_2\text{O}_3\text{P}_4\text{Si}_2$ (1071.62), ber.: C(31.42) H(6.25) I(23.76), gef.: C(30.38) H(6.04) I(23.774); ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta\text{P} = -24.27$ (s), $\delta\text{P} = -24.20$ (d, $^1J(^{31}\text{P}-^{171}\text{Yb}) = 497.3$); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_2) = 1.38$ (s), $\delta(\text{SiMe}_3) = 0.32$ (s), $\delta(\text{THF}) = 3.28$ (br), 1.33 (br); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_2) = 20.21$ ("t", $N = 21.3$), $\delta(\text{SiMe}_3) = 7.54$ (s), $\delta(\text{THF}) = 25.19$ (s), 68.23 (s).

1b: Zu 50 ml einer 37.6 mmolaren Lösung von $\text{YbI}_2 \cdot 2\text{THF}$ in THF (1.88 mmol) gibt man bei -78°C 0.76 g (3.76 mmol) $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_3]$. Man läßt auf RT kommen und kondensiert nach 12 h Rühren das Lösungsmittel in Vakuum ab. Der zurückbleibende Feststoff wird zweimal mit 30 ml Toluol extrahiert. Man erhält nach dem Abkondensieren des Toluols einen violetten Feststoff.

Ausbeute: 1.33 g (66.6% d. Th.); Analyse: $\text{YbLi}_2\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{I}_2\text{O}_3\text{P}_6$ (1047.32), ber.: C(29.82) H(5.77) I(24.23), gef.: C(29.36) H(5.68) I(24.20); ^{31}P -NMR (d_8 -Toluol): $\delta\text{P} = -15$ bis -30 , (-40°C): $\delta\text{P} = -18.52$ (s), $\delta\text{P} = -18.53$ (d, $^1J(^{31}\text{P}-^{171}\text{Yb}) = 511.5$), $\delta\text{P} = -37.63$ (s,br); ^1H -NMR (d_8 -Toluol): $\delta(\text{PMe}_2) = 1.62$ (s,br), $\delta(\text{THF}) = 1.88$ (br), 3.93 (br); ^{13}C -NMR-Signale werden durch das Signal des Lösungsmittels (d_8 -Toluol) z. T verdeckt.

2: Zu 25 ml einer 48.8 mmolaren Lösung von $\text{SmI}_2 \cdot 2\text{THF}$ in THF (1.22 mmol) gibt man bei -78°C 0.61 g (2.85 mmol) $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$. Man läßt auf RT kommen und zieht nach 12 h Rühren das Lösungsmittel im Vakuum ab. Durch Extraktion mit Toluol (3×30 ml) wird ein dunkelbrauner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 0.83 g (65.7% d. Th.); Analyse: $\text{SmLi}_2\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{I}_2\text{O}_3\text{P}_4\text{Si}_2$ (1035.94), ber.: C(32.11) H(6.33) I(24.27), gef.: C(31.90) H(6.13) I(24.43).

3: 0.65 g (1.05 mmol) $\text{Lu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ und 0.75 g (3.50 mmol) $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ werden zusammengegeben und 40 ml THF aufkondensiert. Man läßt das Gemisch auf RT kommen und rührt 12 h; nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in

TABELLE 8. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für ein ausgewähltes Molekül in der Zelle von **1a**. ^a U_{eq} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb	0.5979(1)	0.2022(1)	0.1226(1)	0.0478(8)
I(1)	0.4641(2)	0.2012(2)	0.1137(2)	0.101(2)
I(2)	0.7309(1)	0.2018(2)	0.1391(2)	0.081(2)
P(1)	0.6147(5)	0.1007(6)	0.0539(5)	0.056(5)
P(2)	0.6072(5)	0.0909(6)	0.1684(5)	0.057(5)
P(3)	0.5839(5)	0.3159(6)	0.1641(6)	0.061(5)
P(4)	0.5864(5)	0.2320(6)	0.2383(5)	0.055(5)
Si(1)	0.6464(6)	-0.0156(6)	0.1070(6)	0.068(6)
Si(2)	0.5568(8)	0.3466(7)	0.2851(7)	0.085(7)
O(1)	0.599(2)	0.248(2)	0.035(2)	0.10(2)
O(2)	0.0797(1)	0.061(1)	0.141(2)	0.08(1)
O(3)	0.403(2)	0.303(2)	0.210(2)	0.11(1)
C(1)	0.638(1)	0.058(2)	0.111(1)	0.031(9)
C(2)	0.583(2)	-0.056(3)	0.085(2)	0.10(2)
C(3)	0.696(2)	-0.035(2)	0.056(2)	0.07(1)
C(4)	0.680(2)	-0.050(3)	0.174(2)	0.10(2)
C(5)	0.547(2)	0.051(2)	0.185(2)	0.05(1)
C(6)	0.655(2)	0.082(2)	0.231(2)	0.06(1)
C(7)	0.557(2)	0.068(2)	0.009(2)	0.07(1)
C(8)	0.671(2)	0.092(2)	0.004(2)	0.07(1)
C(9)	0.560(2)	0.302(2)	0.226(2)	0.06(1)
C(10)	0.526(2)	0.411(2)	0.264(2)	0.09(2)
C(11)	0.624(3)	0.366(3)	0.320(2)	0.12(2)
C(12)	0.508(2)	0.319(3)	0.341(2)	0.11(2)
C(13)	0.654(2)	0.237(2)	0.290(2)	0.07(2)
C(14)	0.537(2)	0.197(2)	0.282(2)	0.09(2)
C(15)	0.529(2)	0.359(2)	0.125(2)	0.09(2)
C(16)	0.649(2)	0.366(2)	0.177(2)	0.09(2)
C(17)	0.550(3)	0.257(4)	-0.004(3)	0.24(5)
C(18)	0.579(3)	0.296(4)	-0.042(4)	0.19(4)
C(19)	0.641(3)	0.278(4)	-0.043(3)	0.17(3)
C(20)	0.630(4)	0.293(3)	0.017(3)	0.21(4)
C(21)	0.837(3)	0.063(5)	0.100(3)	0.25(5)
C(22)	0.893(3)	0.038(3)	0.124(2)	0.12(2)
C(23)	0.885(2)	0.051(3)	0.184(2)	0.11(2)
C(24)	0.825(3)	0.071(4)	0.195(2)	0.23(4)
C(25)	0.364(3)	0.328(4)	0.168(3)	0.25(5)
C(26)	0.313(2)	0.348(2)	0.198(2)	0.10(2)
C(27)	0.313(2)	0.304(2)	0.241(2)	0.10(2)
C(28)	0.366(2)	0.269(2)	0.239(3)	0.14(3)
Li(1)	0.723(3)	0.095(3)	0.129(3)	0.06(2)
Li(2)	0.471(4)	0.280(4)	0.200(4)	0.09(3)

^a Zur Reduzierung der Datenmenge sind die Parameter der weiteren drei symmetrieunabhängigen und zum Teil fehlgeordneten Moleküle beim Fachinformationszentrum Chemie hinterlegt.

Vakuum getrocknet und dreimal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Beim Abkondensieren des Lösungsmittels von den vereinigten Filtraten im Vakuum fällt **3** als gelber, kristalliner Feststoff an.

Ausbeute: 0.49 g (60.3% d. Th.); Analyse: $\text{LuC}_{28}\text{H}_{71}\text{OP}_6\text{Si}_3$ (868.94), ber.: C(38.66) H(8.17), gef.: C(38.53) H(8.26); ^{31}P -NMR (d_8 -Toluol, RT): $\delta\text{P} = -26.60$ (br), (-110°C): zwei AB-Systeme (2:1): $\delta\text{P}_{\text{A1}}$

TABELLE 9. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 3

Atom	x	y	z	U_{eq}
Lu	0.3009(1)	0.0331(1)	0.1274(1)	0.028(1)
P(1)	0.4244(2)	0.1602(2)	0.0736(1)	0.054(1)
P(2)	0.4118(2)	0.2541(1)	0.1428(1)	0.037(1)
P(3)	0.3343(2)	0.0227(1)	0.2053(1)	0.035(1)
P(4)	0.5383(2)	-0.0506(1)	0.1624(1)	0.038(1)
P(5)	0.1629(2)	-0.1742(1)	0.1347(1)	0.036(1)
P(6)	0.2397(2)	-0.1120(2)	0.0670(1)	0.047(1)
Si(1)	0.5202(2)	0.4116(2)	0.0818(1)	0.054(1)
Si(2)	0.6087(2)	-0.0497(2)	0.2483(1)	0.057(1)
Si(3)	0.0016(2)	-0.2930(2)	0.0670(1)	0.051(1)
O	0.0994(4)	0.1183(4)	0.1221(1)	0.051(2)
C(1)	0.4687(6)	0.2775(5)	0.0996(2)	0.040(2)
C(2)	0.5015(6)	-0.0171(5)	0.2072(2)	0.038(2)
C(3)	0.1266(6)	-0.1962(5)	0.0877(2)	0.040(2)
C(4)	0.0221(11)	0.1308(10)	0.0881(3)	0.114(5)
C(5)	-0.0543(12)	0.2321(10)	0.0909(3)	0.117(5)
C(6)	-0.0629(8)	0.2540(7)	0.1302(3)	0.077(4)
C(7)	0.0282(7)	0.1697(7)	0.1498(2)	0.062(3)
C(11)	0.3313(11)	0.2019(9)	0.0305(2)	0.118(5)
C(12)	0.5692(11)	0.0997(7)	0.0536(2)	0.104(5)
C(21)	0.5481(8)	0.2831(6)	0.1785(2)	0.059(3)
C(22)	0.2983(8)	0.3687(6)	0.1534(2)	0.055(3)
C(31)	0.3116(8)	0.1482(6)	0.2332(2)	0.052(2)
C(32)	0.2403(7)	-0.0714(6)	0.2334(2)	0.055(3)
C(41)	0.5936(7)	-0.1956(6)	0.1594(2)	0.059(3)
C(42)	0.6922(6)	0.0175(7)	0.1502(2)	0.056(3)
C(51)	0.0063(7)	-0.1710(6)	0.1574(2)	0.051(2)
C(52)	0.2389(7)	-0.2996(5)	0.1563(2)	0.053(3)
C(61)	0.1658(12)	-0.0644(7)	0.0224(2)	0.099(5)
C(62)	0.3774(9)	-0.1920(8)	0.0508(3)	0.085(4)
C(71)	0.3752(10)	0.4959(8)	0.0636(3)	0.107(5)
C(72)	0.6309(8)	0.3985(7)	0.0435(2)	0.066(3)
C(73)	0.6142(10)	0.5000(7)	0.1174(3)	0.093(4)
C(81)	0.5855(10)	-0.1950(9)	0.2645(3)	0.104(5)
C(82)	0.7895(8)	-0.0351(9)	0.2418(2)	0.087(4)
C(83)	0.5796(11)	0.0371(11)	0.0886(2)	0.129(6)
C(91)	-0.0094(9)	-0.4266(7)	0.0937(3)	0.076(3)
C(92)	-0.1686(7)	-0.2297(8)	0.0649(2)	0.074(3)
C(93)	0.0296(9)	-0.3351(8)	0.0191(2)	0.083(4)

= -25.41, $\delta P_{B1} = -31.72$, $J_{AB1} = 245.2$, $\delta P_{A2} = -27.78$, $\delta P_{B2} = -30.13$, $J_{AB2} = 240.0$; 1H -NMR (C_6D_6): $\delta(PMe_2) = 1.35$ (s,br), $\delta(SiMe_3) = 0.37$ (s), $\delta(THF) = 3.62$ (br), 1.45 (br); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta(PMe_2) = 22.29$ ("t", $N = 25.3$), $\delta(SiMe_3) = 6.43$ (s), $\delta(THF) = 68.48$ (s), 25.66 (s).

4: 0.97 g (1.56 mmol) $Lu(CF_3SO_3)_3$ und 1.06 g (4.95 mmol) $Li[C(PMe_2)_2(SiMe_3)]$ werden zusammengegeben und 40 ml Toluol aufkondensiert. Man läßt auf RT kommen und das Reaktionsgemisch 3 Tage bei 80°C reagieren. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand getrocknet und dreimal mit 30 ml Pentan extrahiert. Nach Abkondensieren des Pentans aus den vereinigten Extrakten erhält man eine gelben Feststoff.

TABELLE 10. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 6

Atom	x	y	z	U_{eq}
Lu	0.42910(1)	0.19105(1)	0.11419(1)	0.031(1)
P(1)	0.43532(9)	0.09044(7)	0.19521(3)	0.042(1)
P(2)	0.34637(8)	0.25159(7)	0.18937(4)	0.040(1)
P(3)	0.63144(8)	0.24609(7)	0.15145(4)	0.041(1)
P(4)	0.59987(8)	0.08767(7)	0.10709(4)	0.043(1)
P(5)	0.46447(8)	0.25701(7)	0.02876(3)	0.038(1)
P(6)	0.32746(8)	0.33836(7)	0.07343(3)	0.038(1)
Si(1)	0.3066(1)	0.1396(1)	0.27100(4)	0.060(1)
Si(2)	0.8173(1)	0.1191(1)	0.15989(5)	0.068(1)
Si(3)	0.3230(1)	0.39291(8)	-0.02721(4)	0.049(1)
Si(4)	0.23393(9)	0.04956(8)	0.06388(4)	0.048(1)
C(1)	0.3672(3)	0.1617(3)	0.2233(1)	0.044(3)
C(2)	0.6894(3)	0.1498(3)	0.1401(2)	0.047(3)
C(3)	0.3718(3)	0.3362(3)	0.0231(1)	0.039(2)
C(11)	0.3719(5)	-0.0136(3)	0.1894(2)	0.071(5)
C(12)	0.5469(4)	0.0563(3)	0.2322(2)	0.061(4)
C(21)	0.3944(4)	0.3484(3)	0.2189(2)	0.063(4)
C(22)	0.2134(4)	0.2789(4)	0.1816(2)	0.065(4)
C(31)	0.6954(4)	0.3377(3)	0.1302(2)	0.062(3)
C(32)	0.6627(4)	0.2731(4)	0.2101(2)	0.060(3)
C(41)	0.6027(4)	-0.0243(3)	0.1251(2)	0.064(4)
C(42)	0.6382(4)	0.0677(4)	0.0530(2)	0.062(3)
C(51)	0.4404(4)	0.1830(3)	-0.0181(2)	0.058(3)
C(52)	0.5806(4)	0.3045(4)	0.0161(2)	0.062(4)
C(61)	0.3353(4)	0.4465(3)	0.0969(2)	0.057(4)
C(62)	0.1911(3)	0.3263(3)	0.0631(2)	0.057(3)
C(4)	0.2964(4)	0.2359(4)	0.3059(2)	0.073(5)
C(5)	0.1764(5)	0.0989(6)	0.2559(2)	0.113(8)
C(6)	0.3707(6)	0.0564(4)	0.3089(2)	0.088(6)
C(7)	0.8678(5)	0.0378(6)	0.1243(2)	0.104(7)
C(8)	0.8330(4)	0.0662(6)	0.2151(2)	0.116(9)
C(9)	0.9075(5)	0.2098(6)	0.1637(3)	0.117(8)
C(100)	0.4212(5)	0.4300(4)	-0.0594(2)	0.076(4)
C(110)	0.2525(4)	0.4922(3)	-0.0167(2)	0.061(3)
C(120)	0.2309(5)	0.3270(4)	-0.0654(2)	0.080(5)
O(5)	0.3165(2)	0.1160(2)	0.0846(1)	0.046(2)
C(041)	0.2883(5)	-0.0596(4)	0.0648(2)	0.079(4)
C(042)	0.1830(4)	0.0782(4)	0.0054(2)	0.073(4)
C(043)	0.1278(4)	0.0503(5)	0.0962(2)	0.088(5)
Li	0.1186(6)	0.6828(6)	0.1138(3)	0.062(6)
O(1)	0.0641(3)	0.5723(3)	0.1251(1)	0.077(3)
O(2)	0.0835(3)	0.7128(3)	0.0530(1)	0.072(3)
O(3)	0.0705(3)	0.7644(3)	0.1522(1)	0.078(3)
O(4)	0.7383(2)	0.3178(3)	-0.1280(1)	0.063(3)
C(001)	0.0847(7)	0.5285(6)	0.1653(3)	0.125(8)
C(002)	0.0073(6)	0.4649(5)	0.1684(3)	0.101(6)
C(003)	-0.0463(8)	0.4625(7)	0.1254(4)	0.177(9)
C(004)	0.0004(5)	0.5190(5)	0.0969(2)	0.089(5)
C(005)	0.1039(7)	0.6638(5)	0.0168(3)	0.118(8)
C(006)	0.1143(7)	0.7232(8)	-0.0182(3)	0.144(7)
C(007)	0.0665(6)	0.8019(6)	-0.0089(3)	0.105(6)
C(008)	0.0440(5)	0.7919(4)	0.0367(2)	0.088(5)
C(009)	0.1221(6)	0.8332(5)	0.1740(3)	0.127(9)
C(010)	0.0667(6)	0.8705(5)	0.2049(3)	0.103(6)
C(011)	-0.0247(6)	0.8209(6)	0.2007(3)	0.126(8)
C(012)	-0.0246(6)	0.7671(7)	0.1639(4)	0.172(5)
C(013)	0.6827(4)	0.3363(4)	-0.1701(2)	0.068(4)
C(014)	0.5995(4)	0.2705(4)	-0.1758(2)	0.063(3)
C(015)	0.5755(4)	0.2623(4)	-0.1295(2)	0.070(4)
C(016)	0.6672(4)	0.2941(4)	-0.0999(2)	0.066(4)

TABELLE 11. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für eines der beiden Moleküle in der Zelle von **9**^a

Atom	x	y	z	U_{eq}
La	0.30661(1)	0.29927(1)	0.03471(1)	0.0276(1)
P(1)	0.17532(6)	0.34294(6)	0.16017(6)	0.0390(3)
P(2)	0.31019(6)	0.39869(6)	0.13517(6)	0.0406(3)
P(3)	0.18464(6)	0.35092(6)	-0.07484(6)	0.0372(3)
P(4)	0.24029(6)	0.47627(6)	-0.07137(6)	0.0393(3)
P(5)	0.26702(5)	0.13935(5)	0.07280(5)	0.0342(3)
P(6)	0.37640(6)	0.14002(6)	0.15825(5)	0.0371(3)
P(7)	0.46773(6)	0.32853(6)	-0.02569(6)	0.0408(3)
P(8)	0.43756(6)	0.22461(6)	-0.08688(6)	0.0376(3)
Si(1)	0.16309(8)	0.47906(8)	0.23708(7)	0.0573(4)
Si(2)	0.21333(7)	0.48137(7)	-0.23308(6)	0.0482(4)
Si(3)	0.28332(6)	0.00498(6)	0.23024(6)	0.0404(3)
Si(4)	0.55669(7)	0.33091(7)	-0.18740(7)	0.0473(4)
C(1)	0.1429(3)	0.2696(3)	0.2433(3)	0.063(2)
C(2)	0.0752(2)	0.4039(3)	0.1295(3)	0.059(2)
C(3)	0.3165(3)	0.5035(3)	0.0896(3)	0.056(2)
C(4)	0.3886(3)	0.3640(3)	0.1975(3)	0.064(2)
C(5)	0.2161(2)	0.4052(2)	0.1850(2)	0.042(1)
C(6)	0.0845(3)	0.4457(4)	0.3088(3)	0.093(3)
C(7)	0.1105(3)	0.5822(3)	0.1776(3)	0.082(2)
C(8)	0.2315(3)	0.4971(4)	0.2883(3)	0.078(2)
C(9)	0.0754(2)	0.3939(3)	-0.0661(3)	0.059(2)
C(10)	0.1923(3)	0.2747(2)	-0.1211(3)	0.053(2)
C(11)	0.1494(3)	0.5596(2)	-0.0570(3)	0.056(2)
C(12)	0.3056(3)	0.5404(3)	-0.1220(3)	0.055(2)
C(13)	0.2295(2)	0.4274(2)	-0.1345(2)	0.037(1)
C(14)	0.1544(3)	0.5929(3)	-0.2529(3)	0.067(2)
C(15)	0.1631(4)	0.4351(3)	-0.2765(3)	0.079(2)
C(16)	0.3143(3)	0.4751(3)	-0.2885(3)	0.071(2)
C(17)	0.1599(2)	0.1495(3)	0.0873(3)	0.055(2)
C(18)	0.3010(3)	0.0689(3)	0.0143(2)	0.053(1)
C(19)	0.3711(3)	0.1483(3)	0.2521(2)	0.058(2)
C(20)	0.4784(2)	0.0692(3)	0.1535(3)	0.062(2)
C(21)	0.3082(2)	0.0908(2)	0.1573(2)	0.034(1)
C(22)	0.2550(3)	-0.0657(2)	0.1946(2)	0.053(2)
C(23)	0.1954(3)	0.0410(3)	0.2963(2)	0.058(2)
C(24)	0.3676(3)	-0.0630(3)	0.2885(3)	0.066(2)
C(25)	0.5505(3)	0.2538(3)	0.0271(3)	0.062(2)
C(26)	0.4965(3)	0.4204(3)	-0.0388(3)	0.060(2)
C(27)	0.5201(3)	0.1277(2)	-0.0710(3)	0.057(2)
C(28)	0.4072(3)	0.2169(3)	-0.1696(3)	0.059(2)
C(29)	0.4744(2)	0.3113(2)	-0.1138(2)	0.038(1)
C(30)	0.5397(3)	0.4445(3)	-0.2287(3)	0.071(2)
C(31)	0.5627(3)	0.2898(3)	-0.2665(3)	0.072(2)
C(32)	0.6585(3)	0.2876(3)	-0.1549(3)	0.069(2)
Li	0.3621(4)	0.3882(4)	-0.1629(4)	0.053(2)

^a Zur Reduzierung der Datenmenge sind die Parameter des zweiten, symmetrieunabhängigen Moleküls beim Fachinformationszentrum Chemie hinterlegt.

Ausbeute: 0.70 g (57.8% d. Th.); Analyse: $\text{LuC}_{24}\text{H}_{63}\text{P}_6\text{Si}_3$ (796.84), ber.: C(36.20) H(7.96), gef.: C(35.78) H(7.48); ³¹P-NMR (*d*₈-Toluol): $\delta\text{P} = -8.61$ (s), (-90°C): $\delta\text{P} = -8.59$ (s); ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_2) = 1.38$ (s,br), $\delta(\text{SiMe}_3) = 0.34$ (s); ¹³C-NMR (C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_2) = 22.72$ ("t", *N* = 24.3), $\delta(\text{SiMe}_3) = 7.18$ (s).

TABELLE 12. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **10a**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sc	0.3333(-)	0.6667(-)	0.2500(-)	0.074(1)
P	0.2114(1)	0.7367(1)	0.1566(1)	0.086(1)
Si	-0.0421(1)	0.6061(2)	0.500(-)	0.105(1)
C(1)	0.1187(4)	0.6794(4)	0.500(-)	0.085(1)
C(2)	0.1391(4)	0.6520(4)	0.0558(3)	0.115(1)
C(3)	0.2325(5)	0.8801(4)	0.1233(3)	0.121(2)
C(4)	-0.1051(6)	0.637(1)	0.1550(6)	0.272(7)
C(5)	-0.1101(9)	0.447(1)	0.2500(-)	0.385(2)

Die gleichen spektroskopischen Daten erhält man, wenn **3** 6 h bei 160°C und 5×10^{-5} mbar getrocknet und dann vermessen wird.

5: Zu 0.42 g (0.48 mmol) **3** in Pentan gibt man bei -78°C 0.29 ml (0.48 mmol) LiMe. Nach 12 h Rühren bei RT filtriert man von dem ausgefallenen Niederschlag ab und kondensiert das Pentan im Vakuum ab. Zurück bleibt ein blassgelber Feststoff.

Ausbeute: 0.40 g; Analyse: $\text{LuC}_{21}\text{H}_{53}\text{OP}_4\text{Si}_2$ (676.68), ber.: C(38.21) H(8.16), gef.: C(37.68) H(7.86); ³¹P-NMR (*d*₈-Toluol, RT): $\delta\text{P} = -25$ bis -30 , (-60°C): Zwei AB-Systeme (1:1) für *cis*-**5**: $\delta\text{P}_{A1} = -24.92$, $\delta\text{P}_{B1} = -32.95$, $J_{AB1} = 290.2$, $\delta\text{P}_{A2} = -26.20$, $\delta\text{P}_{B2} = -36.00$, $J_{AB2} = 265.0$, $\delta\text{P}(\textit{trans}\text{-5}) = -26.91$ (s); ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta(\text{LuMe}) = -0.40$ (s), $\delta(\text{SiMe}_3) = 0.37$ (s), $\delta(\text{PMe}_2) = 1.45$ (s,br), $\delta(\text{THF}) = 1.45$, 3.51; ¹³C-NMR (C_6D_6): $\delta(\text{LuMe}) = 0.03$ (s), $\delta(\text{SiMe}_3) = 6.82$

TABELLE 13. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **11**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sm	0.03309(2)	0.89512(1)	0.85589(2)	0.0427(1)
P(1)	-0.2272(1)	0.88397(7)	0.85025(9)	0.056(1)
P(2)	0.1512(1)	1.04626(7)	0.94283(9)	0.053(1)
P(3)	0.1957(1)	0.90996(8)	0.7213(1)	0.065(1)
P(4)	-0.0461(1)	0.99073(9)	0.69001(9)	0.070(1)
P(5)	0.2183(1)	0.81912(9)	0.9864(1)	0.074(1)
P(6)	0.0125(1)	0.72247(7)	0.8982(1)	0.062(1)
C(1)	0.1424(3)	1.0559(2)	1.0608(3)	0.045(3)
C(2)	0.0419(4)	0.9044(3)	0.6732(3)	0.063(3)
C(3)	0.1617(4)	0.7503(3)	0.8997(3)	0.062(4)
C(11)	-0.2930(4)	0.7951(3)	0.8993(4)	0.071(4)
C(12)	-0.3638(4)	0.9404(3)	0.8053(4)	0.089(5)
C(21)	0.0853(5)	1.1398(3)	0.8895(4)	0.077(4)
C(22)	0.3069(5)	1.0601(4)	0.9216(4)	0.083(5)
C(31)	0.2809(5)	0.9796(4)	0.6578(4)	0.097(5)
C(32)	0.2559(5)	0.8130(4)	0.6862(4)	0.092(5)
C(41)	-0.1900(5)	0.9676(4)	0.6203(4)	0.097(5)
C(42)	-0.0045(5)	1.0807(3)	0.6275(4)	0.095(6)
C(51)	0.2407(6)	0.7742(4)	1.0997(5)	0.121(6)
C(52)	0.3730(5)	0.8324(4)	0.9687(6)	0.119(6)
C(61)	-0.0068(5)	0.6414(3)	0.9804(5)	0.098(7)
C(62)	-0.0244(6)	0.6656(4)	0.7942(4)	0.104(5)

(s), $\delta(\text{PMe}_2) = 22.53$ (s,br), $\delta(\text{THF}) = 24.93$ (s), 68.75 (s).

6: Bei mehrfacher Wiederholung dieses Ansatzes wurden in einem Fall, bei dem offensichtlich Siliconschliffett in die Reaktionslösung gelangte, gelbe Kristalle nach dem Abkondensieren des Pentans isoliert.

Zu 0.91 g (1.05 mmol) **3** in Pentan gibt man bei -78°C 0.64 ml (1.05 mmol) LiMe. Nach 12 h Rühren bei RT filtriert man von dem ausgefallenen Niederschlag ab. Nach dem Abkondensieren des Pentans erhält man blassgelbe Kristalle.

Ausbeute: 0.81 g; Analyse: $\text{LuC}_{43}\text{H}_{104}\text{LiO}_5\text{P}_6\text{Si}_4$ (1181.40), ber.: C(43.72) H(8.87), gef.: C(43.00) H(9.11); ^{31}P -NMR (d_8 -Toluol, RT): $\delta\text{P} = -30.95$ (s), (-90°C): $\delta\text{P} = -31.00$ (s); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_2) = 1.37$ (s,br), $\delta(\text{SiMe}_3) = 0.36$ (s), $\delta(\text{OSiMe}_3) = 0.04$ (s), $\delta(\text{THF}) = 4.60$ (br), 1.43 (br); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_2) = 22.48$ ("t", $N = 24.8$), $\delta(\text{SiMe}_3) = 7.18$ (s), $\delta(\text{OSiMe}_3) = 1.36$ (s), $\delta(\text{THF}) = 68.50$ (s), 25.62 (s).

7: Auf 1.02 g (1.66 mmol) $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ und 1.16 g (5.42 mmol) $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ werden 40 ml THF aufkondensiert; man läßt auf RT kommen und rührt 12 h. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes wird dreimal mit 30 ml Pentan extrahiert. Aus den vereinigten Pentanextrakten bilden sich beim Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum gelbe Kristalle.

Ausbeute: 0.89 g (65.5% d. Th.); Analyse: $\text{ErLiC}_{32}\text{H}_{84}\text{P}_8\text{Si}_4$ (1003.35), ber.: C(38.31) H(8.44), gef.: C(37.97) H(8.13).

8: Auf 0.99 g (1.85 mmol) $\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ und 1.40 g (6.54 mmol) $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ werden 40 ml THF aufkondensiert; man läßt auf RT kommen und kondensiert das Lösungsmittel nach 2 h Rühren wieder ab. Der Rückstand wird im Pumpenvakuum getrocknet und dreimal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Beim Abkondensieren des Pentans aus den vereinigten Extrakten bildet sich ein gelber, kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 1.09 g (46.2% d. Th.); Analyse: $\text{YLiC}_{32}\text{H}_{84}\text{P}_8\text{Si}_4$ (931.94), ber.: C(41.24) H(9.09), gef.: C(40.48) H(8.92); ^{31}P -NMR (d_8 -Toluol, RT): $\delta\text{P} = -35.08$ (d, $^1J(\text{YP}) = 57.9$), (-80°C): $\delta\text{P} = -35.34$ (d, $^1J(\text{YP}) = 57.5$); ^1H -NMR (d_8 -Toluol): $\delta(\text{PMe}_2) = 1.35$ (s,br), $\delta(\text{SiMe}_3) = 0.33$ (s); ^{13}C -NMR (d_8 -Toluol): $\delta(\text{PMe}_2) = 22.42$ (s,br), $\delta(\text{SiMe}_3) = 7.14$ (s).

9: Auf 0.78 g (1.33 mmol) $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ und 0.96 g (4.48 mmol) $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ kondensiert man 40 ml THF. Nach dem Erwärmen auf RT rührt man 3 Tage. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und dreimal mit 30 ml Pentan extrahiert. Beim Abkondensieren des Lösungsmittels aus den vereinigten Pentanextrakten fällt das Produkt als oranger, kristalliner Feststoff an.

Ausbeute: 0.71 g (65.0% d. Th.); Analyse: $\text{LaLiC}_{32}\text{H}_{84}\text{P}_8\text{Si}_4$ (975.00), ber.: C(39.42) H(8.68), gef.: C(38.80) H(8.79); ^{31}P -NMR (d_8 -Toluol, RT): $\delta\text{P} = -29.0$ (s,br), $\delta\text{P} = -30.8$ (s,br), $\delta\text{P} = -43.2$ (s,br), (-100°C): $\delta\text{P} = -22$ bis -48 (m); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_2) = 1.31$ (s,br), $\delta(\text{SiMe}_3) = 0.32$ (s); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_2) = 22.95$ ("t", $N = 25.9$), $\delta(\text{SiMe}_3) = 7.10$ (s).

10a: Auf 0.85 g (1.73 mmol) $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ und 1.17 g (5.46 mmol) $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ werden 40 ml THF aufkondensiert; man läßt auf RT kommen und kondensiert das Lösungsmittel nach 3 h Rühren wieder ab. Der Rückstand wird im Pumpenvakuum getrocknet und dreimal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Beim Abkondensieren des Pentans aus den vereinigten Extrakten bilden sich orange, nadelförmige Kristalle.

Ausbeute: 0.91 g (79.3% d. Th.); Analyse: $\text{ScC}_{24}\text{H}_{63}\text{P}_6\text{Si}_3$ (666.82), ber.: C(43.23) H(9.52), gef.: C(43.20) H(9.75); ^{31}P -NMR (d_8 -Toluol, RT): $\delta\text{P} = -11$ bis -23 (br), (-100°C): $\delta\text{P} = -12.82$ (s), ($+70^\circ\text{C}$): $\delta\text{P} = -17$ bis -23 ; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_2) = 1.25$ (s,br), $\delta(\text{SiMe}_3) = 0.33$ (s); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_2) = 20.36$ ("t", $N = 30.2$), $\delta(\text{SiMe}_3) = 6.11$ (s).

10b: Auf eine Mischung aus 0.74 g (1.50 mmol) $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ und 0.98 g (4.85 mmol) $\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_3]$ kondensiert man 40 ml THF; man läßt auf RT kommen und kondensiert das Lösungsmittel nach 2 h Rühren wieder ab. Der Rückstand wird im Pumpenvakuum getrocknet und viermal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Man erhält einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 0.50 g (53.2% d. Th.); Analyse: $\text{ScC}_{18}\text{H}_{54}\text{P}_3$ (630.38), ber.: C(40.03) H(8.63), gef.: C(39.93) H(8.58); ^{31}P -NMR (d_8 -Toluol, RT): $\delta\text{P} = -20$ bis -30 (br), $\delta\text{P} = -37$ bis -45 (br); (-60°C): $\delta\text{P} = -23.92$ (s,br), $\delta\text{P} = -41.27$ (t, $J = 25.3$); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_2) = 1.34$ (s,br); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{PMe}_2) = 19.18$ ("q", $N = 19.4$).

11: Auf 1.27 g (2.13 mmol) $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ und 0.92 g (6.48 mmol) $\text{Li}[\text{CH}(\text{PMe}_2)_2]$ kondensiert man 40 ml THF. Man läßt das Gemisch auf RT kommen und rührt weitere 12 h. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand getrocknet und dreimal mit 30 ml Pentan extrahiert. Beim Abkondensieren des Lösungsmittels von den vereinigten Filtraten in Vakuum fällt das Produkt in Form roter Kristalle an.

Ausbeute: 0.63 g (53.8% d. Th.); Analyse: $\text{SmC}_{25}\text{H}_{39}\text{P}_6$ (555.72), ber.: C(32.42) H(7.07), gef.: C(31.95) H(6.64).

Dank

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. John Bercaw für eine Spende von Sc_2O_3 . Ebenso danken

wir Herrn J. Riede für die Messung und Sammlung der kristallographischen Daten. Herrn Dipl. Chem. M. Paul danken wir für die Hilfestellung bei der Aufarbeitung der Strukturdaten.

Literatur und Noten

- 1 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 475; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 474.
- 2 (a) E.J. Peterson und H.R. Hays, *J. Organomet. Chem.*, 30 (1965) 1939; (b) D.J. Peterson, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 950; (c) K. Issleib und H.P. Abicht, *J. Prakt. Chem.*, 312 (1970) 456.
- 3 (a) H.H. Karsch und H. Schmidbauer, *Z. Naturforsch., Teil B*, 32 (1977) 762; (b) H.H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B*, 34 (1979) 1171; (c) H.H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B*, 34 (1979) 1178; (d) H.H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, K. Zellner, J. Riede und G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 1416.
- 4 (a) H.H. Karsch, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 64 (1992) 77; (b) H.H. Karsch, G. Grauvogl, B. Deubelly und G. Müller, *Organometallics*, 11 (1992) 4238; (c) H.H. Karsch, G. Grauvogl, M. Kawecky und P. Bissinger, *Organometallics*, in Druck; (d) H.H. Karsch, R. Richter und A. Schier, *Z. Naturforsch., Teil B*, 48 (1993) 1533.
- 5 (a) H. Schumann und G. Frisch, *Z. Naturforsch., Teil B*, 36 (1981) 1244; (b) M.D. Fryzuk und T.S. Haddad, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8263; (c) M.D. Fryzuk, T.S. Haddad und S.J. Rettig, *Organometallics*, 10 (1991) 2026; (d) P.B. Hitchcock, M.F. Lapert und I.A. MacKinnon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1557.
- 6 H. Schumann, E. Palamidis, G. Schmid und P. Boese, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 726; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 718.
- 7 M.D. Fryzuk, T.S. Haddad und D.J. Berg, *Coord. Chem. Rev.*, 99 (1990) 137.
- 8 H. Schumann, F.W. Reier und E. Palamidis, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) C30.
- 9 H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 832; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 823.
- 10 H.H. Karsch, G. Ferazin, O. Steigelmann, H. Kooijman und W. Hiller, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1814; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1739.
- 11 H.H. Karsch, G. Ferazin, P. Bissinger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 505.
- 12 (a) W.J. Evans, T.J. Boyle und J.W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 1120; (b) A.L. Wayda und W.J. Evans, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2190; (c) P.L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 652; (d) T.D. Tilley, R.A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin und D.H. Templeton, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2999; (e) P.L. Watson, J.F. Whitney und R.L. Harlow, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3271.
- 13 H.H. Karsch, B. Deubelly und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 47.
- 14 T.D. Tilley, R.A. Andersen und A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3725.
- 15 (a) R.D. Howells und J.D. McCouwn, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 69; (b) H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) C5.
- 16 H. Schumann, E. Palamidis und J. Loebel, *J. Organomet. Chem.*, 384 (1990) C49.
- 17 P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 337.
- 18 7 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C_c mit den Gitterkonstanten a : 21.004(1), b : 17.404(1), c : 23.025(1), β : 118.14(1).
- 19 M.D. Fryzuk, T.S. Haddad und S.J. Rettig, *Organometallics*, 11 (1992) 2967.
- 20 8 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C_c mit den Gitterkonstanten a : 21.352(1), b : 17.471(1), c : 22.902(1), β : 116.69(1).
- 21 δP [CH(PMe₂)₂(SiMe₃)] = 43.91; δP [CH(PMe₂)₃] = 50.31.
- 22 P. Girard, J.L. Namy und H.B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2693.
- 23 H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1650.
- 24 J. Kopf und H-Chr. Rübcke, *Program CADSHL*, Version 3.1, Universität Hamburg, 1993.
- 25 G.M. Sheldrick, *Program SHELXS-86*, Universität Göttingen; G.M. Sheldrick, in 'Crystallographic Computing 3', Eds. G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard, Oxford University Press, 1985, p. 175.
- 26 G.M. Sheldrick, *Program SHELXL-93*, Universität Göttingen; G.M. Sheldrick, *J. Appl. Cryst.*, im Druck.
- 27 *SHELXTL-PLUS*, Release 4.1, (1990), Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI 53719, USA.