

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 89^[1]Cyclooctatetraenyl-Komplexe der frühen Übergangsmetalle und Lanthanoide, 6^[2]

**(Cyclooctatetraenyl)[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]-
und -[diphenylbis(trimethylsilylimido)phosphinato]-Komplexe der Seltenen
Erden; Röntgenstrukturanalyse von (C₈H₈)Tm[PhC(NSiMe₃)₂](THF),
(C₈H₈)Lu[4-MeOC₆H₄C(NSiMe₃)₂](THF) und
(C₈H₈)Nd[Ph₂P(NSiMe₃)₂](THF)**

Herbert Schumann^{*a}, Jörn Winterfeld^a, Holger Hemling^a, F. Ekkehardt Hahn^b, Peter Reich^c, Klaus-Werner Brzezinka^c,
Frank T. Edelmann^{*d}, Ulrike Kilimann^d, Martina Schäfer^d und Regine Herbst-Irmer^d

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin^a,
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin^b,
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin, Germany

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung^c,
Unter den Eichen 87, D-12205 Berlin, Germany

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen^d,
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen, Germany

Eingegangen am 30. Mai 1994

Key Words: Lanthanides, organo-, complexes / Cyclooctatetraenyl complexes / Benzamidinate ligands /
Diimidophosphinate ligands

Organometallic Compounds of the Lanthanoids, 89^[1]. – Cyclooctatetraenyl Complexes of the Early Transition Metals and Lanthanoids, 6^[2]. – (Cyclooctatetraenyl)[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]- and -[diphenylbis(trimethylsilylimido)phosphinato] Complexes of the Rare Earths; X-Ray Structural Analyses of (C₈H₈)Tm[PhC(NSiMe₃)₂](THF), (C₈H₈)Lu[4-MeOC₆H₄C(NSiMe₃)₂](THF), and (C₈H₈)Nd[Ph₂P(NSiMe₃)₂](THF)

[(C₈H₈)Ln(μ-Cl)(THF)₂]₂ or [(C₈H₈)Ln(μ-O₃SCF₃)(THF)₂]₂ (Ln = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Tm, Lu) react with Na[4-RC₆H₄C(NSiMe₃)₂] (R = H, OMe, CF₃) or Li[PhC(NSiMe₃)₂] to give the monomeric (cyclooctatetraenyl)lanthanide benzamidinates (C₈H₈)Ln[4-RC₆H₄C(NSiMe₃)₂](THF) [R = H, Ln = Y (**1**), Ce (**4**), Pr (**6**), Nd (**8**), Sm (**10**), Tm (**12**), Lu (**15**); R = OMe, Ln = Y (**2**), Ce (**5**), Pr (**7**), Nd (**9**), Sm (**11**), Tm (**13**), Lu (**16**); R = CF₃, Ln = Y (**3**), Tm (**14**), Lu (**17**)]. The reaction

of [(C₈H₈)Ln(μ-Cl)(THF)₂]₂ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm) with Li[Ph₂P(NSiMe₃)₂] in THF leads directly to the monomeric compounds (C₈H₈)Ln[Ph₂P(NSiMe₃)₂](THF) [Ln = Ce (**18**), Pr (**19**), Nd (**20**), Sm (**21**)] in good yields. The ¹H-, ¹³C-, ³¹P- and ²⁹Si-NMR and mass spectra of the new compounds as well as the molecular structures of **12**, **16**, and **20** are discussed. The Raman spectra of the complexes **1–3**, **12**, and **14–17** have been studied in detail.

Cyclooctatetraenyl-Komplexe der Lanthanoide sind schon seit 1970 bekannt, aber viel weniger gut untersucht als die umfangreiche Chemie der Organolanthanoid-Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden^[3]. Dies ist erstaunlich, da sich gerade der große, flache Cyclooctatetraenyl-Ligand in besonderer Weise zur Stabilisierung koordinativ ungesättigter Organolanthanoid-Verbindungen eignet. Umsetzungen von wasserfreien Lanthanoidtrichloriden mit K₂C₈H₈ wurden erstmals von Streitwieser et al. beschrieben. Sie führen in Abhängigkeit von den Molverhältnissen der Ausgangsstoffe entweder zu den Sandwich-Anionen [Ln(C₈H₈)₂][−]_{4–8} oder zu den präparativ wichtigeren chlorverbrückten Zweikernkomplexen [(C₈H₈)Ln(μ-Cl)(THF)₂]₂^[6,8–11]. Weiterhin kennt man noch die gemischten Sandwich-Komplexe (C₈H₈)Ln(C₅H₅)^[12,13] und (C₈H₈)Ln(C₅Me₅)^[13–18] sowie einige Mono(cyclooctatetraenyl)-

Komplexe wie (C₈H₈)Ce(μ-O*i*Pr)₂AlEt₂^[19], (C₈H₈)Lu(CH₂-SiMe₃)(THF)₂^[10], (C₈H₈)Ln(*o*-C₆H₄CH₂NMe₂)(THF) (Ln = Er, Lu)^[10,20] und (COT)LnI(THF)_n (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm; *n* = 1–3)^[11,21]. Die Palette der Cyclooctatetraenyl-(lanthanoid)-Halbsandwich-Komplexe konnte in jüngster Zeit durch eine Reihe von Alkoxiden^[22], Amiden^[23], Alkylen^[24] und Pyrazolyboraten^[25,26] erweitert werden.

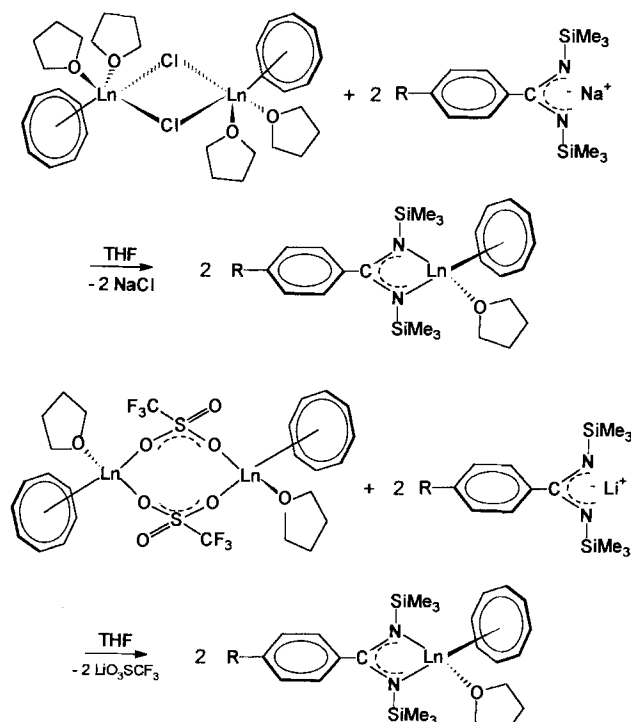
In einer Reihe früherer Arbeiten konnten wir zeigen, daß sich verschiedene raumerfüllende Heteroallyl-Liganden gegenüber den Lanthanoiden wie sterische Cyclopentadienyl-Äquivalente verhalten^[27,28]. Zu diesen Liganden gehören die *N*-silylierten Benzamidinat-Anionen [4-RC₆H₄C(NSiMe₃)₂][−] (R = H, Me, OMe, CF₃, Ph) und das Diimidophosphinat-Anion [Ph₂P(NSiMe₃)₂][−]. Da es bereits viele Parallelen zwischen der Lanthanoid-Chemie dieser Ligan-

den und der entsprechenden Cyclopentadienyl-Chemie gibt, haben wir in der vorliegenden Arbeit Mono(cyclooctatetraenyl)lanthanoid-Komplexe mit Heteroallyl-Liganden synthetisiert, die den bekannten Sandwich-Komplexen $(C_8H_8)Ln(C_5H_5)^{[12,13]}$ und $(C_8H_8)Ln(C_5Me_5)^{[13-18]}$ vergleichbar sind. Die Komplexe $(C_8H_8)Ln(C_5Me_5)$ gehören zu den flüchtigsten Organolanthanoid-Komplexen und fanden bereits Verwendung als molekulare Vorstufen in MOCVD-Verfahren. Es schien uns daher von Interesse, ähnliche Verbindungen auch mit den voluminösen Heteroallyl-Liganden herzustellen.

Ergebnisse und Diskussion

1. (Cyclooctatetraenyl)[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-benzamidinato]-Komplexe

Die als Ausgangsmaterialien benötigten dimeren (Cyclooctatetraenyl)lanthanoidchloride lassen sich in einer 1:1-Reaktion der Lanthanoidtrichloride mit Kaliumcyclooctatetraenid nach Literaturangaben herstellen^[6,8-11]. Die entsprechenden (Cyclooctatetraenyl)lanthanoidtriflate erhält man durch äquimolare Umsetzung der wasserfreien Lanthanoidtriflate mit $K_2C_8H_8$ ^[21,26]. Eine anschließende Umsetzung mit Natrium- oder Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinat und seinen in *para*-Stellung am Phenylring Methoxy- und Trifluormethyl-substituierten Homologen^[27,29,30] führt in THF bei Raumtemperatur zu den entsprechenden (Cyclooctatetraenyl)[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-benzamidinato]lanthanoid-Komplexen.



R/Ln	Y	Ce	Pr	Nd	Sm	Tm	Lu
H	1	4	6	8	10	12	15
OMe	2	5	7	9	11	13	16
CF ₃	3	-	-	-	-	14	17

Alle siebzehn Verbindungen lassen sich mit 33–72% Ausbeute in Form von teilweise intensiv farbigen Kristallen isolieren (Ce: orange; Pr: gelb; Nd: grün; Sm: rot; Tm: gelb; Y, Lu: farblos). Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplexe **1–17** zersetzen sich unter Schutzgas oberhalb 100°C. Sie sind in Ethern wie THF oder Et₂O gut löslich, während sie in *n*-Hexan oder *n*-Pentan nahezu unlöslich sind. In aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol macht sich der Einfluß der Methoxy- und Trifluormethyl-Substituenten in *para*-Stellung am Phenylring des *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-Liganden auf die Löslichkeit der Komplexe bemerkbar. So nimmt diese innerhalb der Reihe OMe < H < CF₃ deutlich zu.

Die EI-Massenspektren der Verbindungen **1, 2, 3, 10** und **12–17** zeigen das Molekül-Ion ohne THF. Andernfalls erkennt man die Fragmente $[M^+ - THF - Me]$, $[Ln(C_8H_8)^+]$ und $[Si_2Me_6^+]$ mit hoher relativer Intensität. Bedingt durch die hohe Stabilität der Oxidationsstufe II tritt im Spektrum des Samarium-Komplexes **10** als intensivitätsstärkstes Fragment $[Sm(PhC(NSiMe_3)_2)^+]$ auf.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **1–3** und **15–17** weisen im richtigen Integralverhältnis jeweils ein Singulett für die Protonen des Cyclooctatetraenyl-Rings und der Trimethylsilyl-Gruppen sowie Multipletts für die Phenyl- und THF-Protonen und für **2** und **16** ein weiteres Singulett für die Wasserstoffatome der Methoxygruppe auf. Im ¹H-NMR-Spektrum des Samarium-Komplexes **10** macht sich der Paramagnetismus des Sm³⁺-Ions auf die Wasserstoffatome seiner koordinierten Liganden bemerkbar. Der ¹H-Signalebereich erstreckt sich von δ = 10.20 bis 0.05. Die ¹³C-NMR-Spektren der diamagnetischen Yttrium- und Lutetium-Verbindungen weisen jeweils ein Signal für die Kohlenstoffatome des COT-Rings und der Trimethylsilyl-Gruppen sowie vier Signale für die der Phenylringe auf. Außerdem sind zwei weitere ¹³C-Resonanzen für die Methylen-Kohlenstoffatome des koordinierten Solvensmoleküls und für **2, 3, 16** und **17** zusätzlich ein Signal für das Methoxy- bzw. Trifluormethyl-Kohlenstoffatom vorhanden. Am weitesten tieffeldverschoben mit δ-Werten um 185 erscheint erwartungsgemäß der Peak für den Kohlenstoffkern der NCN-Chelat-Einheit.

Durch Kopplungen des Trifluormethyl-, *para*-Phenyl- und *meta*-Phenyl-Kohlenstoffkerns mit den drei Fluorkernen der Trifluormethyl-Gruppe sind die entsprechenden ¹³C-Resonanzsignale bei **3** und **17** zu Quartetts aufgespalten [**3**: ³*J*(¹⁹F,¹³C) = 3.7, ²*J*(¹⁹F,¹³C) = 31.9, ¹*J*(¹⁹F,¹³C) = 272.0 Hz; **17**: ³*J*(¹⁹F,¹³C) = 3.8, ²*J*(¹⁹F,¹³C) = 32.0, ¹*J*(¹⁹F,¹³C) = 270.0 Hz]. Kopplungen des Kohlenstoffs zu Yttrium sind in den ¹³C-NMR-Spektren von **1–3** zu beobachten. So ist das ¹³C-Resonanzsignal für die Kohlenstoffatome des Cyclooctatetraenyl-Liganden zu einem Dublett aufgespalten [**1**: ¹*J*(⁸⁹Y,¹³C) = 2.1 Hz, **2**: ¹*J*(⁸⁹Y,¹³C) = 2.2 Hz; **3**: ¹*J*(⁸⁹Y,¹³C) = 2.3 Hz].

In den ¹H-NMR-Spektren von **4, 6** und **8** erkennt man die erwarteten Singulett für die η⁸-gebundenen Cyclooctatetraenyl-Liganden. Die Spektren dieser Verbindungen zeigen die typischen Hochfeldverschiebungen der Cyclooctatetraenyl-Signale [δ = 1.37 (**4**), –7.95 (**6**), –11.26 (**8**)]. Für

die Protonen der Phenylringe ergeben sich jeweils drei Multipletts, die aufgrund ihrer Intensitäten den verschiedenen *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Wasserstoffatomen zugeordnet werden können. Nennenswert ist die hohe Tieffeldverschiebung dieser Multipletts bei der Praseodymverbindung **6**. Bei $\delta = 26.71$ beobachtet man das Multiplett der beiden *ortho*-ständigen Phenylprotonen, bei $\delta = 15.62$ das Signal der *meta*-ständigen Protonen, und bei $\delta = 13.88$ erkennt man ein Multiplett, dessen Intensität auf das *para*-ständige Wasserstoffatom hinweist. Die Protonen der Trimethylsilyl-Gruppen treten ausnahmslos als Singulets auf [bei $\delta = 0.55$ (**4**), -0.67 (**6**) und -0.51 (**8**)]. Weiterhin erscheinen in allen Spektren zwei Multipletts, die pro Komplex auf ein koordiniertes THF-Molekül hindeuten.

In den ^{29}Si -NMR-Spektren dieser drei Verbindungen (**4**, **6** und **8**) findet man jeweils ein Signal bei $\delta = -9.3$, -9.0 bzw. -9.2 .

Die ^1H -NMR-Spektren von **5**, **7**, **9** und **11** zeigen ebenfalls charakteristische chemische Verschiebungen der Signale der Cyclooctatetraenyl-Protonen [$\delta = 1.34$ (**5**), -8.16 (**7**), -11.12 (**9**) und 10.15 (**11**)]. Die Phenylprotonen liefern jeweils zwei Multipletts für die *ortho*- und *para*-ständigen Wasserstoffatome. Auch hier fällt die starke Tieffeldverschiebung der Phenylprotonen-Signale der Praseodymverbindung **7** auf. Während die *o*-ständigen Protonen bei $\delta = 26.76$ zu erkennen sind, treten die *m*-Phenylprotonen bei $\delta = 15.18$ in Resonanz. Diese starke Separierung der Phenylprotonen wird durch den Einfluß der paramagnetischen Metall-Ionen verursacht. Das jeweilige Lanthanoid-Ion wirkt dabei als intramolekulares Shift-Reagenz auf den daran koordinierten Liganden ein.

Die zu hohem Feld verschobenen Singulets zwischen $\delta = -0.69$ und 0.64 entsprechen den Trimethylsilyl-Substituenten. Außerdem treten die Protonen der Methoxygruppen in den Spektren dieser vier Verbindungen in einem Bereich zwischen $\delta = 7.98$ und 3.85 als Singulets in Resonanz.

In den ^{29}Si -NMR-Spektren erkennt man jeweils ein hochfeldverschobenes Singulett der SiMe_3 -Gruppen. Der überstrichene Bereich erstreckt sich von $\delta = -9.9$ bis -5.2 .

Die Lanthanoid-Derivate **1–3**, **12** und **14–17** wurden auch ramanspektroskopisch untersucht^[31]. Abb. 1 zeigt das Spektrum von **12**. In Tab. 1 sind ausgewählte charakteristische Frequenzen mit einem Zuordnungsvorschlag aufgeführt. Dieser Vorschlag gründet sich auf eigene Messungen an den (Cyclooctatetraenyl)lanthanoid-Komplexen $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ln}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_x]_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$), $[\text{Li}(\text{THF})_x][\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_8)]_2$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}$) und $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Y}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ sowie den Chloriden LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$) als auch auf Angaben aus der Literatur^[6,32].

Streitwieser et al. fanden in den IR-Spektren von Lanthanoid-Komplexen mit dem Cyclooctatetraen-Dianion keine Abhängigkeit der Bandenlagen vom jeweiligen Lanthanoid-Ion. Ähnliches trifft für die Ramanspektren von **1–3**, **12** und **14–17** zu. Im Ramanspektrum von $\text{K}[\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]^{[6]}$ wurde eine intensive Bande bei 200 cm^{-1} der symmetrischen Ring-Metall-Schwingung (A_{1g}) und eine Bande bei

370 cm^{-1} der entsprechenden antisymmetrischen Schwingung zugeschrieben. Analoge Schwingungen des $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ -Liganden gegen das Lanthanoid-Ion treten auch in den hier beschriebenen Komplexen auf. Dabei ist die Frequenz der Schwingung unabhängig davon, ob neben einem η^8 -gebundenen C_8H_8 -Ring ein zweiter oder ein η^5 -gebundener C_5Me_5 -Ring oder wie hier ein silyliertes Benzamidinat-Anion als Ligand gebunden ist. Die Bande höchster Intensität kann einer inneren „Ring-Atmungs-Schwingung“ zugeordnet werden. Sie ist charakteristisch für den eingeebneten Ring des Dianions.

2. (Cyclooctatetraenyl)diphenylbis(trimethylsilylimido)-phosphinato-Komplexe

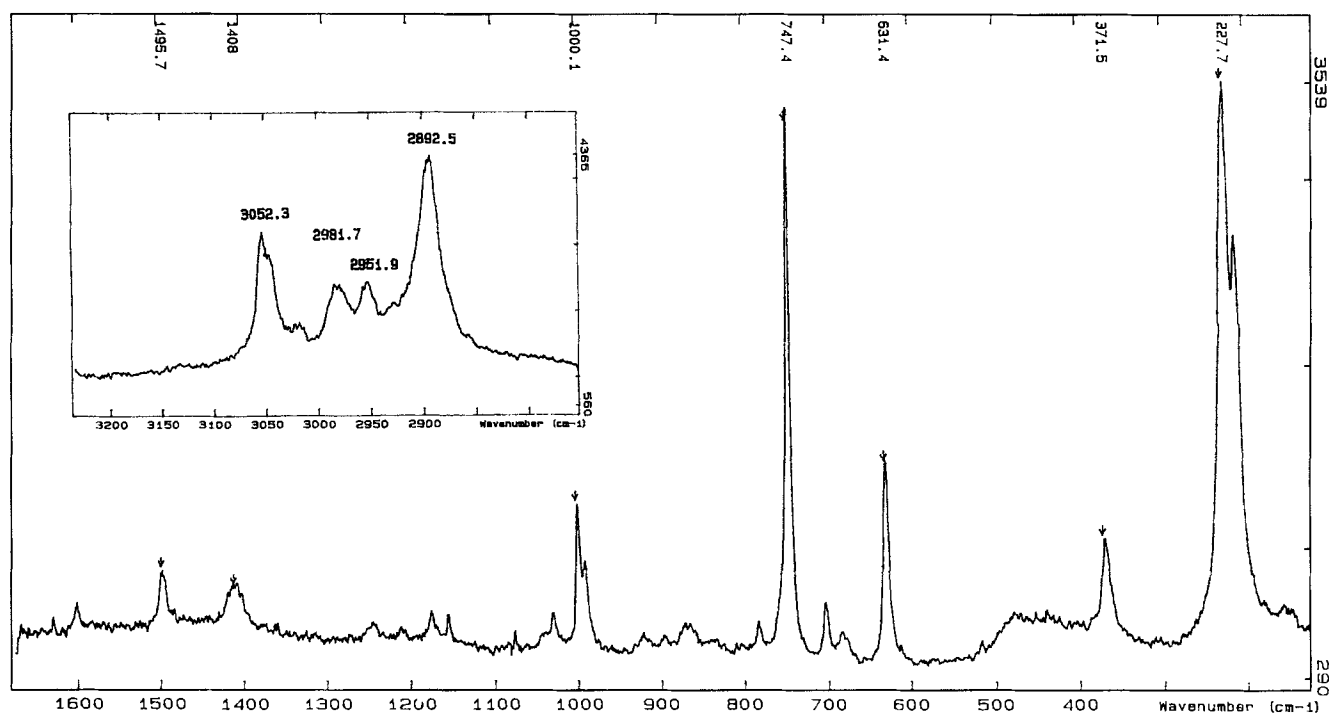
Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten dimeren Chloro-Komplexe reagieren in THF mit äquimolaren Mengen Lithium-diphenylbis(trimethylsilylimido)phosphinat^[33–35] in Ausbeuten von 77–84% zu den Zielverbindungen **18–21**.

Auch diese Verbindungen zeigen charakteristische Farben (Ce: grünbraun; Pr: orangegelb; Nd: grün, Sm: rot). Die Substanzen besitzen hohe thermische Stabilität und sind stark luftempfindlich.

In den EI-Massenspektren der Verbindungen **18–20** erkennt man jeweils Fragmente, die der solvatreien Form des Molekül-Ions entsprechen. Im Spektrum von **21** tritt bei $m/z = 511$ ein Brückstück auf, das unter Abspaltung des COT-Liganden und des koordinierten THF-Moleküls gebildet wird.

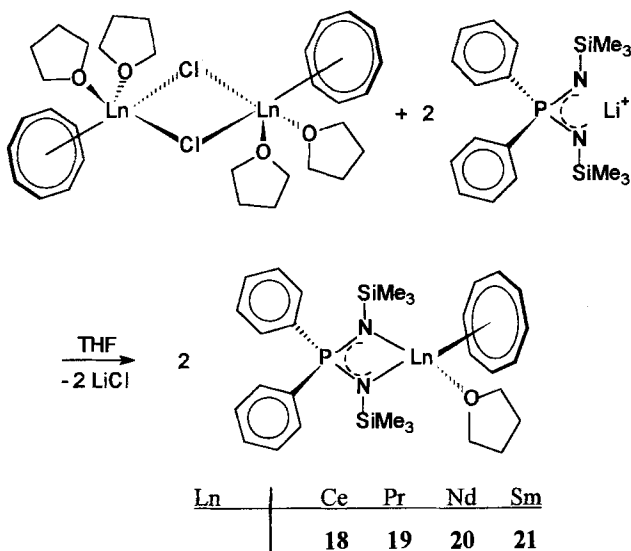
In den ^1H -NMR-Spektren aller vier Verbindungen treten die $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ -Liganden als Singulets in Erscheinung. Während die Signale von **18**, **19** und **20** eine Hochfeld-Verschiebung erfahren ($\delta = 0.79$, -9.10 , -11.77), beobachtet man beim analogen Samarium-Komplex **21** ein Signal bei $\delta = 9.92$. Die *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Protonen der Phenylringe erscheinen, mit Ausnahme von **21**, als drei getrennt auftretende Multipletts im Bereich von $\delta = 20.85$ – 9.00 . Das Spektrum der Samariumverbindung weist dagegen zwei Multipletts bei $\delta = 7.59$ (*o*-H) und 7.16 (*m,p*-H) auf, die sich infolge ihrer Aufspaltung und Intensität den verschiedenen Phenylprotonen zuordnen lassen. Die Methylprotonen der Trimethylsilyl-Gruppen der vier Verbindungen treten in einem Bereich zwischen $\delta = -6.99$ und -0.56 als Singulets in Resonanz. In allen Spektren registriert man jeweils zwei Multipletts bei ca. $\delta = 3.6$ und 1.4 , die auf das Vorhandensein von koordinierten THF-Molekülen schließen lassen.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von **18**, **19** und **21** lassen ein Singulett in dem Bereich $\delta = 62.4$ bis 11.2 erkennen. Im Gegensatz dazu weist das Spektrum der Neodym-Verbindung **20** ein Signal bei $\delta = -180.7$ auf. Ausnahmslos zeigen die ^{29}Si -NMR-Spektren je ein Dublett, welches durch Kopplung mit dem Phosphorkern entsteht. Der erfolgte Einbau der Liganden ist auch anhand der IR-Spektren an den Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 1259$, 932 (SiMe_3 -Gruppen) und 1100 , 1028 cm^{-1} (PNSi-Gruppe) erkennbar.

Abb. 1. Ramanspektrum von **12**Tab. 1. Ausgewählte Raman-Banden (Intensitäten von 10 bis 1 in Klammern; Sch = Schulter) der Verbindungen **1–3**, **12** und **14–17**^[31]

1	2	3	12	14	15	16	17	Zuordnung
249(7)	248(7)	256(4)	214(8)	222(4)	215(5)	217(4)	219(3)	νLn-Ligand
267 Sch			228(10)	234(6)	230(8)	232(5)	234(4)	
379(3)	377(3)	375 Sch	372(2)	372(2)	369(3)	371(3)	369(2)	„δ“ Ln-Ligand
		384(3)	382(3)	382(3)			378(3)	
635(2)	634(3)	633(2)	631(4)	635(3)	635(4)	629(3)	634(2)	νLn-Ligand
688(1)	685(1)	686(1)	685(1)		683(1)	682(1)	680(1)	
749(10)	747(10)	752(10)	747(10)	753(10)	750(10)	750(10)	754(10)	C ₈ H ₈ „Ring-Atmung“

Röntgenstrukturanalysen



Einkristalle von **12** und **16** wurden durch Abkühlen von gesättigten Lösungen in Toluol erhalten. Dabei zeigt sich ein bemerkenswerter Unterschied: Während die Elementarzelle des Kristalls von **16** nur wohlseparierte Moleküle des Lutetium-Komplexes enthält, ist in der von **12** zusätzlich ein fehlgeordnetes Solvensmolekül (Toluol) eingebaut. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Festkörperstrukturen von **12** und **16**.

In beiden Komplexen ist das Ln³⁺-Ion durch einen η⁸-gebundenen Cyclooctatetraenyl-Ring, einen Benzamido-Chelatliganden (**12**: unsubstituierter Phenylring, **16**: 4-Methoxy-substituierter Phenylring) und ein THF-Molekül koordiniert. Der achteckrige Ring ist mit einer maximalen Abweichung aus der Ringebene von 1.5(6) pm in **12** und 1.4(4) pm in **16** nahezu planar. Die Ln–COT-Bindungslängen sind mit 179.0 pm für **12** und 175.6 pm für **16** um über 10 pm signifikant länger als in vergleichbaren gemischten Sandwich-Komplexen, wie z. B. in (C₈H₈)Lu(C₅Me₄H)

Abb. 2. ORTEP-Projektion^[36] von **12**; Schwingungs-Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern; COT bezeichnet den Mittelpunkt des achtgliedrigen Rings): Tm–COT 179.0, Tm–C1 254.9(6), Tm–C2 254.6(5), Tm–C3 257.9(5), Tm–C4 255.3(5), Tm–C5 258.2(5), Tm–C6 256.8(6), Tm–C7 254.4(5), Tm–C8 254.7(6), Tm–N1 234.0(4), Tm–N2 234.7(3), Tm–O 235.3(3), Tm···C9 272.6(4), N1–C9 132.7(5), C9–N2 132.1(6); COT–Tm–N1 137.25, COT–Tm–N2 136.20, COT–Tm–O 128.60, N1–Tm–N2 57.9(1), N1–Tm–O 85.5(1), N2–Tm–O 85.8(1), N1–C9–N2 118.1(4)

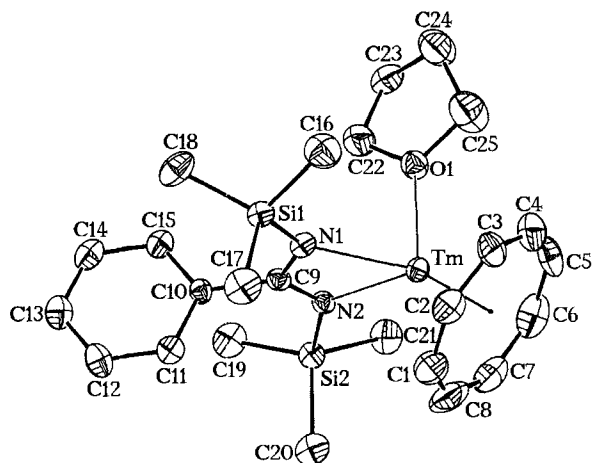
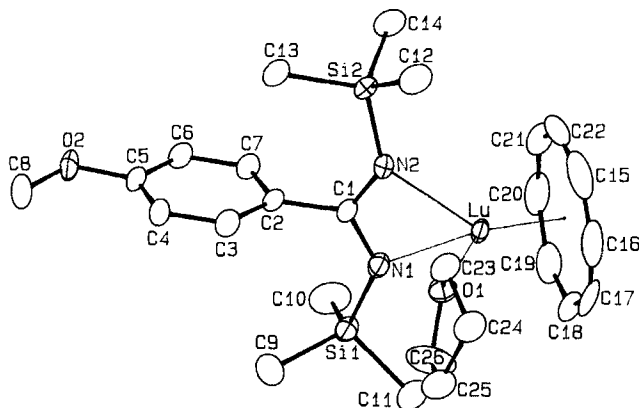


Abb. 3. ORTEP-Projektion^[36] von **16**; Schwingungs-Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern; COT bezeichnet den Mittelpunkt des achtgliedrigen Rings): Lu–COT 175.6, Lu–C15 254.1(5), Lu–C16 255.7(4), Lu–C17 256.6(4), Lu–C18 255.0(4), Lu–C19 252.4(4), Lu–C20 251.9(4), Lu–C21 250.8(4), Lu–C22 251.6(4), Lu–N1 230.8(3), Lu–N2 232.4(3), Lu–O1 229.7(3), Lu···C1 270.6(4), N1–C1 133.4(5), C1–N2 132.8(4); COT–Lu–N1 140.9, COT–Lu–N2 138.3, COT–Lu–O 126.1, N1–Lu–N2 59.0(1), N1–Lu–O1 82.9(1), N2–Lu–O1 84.7(1), N1–C1–N2 117.9(3)

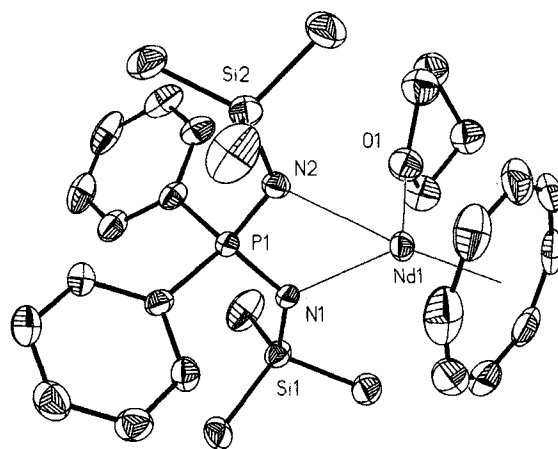


$[d(\text{Lu}–\text{COT}) = 162.2 \text{ pm}]^{[37]}$ oder in $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ $[d(\text{Lu}–\text{COT}) = 163.4 \text{ pm}]^{[17]}$. Sie sind aber vergleichbar mit der in $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{THF})$ $[d(\text{Lu}–\text{COT}) = 177.5 \text{ pm}]^{[20]}$. Die gemittelte Ln–N-Bindungslänge beträgt für **12** 234.4(4) und für **16** 231.6(3) pm. Der vergleichbare Abstand in $[4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Pr}]^{[27]}$ liegt bei 248.7(4) pm. Der N–C–N-Winkel der Heteroallyl-Liganden beträgt für **12** 118.1(4) und für **16** 117.9(3)°. Aufgrund eines Winkels zwischen der Phenyl- und der N–C–N-Ebene von 89.1(5) bei **12** und 87.7(2)° bei **16** kann eine

Konjugation zwischen den π -Systemen des Phenylrings und der Chelat-Einheit ausgeschlossen werden. Der Abstand des Ln^{3+} -Ions zum Sauerstoff des koordinierten THF-Moleküls beträgt in **12** 235.3(3) und in **16** 229.7(3) pm.

Bei 0°C wurden durch langsame Kristallisation einer gesättigten Hexan/THF-Lösung (im Verhältnis 1:1) blaugrüne Einkristalle von **20** erhalten (Abb. 4).

Abb. 4. Struktur von **20** im Kristall^[38]; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern; COT bezeichnet den Mittelpunkt des achtgliedrigen Rings): Nd(1)–COT 195.5, Nd(1)–N(1) 247.2(3), Nd(1)–N(2) 247.3(3), Nd(1)–O(1) 249.8(3), Nd(1)–C(1) 269.0(4), Nd(1)–C(2) 267.8(4), Nd(1)–C(3) 266.1(5), Nd(1)–C(4) 265.8(5), Nd(1)–C(5) 266.8(5), Nd(1)–C(6) 267.2(5), Nd(1)–C(7) 269.1(5), Nd(1)–C(8) 269.0(4), Nd(1)–P(1) 307.1(1), N(1)–P(1) 159.9(3), N(2)–P(1) 159.4(3); COT–Nd(1)–N(1) 140.6, COT–Nd(1)–N(2) 138.1, COT–Nd(1)–O(1) 121.5, N(1)–Nd(1)–N(2) 62.2(1), N(1)–Nd(1)–O(1) 85.4(1), N(2)–Nd(1)–O(1) 88.0(1), P(1)–N(1)–Si(1) 131.8(2), N(2)–P(1)–N(1) 106.2(2)



Trotz des flachen, abschirmenden $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ -Liganden und des raumerfüllenden Diphenylbis(trimethylsilylimido)phosphinat-Anions wird noch ein zusätzliches THF-Molekül koordiniert. Auch hier ist der achtgliedrige Ring mit einer maximalen Abweichung aus der Ringebene von 0.6(4) pm nahezu planar. Der aus dem Neodymiumatom und dem zweizähligen Diimidophosphinat-System resultierende viergliedrige PN_2Nd -Ring ist ebenfalls annähernd planar [maximale Abweichung aus der Ebene 4.7(2) pm]. Die beiden Nd–N-Abstände weisen eine Länge von 247.3(3) bzw. 247.2(3) pm auf und sind gut mit denen der Samariumverbindung $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Sm}(\mu\text{-I})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ [238.8(9) bzw. 250.3(9) pm] vergleichbar^[35]. Die beiden P–N-Abstände liegen mit 159.4(3) bzw. 159.9(3) pm zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung und sind unwesentlich länger als im Lithiumsalz des Liganden^[35]. Das Phosphoratom besitzt eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Der N–P–N-Winkel ist mit 106.2(2)° nahezu mit dem entsprechenden Winkel der obengenannten $\text{Sm}(\text{III})$ -Verbindung identisch [106.1(2)°]. Im Lithiumsalz des Liganden ist der Winkel dagegen um ca. 3° größer^[35]. Die Phenylringe des Diimidophosphinat-Liganden sind um 54.5(2)° gegeneinander verdreht, und der Nd–O-Bindungsabstand beträgt 249.8(3) pm.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß monomere Cyclooctatetraenyl-Halbsandwich-Komplexe der Lanthanoide durch Einführung raumerfüllender Heteroallyl-Liganden stabilisiert werden können. Ob diese Verbindungen auch ähnliche Verwendungsmöglichkeiten besitzen wie die verwandten Sandwich-Komplexe des Typs $(C_8H_8)Ln(C_5Me_5)$, müssen weitergehende Untersuchungen zeigen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Bundesminister für Bildung und Wissenschaft* (Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter trockenem, O_2 -freiem Argon oder N_2 mittels Schlenk- und Vakuum-Techniken durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden mit Natrium getrocknet und unter Argon oder N_2 abdestilliert, um sie dann direkt zu verwenden. Die Synthese der (Cyclooctatetraenyl)lanthanoidchloride^[6,8–11], (Cyclooctatetraenyl)lanthanoidtriflate^[21,26], $Na[4-RC_6H_4C(NSiMe_3)_2](Et_2O)_x$ ($R = H, OMe, CF_3$)^[27,29,30] und $Li[PhC(NSiMe_3)_2]$ ^[30] sowie $Li[Ph_2P(NSiMe_3)_2]$ ^[35] erfolgte nach Literaturmethoden. – NMR: Gesättigte Lösungen, Bruker AM 270, 270 bzw. 250 MHz (1H), 67.92 MHz (^{13}C), 101 MHz (^{31}P) und 49 MHz (^{29}Si) bei 25°C. – MS: Varian MAT-311, 70 eV. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240C CHN-Analysator. Die CHN-Elementaranalysen bestätigen die Zusammensetzung aller Verbindungen. Die Kristalle der Komplexe **1**, **12** und **15** verlieren beim Trocknen i. Vak. teilweise im Kristall eingebautes Toluol und erlauben damit nur relativ ungenaue CHN-Analysen.

[N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato](cyclooctatetraenyl)-(tetrahydrofuran)yttrium(III) (**1**): Zu einer Suspension von 0.47 g (0.8 mmol) $[(C_8H_8)Y(\mu-Cl)(THF)]_2$ in 60 ml THF werden bei Raumtemp. unter Rühren portionsweise 0.51 g (1.6 mmol) $Na[PhC(NSiMe_3)_2](Et_2O)_{0.5}$ gegeben. Es wird 24 h gerührt, dann die gelbliche Suspension i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der zurückgebliebene ölige Feststoff wird 15 min mit 30 ml Toluol bei 60°C extrahiert und anschließend in der Wärme abfiltriert. Beim Abkühlen der klaren Lösung auf Raumtemp. kristallisiert **1**. Ausb. 0.64 g (70%) farblose Kristalle, Schmp. 297°C (Zers.). – MS (220°C), m/z (%): 456 (75) $[M^+ - THF]$, 441 (100) $[M^+ - THF - Me]$, 379 (15) $[M^+ - THF - Ph]$, 264 (23) $[PhC(NSiMe_3)_2H^+]$, 193 (96) $[Y(C_8H_8)^+]$, 146 (83) $[Si_2Me_6^+]$. – 1H -NMR ($[D_8]THF$, 270 MHz): $\delta = 6.81$ – 7.22 (m, 5H, Ph), 6.42 (s, 8H, C_8H_8), 3.55 (m, THF), 1.69 (m, THF), -0.30 (s, 18H, CH_3). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_8]THF$, 67.92 MHz): $\delta = 184.2$ (NCN), 143.5 (q-Ph), 126.6 und 128.9 (o- und m-Ph), 128.6 (p-Ph), 94.6 [d, $^1J(^{89}Y, ^{13}C) = 2.1$ Hz, C_8H_8], 67.9 (THF), 26.3 (THF), 2.1 (SiMe₃). – $C_{25}H_{39}N_2OSi_2Y \cdot 0.5 C_7H_8$ (574.7): ber. C 59.6, H 7.6, N 4.9; gef. C 58.0, H 7.5, N 5.1.

(Cyclooctatetraenyl)[4-methoxy-N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinato](tetrahydrofuran)yttrium(III) (**2**): Analog **1** erhält man aus 0.56 g (0.9 mmol) $[(C_8H_8)Y(\mu-Cl)(THF)]_2$ und 0.59 g (1.9 mmol) $Na[4-MeOC_6H_4C(NSiMe_3)_2]$ 0.67 g (67%) farblose Kristalle, Schmp. 231°C (Zers.). – MS (200°C), m/z (%): 486 (75) $[M^+ - THF]$, 471 (88) $[M^+ - THF - Me]$, 379 (22) $[M^+ - THF - C_6H_4OMe]$, 382 (2) $[M^+ - THF - C_8H_8]$, 294 (9) $[MeOC_6H_4C(NSiMe_3)_2H^+]$, 193 (100) $[Y(C_8H_8)^+]$, 146 (38) $[Si_2Me_6^+]$. – 1H -NMR ($[D_8]THF$, 270 MHz): $\delta = 6.75$ (m, 4H, o- und m- C_6H_4), 6.44 (s, 8H, C_8H_8), 3.72 (s, 3H, OMe), 3.55 (m, THF), 1.68 (m, THF),

-0.25 (s, 18H, SiMe₃). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_8]THF$, 67.92 MHz): $\delta = 184.5$ (NCN), 160.2 (p- C_6H_4), 136.2 (q- C_6H_4 an CN₂), 127.7 (o- C_6H_4), 113.7 (m- C_6H_4), 94.5 [d, $^1J(^{89}Y, ^{13}C) = 2.2$ Hz, C_8H_8], 68.2 (THF), 55.2 (OMe), 26.3 (THF), 2.1 (SiMe₃). – $C_{26}H_{41}N_2O_2Si_2Y$ (558.7): ber. C 55.9, H 7.4, N 5.0; gef. C 55.9, H 7.4, N 5.1.

(Cyclooctatetraenyl)[4-(trifluormethyl)-N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinato](tetrahydrofuran)yttrium(III) (**3**): Analog **1** erhält man aus 0.54 g (0.9 mmol) $[(C_8H_8)Y(\mu-Cl)(THF)]_2$ und 0.75 g (1.7 mmol) $Na[4-CF_3C_6H_4C(NSiMe_3)_2](Et_2O)$ 0.77 g (72%) farblose Nadeln, Schmp. 273°C (Zers.). – MS (200°C), m/z (%): 524 (91) $[M^+ - THF]$, 509 (100) $[M^+ - THF - Me]$, 379 (11) $[M^+ - THF - C_6H_4CF_3]$, 332 (22) $[CF_3C_6H_4C(NSiMe_3)_2H^+]$, 193 (32) $[Y(C_8H_8)^+]$, 146 (40) $[Si_2Me_6^+]$. – 1H -NMR ($[D_8]THF$, 270 MHz): $\delta = 7.52$ (m, 1H, m- C_6H_4), 7.02 (m, 1H, o- C_6H_4), 6.43 (s, 4H, C_8H_8), 3.54 (m, THF), 1.69 (m, THF), -0.30 (s, 9H, CH_3). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_8]THF$, 67.92 MHz): $\delta = 182.1$ (NCN), 146.9 (q- C_6H_4 an CN₂), 130.3 [q, $^2J(^{19}F, ^{13}C) = 31.9$ Hz, p- C_6H_4], 125.7 [q, $^1J(^{19}F, ^{13}C) = 272.0$ Hz, CF_3], 127.1 (o- C_6H_4), 125.1 [q, $^3J(^{19}F, ^{13}C) = 3.7$ Hz, m- C_6H_4], 94.6 [d, $^1J(^{89}Y, ^{13}C) = 2.3$ Hz, C_8H_8], 68.1 (THF), 26.3 (THF), 2.1 (SiMe₃). – $C_{26}H_{38}F_3N_2O_2Si_2Y$ (612.6): ber. C 52.3, H 6.4, N 4.7; gef. C 52.3, H 6.4, N 4.8.

[N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato](cyclooctatetraenyl)-(tetrahydrofuran)cer(III) (**4**): Zu einer Lösung von 2.6 g (2.4 mmol) $[(C_8H_8)Ce(\mu-O_3SCF_3)(THF)_2]_2$ in 40 ml THF tropft man bei 0°C 1.3 g (4.8 mmol) $Li[PhC(NSiMe_3)_2]$ in 30 ml THF. Nach 1 h entfernt man das Kältebad und läßt noch 12 h bei Raumtemp. reagieren. Anschließend wird die Reaktionslösung eingeeengt und der Rückstand mit 50 ml Toluol extrahiert. Man filtriert und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird mit 30 ml Hexan versetzt, 2 h gerührt, abfiltriert und getrocknet. Ausb. 1.6 g (58%) orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 185°C (Zers.). – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu} = 1303$ cm^{-1} m, 1246 m, 1175 st, 1090 m, 1059 st, 1002 m, 985 m, 916 m, 893 m, 841 st, 800 m, 756 m, 704 m, 683 m, 649 m, 526 m, 476 m. – MS (EI), m/z (%): 146 (38) $[Si_2Me_6^+]$, 104 (100) $[C_8H_8^+]$, 103 (38) $[PhCN^+]$, 77 (40) $[C_6H_5^+]$, 73 (8) $[SiMe_3^+]$. – 1H -NMR ($[D_8]THF$, 250.1 MHz): $\delta = 10.51$ (m, 4H, o-Ph), 8.82 (m, 4H, m-Ph), 8.48 (m, 2H, p-Ph), 3.63 (m, 4H, THF), 1.81 (m, 4H, THF), 1.37 (s, 8H, C_8H_8), 0.55 (s, 18H, SiMe₃). – ^{29}Si -NMR ($[D_8]THF$, 49.7 MHz): $\delta = -9.3$ (s). – $C_{25}H_{39}CeN_2OSi_2$ (579.8): ber. C 51.8, H 6.8, N 4.8; gef. C 50.7, H 6.5, N 4.3.

(Cyclooctatetraenyl)[4-methoxy-N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinato](tetrahydrofuran)cer(III) (**5**): Analog **4** aus 1.5 g (1.8 mmol) $[(C_8H_8)Ce(\mu-Cl)(THF)_2]_2$ und 1.1 g (3.6 mmol) $Na[4-MeOC_6H_4C(NSiMe_3)_2]$; Ausb. 1.4 g (64%) orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 302°C (Zers.). – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu} = 2233$ cm^{-1} m, 1653 m, 1608 st, 1577 m, 1511 st, 1259 sst, 1245 sst, 1035 st, 984 st, 936 m, 894 m, 800 sst, 754 m, 706 st, 641 m, 623 m, 599 m, 502 m, 466 m, 421 m. – MS (EI), m/z (%): 294 (8) $[MeOC_6H_4C(NSiMe_3)_2H^+]$, 146 (100) $[Si_2Me_6^+]$, 104 (7) $[C_8H_8^+]$, 73 (58) $[SiMe_3^+]$. – 1H -NMR ($[D_8]THF$, 250.1 MHz): $\delta = 10.90$ (m, 2H, o- C_6H_4), 8.53 (m, 2H, m- C_6H_4), 4.64 (s, 3H, OMe), 3.59 (m, 4H, THF), 1.75 (m, 4H, THF), 1.34 (s br, $\nu_{1/2} = 72$ Hz, 8H, C_8H_8), 0.64 (s, 18H, SiMe₃). – ^{29}Si -NMR ($[D_8]THF$, 49.7 MHz): $\delta = -9.9$ (s). – $C_{26}H_{41}CeN_2O_2Si_2$ (609.9): ber. C 51.2, H 6.8, N 4.6; gef. C 49.9, H 6.4, N 4.3.

[N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato](cyclooctatetraenyl)-(tetrahydrofuran)praseodym(III) (**6**): Analog **4** aus 2.6 g (2.4 mmol) $[(COT)Pr(\mu-O_3SCF_3)(THF)_2]_2$ und 1.3 g (4.8 mmol) $Li[PhC(NSiMe_3)_2]$; Ausb. 0.90 g (33%) gelbes, mikrokristallines Kristallpulver, Schmp. 285°C (Zers.). – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu} = 1426$ cm^{-1} st, 1307 m, 1258 st, 1244 sst, 1095 m, 1028 m, 1002 st, 985 sst, 916 m,

898 m, 840 sst, 801 m, 781 m, 756 m, 708 st, 684 m, 672 m, 641 m, 516 m, 479 st. – MS (EI), m/z (%): 263 (30) $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]^+$, 177 (22) $[\text{PhCNSiMe}_3]^+$, 146 (100) $[\text{Si}_2\text{Me}_6]^+$, 104 (70) $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$, 77 (41) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 73 (81) $[\text{SiMe}_3]^+$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 250.1 MHz): δ = 26.71 (m, 2H, *o*-Ph), 15.62 (m, 2H, *m*-Ph), 13.88 (m, 1H, *p*-Ph), 3.60 (m, 4H, THF), 1.87 (m, 4H, THF), –0.67 (s, 18H, SiMe₃), –7.95 (s br, $\nu_{1/2}$ = 27 Hz, 8H, C₈H₈). – $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 49.7 MHz): δ = –9.0 (s). – C₂₅H₃₉N₂OPrSi₂ (580.8): ber. C 51.7, H 6.8, N 4.8; gef. C 50.9, H 6.6, N 4.5.

(*Cyclooctatetraenyl*)[4-methoxy-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-benzamidinato](*tetrahydrofuran*)praseodym(III) (7): Analog 4 aus 1.5 g (1.8 mmol) $[(\text{COT})\text{Pr}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ und 1.1 g (3.6 mmol) Na[4-MeOC₆H₄C(NSiMe₃)₂]; Ausb. 1.1 g (50%) gelbes, mikrokristallines Produkt, Schmp. 255°C (Zers.). – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 1653 cm^{–1} st, 1609 st, 1577 m, 1510 sst, 1292 m, 1248 sst, 1095 sst, 1039 sst, 985 st, 934 m, 869 m, 840 sst, 800 sst, 754 st, 694 st, 642 m, 623 m, 600 m, 519 m, 464 m, 387 m. – MS (EI), m/z (%): 207 (24) $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CNSiMe}_3]^+$, 146 (100) $[\text{Si}_2\text{Me}_6]^+$, 104 (6) $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$, 73 (22) $[\text{SiMe}_3]^+$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 250.1 MHz): δ = 26.76 (m, 2H, *o*-C₆H₄), 15.18 (m, 2H, *m*-C₆H₄), 7.98 (s, 3H, OMe), 3.48 (m, 4H, THF), 1.71 (m, 4H, THF), –0.69 (s, 18H, SiMe₃), –8.16 (s br, $\nu_{1/2}$ = 28 Hz, 8H, C₈H₈). – $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 49.7 MHz): δ = –9.8 (s). – C₂₆H₄₁N₂O₂PrSi₂ (610.7): ber. C 51.1, H 6.8, N 4.6; gef. C 50.0, H 6.3, N 4.4.

[*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato](*cyclooctatetraenyl*)(*tetrahydrofuran*)neodym(III) (8): Analog 4 aus 2.6 g (2.4 mmol) $[(\text{COT})\text{Nd}(\mu\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{THF})_2]_2$ und 1.3 g (4.8 mmol) Li[PhC(NSiMe₃)₂]; Ausb. 1.3 g (48%), blaugrüner Feststoff, Schmp. 278°C (Zers.). – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 1661 cm^{–1} m, 1426 sst, 1306 m, 1258 st, 1244 sst, 1090 m, 1041 st, 1002 st, 985 sst, 917 m, 895 m, 830 sst, 801 m, 782 st, 757 st, 707 sst, 684 m, 599 m, 480 st, 434 m. – MS (EI), m/z (%): 263 (8) $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]^+$, 146 (38) $[\text{Si}_2\text{Me}_6]^+$, 104 (74) $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$, 103 (62) $[\text{PhCN}^+]$, 77 (44) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 73 (100) $[\text{SiMe}_3]^+$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 250.1 MHz): δ = 20.09 (m, 2H, *o*-Ph), 12.91 (m, 2H, *m*-Ph), 11.57 (m, 1H, *p*-Ph), 3.67 (m, 4H, THF), 1.78 (m, 4H, THF), –0.51 (s, 18H, SiMe₃), –11.26 (s br, $\nu_{1/2}$ = 72 Hz, 8H, C₈H₈). – $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 49.7 MHz): δ = –9.2 (s). – C₂₅H₃₉N₂NdOSi₂ (581.8): ber. C 51.6, H 6.8, N 4.8; gef. C 50.7, H 6.5, N 4.7.

(*Cyclooctatetraenyl*)[4-methoxy-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-benzamidinato](*tetrahydrofuran*)neodym(III) (9): Analog 4 aus 1.6 g (1.8 mmol) $[(\text{COT})\text{Nd}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ und 1.1 g (3.6 mmol) Na[4-MeOC₆H₄C(NSiMe₃)₂]; Ausb. 1.5 g (69%), grüner Feststoff, Schmp. 210°C (Zers.). – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 2238 cm^{–1} m, 1609 st, 1511 st, 1410 sst, 1423 sst, 1289 st, 1257 st, 1246 sst, 1105 m, 1033 st, 986 sst, 892 m, 841 sst, 800 m, 754 st, 702 sst, 642 st, 624 m, 509 m, 421 m. – MS (EI), m/z (%): 293 (57) $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^+$, 279 (23) $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)(\text{NSiMe}_2\text{H})^+]$, 207 (36) $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CNSiMe}_3]^+$, 146 (100) $[\text{Si}_2\text{Me}_6]^+$, 104 (12) $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$, 73 (72) $[\text{SiMe}_3]^+$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 250.1 MHz): δ = 20.36 (m, 2H, *o*-C₆H₄), 12.80 (m, 2H, *m*-C₆H₄), 6.92 (s, 3H, OMe), 3.59 (m, 4H, THF), 1.91 (m, 4H, THF), 0.05 (s, 18H, SiMe₃), –11.12 (s br, $\nu_{1/2}$ = 78 Hz, 8H, C₈H₈). – $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 49.7 MHz): δ = –9.7 (s). – C₂₆H₄₁N₂O₂NdSi₂ (612.0): ber. C 51.0, H 6.8, N 4.6; gef. C 49.8, H 6.4, N 4.4.

[*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato](*cyclooctatetraenyl*)(*tetrahydrofuran*)samarium(III) (10): Analog 1 aus 0.30 g (0.4 mmol) $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Sm}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ und 0.27 g (0.8 mmol) Na[PhC(NSiMe₃)₂](Et₂O)_{0.5}. Die Kristallisation von 10 erfolgte aber aus THF/*n*-Hexan (2.5:1) bei –78°C. Man erhält 0.30 g (64%) roten, mikrokristallinen Feststoff, Schmp. 277°C (Zers.). – MS (^{152}Sm , 250°C), m/z (%): 519 (10) $[\text{M}^+ - \text{THF}]$, 417 (100) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{C}_8\text{H}_8]$,

264 (23) $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{H}^+]$, 256 (8) $[\text{Sm}(\text{C}_8\text{H}_8)^+]$, 152 (6) $[\text{Sm}^+]$, 146 (24) $[\text{Si}_2\text{Me}_6]^+$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 270 MHz): δ = 10.20 (s, 8H, C₈H₈), 5.61–7.72 (m, 5H, Ph), 2.62 (m, 4H, THF), 0.86 (m, 4H, THF), 0.05 (s, 18H, SiMe₃). – C₂₅H₃₉N₂OSi₂Sm (590.2): ber. C 50.9, H 6.7, N 4.8; gef. C 50.7, H 6.6, N 4.8.

(*Cyclooctatetraenyl*)[4-methoxy-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-benzamidinato](*tetrahydrofuran*)samarium(III) (11): Analog 4 aus 1.6 g (1.8 mmol) $[(\text{COT})\text{Sm}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ und 1.1 g (3.6 mmol) Na[4-MeOC₆H₄C(NSiMe₃)₂]; Ausb. 1.3 g (58%) orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 271°C (Zers.). – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 1654 cm^{–1} m, 1609 m, 1511 m, 1300 m, 1258 st, 1246 sst, 1094 m, 1033 m, 986 st, 935 m, 890 m, 840 sst, 800 st, 754 m, 741 m, 701 sst, 641 m, 624 m, 599 m, 510 m, 421 m. – MS (EI), m/z (%): 517 (1) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{OCH}_3]$, 443 (2) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{C}_8\text{H}_8]$, 293 (36) $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^+$, 207 (80) $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CNSiMe}_3]^+$, 146 (100) $[\text{Si}_2\text{Me}_6]^+$, 104 (36) $[\text{C}_8\text{H}_8]^+$, 73 (58) $[\text{SiMe}_3]^+$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 250.1 MHz): δ = 10.15 (s, 8H, C₈H₈), 7.53 (m, 2H, *o*-C₆H₄), 6.98 (m, 2H, *m*-C₆H₄), 3.85 (s, 3H, OMe), 3.60 (m, 4H, THF), 1.73 (m, 4H, THF), 0.11 (s, 18H, SiMe₃). – $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 49.7 MHz): δ = –5.2 (s). – C₂₆H₄₁N₂O₂Si₂Sm (622.2): ber. C 50.2, H 6.6, N 4.5; gef. C 49.8, H 6.3, N 4.7.

[*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato](*cyclooctatetraenyl*)(*tetrahydrofuran*)thulium(III) (12): Analog 1 aus 0.66 g (0.9 mmol) $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Tm}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ und 0.58 g (1.8 mmol) Na[PhC(NSiMe₃)₂](Et₂O)_{0.5}; Ausb. 0.72 g (61%) gelbe Kristalle, Schmp. 283°C (Zers.). – MS (220°C), m/z (%): 536 (89) $[\text{M}^+ - \text{THF}]$, 521 (100) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Me}]$, 459 (14) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Ph}]$, 432 (12) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{C}_8\text{H}_8]$, 273 (42) $[\text{Tm}(\text{C}_8\text{H}_8)^+]$, 264 (24) $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{H}^+]$, 169 (25) $[\text{Tm}^+]$, 146 (88) $[\text{Si}_2\text{Me}_6]^+$. – C₂₅H₃₉N₂OSi₂Tm · 0.5 C₇H₈ (654.8): ber. C 52.3, H 6.6, N 4.3; gef. C 50.5, H 6.5, N 4.5.

(*Cyclooctatetraenyl*)[4-methoxy-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-benzamidinato](*tetrahydrofuran*)thulium(III) (13): Analog 1 aus 0.60 g (0.8 mmol) $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Tm}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ und 0.50 g (1.6 mmol) Na[4-MeOC₆H₄C(NSiMe₃)₂]; Ausb. 0.70 g (69%) gelbe Kristalle, Schmp. 210°C (Zers.). – MS (210°C), m/z (%): 566 (100) $[\text{M}^+ - \text{THF}]$, 551 (74) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Me}]$, 459 (15) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}]$, 462 (9) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{C}_8\text{H}_8]$, 294 (3) $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{H}^+]$, 273 (35) $[\text{Tm}(\text{C}_8\text{H}_8)^+]$, 169 (15) $[\text{Tm}^+]$, 146 (38) $[\text{Si}_2\text{Me}_6]^+$. – C₂₆H₄₁N₂O₂Si₂Tm (638.7): ber. C 48.9, H 6.5, N 4.4; gef. C 48.8, H 6.4, N 4.4.

(*Cyclooctatetraenyl*)[4-(trifluormethyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-benzamidinato](*tetrahydrofuran*)thulium(III) (14): Analog 1 aus 0.72 g (1.0 mmol) $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Tm}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ und 0.79 g (1.8 mmol) Na[4-CF₃C₆H₄C(NSiMe₃)₂](Et₂O); Ausb. 0.95 g (70%) gelbe Nadeln. Schmp. 266°C (Zers.). – MS (250°C), m/z (%): 604 (70) $[\text{M}^+ - \text{THF}]$, 589 (100) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Me}]$, 459 (9) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3]$, 500 (6) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{C}_8\text{H}_8]$, 332 (22) $[\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{H}^+]$, 273 (26) $[\text{Tm}(\text{C}_8\text{H}_8)^+]$, 169 (17) $[\text{Tm}^+]$, 146 (3) $[\text{Si}_2\text{Me}_6]^+$. – C₂₆H₃₈F₃N₂O₂Si₂Tm (692.7): ber. C 46.2, H 5.7, N 4.1; gef. C 46.2, H 5.7, N 4.2.

[*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato](*cyclooctatetraenyl*)(*tetrahydrofuran*)lutetium(III) (15): Analog 1 aus 0.60 g (0.8 mmol) $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ und 0.52 g (1.6 mmol) Na[PhC(NSiMe₃)₂](Et₂O)_{0.5}; Ausb. 0.75 g (71%) farblose Kristalle, Schmp. 286°C (Zers.). – MS (^{175}Lu , 225°C), m/z (%): 542 (100) $[\text{M}^+ - \text{THF}]$, 527 (86) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Me}]$, 465 (20) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Ph}]$, 438 (2) $[\text{M}^+ - \text{THF} - \text{C}_8\text{H}_8]$, 279 (39) $[\text{Lu}(\text{C}_8\text{H}_8)^+]$, 264 (16) $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{H}^+]$, 175 (2) $[\text{Lu}^+]$, 146 (83) $[\text{Si}_2\text{Me}_6]^+$. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 270 MHz): δ = 6.83–7.30 (m, 5H, Ph), 6.50 (s, 8H, C₈H₈), 3.55 (m, THF), 1.70 (m, THF), –0.25 (s, 18H, CH₃). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 67.92 MHz): δ = 184.0 (NCN), 143.5

(q-Ph), 126.5 und 128.4 (*o*-, *m*-Ph), 128.3 (*p*-Ph), 93.4 (C_8H_8), 70.0 (THF), 26.2 (THF), 2.2 ($SiMe_3$). – $C_{25}H_{39}LuN_2OSi_2 \cdot 0.5 C_7H_8$ (660.8): ber. C 51.8, H 6.6, N 4.2; gef. C 50.1, H 6.5, N 4.4.

(Cyclooctatetraenyl)[4-methoxy-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-benzamidinato](tetrahydrofuran)lutetium(III) (**16**): Analog **1** aus 0.91 g (1.2 mmol) $[(C_8H_8)Lu(\mu-Cl)(THF)_2]$ und 0.75 g (2.4 mmol) $Na[4-MeOC_6H_4C(NSiMe_3)_2]$; Ausb. 1.12 g (72%) farblose Kristalle, Schmp. 235°C (Zers.). – MS (^{175}Lu , 200°C), *m/z* (%): 572 (94) $[M^+ - THF]$, 557 (85) $[M^+ - THF - Me]$, 465 (21) $[M^+ - THF - C_6H_4OMe]$, 468 (2) $[M^+ - THF - C_8H_8]$, 294 (29) $[MeOC_6H_4C(NSiMe_3)_2H^+]$, 279 (64) $[Lu(C_8H_8)^+]$, 146 (100) $[Si_2Me_6^+]$. – 1H -NMR ($[D_8]THF$, 270 MHz): δ = 6.75 (m, 4H, *o*-, *m*- C_6H_4), 6.43 (s, 8H, C_8H_8), 3.71 (s, 3H, OMe), 3.54 (m, THF), 1.70 (m, THF), –0.23 (s, 18H, $SiMe_3$). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_8]THF$, 67.92 MHz): δ = 184.5 (NCN), 160.2 (*p*- C_6H_4), 136.1 (*q*- C_6H_4 an CN_2), 127.8 (*o*- C_6H_4), 113.7 (*m*- C_6H_4), 93.3 (C_8H_8), 68.2 (THF), 55.2 (OCH₃), 26.3 (THF), 2.1 ($SiMe_3$). – $C_{26}H_{41}LuN_2O_2Si_2$ (644.8): ber. C 48.4, H 6.4, N 4.4; gef. C 48.4, H 6.4, N 4.5.

(Cyclooctatetraenyl)[4-(trifluormethyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-benzamidinato](tetrahydrofuran)lutetium(III) (**17**): Analog **1** aus 0.71 g (0.9 mmol) $[(C_8H_8)Lu(\mu-Cl)(THF)_2]$ und 0.77 g (1.8 mmol) $Na[4-CF_3C_6H_4C(NSiMe_3)_2](Et_2O)$; Ausb. 0.81 g (66%) farblose Nadeln, Schmp. 264°C (Zers.). – MS (^{175}Lu , 200°C), *m/z* (%): 610 (16) $[M^+ - THF]$, 595 (21) $[M^+ - THF - Me]$, 465 (3) $[M^+ - THF - C_6H_4CF_3]$, 332 (19) $[CF_3C_6H_4C(NSiMe_3)_2H^+]$, 279 (11) $[Lu(C_8H_8)^+]$, 146 (100) $[Si_2Me_6^+]$. – 1H -NMR ($[D_8]THF$, 270 MHz): δ = 7.55 (m, 1H, *m*- C_6H_4), 7.06 (m, 1H, *o*- C_6H_4), 6.45 (s, 4H, C_8H_8), 3.54 (m, THF), 1.70 (m, THF), –0.24 (s, 9H, $SiMe_3$). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($[D_8]THF$, 67.92 MHz): δ = 181.9 (NCN), 147.0 (*q*- C_6H_4 an CN_2), 130.4 [*q*, $^2J(^{19}F, ^{13}C)$ = 32.0 Hz, *p*- C_6H_4], 127.3

(*o*- C_6H_4), 125.6 [*q*, $^3J(^{19}F, ^{13}C)$ = 3.8 Hz, *m*- C_6H_4], 125.2 [*q*, $^1J(^{19}F, ^{13}C)$ = 270.0 Hz, CF_3], 93.5 (C_8H_8), 68.2 (THF), 26.3 (THF), 2.1 ($SiMe_3$). – $C_{26}H_{38}F_3LuN_2O_2Si_2$ (698.7): ber. C 45.7, H 5.6, N 4.1; gef. C 45.7, H 5.6, N 4.2.

(Cyclooctatetraenyl)[diphenylbis(trimethylsilylimido)phosphinato](tetrahydrofuran)cer(III) (**18**): Zur Suspension von 1.9 g (2.3 mmol) $[(COT)Ce(\mu-Cl)(THF)_2]_2$ in 50 ml THF gibt man bei 0°C tropfenweise 1.7 g (4.6 mmol) $Li[Ph_2P(NSiMe_3)_2]$ in 40 ml THF. Nach 30 min wird die Kühlung entfernt, und man läßt anschließend 12 h bei Raumtemp. reagieren. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 50 ml Toluol versetzt. Man filtriert das gebildete LiCl ab und extrahiert den Filtrationsrückstand zweimal. Das Filtrat wird eingengt und mit 40 ml Hexan 12 h gerührt. Abfiltrieren und Trocknen des Produkts i. Vak. liefert 2.6 g (84%) grünbraunen, mikrokristallinen Feststoff, Schmp. 343°C (Zers.). – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 1713 cm^{-1} m, 1606 m, 1259 sst, 1181 m, 1141 st, 1106 sst, 1028 st, 933 m, 899 m, 856 m, 830 sst, 804 st, 745 m, 709 sst, 696 st, 664 m, 617 m, 568 m, 538 st, 527 st, 416 m. – MS (EI), *m/z* (%): 603 (54) $[M^+ - THF]$, 588 (18) $[M^+ - THF - CH_3]$, 345 (100) $[Ph_2P(NSiMe_3)(NSiMe_2H)^+]$, 146 (74) $[Si_2Me_6^+]$, 73 (86) $[SiMe_3^+]$. – 1H -NMR ($[D_8]THF$, 250.1 MHz): δ = 14.58 (m, 4H, *o*-Ph), 9.51 (m, 4H, *m*-Ph), 9.00 (m, 2H, *p*-Ph), 3.58 (m, 4H, THF), 1.73 (m, 4H, THF), 0.79 (s br, $\nu_{1/2}$ = 63 Hz, 8H, C_8H_8), –5.60 (s, 18H, $SiMe_3$). – ^{31}P -NMR ($[D_8]THF$, 75.4 MHz): δ = 17.3 (s br, 79 Hz). – ^{29}Si -NMR ($[D_8]THF$, 49.7 MHz): δ = –17.6 [d, $^2J(^{29}Si, ^{31}P)$ = 19 Hz]. – $C_{30}H_{44}CeN_2OPSi_2$ (675.3): ber. C 53.4, H 6.6, N 4.2; gef. C 52.8, H 6.3, N 4.0.

(Cyclooctatetraenyl)[diphenylbis(trimethylsilylimido)phosphinato](tetrahydrofuran)praseodym(III) (**19**): Analog **18** aus 1.9 g (2.3 mmol) $[(COT)Pr(\mu-Cl)(THF)_2]_2$ und 1.7 g (4.6 mmol)

Tab. 2. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von **12**, **16** und **20** (Standardabweichungen in Klammern)

	12	16	20
Summenformel	$C_{25}H_{39}N_2OSi_2Tm \cdot 0.5 C_7H_8$	$C_{26}H_{41}LuN_2O_2Si_2$	$C_{30}H_{44}N_2NdOPSi_2$
Molmasse [g mol ^{–1}]	654.77	644.77	680.06
Kristallgröße [mm]	0.15 × 0.1 × 0.3	0.5 × 0.35 × 0.3	0.2 × 0.2 × 0.2
<i>a</i> [pm]	1026.7(2)	1025.7(4)	1104.3(1)
<i>b</i> [pm]	1645.9(3)	1845.4(5)	1527.7(2)
<i>c</i> [pm]	1785.1(4)	1533.4(59)	1895.6(3)
β [°]	99.10(2)	102.14(3)	97.09(1)
<i>V</i> [nm ³]	2.978(1)	2.838(3)	3.1735(7)
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [Mg m ^{–3}]	1.463	1.509	1.423
μ [cm ^{–1}]	31.2	39.9	17.9
<i>F</i> (000)	1232	1277	1396
<i>T</i> [K]	135	173	153
Meßbereich [°]	1 ≤ 2 Θ ≤ 54	2 ≤ 2 Θ ≤ 48	8 ≤ 2 Θ ≤ 50
Abtastmodus	$\omega - 2\Theta$	$\omega - 2\Theta$	$\omega - 2\Theta$
Abtastwinkel [°]	(0.60 + 0.35 tan Θ)	(0.67 + 0.35 tan Θ)	–
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	0→13, 0→21, –22→22	0→11, 0→16, –12→13	–13→13, –18→18, –22→22
gemessene Reflexe	6403	5089	8667
unabhängige Reflexe	6073 (<i>R</i> _{int} = 0.0318)	4448 (<i>R</i> _{int} = 0.0353)	5563 (<i>R</i> _{int} = 0.0460)
beobachtete Reflexe	5270 mit <i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)	3858 mit <i>F</i> _o ² > 3 σ (<i>F</i> _o ²)	4328 mit <i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)
benutzte Reflexe	5270	3858	5561
Zahl der benutzten Restraints	–	–	23
max. shift/error (Δ /σ)	0.000	<0.01	0.000
min/max. Restelektronendichte [e/nm ³]	–814/858	–971/997	–428/747
verfeinerte Parameter	343	298	367
<i>R</i> = $\sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0310	0.0238	0.0342 <i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)
<i>R</i> _w = $[\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$	0.0381	0.0302	–
<i>wR</i> ₂ = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2}$	–	–	0.0704 für alle Daten
Gewichtsschema	1/[σ (<i>F</i>)] ²	1/[σ (<i>F</i>)] ²	$w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0193 \cdot P)^2 + 4.5434 P]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$

Li[Ph₂P(NSiMe₃)₂]; Ausb. 2.4 g (78%) orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 265°C (Zers.). – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 3192 cm⁻¹ m, 2670 m, 1305 m, 1261 sst, 1217 m, 1109 sst, 1022 st, 932 st, 859 st, 841 st, 829 sst, 801 st, 746 m, 711 sst, 695 st, 663 m, 617 m, 536 st. – MS (EI), *m/z* (%): 604 (10) [M⁺ – THF], 589 (4) [M – THF – CH₃]⁺, 345 (12) [Ph₂P(NSiMe₃)(NSiMe₂H)⁺], 207 (100) [PhPN₂SiMe₃]⁺, 146 (28) [Si₂Me₆]⁺, 73 (58) [SiMe₃]⁺. – ¹H-NMR ([D₈]THF, 250.1 MHz): δ = 20.85 (m, 4H, *o*-Ph), 11.20 (m, 4H, *m*-Ph), 10.51 (m, 2H, *p*-Ph), 2.35 (m, 4H, THF), 1.39 (m, 4H, THF), –6.99 (s, 18H, SiMe₃), –9.10 (s, 8H, C₈H₈). – ³¹P-NMR ([D₈]THF, 75.4 MHz): δ = 11.2 (br). – ²⁹Si-NMR ([D₈]THF, 49.7 MHz): δ = –17.5 [d, ²*J*(²⁹Si, ³¹P) = 20 Hz]. – C₃₀H₄₄N₂OPPrSi₂ (676.8): ber. C 53.3, H 6.6, N 4.1; gef. C 52.1, H 6.2, N 3.8.

(Cyclooctatetraenyl)[diphenylbis(trimethylsilylimido)phosphinato](tetrahydrofuran)neodym(III) (**20**): Analog **18** erhält man aus 1.9 g (2.3 mmol) [(COT)Nd(μ-Cl)(THF)]₂ und 1.7 g (4.6 mmol) Li[Ph₂P(NSiMe₃)₂]; Ausb. 2.4 g (77%) grünes Kristallpulver, Schmp. 255°C (Zers.). – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 1259 cm⁻¹ sst, 1126 m, 1109 sst, 1022 m, 932 m, 856 st, 839 sst, 803 st, 710 st, 696 st, 416 m. – MS (EI), *m/z* (%): 607 (7) [M⁺ – THF], 592 (4) [M⁺ – THF – CH₃], 503 (4) [M⁺ – C₈H₈], 360 (27) [Ph₂P(NSiMe₃)₂]⁺, 345 (100) [Ph₂P(NSiMe₃)(NSiMe₂H)⁺], 146 (20) [Si₂Me₆]⁺, 73 (78) [SiMe₃]⁺. – ¹H-NMR ([D₈]THF, 250.1 MHz): δ = 17.02 (m, 4H, *o*-Ph), 10.01 (m, 4H, *m*-Ph), 9.50 (m, 2H; *p*-Ph), 3.63 (m, 4H, THF), 1.84 (m, 4H, THF), –4.18 (s, 18H, SiMe₃), –11.77 (s br, *v*_{1/2} = 80 Hz, 8H, C₈H₈). – ³¹P-NMR ([D₈]THF, 75.4 MHz): δ = –180.7 (s). – ²⁹Si-NMR ([D₈]THF, 49.7 MHz): δ = –17.6 [d, ²*J*(²⁹Si, ³¹P) = 18 Hz]. – C₃₀H₄₄N₂NdOPSi₂ (680.1): ber. C 53.0, H 6.5, N 4.1; gef. C 52.4, H 6.1, N 3.8.

(Cyclooctatetraenyl)[diphenylbis(trimethylsilylimido)phosphinato](tetrahydrofuran)samarium(III) (**21**): Analog **18** aus 2.0 g (2.3 mmol) [(COT)Sm(μ-Cl)(THF)]₂ und 1.7 g (4.6 mmol) Li[Ph₂P(NSiMe₃)₂]; Ausb. 2.5 g (78%) rotes Kristallpulver, Schmp. 246°C (Zers.). – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu}$ = 3075 cm⁻¹ m, 1437 sst, 1308 m, 1258 sst, 1247 sst, 1126 st, 1100 sst, 1069 sst, 1028 sst, 932 st, 858 sst, 830 sst, 802 sst, 746 st, 712 sst, 696 sst, 664 st, 622 m, 554 m, 537 st, 464 m, 418 m, 347 st. – MS (EI), *m/z* (%): 511 (10) [M⁺ – THF – C₈H₈], 360 (20) [Ph₂P(NSiMe₃)₂]⁺, 345 (100) [Ph₂P(NSiMe₃)(NSiMe₂H)⁺], 104 (22) [C₈H₈]⁺, 73 (12) [SiMe₃]⁺. – ¹H-NMR ([D₈]THF, 250.1 MHz): δ = 9.92 (s, 8H, C₈H₈), 7.59 (m, 4H, *o*-Ph), 7.16 (m, 6H, *m,p*-Ph), 3.59 (m, 4H, THF), 1.73 (m, 4H, THF), –0.56 (s, 18H, SiMe₃). – ³¹P-NMR ([D₈]THF, 75.4 MHz): δ = 62.4 (s br, *v*_{1/2} = 27 Hz). – ²⁹Si-NMR ([D₈]THF, 49.7 MHz): δ = –15.4 [d, ²*J*(²⁹Si, ³¹P) = 31 Hz]. – C₃₀H₄₄N₂OPSi₂Sm (687.8): ber. C 52.4, H 6.4, N 4.1; gef. C 51.7, H 6.2, N 3.9.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **12**, **16** und **20**: Eine Zusammenfassung der Datensammlungsverfahren und der Kristalldaten der Strukturen wird in Tab. 2 gegeben. Die Datensammlungen erfolgten bei **12** und **16** mit einem Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer und bei **20** mit einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer, alle mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.073 pm). Bei **12** wurde eine empirische und bei **16** und **20** eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Alle drei Strukturen wurden mit Patterson-Methoden gelöst^[39]. Die Verfeinerung erfolgte bei **12** und **16** nach *F*-^[40] und bei **20** nach *F*²-Werten^[41]. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoff-Atome wurden ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert, wobei bei **12** und **16** die isotropen *B*_{eq} der Wasserstoff-Atome auf 1.3 *B*_{eq} des zugehörigen Kohlenstoff-Atoms und bei **20** die *U*(H)-Werte auf 1.2(*C*_{Ph}–H) bzw. 1.5mal (*C*_{Me}–H) den entsprechenden *U*(C)-Werten gesetzt wurden. Drei Kohlenstoff-Atome des THF-Liganden in **20** sind fehlgeordnet. Sie wur-

den mit Abstandsrestraints verfeinert. Die Besetzung verfeinerte auf 60:40 und wurde abschließend festgehalten^[42].

- [1] 88. Mitteilung: H. Schumann, J. Winterfeld, E. C. E. Rosenthal, H. Hemling, L. Esser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] 5. Mitteilung: U. Kilimann, M. Noltemeyer, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, H.-G. Schmidt, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 469, C27–C30.
- [3] H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 475–493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 484–508.
- [4] F. Mares, K. O. Hodgson, A. Streitwieser, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, C68–C70.
- [5] K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 3030–3035.
- [6] K. O. Hodgson, F. Mares, D. F. Starks, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8650–8658.
- [7] A. Westerhoff, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 116, 319–322.
- [8] Q. Shen, W. Chen, Y. Yin, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1251–1256.
- [9] K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 171–175.
- [10] A. L. Wayda, *Organometallics* **1983**, 2, 565–566.
- [11] K. Mashima, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3697–3700.
- [12] J. D. Jamerson, A. P. Masino, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, C33–C36.
- [13] K. Wen, Z. Jin, W. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 680–681.
- [14] P. Bruin, M. Booi, J. H. Teuben, A. Oskam, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, 17–23.
- [15] M. Booi, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 79–86.
- [16] H. Schumann, C. Janiak, R. D. Köhn, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 365, 137–150.
- [17] H. Schumann, R. D. Köhn, F. W. Reier, A. Dietrich, J. Pickardt, *Organometallics* **1989**, 8, 1388–1392.
- [18] H. Schumann, J. Sun, A. Dietrich, *Monatsh. Chem.* **1990**, 121, 747–753.
- [19] A. Greco, G. Bertolini, S. Cesca, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 21, 245–250.
- [20] A. L. Wayda, R. D. Rogers, *Organometallics* **1985**, 4, 1440–1444.
- [21] U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 469, C10–C14.
- [22] H. Schumann, J. Winterfeld, R. D. Köhn, L. Esser, S. Sun, A. Dietrich, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 907–912.
- [23] H. Schumann, J. Winterfeld, L. Esser, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1212–1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1208–1210.
- [24] H. Schumann, J. Winterfeld, F. H. Görlitz, J. Pickardt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 623–624.
- [25] U. Kilimann, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, C15–C17.
- [26] U. Kilimann, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 469, C5–C9.
- [27] M. Wedler, F. Knösel, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, H.-D. Amberger, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2171–2181.
- [28] F. T. Edelmann, *J. Alloys Compd.* **1994**, 207/208, 182–188.
- [29] R. T. Boeré, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, 161–167.
- [30] M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 21–45.
- [31] Messungen erfolgten mit einem Ramanspektrometer DILOR XY-System (Ar-Laser: λ = 515 nm).
- [32] J. Goffart, J. Fuger, B. Gilbert, B. Kanellakopulos, G. Duyckaerts, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 8, 403–412.
- [33] H. Schmidbaur, K. Schwirten, H.-H. Pickel, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 564–567.
- [34] W. Wolfsberger, W. Hager, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 433, 247–254.
- [35] A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltemeyer, S. Brooker, D. Stalke, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 327–335.
- [36] C. K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A., **1976**.
- [37] H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 456, 77.

- [³⁸] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Release 41, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A., 1990.
- [³⁹] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, 46, 467–473.
- [⁴⁰] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determinations*, Univ. of Cambridge, 1976.
- [⁴¹] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Univ. Göttingen, 1993.
- [⁴²] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58903, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[207/94]