

Als Mechanismus der vorgestellten gekreuzten Metathese erscheint uns die Ringöffnung des Bicyclus durch einen aus dem acyclischen Olefin gebildeten Carbenkomplex plausibel. Eine nachfolgende Reaktion des cyclopentylsubstituierten Carbenkomplexes mit dem Abfangolefin sollte zum Produkt und zur erneuten Bildung des katalytisch wirksamen Carbenkomplexes führen.

Bicyclen wie 1–5 sind mit diversen Substituenten, oft auch enantiomerenrein, gut zugänglich. Das vorgestellte Verfahren sollte deshalb attraktive Möglichkeiten zur Herstellung hochsubstituierter Fünfringe bieten.

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift für die ringöffnenden Metathese-Reaktionen am Beispiel von **8a**: Alle Metathesen werden unter Argon durchgeführt. Als Lösungsmittel wird Benzol oder CH_2Cl_2 verwendet. 5.2 mg (5.6 μmol , 2 Mol-%) Rutheniumkatalysator **7a** werden in 2 mL CH_2Cl_2 gelöst. Dann werden 240 mg (2.8 mmol) *trans*-3-Hexen **6a**, in 1 mL CH_2Cl_2 , und 60 mg (0.28 mmol) **1**, in 3 mL CH_2Cl_2 , zugegeben. Man läßt 19 h bei Raumtemperatur rühren. Der Fortschritt der Reaktion wird gaschromatographisch kontrolliert. Nach vollständiger Umsetzung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Et₂O:Isopentan = 1:9). Man erhält 70 mg (0.238 mmol, 85%) **8a** als farbloses Öl.

Variante für die Metathese-Reaktion mit 1.5 Äquivalenten Abfangreagens: Zu einer Lösung von 14 mg (16.6 μmol , 6 Mol-%) Rutheniumkatalysator **7b** und 34 mg (0.42 mmol) *cis*-3-Hexen **6c** in 6 mL CH_2Cl_2 wird mittels Spritzenpumpe eine Lösung von 58 mg (0.276 mmol) **1** in 12 mL CH_2Cl_2 innerhalb von 4 h zugetropft. Man läßt 13 h bei Raumtemperatur rühren. Ausbeute: 75%.

Alle neuen Verbindungen sind spektroskopisch eindeutig charakterisiert. Die Strukturbestimmung erfolgte durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie sowie durch NOE-Experimente. Spektroskopische Daten für (*E,E*)-**8a**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.51 (2H, dt, *J* = 15, 6 Hz), 5.40 (1H, ddt, *J* = 15, 7.5, 1 Hz), 5.22 (1H, ddt, *J* = 15, 8.5, 1 Hz), 3.65 (3H, s), 3.61 (3H, s), 3.25 (1H, dd, *J* = 10, 8.5 Hz), 3.04–2.91 (1H, m), 2.99 (1H, dd, *J* = 10.5, 8.5 Hz), 2.67 (1H, ddt, *J* = 10.5, 10.5, 7.5 Hz), 1.99 (4H, dq, *J* = 7.5, 6 Hz), 1.56–1.40 (1H, m), 0.95 (3H, t, *J* = 7.5 Hz), 0.92 (3H, t, *J* = 7.5 Hz); ¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl_3): δ = 174.7 (C), 173.4 (C), 133.9 (CH), 133.0 (CH), 129.9 (CH), 128.1 (CH), 52.3 (CH), 52.0 (CH), 51.7 (CH₃), 51.3 (CH₃), 47.1 (CH), 44.4 (CH), 39.2 (CH₂), 25.3 (CH₂), 13.7 (CH₃); IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 2964, 1736, 1436, 1199, 1169, 969 cm^{-1} ; MS: *m/z* (%): 294 (6) [*M*⁺], 262 (63), 234 (90), 205 (43), 192 (44), 175 (100), 153 (22), 145 (20), 133 (18), 119 (21), 109 (19), 91 (27), 79 (26), 67 (20), 55 (41); hochauflösendes MS: ber. für C₁₇H₂₆O₄ [*M*⁺]: 294.1831, gef.: 294.1831.

Eingegangen am 2. November 1995 [Z 8519]

Stichworte: Cyclopentane · Katalyse · Olefinmetathese · Tetrahydrofurane

- [1] a) R. H. Grubbs, S. H. Pine in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, New York, 1991, Kap. 9.3; b) R. R. Schrock, *The Stream Chemiker*, Vol. XIV, Strem Chemicals, Newburgport, 1992, Nr. 1, S. 1.
- [2] a) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960; b) R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907; c) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974; d) D. J. Brunelle, *Ring-Opening Polymerization, Mechanism, Catalysis, Structure, Utility*, Hanser, München, 1993.
- [3] a) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833; b) U. Koert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1995**, *43*, 809.
- [4] a) J. L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161; b) J. P. Collman, L. S. Hegehus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987, S. 475.
- [5] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039.
- [6] M. L. Randell, J. A. Tallarico, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9610.
- [7] M. F. Schneider, S. Blechert, Vortrag beim Workshop des Sonderforschungsbereichs 260 „Metallorganische Verbindungen“, Marburg, 1995.
- [8] G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856; b) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *ibid.* **1993**, *115*, 9858.

Strukturelle Charakterisierung einer trisagostischen Lanthanoid-Si-H-Wechselwirkung**

William S. Rees, Jr.*, Oliver Just, Herbert Schumann* und Roman Weimann

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit Geschwindigkeits- und Effektivitätsanforderungen an elektronische Schaltungen auf Silicium-Basis den Bereich des theoretisch Möglichen erreichen, richtet sich das Interesse auf deren Potential in optischer Kommunikation, Computeranwendung und Vernetzung. Eine Möglichkeit, die dabei nachteilige, intrinsische direkte Bandlücke des Siliciums zu überwinden, bietet die Dotierung mit den elektronisch vielseitigen Seltenerdmetallen (Ln)^[1], was kurz nach den ersten Erfolgen auf diesem Gebiet^[2] auch an Gittern gezeigt werden konnte, die mit Hilfe der Gasphasenabscheidung („Chemical Vapor Deposition“, CVD) mit Seltenerdmetallen dotiert worden waren^[3]. Kürzlich wurden Metallamide zur Stickstoffdotierung von ZnSe eingesetzt^[4, 5], und daher sollten sich auch Verbindungen des Typs [Ln(NR₂)₃] als Dotierstoffe für epitaktisch abgeschiedene Halbleiterschichten eignen. Im Rahmen unserer Untersuchungen auf diesem Gebiet^[6], speziell bei der Entwicklung von Ln-Amid-Quellen mit höherem Dampfdruck^[7], fanden wir in [Er{N(*t*Bu)[Si(CH₃)₂(H)]₃}] eine unserem Wissen nach bislang einzigartige Verbindung, deren tris-agostische Si-H-Er-Wechselwirkung die erste dieses Typs für ein Lanthanoid ist.

Bei den ersten Arbeiten über Tris(amido)lanthanoid-Verbindungen^[8] wurde der seit Jahrzehnten durch die Arbeiten von Bradley et al. bekannte Bis(trimethylsilyl)amido-Ligand eingesetzt^[9]. Von den später strukturell charakterisierten Verbindungen seien die erst kürzlich veröffentlichten Dysprosium- und Erbium-tris[bis(trimethylsilyl)amide] erwähnt^[10]. Dabei überrascht es nicht, daß die Metallzentren dieser Verbindungen, bedingt durch den relativ großen effektiven „cone angle“ des Liganden N[Si(CH₃)₃]₂[−] in Verbindung mit seinem Elektronendonorcharakter dem elektropositiven Ln³⁺-Ion gegenüber, dreifach koordiniert vorliegen. Angesichts der in der Lanthanoidchemie seltenen Koordinationszahl drei war es von Interesse, die Grenzen derartiger Liganden hinsichtlich sterischen Anspruchs und gleichzeitiger geringerer Elektronendonorfähigkeit der Substituenten am Stickstoffatom auszuloten.

Der erste Schritt in diese Richtung war die Herstellung der zu [Er{N[Si(CH₃)₃]₂}]₃ pseudo-isosteren, bezüglich der elektronischen Eigenschaften des Er³⁺-Ions jedoch unterschiedlichen Verbindung [Er{N(*t*Bu)[Si(CH₃)₃}]₃ sowie ein Vergleich der Dampfdrücke der beiden Verbindungen: [Er{N(*t*Bu)[Si(CH₃)₃}]₃: Dampfdruck *p* = 10^{−3} Torr/120 °C und [Er{N[Si(CH₃)₃]₂}]₃: *p* = 10^{−4} Torr/140 °C. Parallel zu unseren Untersu-

[*] Prof. Dr. W. S. Rees, Jr., Dr. O. Just

Georgia Institute of Technology

School of Chemistry and Biochemistry and School of Materials Science and Engineering and Molecular Design Institute

Atlanta, GA 30332-0400 (USA)

Telefax: Int. + 404/894-1144

E-mail: will.rees@chemistry.gatech.edu

Prof. Dr. H. Schumann, Dr. R. Weimann

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

der Technischen Universität

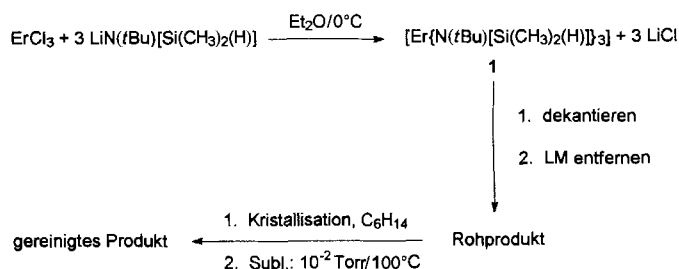
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Telefax: Int. + 30/314-22168

E-mail: schumann@mailszrz.zrz.TU-Berlin.d400.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom U.S. Air Force Office of Scientific Research (Small Business Innovation Research contract from the Ballistic Missile Defense Organization to Spire Cooperation subcontract to Georgia Institute of Technology) gefördert.

chungen bezüglich des selektiven Austauschs der Substituenten an der Silyl-Einheit wurden unabhängig Strukturanalysen von Verbindungen des Typs $ML_3L'_2$ [10] mit fünffach koordiniertem Yttrium und Neodym sowie von Verbindungen mit vierfach koordiniertem Neodym [11] publiziert (L = Amidoligand, L' = koordiniertes THF). Für das von uns gemäß Schema 1



Schema 1. Synthese von **1**. LM = Lösungsmittel.

synthetisierte $[Er\{N(tBu)[Si(CH_3)_2(H)]\}_3]$ **1** fanden wir einen, verglichen mit anderen Beispielen aus dieser Verbindungsklasse, erstaunlich hohen Dampfdruck [12]. Warum auch der Schmelzpunkt dieser Verbindung nicht im Bereich anderer zuvor untersuchter Derivate liegt, wollten wir u.a. durch eine Röntgenstrukturanalyse klären.

Die Struktur [13] von Verbindung **1** im Kristall ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Bemerkenswerterweise befinden sich alle *tert*-Butylgruppen des Moleküls auf einer Seite der N_3 -Ebene,

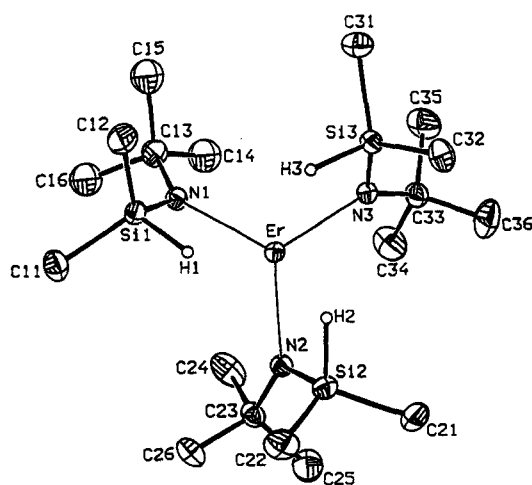


Abb. 1. ORTEP-Darstellung [15] der Struktur von **1** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°]: Er-N1 220.6(2), Er-N2 220.6(2), Er-N3 220.6(2), Er-H1 232(3), Er-H2 241(3), Er-H3 237(3), N1-Si1 168.9(3), N1-C13 147.6(4), N2-Si2 169.1(3), N2-C23 146.3(4), N3-Si3 168.6(3), N3-C33 147.5(4), Si1-H1 141.1(3), Si2-H2 146.1(3), Si3-H3 148.1(3); N1-Er-N2 118.97(9), N1-Er-N3 114.60(9), N2-Er-N3 116.85(9), Er-N1-Si1 99.34(11), Si1-N1-C13 126.2(2), Er-N1-C13 133.6(2), Er-N2-Si2 99.85(11), Si2-N2-C23 126.9(2), Er-N2-C23 133.1(2), Er-N3-Si3 99.73(11), Si3-N3-C33 127.1(2), Er-N3-C33 133.1(2).

während die $Si[(CH_3)_2(H)]$ -Gruppen auf der anderen Seite alle ihre sechs Methylgruppen zur Peripherie dieser Molekülhemi-sphäre ausrichten. Diese Orientierung ist wahrscheinlich auf eine Wechselwirkung zwischen den drei Silyl-Wasserstoffatomen und dem Erbiumzentrum zurückzuführen, da in der Elementarzelle keine Hinweise auf intramolekulare Kräfte, welche die Molekülstruktur anderweitig beeinflussen könnten, gefunden

wurden. Seit Brookhart und Green 1983 zur Beschreibung derartiger Wechselwirkungen den Terminus „agostisch“ prägen [16], wurde eine Reihe von Beispielen agostischer Übergangsmetall-H-C- sowie -H-N-Wechselwirkungen beschrieben [17]. Kürzlich wurden auch $\eta^2(H_2)$ -[18] und $\eta^2(Si-H)$ -Wechselwirkungen [19] mit Übergangselementen beobachtet, wobei eine klare Abgrenzung zwischen agostischer und η^2 -Wechselwirkung auf der Basis der derzeit vorhandenen Daten unangebracht scheint. Eine potentielle Wechselwirkung zwischen einem Lanthanoid und Si-H-Einheiten – ob inter- oder intramolekularen Ursprungs – ist unserer Kenntnis nach bislang nicht bekannt.

Eine vergleichende Analyse der interatomaren Abstände und Winkel von homoleptischen Tris(amido)lanthanoid-Derivaten (Tabelle 1) zeigt für Verbindung **1** mit 220 pm signifikant ver-

Tabelle 1. Interatomare Winkel [°] und Abstände [pm] von M-N-Wechselwirkungen in homoleptischen Tris(amido)lanthanoid-Verbindungen.

Verbindung	M-N-Abstand	MN ₂ -Winkel
$[Er\{N(tBu)[Si(CH_3)_2(H)]\}_3]$ 1 [a]	Er-N1 220.6(2) Er-N2 220.6(2) Er-N3 220.6(2)	N1-Er-N2 118.97(9) N1-Er-N3 114.60(9) N2-Er-N3 116.85(9)
$[Nd\{N(C_6H_5)[Si(CH_3)_3]\}_3(THF)]$ [11]	Nd-N1 230.8(3) Nd-N2 229.8(2) Nd-N3 232.0(3)	N1-Nd-N2 107.8(1) N1-Nd-N3 109.4(1) N2-Nd-N3 114.0(1)
$[Nd\{N[Si(CH_3)_2(H)]_2\}_3(THF)_2]$ [10]	Nd-N1 235.3(4) Nd-N2 232.6(5) Nd-N3 235.1(5)	N1-Nd-N2 113.7(2) N1-Nd-N3 129.9(2) N2-Nd-N3 129.2(2)
$[Y\{N[Si(CH_3)_2(H)]_2\}_3(THF)_2]$ [10]	Y-N1 227.5(4) Y-N2 222.9(4) Y-N3 227.6(4)	N1-Y-N2 111.1(1) N1-Y-N3 134.8(1) N2-Y-N3 116.9(2)

[a] Diese Arbeit.

kleinerte M-N-Abstände. Die N-M-N-Winkel von $116 \pm 2^\circ$ nähern sich im Gegensatz zum entsprechenden mittleren Winkel ($111 \pm 3^\circ$) von $[Nd\{N(C_6H_5)[Si(CH_3)_3]\}_3(THF)]$ mit vierfach koordiniertem Neodym dem idealen Wert von 120° für VSEPR-optimierte Strukturen (VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion) der Koordinationszahl drei, wie er bei anderen homoleptischen Tris(ligand)lanthanoid-Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Liganden bereits gefunden wurde [20]. Die Diederwinkel $H(n)-Si(n)-N(n)-Er$ der hier untersuchten Verbindung liegen um 0° [$n = 1: 2.5(13)^\circ$, $n = 2: -4.6(11)^\circ$, $n = 3: -0.1(11)^\circ$]; eine Folge der zuvor erwähnten Orientierung der Dimethylsilylgruppen. Hiermit wird das Konzept eines durch tris-agostische Er-H-Si-Wechselwirkung dominierten Strukturmotivs weiter gestützt.

Auch die in Tabelle 2 aufgeführten IR-Daten bestätigen eine Er-H-Si-Wechselwirkung. Ein Vergleich der Si-H-Schwingungsfrequenz im freien $HN(tBu)[Si(CH_3)_2(H)]$ und im Komplex **1** zeigt mit 253 cm^{-1} die erwartete langwellige Verschiebung [21].

Tabelle 2. IR-spektroskopische Daten für Verbindungen mit Metall-Si-H-Wechselwirkungen und repräsentative Werte für entsprechende nicht wechselwirkende Systeme.

Beispiel	Si-H [cm^{-1}]	Lit.
$HN(tBu)[Si(CH_3)_2(H)]$	2111	diese Arbeit [a]
$[Er\{N(tBu)[Si(CH_3)_2(H)]\}_3]$ 1	1858	diese Arbeit [a]
nicht wechselwirkende Si-H-Einheiten	2081–1972	[26]
$Mo-\eta^2(Si-H)$ -Komplexe	1750–1730	[26]

[a] In C_6D_6 -Lösung.

Aufgrund der mit den exakten NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Organolanthanoid-Verbindungen verbundenen Schwierigkeiten konnte zwar eine in Bezug auf die Dehnung der Si-H-Bindung aufschlußreiche Analyse der relevanten Kopplungskonstanten $^1J(\text{Si}, \text{H})$ nicht durchgeführt werden; die interatomaren Si-H-Abstände von 141–148 pm in **1** indizieren jedoch einen eher „ungedehnten“ Si-H-Charakter, verglichen mit den typischerweise gedehnten agostischen Komplexen^[22]. Diese Beobachtung ist vermutlich im wesentlichen auf den Einfluß des d^0 -Metallzentrums zurückzuführen. Die fehlende Möglichkeit einer Rückbindung durch das Metall erklärt den hier vorliegenden äußerst ungewöhnlichen „ungedehnten“ Fall. Die in bezug auf die $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Einheit geführte Diskussion $\gamma\text{-C-H-Ln}$ -versus $\beta\text{-Si-Me-Ln}$ -Wechselwirkung^[23] ist nicht auf 1 übertragbar. Es sind Beispiele von Ln-N-Si-Me -Wechselwirkungen^[24] sowie von anderen γ -agostischen oder β -Methyl-Wechselwirkungen^[25] bekannt; die hier beschriebene tris-agostische M-H-Si-Wechselwirkung ist jedoch neu.

Die röntgenstrukturanalytisch gefundene tris-agostische Si-H-Er-Wechselwirkung erklärt möglicherweise den hohen Dampfdruck und niedrigen Schmelzpunkt von **1**.

Experimentelles

ErCl_3 (0.91 g, 3.35 mmol) wurde in Et_2O (40 mL) suspendiert und 1 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurde frisch hergestelltes $\text{LiN}(\text{tBu})[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]$ (1.38 g, 10.07 mmol) in Et_2O (60 mL) tropfenweise unter kräftigem Rühren hinzugefügt. Nach Erreichen von Raumtemperatur wurde die resultierende rosafarbene Lösung über Nacht gerührt. Die klare Etherphase wurde dekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan (50 mL) extrahiert. Nachdem die Lösung filtriert und auf 20 mL eingeeengt worden war, wurden nach 3 d bei -80°C rosafarbene Kristalle von **1** erhalten, welche dreimal mit kaltem (-78°C) Hexan gewaschen und anschließend bei 20°C und 10^{-2} Torr getrocknet wurden. Nachfolgende Sublimation bei 100°C und 10^{-2} Torr lieferte ein luftempfindliches, rosafarbenes Pulver. Ausbeute 0.78 g (42%); Schmp. 48°C ; $^{13}\text{C-NMR}$ (100.569 MHz, C_6D_6 , 22°C , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ relativ zu C_6D_6): $\delta = -227.12$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -127.75 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -8.99 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.4521 MHz, C_6D_6 , 22°C , externer Standard $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$): $\delta = 429$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})$); MS (EI, 70 eV, 156°C): m/z (%): 559 (6.6) [$M^+ + 1$], 558 (17.5) [M^+], 543 (20.7) [$M^+ - \text{Me}$], 528 (1.0) [$M^+ - 2\text{Me}$], 501 (2.0) [$M^+ - \text{tBu}$], 499 (2.7) [$M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})$], 485 (2.4) [$M^+ - \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})]$], 428 (3.5) [$M^+ - \text{N}[\text{tBu}][\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})]$], 427 (4.7) [$M^+ - \text{N}[\text{tBu}][\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})] - \text{H}$], 412 (21.7) [$M^+ - \text{N}[\text{tBu}][\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})] - (\text{CH}_3)(\text{H})$], 397 (9.8) [$M^+ - \text{N}[\text{tBu}][\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})] - (\text{CH}_3)_2(\text{H})$], 369 (12.8) [$M^+ - \text{N}[\text{tBu}][\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})] - [\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})]$], 355 (8.0) [$M^+ - \text{N}[\text{tBu}][\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})] - \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})]$], 298 (2.4) [$M^+ - \text{N}[\text{tBu}][\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})] - \text{N}[\text{tBu}][\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})]$], 130 (6.5) [$\text{N}[\text{tBu}][\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})]^+$], 116 (100) [$[\text{tBu}][\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})]^+$], 73 (20.3) [$\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})]^+$], 59 (38.1) [$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{H})]^+$].

Eingegangen am 16. Juni,
veränderte Fassung am 20. November 1995 [Z 8100]

Stichworte: Agostische Wechselwirkungen · Amidokomplexe · Lanthanoidverbindungen

- [7] A. C. Greenwald, W. S. Rees, Jr., U. W. Lay in *Rare Earth Doped Semiconductors*, Vol. 301 (Hrsg.: G. S. Pomrenke, P. B. Klein, D. W. Langer), MRS, Pittsburgh, **1993**, S. 21.
- [8] a) J. S. Ghotra, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 669; b) P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 24, 1; c) R. A. Andersen, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2317.
- [9] a) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 349; b) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1021; c) D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, P. R. Raithby, *ibid.* **1977**, 1166.
- [10] W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 1789.
- [11] H. Schumann, J. Winterfeld, E. C. E. Rosenthal, H. Hemling, L. Esser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 122.
- [12] Es wurde ein geringer Anstieg des Dampfdruckes für das gereinigte Produkt im Vergleich zum Rohprodukt beobachtet. Eine mögliche Ursache für den Abfall des Dampfdruckes im Rohprodukt ist die Gegenwart von „at“-Komplexen. Derartige Verbindungen konnten kürzlich von uns nach Reaktion von ErCl_3 mit drei Äquivalenten $\text{LiN}(\text{tBu})[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]$ und Kristallisation des Rohproduktes aus Et_2O isoliert werden. Über Einzelheiten der kristallographischen Charakterisierung des erhaltenen $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{Er}\{\text{N}(\text{tBu})[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\}_3\text{Cl}]$ wird separat berichtet werden. Es sei erwähnt, daß die Bildung der „at“-Komplexe irreversibel zu verlaufende scheint: eine nachfolgende Entfernung von LiCl und Umwandlung in die neutrale, homoleptische $\text{Tris}[(\text{alkyl})(\text{silyl})\text{amido}]$ -Spezies war nicht möglich.
- [13] Röntgenstrukturanalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{ErN}_3\text{Si}_3$, $M_r = 558.12 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße $0.33 \times 0.53 \times 0.4 \text{ mm}^3$, $a = 1112.8(2)$, $b = 1443.0(3)$, $c = 1794.3(3) \text{ pm}$, $\beta = 90.73(2)^\circ$, $V = 2881.0(9) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.287 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.044 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1148$, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD 4-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphit-Monochromator, Meßtemperatur 185 K , Apertur 2.5 mm , Abtastgeschwindigkeit variabel, max. 45 s , Abtastwinkel $(0.93 + 0.35 \tan \theta)^\circ$, Abtastmodus ω - 2θ , Meßbereich $2^\circ < 2\theta < 48^\circ$, Zahl der gemessenen Reflexe: 4971, unabhängige Reflexe: 4346 ($R_{\text{int}} = 0.0227$), beobachtete Reflexe mit $|F_o| = 4\sigma|F_o|$: 4340, Strukturlösung mit der Patterson-Methode, die *tert*-Butylgruppe am Stickstoffatom N1 zeigt eine Rotationsfehlordnung, fehlgeordnete Kohlenstoffatome und agostische Wasserstoffatome H1, H2, H3 wurden isotrop, alle anderen Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert, verbleibende Wasserstoffatome wurden auf idealen Positionen berechnet ($\text{C-H } 96 \text{ pm}$, $U_{\text{iso}} = 0.08 \text{ \AA}^2$), Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (DIFABS: Korrekturfaktor min. 0.917, max. 1.164), 236 Parameter verfeinert, $R_1 = 0.0190$, $R_2 = 0.0417$, $\text{GOF} = 1.051$, Restelektronendichte: max. 0.404 , min. $-0.300 \text{ e \AA}^{-3}$. Alle Verfeinerungen erfolgten unter Verwendung des Programms SHELXL-93 [14]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404714 angefordert werden.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, **1993**.
- [15] L. Zsolnai, H. Pritzkow, ZORTEP, ORTEP Program for PC, Universität Heidelberg, **1993**.
- [16] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.
- [17] *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, England, **1994**, S. 35.
- [18] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 120.
- [19] a) X. L. Luo, G. J. Kubas, J. C. Bryan, C. J. Burns, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10312; b) E. Spaltenstein, P. Palma, K. A. Kreutzer, C. A. Willoughby, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *ibid.* **1994**, 116, 10308.
- [20] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, F. E. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 341.
- [21] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I Hauptgruppen-elemente*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1981**, S. 261.
- [22] a) R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 31, 789; b) R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 95.
- [23] a) C. J. Schaverien, G. J. Nesbitt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 157; b) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091; c) G. Jeske, L. E. Scheck, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *ibid.* **1985**, 107, 8103.
- [24] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3725.
- [25] a) D. M. Barnhart, D. L. Clark, S. K. Grumbine, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1695; b) D. L. Clark, M. M. Miller, J. G. Watkin, *ibid.* **1993**, 32, 772; c) D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8461; d) K. H. den Haan, J. L. de Boer, J. H. Teuben, A. L. Spek, B. Kojic-Prodic, G. R. Hays, R. Huis, *Organometallics* **1986**, 5, 1726; e) W. G. Van Der Sluis, C. J. Burns, A. P. Sattelberger, *ibid.* **1989**, 8, 855.
- [26] X. L. Luo, G. J. Kubas, C. J. Burns, J. C. Bryan, C. J. Unkefer in *Book of Abstracts*, 209th ACS National Meeting, Anaheim, **1995**, Division of Inorganic Chemistry, # 082.