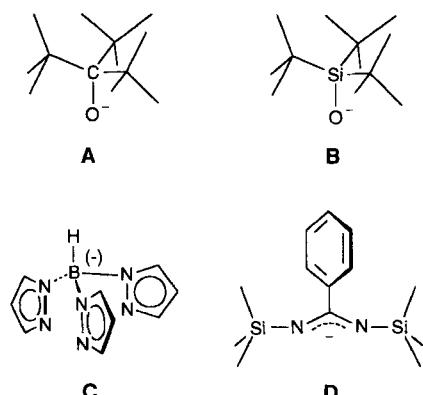


Lanthanoidkomplexe mit [(dad)Li]-Liganden – neue Ausgangsverbindungen in der Organolanthanoidchemie**

Helmar Görts, Bernhard Neumüller, Annett Scholz und Joachim Scholz*

Im Unterschied zu Übergangsmetallverbindungen, bei denen üblicherweise die $18e^-$ -Regel eine verlässliche Aussage über die relative Stabilität ermöglicht, spielt für die Beständigkeit von Organolanthanoidverbindungen die sterische Absättigung des Metallatoms eine entscheidende Rolle. Pentamethylcyclopentadienyl- (Cp^*) und Cyclopentadienylliganden (RCp) mit großvolumigen Substituenten $R^{[1]}$ oder andere aus der Übergangsmetallchemie bekannte Cp -Äquivalente wie Tritox- (**A**), Silox- (**B**), Skorpionat- (**C**) oder Benzamidinat-Liganden (**D**) sind aus diesem Grund für die Herstellung der meisten Organolanthanoidverbindungen eine wesentliche Voraussetzung^[2]. Aus präparativer Sicht sind diese Liganden auch vorteilhaft, da mit ihnen gut lösliche Verbindungen erhalten werden.



Im Zusammenhang mit dem Einsatz von 1,4-Diaza-1,3-dien-Liganden in der Organometallchemie hat sich gezeigt, daß auch das sterisch sehr anspruchsvolle N,N' -Bis(*tert*-butyl)glyoxal-diimin **1** (dad) reaktive Molekülzentren abschirmen kann^[3]. Als

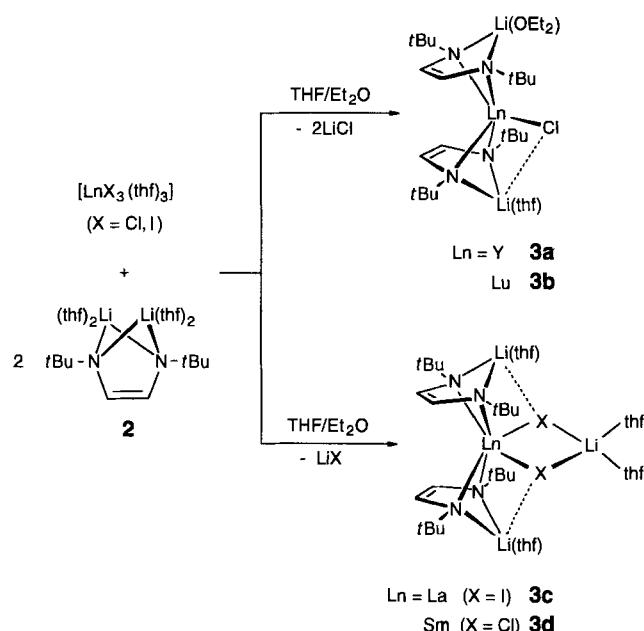


Dianion (Endiamid) vermag es darüber hinaus Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen zu stabilisieren^[4]. Von diesen nützlichen Eigenschaften hat man in der Lanthanoidchemie allerdings kaum profitiert: Bis heute sind nur sehr wenige Lanthanoid-dad-Komplexe bekannt und in diesen tritt **1** nahezu ausschließlich als Radikal anion auf^[5].

Wir berichten hier über die Synthese und die Struktur von Lanthanoidkomplexen, in denen **1** als Dianion an Lanthanoid-Ionen gebunden ist und $[(\text{dadLi})]^-$ -Einheiten die Funktion von Cp -Liganden übernehmen. Darüber hinaus bieten sich diese

neuartigen Lanthanoid-dad-Komplexe wegen ihrer einfachen Herstellung und ihrer guten Löslichkeit als Alternative zu den Cyclopentadienyllanthanoidhalogeniden an, den am häufigsten verwendeten Ausgangsverbindungen in der Lanthanoidchemie.

Zur Übertragung des dad-Dianions **1**²⁻ auf die Lanthanoid-Ionen ist die Lithium-dad-Verbindung **2** besonders geeignet (Schema 1). Verbindung **2** entsteht quantitativ bei der Umsetzung von **1**, das aus *tert*-Butylamin und Glyoxal bequem erhält-



Schema 1. Synthese der neuen Komplexe **3**.

lich ist, mit 2 Moläquivalenten Lithium in THF^[6]. Die anschließende Umsetzung von **2** mit den Lanthanoidhalogenid-THF-Addukten $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$, $[\text{LaI}_3(\text{thf})_3]$, $[\text{SmCl}_3(\text{thf})_3]$ oder $[\text{LuCl}_3(\text{thf})_3]$, jeweils im Molverhältnis 2:1, führt zu orangefarbenen bis rotbraunen Lösungen, aus denen nach Abtrennung des Lithiumhalogenids und Umkristallisieren aus Diethylether die neuen Lanthanoidkomplexe als blaßgelbe (**3a** und **3b**), leuchtend gelbe (**3c**) bzw. schwarz-rote Kristalle (**3d**) in 75–95% Ausbeute isoliert werden können. Die Komplexe **3a–d** zersetzen sich erwartungsgemäß sehr rasch an Luft, unter Argonatmosphäre sind sie jedoch unbegrenzt haltbar und thermisch stabil. Bemerkenswert ist weiterhin, daß sich die neuen Komplexe sowohl in Diethylether und THF als auch in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen gut lösen.

Einfache NMR-Spektren mit nur einem Signalsatz für die dad-Liganden lassen eine hohe Symmetrie für **3a–d** erwarten. In den ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt das gegenüber dem freien Liganden **1** stark hochfeldverschobene Signal der Azomethin-C-Atome, daß beide Heterodiene als Dianion an die Lanthanoid-Ionen gebunden sind (**1**: $\delta = 158.14$; **3a–d**: $\delta = 111.61$ –118.36). Die chemischen Verschiebungen der Azomethin-C-Atome von **3a–d** sind dabei auffallenderweise denen der Lithium-dad-Verbindung **2** ($\delta = 113.79$) sehr ähnlich^[6b].

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **3b** und **3d** zeigen, daß im Unterschied zu den NMR-Daten und offensichtlich in Abhängigkeit vom Radius der Lanthanoid-Ionen zwei unterschiedliche Komplextypen vorliegen^[7]. Einkristalle von **3b** bilden sich beim Abkühlen einer gesättigten Lösung der Verbindung in Diethylether; Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Strukturanalyse. Das Lu-Atom bildet das Zentrum eines Koordina-

[*] Dr. J. Scholz, Dr. A. Scholz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg
Geusaer Straße, D-06217 Merseburg
Telefax: Int. + 3461/46-2730

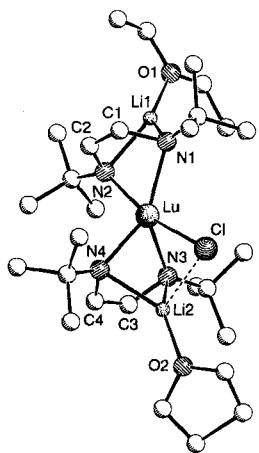
Dr. H. Görts

Max-Planck-Gruppe für „CO₂-Chemie“ am Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena

Dr. B. Neumüller

Fachbereich Chemie der Universität Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.



$\text{Li}^+ \text{Lu}^+ \text{Li}_2^-$ 164.6(2); $(\text{N}_1, \text{Lu}, \text{N}_2)(\text{N}_3, \text{Lu}, \text{N}_4)$
 89.7(1), $(\text{N}_1, \text{Lu}, \text{N}_2)(\text{N}_1, \text{Li}_1, \text{N}_2)$ 36.4(3), $(\text{N}_1, \text{Lu}, \text{N}_2)(\text{N}_1, \text{C}_1, \text{C}_2, \text{N}_2)$ 64.5(2),
 $(\text{N}_3, \text{Lu}, \text{N}_4)(\text{N}_3, \text{Li}_2, \text{N}_4)$ 67.3(2), $(\text{N}_3, \text{Lu}, \text{N}_4)(\text{N}_3, \text{C}_3, \text{C}_4, \text{N}_4)$ 30.2(2); $\text{N}_1\text{-C}_1\text{-C}_2$ -
 $\text{N}_2\text{-O}_5(6)$, $\text{N}_3\text{-C}_3\text{-C}_4\text{-N}_4\text{-1.2}(6)$.

tionspolyeders, der durch das Cl- und die vier N-Atome der beiden dad-Liganden erzeugt wird. Die vier N-Atome verbrücken das Lu- mit zwei Li-Atomen, wobei zwei über das Lu-Zentrum miteinander verknüpfte und um $89.7(1)^\circ$ gegeneinander verdrehte (LuN_2Li)-Ringe entstehen. Beide dad-Liganden zeigen die für eine Endiamid-Struktur typische „lang-kurz-lang“-Sequenz der N-C=C-N-Bindungslängen. Kurze Abstände der olefinischen C-Atome C1 und C2 zu den beiden Metallzentren Li1 und Lu, die auf den gegenüberliegenden Seiten des *cis*-konfigurierten dad-Dianions ($\text{N}1-\text{C}1=\text{C}2-\text{N}2$) angeordnet sind, unterstreichen besonders dessen Brückenfunktion. Diese Abstände liegen im Bereich üblicher Li-C- und Lu-C-Bindungen und deuten auf eine intensive π -Wechselwirkung hin, so daß dieses dad-Dianion an beide Metalle sogar jeweils formal η^4 -koordiniert ist^[19]. Insgesamt ergibt sich ein Strukturmotiv, das unlängst bei einer Yb-Verbindung beobachtet wurde^[15c] und auch mit dem der von uns kürzlich beschriebenen Dilithium-dad-Verbindung $\{[\text{Li}(\text{thf})_2]_2\{\text{N}(\text{Me}-4-\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{Me}-4-\text{C}_6\text{H}_4)\}\}$ vergleichbar ist^[18]. Im Fall des zweiten dad-Dianions findet eine π -Wechselwirkung lediglich zwischen der C3-C4-Doppelbindung und Li2 statt.

Bemerkenswert ist, daß beim Umkristallisieren von **3b** aus Diethylether nur das an das Li1-Atom koordinierte Molekül THF durch Diethylether substituiert wird. Ursache ist vermutlich der zusätzliche Kontakt des Cl-Atoms mit Li2 (Li_2Cl 2.429(9) Å), der zu einer tetraedrischen Koordination von Li2 führt und so den Austausch von THF an diesem Li-Atom kinetisch erschwert.

Die Struktur von **3d** unterscheidet sich von der von **3b** im wesentlichen dadurch, daß das zentrale Sm-Atom durch die Addition eines Moleküls LiCl die Koordinationszahl sechs erreicht, also insgesamt von vier N- und zwei Cl-Atomen verzerrt oktaedrisch umgeben ist (Abb. 2)^[7]. Beide Cl-Atome verbrücken das Sm-Atom mit dem Li₂-Atom, das durch zwei Moleküle THF koordinativ abgesättigt ist. Insgesamt ähnelt die Molekülstruktur von **3d** damit weitgehend denen vieler Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanoidhalogenide [Cp₂*Ln(μ-X)₂ML₂] E

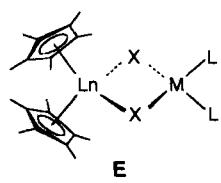
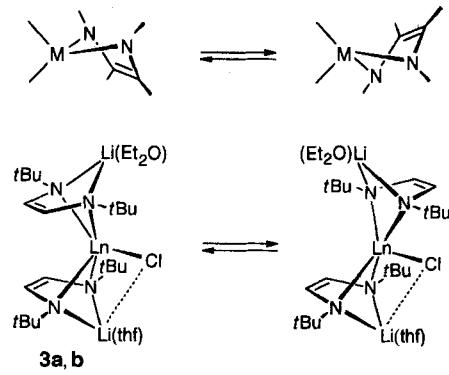


Abb. 1. Molekülstruktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs-, Torsions- und Interplanarwinkel [°]: Lu-N1 2.282(3), Lu-N2 2.265(4), Lu-N3 2.212(3), Lu-N4 2.214(4), Lu-C1 2.659(4), Lu-C2 2.643(4), Lu-Cl 2.726(2), Lu-Li1 3.175(7), Lu-Li2 2.866(8), Li1-N1 2.078(8), Li1-N2 2.076(8), Li1-C1 2.239(9), Li1-C2 2.237(9), Li1-O1 1.940(8), Li2-N3 2.202(10), Li2-N4 2.176(10), Li2-C3 2.330(10), Li2-C4 2.323(10), Li2-O2 1.925(9), Li2-C1 2.429(9), Ni1-C1 1.4112(6), N2-C2 139.0(5), N3-C3 1.414(6), N4-C4 1.403(6), C1-C2 1.363(6), C3-C4 1.356(7); N1-Lu-N2 75.4(1), N3-Lu-N4 76.6(1), N1-Li1-N2 84.1(3), N3-Li2-N4 77.6(3), Lu-C1-Li2 67.3(2), Li1-Lu-Li2 164.6(2), [N1-Lu(N2[N3-Lu-N4])]

Y^{3+} (0.892 \AA) und Lu^{3+} (0.848 \AA) begünstigt^[11]. Wesentliche Strukturelemente von **3b** finden sich aber auch bei **3d** wieder, beispielsweise die Wechselwirkung des Sm-Atoms mit dem π -Elektronensystem $\text{C}_2=\text{C}_3$ der dad-Liganden (Sm-C_2 $2.681(6)$, Sm-C_3 $2.654(6) \text{ \AA}$) und die nur dreifache Koordination der Li-Zentren Li_1 und Li_{1a} . Letztere ist zweifellos auf die Raumerfüllung der *tert*-Butylgruppen der dad-Liganden zurückzuführen, die verhindert, daß mehr als ein Molekül THF an diese Li-Atome koordiniert sein kann^[12].

Die niedrige Symmetrie der Molekülstruktur von **3b** zwingt zu der Schlußfolgerung, daß die einfachen NMR-Spektren dieser Verbindungen durch eine bei Raumtemperatur rasch ablaufende Moleküldynamik vorgetäuscht werden. Tatsächlich koaleszieren die scharfen Singulets der dad-Liganden in den ^1H -NMR-Spektren ($[\text{D}_8\text{JTHF}]$) von **3a–d** bei Erniedrigung der Meßtemperatur und spalten jeweils in zwei intensitätsgleiche Signale auf. Eine Inversion der gefalteten metallacyclischen Fünfringe $\text{M}(\text{NC}=\text{CN})$, wie sie bei vielen dad-Komplexen elektronenarmer Übergangsmetalle beobachtet wurde (Schema 2 oben^[13]), scheidet als Ursache für dieses dynamische Verhalten aus. Zum einen blockieren die Li-Atome das Durchschwingen der Fünfringe an der N,N' -Achse, zum anderen wären bei **3a** und **3b** selbst bei einer schnellen Inversion beide Heterodien-Liganden durch den unterschiedlichen Einfluß des Cl-Atoms nicht äquivalent. Wir nehmen deshalb an, daß die [(dad)-Li]-Einheiten eine Rotations- oder zumindest eine Oszillationsbewegung am Komplexrumpf ausführen (Schema 2 unten). Nach ersten Un-

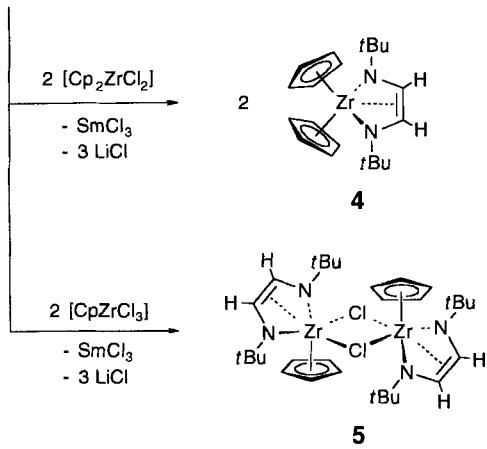


Schema 2. Oben: Inversion der gefalteten, fünfgliedrigen Metallacyclen bei dad-Komplexen; unten: postulierter Rotations- oder Oszillationsprozeß in 3a, b.

tersuchungen beträgt die Energiebarriere dieses Austauschvorgangs $44.5(\pm 1)$ kJ mol⁻¹ für **3a** und $54.6(\pm 1)$ kJ mol⁻¹ für **3b**.

Wegen ihrer Strukturverwandtschaft mit den Cyclopentadienylanthanoidhalogeniden sind die neuen Lanthanoid-dad-Komplexe **3a–d** als Ausgangsverbindungen in der Organolanthanoidchemie von Interesse. Dabei können nicht nur die Halogenatome durch organische Reste oder andere Liganden substituiert werden, sondern auch die Li-Atome gegen andere Metalle ausgetauscht werden. Auf diese Weise eröffnen **3a–d** einen Zugang zu neuartigen Lanthanoid-Mehrkerntkomplexen. Bei diesen Reaktionen ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Komplexe **3** unter Umständen, wie die Lithium-dad-Verbindung **2** selbst, lediglich als dad-Überträger wirken: Bei der Reaktion von **3d** mit [Cp₂ZrCl₂] oder [CpZrCl₃] entstehen beispielsweise in glatter Reaktion die Komplexe **4** bzw. **5**^[14].

3d



Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig getrockneten und entgasten Lösungsmitteln unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

3a: Zu einer aus 3.04 g (18.08 mmol) **1** und 0.251 g (36.16 mmol) Lithium in 100 mL THF hergestellten Lösung von **2** werden bei -78°C unter Röhren 3.72 g (9.04 mmol) [YCl₃(thf)₃] gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 100 mL Diethylether extrahiert. Aus dem Extrakt scheiden sich bei -20°C blaßgelbe Kristalle von **3a** ab (Ausbeute 5.16 g, 92 % bezogen auf [YCl₃(thf)₃], korrekte Elementaranalyse). ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 20 °C): $\delta = 5.50$ (s, 4 H; NCH=), 3.62 (m, 4 H; OCH₂CH₂), 3.38 (q, 4 H; OCH₂CH₃), 1.78 (m, 4 H; OCH₂CH₂), 1.14 (s, 36 H; CMe₃), 1.12 (t, 6 H; OCH₂CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₈]THF, 25 °C): $\delta = 113.02$ (dd, ¹J(C,H) = 160.6 Hz, ²J(C,H) = 8.4 Hz; NCH=), 66.25 (t, ¹J(C,H) = 139.1 Hz; OCH₂CH₃), 53.23 (s; CMe₃), 32.00 (q, ¹J(C,H) = 123.0 Hz; CMe₃), 15.62 (q, ¹J(C,H) = 125.5 Hz; OCH₂CH₃).

3b: Zu einer aus 2.20 g (13.06 mmol) **1** und 0.181 g (26.12 mmol) Lithium in 100 mL THF hergestellten Lösung von **2** werden bei -78°C unter Röhren 3.25 g (6.53 mmol) [LuCl₃(thf)₃] gegeben. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie bei **3a**. Ausbeute 3.60 g hellgelbe Kristalle von **3b**, 78 % bezogen auf [LuCl₃(thf)₃], korrekte Elementaranalyse. Für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch erneutes Umkristallisieren aus Diethylether. ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 20 °C): $\delta = 5.55$ (s, 4 H; NCH=), 3.62 (m, 4 H; OCH₂CH₂), 3.38 (q, 4 H; OCH₂CH₃), 1.78 (m, 4 H; OCH₂CH₂), 1.14 (s, 36 H; CMe₃), 1.11 (t, 6 H; OCH₂CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₈]THF, 25 °C): $\delta = 111.61$ (dd, ¹J(C,H) = 161.7 Hz, ²J(C,H) = 8.3 Hz; NCH=), 66.18 (t, ¹J(C,H) = 139 Hz; OCH₂CH₃), 53.41 (s; CMe₃), 31.73 (q, ¹J(C,H) = 123.7 Hz; CMe₃), 15.72 (q, ¹J(C,H) = 125.5 Hz; OCH₂CH₃).

3c: Zu einer aus 3.73 g (22.18 mmol) **1** und 0.308 g (44.36 mmol) Lithium in 150 mL THF hergestellten Lösung von **2** werden bei -78°C unter Röhren portionsweise 8.16 g (11.09 mmol) [LaI₃(thf)₃] gegeben. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie bei **3a**. Ausbeute 8.34 g leuchtend gelbe Kristalle von **3c**, 75 % bezogen auf [LaI₃(thf)₃], korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 20 °C): $\delta = 5.40$ (s, 4 H; NCH=), 3.63 (m, 16 H; OCH₂CH₂), 1.78 (m, 16 H; OCH₂CH₂),

1.18 (s, 36 H; CMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₈]THF, 25 °C): $\delta = 115.88$ (dd, ¹J(C,H) = 157.2 Hz, ²J(C,H) = 9.4 Hz; NCH=), 68.21 (t, ¹J(C,H) = 144.6 Hz; OCH₂CH₂), 53.81 (s; CMe₃), 33.66 (q, ¹J(C,H) = 123.6 Hz; CMe₃), 26.29 (t, ¹J(C,H) = 132.1 Hz; OCH₂CH₂).

3d: Zu einer aus 8.54 g (50.74 mmol) **1** und 0.704 g (101.48 mmol) Lithium in 200 mL THF hergestellten Lösung von **2** werden bei -78°C unter Röhren portionsweise 12.00 g (25.37 mmol) [SmCl₃(thf)₃] gegeben. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie bei **3a**. Ausbeute 20.90 g schwarzrote Kristalle von **3d**, 95 % bezogen auf [SmCl₃(thf)₃], korrekte Elementaranalyse. Für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch erneutes Umkristallisieren aus Diethylether. ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 20 °C): $\delta = 6.36$ (br.s, 4 H; NCH=), 3.61 (br.m, 16 H; OCH₂CH₂), 1.76 (br.m, 16 H; OCH₂CH₂), 1.18 (br.s, 36 H; CMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₈]THF, 25 °C): $\delta = 118.36$ (NCH=), 68.21 (OCH₂CH₂), 57.67 (CMe₃), 29.92 (CMe₃), 26.31 (OCH₂CH₂); (-60°C): $\delta = 121.56$ (NCH=), 108.18 (NCH=), 67.42 (OCH₂CH₂), 57.48 (CMe₃), 56.02 (CMe₃), 31.24 (CMe₃), 30.07 (CMe₃), 16.30 (OCH₂CH₂).

Eingegangen am 2. November 1994 [Z 7444]

Stichworte:

- Cyclopentadienyl-Analoga
- Heterodienkomplexe
- Komplexe mit Stickstoffliganden
- Lanthanoidverbindungen

- [1] Übersichten zur Organolanthanoid-Chemie: a) H. Schumann, *Angew. Chem. 1984*, **96**, 475–493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, **23**, 474–493; b) W. J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, **24**, 131–177; c) *Polyhedron 1987*, **6**, 803–835.
- [2] a) Tritox [(Me₃C)₃CO]⁻: W. A. Herrmann, R. Anwander, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1993**, **126**, 1533–1539; b) M. Wedler, J. W. Gilje, U. Pieper, D. Stalke, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *ibid.* **1991**, **124**, 1163–1165; c) Silox [(Me₃C)₃SiO]⁻: W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, W. Scherer, *ibid.* **1992**, **125**, 1971–1979; d) Skorpionat [HB(pz)]⁻: M. V. Steiner, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, **105**, 410–415; e) L. Hasinoff, J. Takats, X. W. Zhang, A. H. Bond, R. D. Rodgers, *ibid.* **1994**, **116**, 8833–8834; f) Benzamidinat [Ph(CNSiMe₃)₂]⁻: M. Wedler, M. Noltemeyer, U. Pieper, H.-G. Schmidt, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1990**, **102**, 941–943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, **29**, 894–896; g) A. Recknagel, F. Knösel, H. Gornitzka, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, **417**, 363–375; h) M. Wedler, A. Recknagel, J. W. Gilje, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *ibid.* **1992**, **426**, 295–306; i) M. Wedler, F. Knösel, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, H.-D. Amberger, *Chem. Ber.* **1992**, **125**, 2171–2181.
- [3] (dad)E: a) E = C: A. J. Ardengo III, R. J. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, **113**, 361–363; b) E = Si: M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 33–34; c) E = Ge: W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-J. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, **104**, 1489–1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, **31**, 1485–1488; (dad)M: d) M = Li, Mg, Zn: M. G. Gardiner, G. R. Hanson, M. J. Henderson, F. C. Lee, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1994**, **33**, 2456–2461; e) M = Al: F. G. N. Cloke, C. I. Dalby, M. J. Henderson, P. B. Hitchcock, C. H. L. Kennard, R. N. Lamb, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1394–1396; f) M = Ga: F. G. N. Cloke, G. R. Hanson, M. J. Henderson, P. B. Hitchcock, C. L. Raston, *ibid.* **1989**, 1002–1003.
- [4] (a)(dad)Ti: H. tom Dieck, J. Rieger, G. Fendesak, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, **177**, 191–197; b) (dad)₂M (M = Zr, Hf): C. Trompke, Dissertation, Universität Hamburg, **1992**; c) (dad)M(BH₄)₂ (M = Ti, Zr): W. A. Herrmann, M. Denk, W. Scherer, F.-R. Klingan, *J. Organomet. Chem.* **1993**, **444**, C21–C24.
- [5] a) (dad)_nLn (Ln = Y, Nd, Sm, Yb): F. G. N. Cloke, H. C. de Lemos, A. A. Sameh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1344–1345; b) (dad)_nSm: F. G. N. Cloke, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 17–24; c) (dad)₂Yb: A. A. Trifonov, A. V. Protchenko, V. K. Cherkasov, M. N. Bochkarev, *Metallorgan. Khim.* **1989**, **2**, 471; d) [Cp₅Sm(dad)]: A. Recknagel, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, **410**, 53–61; e) Nach Abschluß unserer Arbeiten wurde der Yb-Komplex [Cp₅Yb(μ -dad)Li(dme)] veröffentlicht, dessen zentrale Yb(μ -dad)Li-Struktureinheit mit der von **3a** vergleichbar ist: A. A. Trifonov, L. N. Zakharov, M. M. Bochkarev, Yu. T. Struchkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1994**, 148–151.
- [6] a) 1: J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron* **1970**, **26**, 2555–2560; ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 20 °C): $\delta = 7.83$ (s, 2 H; N=CH), 1.20 (s, 18 H; CMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₈]THF, 20 °C): $\delta = 158.14$ (dd, ¹J(C,H) = 161.1 Hz, ²J(C,H) = 10.6 Hz; N=CH), 58.40 (s; CMe₃), 29.72 (q, ¹J(C,H) = 125.8 Hz; CMe₃); b) 2: 5.20 g (30.90 mmol) **1** werden in 100 mL THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.429 g (61.80 mmol) Lithiumsand versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich orangefarben und wird 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 50 mL eines Diethylether/n-Pentan-Gemisches aufgenommen. Bei -20°C kristallisiert **2** als THF-Addukt der Zusammensetzung $[\{Li(thf)\}_2 \cdot \{(tBu)NCH=CHN(tBu)\}]$ aus. ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, -80°C): $\delta = 5.16$ (s, 2 H; NCH=), 1.00 (s, 18 H; CMe₃); ¹³C-NMR (300 MHz, [D₈]THF, -80°C): $\delta = 113.79$ (dd, ¹J(C,H) = 154.8 Hz,

$^2J(\text{C},\text{H}) = 11.4 \text{ Hz}$; $\text{NCH} =$, 51.13 (s; CMe_3), 33.35 (q, $^1J(\text{C},\text{H}) = 124.4 \text{ Hz}$; CMe_3).

[7] Röntgenstrukturanalyse von **3b**: $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{Li}_2\text{Lu}$, $M = 707.08 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße $0.40 \times 0.40 \times 0.38 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1063.1(2)$, $b = 1202.8(2)$, $c = 1422.4(3) \text{ pm}$, $\alpha = 81.40(3)$, $\beta = 83.06(3)$, $\gamma = 81.07(3)^\circ$, $V = 1767.7(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.328 \text{ g cm}^{-3}$, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, Graphit-Monochromator, $T = 183(2) \text{ K}$, $\mu = 2.895 \text{ mm}^{-1}$, Meßbereich $2.59 < \theta < 25.97^\circ$, 7260 gemessene Reflexe, 6915 symmetriuneabh ngige Reflexe, davon 6906 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 343 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0430$, $wR_2 = 0.0874$. – Röntgenstrukturanalyse von **3d**: $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Li}_2\text{Sm}$, $M = 867.08 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgr  e $0.50 \times 0.45 \times 0.45 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 1649.4(2)$, $b = 1270.9(2)$, $c = 2238.4(4) \text{ pm}$, $\beta = 108.67(1)^\circ$, $V = 4445(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.296 \text{ g cm}^{-3}$, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 71.071 \text{ pm}$, Graphit-Monochromator, $T = 193 \text{ K}$, Meßbereich $6.2 < 2\theta < 52.7^\circ$, 4503 symmetriuneabh ngige Reflexe, 3406 beobachtete Reflexe ($|F_0| > 4\sigma|F_0|$), $R_1 = 0.0485$, $wR_2 = 0.1127$. Für das fehlgeordnete C-Atom C61 wurden die beiden Splitpositionen C611 (Besetzungs faktor 0.8, anisotrop) und C612 (Besetzungs faktor 0.2, isotrop) berechnet. Alle H-Atome außer H2 und H3 wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert. H2 und H3 wurden frei verfeinert. Strukturdarstellungen mit SCHAKAL 92 (E. Keller, Universität Freiburg, 1992). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58697 angefordert werden.

[8] J. Scholz, B. Richter, R. Goddard, C. Kr  ger, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 57–61.

[9] a) Als oberer Grenzwert für eine Li-C-Wechselwirkung wird ein Abstand von 2.50 \AA diskutiert: W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543–549; b) Die Ln-(C=C)-Abstände in **3b** und **3d** sind mit den durchschnittlichen Ln-C_{sp}²-Abständen von Cp₂Ln^{III}-Komplexen vergleichbar (Sm: 2.68(1)–2.80(1) \AA ; Lu: 2.63(2)–2.66(2) \AA [10]).

[10] W. J. Evans, S. E. Forster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 79–94. Während in den [Cp₂Ln(μ -X)₂ML₂]-Komplexen die X-Ln-X'-Ebenen nahezu senkrecht auf den Cp^{*}-Ln-Cp^{*}-Ebenen stehen, ist in **3d** durch die engen Li₁-Cl1- bzw. Li1a-Cl1a-Kontakte die Cl1-Sm-Cl1a-Ebene nur um 55° gegen  er der Zentrum(1)-Ln-Zentrum(1)'-Ebene herausgedreht.

[11] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, 1980.

[12] Aus sterischen Gründen nur dreifach koordiniert ist Li ebenfalls in: a) [(Me₃Si)₂NLi]₂ · 2Et₂O]: M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302–304; b) [(Me₃Si)₂NLi]₂ · 2THF]: L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Punk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 133; c) P. G. Willard, M. A. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9671–9673.

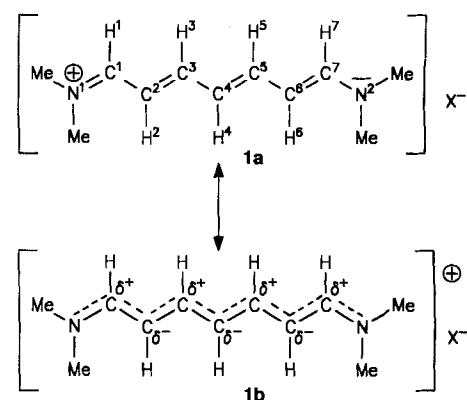
[13] a) J. Scholz, M. Dlikan, D. Str  hl, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2279–2285; b) R. Goddard, C. Kr  ger, G. A. Hadi, K.-H. Thiele, J. Scholz, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 519–528; c) siehe auch [4b, c].

[14] **4**: orangegelbe Kristalle; ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]THF, 20 °C): $\delta = 5.94$ (s, 5H; Cp), 5.52 (s, 2H; NCH=), 5.50 (s, 5H; Cp), 1.26 (s, 18H; CMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]THF, 20 °C): $\delta = 108.74$ (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 107.6 \text{ Hz}$; Cp), 107.86 (dd, $^1J(\text{C},\text{H}) = 161.7 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C},\text{H}) = 9.7 \text{ Hz}$; NCH=), 101.64 (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 169.9 \text{ Hz}$; Cp), 58.00 (s; CMe₃), 32.12 (q, $^1J(\text{C},\text{H}) = 125.0 \text{ Hz}$; CMe₃). – **5**: blaßgelbe Kristalle; ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]THF, 20 °C): $\delta = 6.36$ (s, 5H; Cp), 5.87 (s, 2H; NCH=), 1.24 (s, 18H; CMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]THF, 20 °C): $\delta = 111.54$ (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 172.0 \text{ Hz}$; Cp), 105.31 (dd, $^1J(\text{C},\text{H}) = 168.7 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C},\text{H}) = 10.2 \text{ Hz}$; NCH=), 59.46 (s; CMe₃), 31.56 (q, $^1J(\text{C},\text{H}) = 125.4 \text{ Hz}$; CMe₃).

Deformation von Polymethinstrukturen durch intermolekulare Wechselwirkungen**

Lars D  hne* und Günther Reck

Intermolekulare Wechselwirkungen in Polymethinfarbstoffen haben im Zusammenhang mit nichtlinearen optischen Prozessen^[1], Energietransfer^[2] und der Sonnenenergiekonversion^[3] in den letzten Jahren großes Interesse auf sich gezogen. Symmetrische Polymethinfarbstoffe zeichnen sich durch eine maximale Delokalisierung und damit eine hohe Polarisierbarkeit des linearen π -Elektronensystems aus (Schema 1, mesomere Grenzstruktur **1b**). Die formalen Einfach- und Doppelbindungen der Grenzstruktur **1a** sind gleich lang, wohingegen die π -Elektronendichte an den C-Atomen der Kette alterniert^[4]. Die Polarisierung des π -Elektronensystems in Richtung der Grenzstruktur **1a** durch intermolekulare Wechselwirkungen sollte daher mit asymmetrisch zur Kette angeordneten Anionen leicht möglich sein^[5].



Schema 1. Strukturmodelle der 1,7-Bis(dimethylamino)heptamethiniumsalze **1-X**.

Für das 1,7-Bis(dimethylamino)heptamethinium-Ion BDH⁺ **1** wurde auf der Basis von Coulomb-Wechselwirkungen eine Bindungsl  ngealternanz von 6 pm berechnet, wenn das Anion 400 pm von einem der beiden terminalen Stickstoffatome entfernt ist^[5]. Die Bindungsl  ngealternanz wird als Differenz zwischen den Einfach- und Doppelbindungsl  nge definiert [Gl. (a)] und kann bei lokalisierten Bindungen einen Maximalwert von 10.5 pm erreichen.

$$\text{Bindungsl  ngealternanz} = (\text{N1/C1} + \text{C2/C3} + \text{C4/C5} + \text{C6/C7} - \text{C1/C2} - \text{C3/C4} - \text{C5/C6} - \text{C7/N2})/4 \quad (a)$$

N/C = Länge der Bindungen

In Lösung sind die Bindungslänge in der Polymethinkette von **1** symmetrisch bezüglich des C4-Atoms angeordnet und werden vom Gegenion nicht beeinflu  t^[6]. Im Gegensatz zu rein anorganischen Anionen^[7] bilden Tetraarylborat-Ionen mit Bis(indoleninyl)trimethinium-Ionen in w  biger Lösung Kontaktionenpaare^[8], die bei elektronischer Anregung Elektronentransferreaktionen eingehen^[9]. Bei entsprechender Größe der Arylreste

[*] Dr. L. D  hne
Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität
Takustrasse 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-6612

Dr. G. Reck
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.