

Monomere Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lanthanoid(III)-Komplexe mit raumerfüllenden Alkoxid- und Thiolat-Liganden: Molekülstruktur von $(C_5H_5)_2Yb(THF)[SC_6H_2(CF_3)_3-2,4,6]^{\star}$

Peter Poremba^a, Mathias Noltemeyer^b, Hans-Georg Schmidt^b, Frank T. Edelmann^{a,*}

^a Chemisches Institut der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Universitätsplatz 2, Gebäude M, D-39106 Magdeburg, Germany

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen, Germany

Eingegangen den 2. Mai 1995

Abstract

2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenol (R_FOH) reacts with $(C_5H_5)_3Ln$ ($Ln = Nd, Sm, Yb$) to give the mononuclear bis(cyclopentadienyl)lanthanide alkoxides $(C_5H_5)_2Ln(THF)(OR_F)$ [$Ln = Nd$ (1), Sm (2), Yb (3); $R_F = 2,4,6$ -tris(trifluormethyl)phenyl]. Similarly, $(C_5H_5)_2Yb(THF)(SR_F)$ (4) is obtained upon treatment of $(C_5H_5)_3Yb$ with 1 equiv. of R_FSH . The molecular structure of 4 was determined by X-ray diffraction. Compound 4 is the first mononuclear bis(cyclopentadienyl)lanthanide(III) thiolate complex.

Zusammenfassung

2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenol ($= R_FOH$) reagiert mit $(C_5H_5)_3Ln$ ($Ln = Nd, Sm, Yb$) zu den einkernigen Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-alkoxiden $(C_5H_5)_2Ln(THF)(OR_F)$ [$Ln = Nd$ (1), Sm (2), Yb (3); $R_F = 2,4,6$ -Tris(trifluormethyl)phenyl]. Entsprechend erhält man $(C_5H_5)_2Yb(THF)(SR_F)$ (4) durch Umsetzung von $(C_5H_5)_3Yb$ mit einem Äquivalent R_FSH . Die Molekülstruktur von 4 wurde röntgenographisch bestimmt. Verbindung 4 ist der erste einkernige Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid(III)-thiolatkomplex.

Keywords: Ytterbium; Organolanthanide complexes; Alkoxides; Thiolates; 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl derivatives; NMR spectroscopy

1. Einleitung

Organolanthanoid(III)-Komplexe mit Thiolat-, Selenolat- und Tellurolat-Liganden sind nach wie vor recht wenig untersucht [1,2]. Dies spiegelt die Tendenz der 'harten' Lanthanoid-Ionen wider, stabile Komplexe bevorzugt mit *O*- und *N*-Donorliganden zu bilden. Erst in neuerer Zeit werden immer häufiger Organometallkomplexe beschrieben, in denen die Lanthanoide auch an 'weiche' Donoratome wie Schwefel, Selen, Tellur oder Phosphor gebunden sind. Die ersten Verbindungen dieser Art im Bereich der Gruppe 16 waren die Metallo-cendithiocarbamate $(C_5Me_5)_2Ln(S_2CNEt_2)$ ($Ln = Nd, Yb$) [3]. Komplexe mit verbrückenden Thiolat- und

Selenolat-Liganden beschrieben Schumann et al. 1988. Die Verbindungen $(C_5H_5)_2Lu(\mu-S^tBu)_2Li(THF)_2$ und $(C_5H_5)_2Lu(\mu-SePh)_2Li(THF)_2$ konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden [4]. Verbrückung von zwei Lanthanoid-Ionen durch Thiolat-Liganden findet man auch in den gemischten Amido-Komplexen $[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_2(\mu-S^tBu)]_2$ ($Ln = Y, Eu, Gd$) [5]. Synthetisiert wurden alle diese Verbindungen durch Substitutionsreaktionen der entsprechenden Chlorokomplexe mit Alkalimetallthiolaten bzw. -selenolaten. In jüngster Zeit hat sich ein weiteres, eleganteres Syntheseverfahren bewährt. Dabei handelt es sich um Redoxreaktionen zwischen reaktiven Organolanthanoid(II)-Komplexen und Dichalkogeniden. Durch reduktive Spaltung von E—E-Bindungen ($E = O, S, Se, Te$) mit $(C_5Me_5)_2Yb(OEt_2)$ und $(C_5Me_5)_2Yb(NH_3)_2$ erhielten Andersen et al. erstmals monomere Organolanthanoid(III)-chalkogenolate mit endständigen ER-Liganden [6]. Analoge Reaktionen mit $(C_5Me_5)_2$ -

^{*} Herrn Professor Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

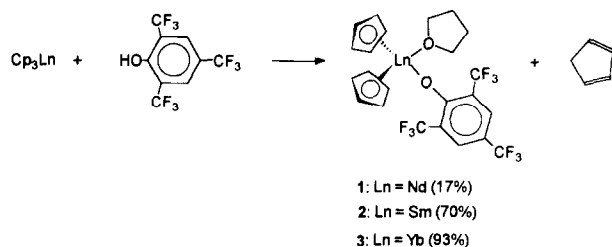
^{*} Corresponding author.

$\text{Sm}(\text{THF})_2$ wurden 1991 von uns beschrieben. Dabei konnten die Verbindungen $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{THF})[\text{SeC}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3-2,4,6]$ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{THF})[\text{TeC}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6]$ durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden [7].

Einkernige Verbindungen mit endständigen Chalkogenolat-Liganden konnten bislang nur erhalten werden, wenn zusätzlich zwei *Pentamethylcyclopentadienyl*-Liganden an das Lanthanoidmetall gebunden waren. Bei Anwesenheit von unsubstituierten oder monosubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden beobachtet man dagegen meist Dimerisierung zu Zweikernkomplexen mit Chalkogenolat-Brücken [8–15]. Eine Ausnahme bildet das monomere Alkoxid $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Ph}_2-2,6)(\text{THF})_2$, das den sehr sperrigen 2,6-Diphenylphenoxid-Liganden enthält [16]. Wir berichten hier über die Bildung einkerniger Komplexe des Typs $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ln}(\text{THF})(\text{ER})$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) durch Verwendung der sterisch anspruchsvollen Chalkogenolat-Anionen $\text{R}_\text{F}\text{O}^-$ und $\text{R}_\text{F}\text{S}^-$ [$\text{R}_\text{F} = 2,4,6$ -Tris(trifluormethyl)phenyl] [17–20].

2. Ergebnisse und Diskussion

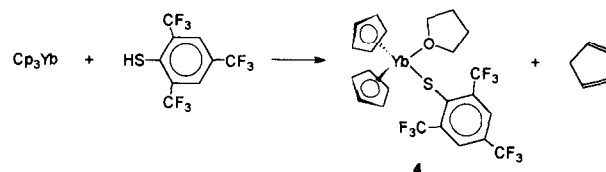
Läßt man auf eine Suspension von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Nd}$ in THF ein Äquivalent $\text{R}_\text{F}\text{OH}$ [18] einwirken, so geht die Neodymiumverbindung innerhalb weniger Minuten vollständig in Lösung. Aus dieser Lösung läßt sich hellblaues $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd}(\text{THF})(\text{OR}_\text{F})$ (**1**) mit 17% Ausbeute isolieren. In gleicher Weise sind auch die Samarium- und Ytterbium-Komplexe **2** und **3** leicht zugänglich:



Die Samariumverbindung **2** fällt in Form von zitronengelben Kristallen an, während **3** als leuchtend orangefarbenes, kristallines Produkt erhalten wird. Alle drei Alkoxid-Komplexe lassen sich spektroskopisch einwandfrei charakterisieren. Besonders starke paramagnetische Verschiebungen zeigen sich im ^1H -NMR-Spektrum des Ytterbium-Komplexes **3**. Hier treten die Aromatenprotonen als Singulett bei $\delta -2.30$ ppm in Resonanz. Ein breites Signal ($\nu_{1/2} = 258$ Hz) bei $\delta -39.77$ ppm läßt sich aufgrund seiner Intensität den Cyclopentadienylprotonen zuordnen. Multipletts bei $\delta 3.57$ und 1.66 ppm belegen die Koordination eines

THF-Moleküls. Im IR-Spektrum von **3** fällt auf, daß die Anzahl der CF_3 -Schwingungsbanden bei ca. 1620 cm^{-1} erhöht ist. Man findet Banden bei 1672 , 1636 , 1575 , 1555 und 1507 cm^{-1} . Dies kann als ein Indiz dafür gewertet werden, daß durch Yb—F-Wechselwirkungen die Symmetrie der CF_3 -Gruppen gestört wird [17]. Dafür spricht auch das ^{19}F -NMR-Spektrum von **3**. Hier ist die *o*- CF_3 -Resonanz ungewöhnlich stark tieffeldverschoben und verbreitert ($\delta -21.2$ ppm, $\nu_{1/2} = 216$ Hz). Das scharfe Singulett der *p*- CF_3 -Gruppen bei $\delta -64.9$ ppm erscheint dagegen weitgehend unbeeinflusst. Im EI-Massenspektrum beobachtet man als massenhöchsten Peak das unsolvatisierte Molekülion $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}(\text{OR}_\text{F})^+$ (m/z 601). Die Komplexe **1** und **2** liefern vergleichbare spektroskopische Befunde.

Ein homologer Thiolat-Komplex konnte nur im Falle des Ytterbiums in kristalliner Form isoliert werden. Gibt man zu einer Suspension von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Yb}$ in THF ein Äquivalent $\text{R}_\text{F}\text{SH}$ [19], geht der Ytterbiumkomplex innerhalb weniger Minuten vollständig in Lösung. Die Reaktion ist von einem auffälligen Farbumschlag von dunkelgrün nach orange begleitet. Orangefarbenes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}(\text{THF})(\text{SR}_\text{F})$ (**4**) läßt sich mit 60% Ausbeute isolieren.



Die spektroskopischen Daten von **4** gleichen weitgehend denen des Alkoxid-Komplexes **3**. Allerdings läßt das IR- und ^{19}F -NMR-Spektrum von **4** keinen Rückschluß auf das Vorliegen von Yb—F-Kontakten zu. Das ^{19}F -NMR-Signal der *o*- CF_3 -Gruppen erscheint nur wenig tieffeldverschoben bei $\delta -54.3$ ppm und ist deutlich weniger verbreitert als bei **3** ($\nu_{1/2} = 35$ Hz).

2.1. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **4** [21]

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **4** wurden durch Abkühlen (-20°C) einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in THF erhalten. Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 aufgeführt; Abb. 1 zeigt die Struktur von **4** im Kristall. Es handelt sich um den ersten strukturell charakterisierten einkernigen Bis(cyclopentadienyl)thiolat-Komplex eines Lanthanoidelements. Wegen des geringen Raumanspruchs der unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden enthält die Verbindung noch ein koordiniertes Lösungsmittelmolekül (THF). Dagegen wurde die ebenfalls monomere Verbindung $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6)$ aus etherischer Lösung solvolfrei isoliert [6]. Die Koordina-

Tabelle 1

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

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Yb(1)	2701(1)	7742(1)	3271(1)	19(1)
S(1)	3510(3)	5884(4)	3971(1)	28(1)
C(1)	1242(16)	7150(16)	2501(6)	43(4)
C(2)	2403(13)	6116(17)	2505(4)	36(3)
C(3)	2199(13)	5107(15)	2878(4)	32(3)
C(4)	896(15)	5504(18)	3124(6)	49(4)
C(5)	329(14)	6706(20)	2875(6)	49(4)
C(6)	4970(12)	9298(16)	3470(5)	36(3)
C(7)	3904(12)	10385(15)	3355(5)	34(3)
C(8)	3533(13)	10234(15)	2870(5)	35(3)
C(9)	4368(13)	9114(16)	2664(5)	35(3)
C(10)	5245(11)	8542(16)	3029(4)	28(3)
O(21)	935(7)	9060(9)	3659(3)	20(2)
C(22)	64(12)	8379(17)	4041(4)	33(3)
C(23)	-1415(12)	8917(16)	3933(5)	34(3)
C(24)	-1178(12)	10501(14)	3747(4)	28(3)
C(25)	144(11)	10310(14)	3430(4)	27(3)
C(11)	4961(11)	6325(13)	4361(4)	21(3)
C(12)	6297(11)	5642(13)	4304(4)	18(2)
C(13)	7401(11)	5876(13)	4626(4)	23(3)
C(14)	7238(11)	6792(14)	5037(4)	20(2)
C(15)	5918(13)	7491(12)	5102(4)	21(3)
C(16)	4793(13)	7282(12)	4762(5)	22(3)
C(121)	6586(13)	4621(16)	3882(5)	38(3)
F(121)	6407(8)	5286(9)	3453(2)	41(2)
F(122)	7979(8)	4132(9)	3883(3)	43(2)
F(123)	5808(8)	3342(9)	3871(3)	43(2)
C(141)	8450(12)	7117(14)	5355(5)	25(3)
F(141)	9263(7)	8270(11)	5194(3)	47(2)
F(142)	9338(7)	5964(10)	5414(3)	44(2)
F(143)	8065(9)	7569(8)	5802(3)	35(2)
C(161)	3445(12)	8130(15)	4858(4)	26(3)
F(161)	3101(6)	9080(7)	4492(2)	30(2)
F(162)	3550(7)	9019(9)	5253(3)	40(2)
F(163)	2313(8)	7247(8)	4928(3)	44(2)

^a U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

tionsgeometrie um das zentrale Ytterbiumatom kann als verzerrt pseudo-tetraedrisch beschrieben werden. Die formale Koordinationszahl ist 8. Die Abstände zwischen Ytterbium und den Cyclopentadienyl-Ringmittelpunkten (hier bezeichnet als X1A und X1B) betragen 231.0 bzw. 230.6 pm, wobei der mittlere Yb—C-Abstand zu 259.8(12) pm ermittelt wurde. Die Yb(1)—S(1)-Bindungslänge beträgt 263.9(3) pm. Mit einem Wert von 130.1° ist der X1A—Yb—X1B-Winkel der Metalloceneinheit gegenüber dem Tetraederwinkel am stärksten aufgeweitet. Dieser Wert ist typisch für Lanthanoid(III)-Metallocenderivate [2]. So findet man beispielsweise im verbrückten Thiolatkomplex $[(^i\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ce}(\mu\text{-S}^i\text{Pr})_2]$ einen Winkel von 131° zwischen Cerium und den Ringmittelpunkten [14]. Der Winkel X1B—Yb(1)—S(1) entspricht mit 113.7° in etwa dem Tetraederwinkel. Demgegenüber verengt sind die übrigen Winkel am Ytterbium [X1B—Yb(1)—O(21) 105.5° , X1A—Yb(1)—O(21) 102.5° , X1A—Yb(1)—S(1) 100.7°]. Der Winkel O(21)—Yb(1)—S(1) ist mit 100.1° deutlich größer als der vergleichbare O—Sm—Se-Winkel von $93.9(1)^\circ$ im Selenolatkomplex $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{SeR}_F)(\text{THF})$ [7]. Dies ist auf den wesentlich größeren Raumbedarf der C_5Me_5 -Liganden in der Samariumverbindung zurückzuführen. Mit $121.2(1)^\circ$ ist der Yb(1)—C(11)—S(1)-Winkel dem Bindungswinkel am Selen im $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{SeR}_F)(\text{THF})$ [$126.4(1)^\circ$] [7] vergleichbar.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter trockenem, nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig über

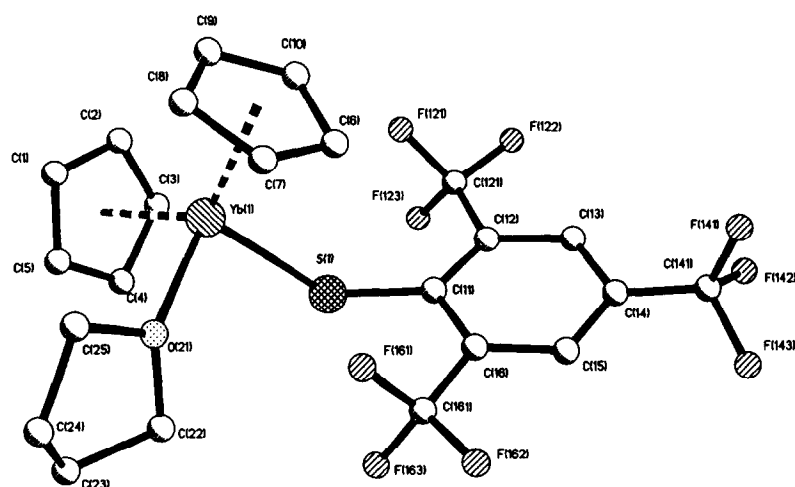


Abb. 1. Struktur von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}(\text{THF})(\text{SR}_F)$ (4) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): Yb(1)—X1A, 231.0; Yb(1)—X1B, 230.6; Yb(1)—C, 259.8(12) (Mittelwert); Yb(1)—S(1), 263.9(3); Yb(1)—F(161), 358.7; C(161)—F(161), 135.1(13); C(141)—F, 134.1(18) (Mittelwert); X1A—Yb(1)—X1B, 130.1° ; X1B—Yb(1)—S(1), 113.7° ; X1B—Yb(1)—S(1), 105.5° ; O(21)—Yb(1)—S(1), $100.1(2)^\circ$; Y(1)—S(1)—C(11) $121.2(1)^\circ$.

Na/Benzophenon getrocknet und vor Gebrauch unter N_2 frisch destilliert. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 180 und Bio-Rad FTS 7, Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten. 1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY und Bruker AM-250 (250 Mz, THF- d_8 , TMS extern). Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung [21]: Siemens-Stoe AED2 Vierkreisdiffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm), Graphitmonochromator, Meßtemperatur $-120^\circ C$; Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung mit SHELXTL PLUS (PC-Version). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt.

3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 1–4

Zur Suspension der angegebenen Menge $(C_5H_5)_3Ln$ ($Ln = Nd, Sm, Yb$) [22,23] in 50 ml THF gibt man R_FOH [18] bzw. R_FSH [19] in äquimolarer Menge (1:1) unverdünnt zu und läßt 30 min bei Raumtemperatur rühren. Dabei geht das Edukt innerhalb weniger Minuten vollständig in Lösung. Man filtriert über eine dünne Schicht Celite und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Waschen des Rückstands mit 30 ml Hexan und Trocknen im Vakuum liefert ein analysenreines Produkt.

3.1.1. *Bis*(η^5 -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxy]neodymium(III) (1)

Aus 0.20 g (0.6 mmol) $(C_5H_5)_3Nd$ und 0.1 ml (0.16 g, 0.6 mmol) R_FOH erhält man 0.07 g (17%) eines hellblauen Feststoffs. Gef.: C, 42.4; H, 4.2%. $C_{23}H_{20}F_9NdO_2$ (643.5) ber.: C, 42.9; H, 3.1%. IR (Nujol) (cm^{-1}): 1700 (st); 1633 (st); 1576 (sst); 1305 (sst); 1281 (sst); 1261 (st); 1186 (st); 918 (st); 892 (m); 686 (st). 1H -NMR (CD_3CN) δ : 9.90 (s br, 2H, C_6H_2); 3.55 (m, 4H, OCH_2); 3.18 (s br, $\nu_{1/2} = 34$ Hz, 5H, C_5H_5); 1.79 (m, 4H, CH_2); 1.20 (s br, $\nu_{1/2} = 38$ Hz, 5H, C_5H_5) ppm. ^{19}F -NMR (CD_3CN , 250 MHz) δ : -60.0 (s, 3F, $p-CF_3$); -62.9 (s br, $\nu_{1/2} = 140$ Hz, 6F, $o-CF_3$) ppm.

3.1.2. *Bis*(η^5 -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxy]samarium(III) (2)

Ausgehend von 0.57 g (1.7 mmol) $(C_5H_5)_3Sm$ und 0.3 ml (0.49 g, 1.7 mmol) R_FOH werden 0.75 g (70%) zitronengelbe Kristalle isoliert. Gef.: C, 41.5; H, 3.2%. $C_{23}H_{20}F_9O_2Sm$ (649.8) ber.: C, 42.4; H, 3.1%. IR (Nujol) (cm^{-1}): 1673 (st); 1637 (st); 1584 (st); 1569 (st); 1327 (sst); 1277 (sst); 1261 (sst); 1196 (sst); 1129 (sst); 920 (st); 862 (m); 687 (st). 1H -NMR (CD_3CN) δ : 9.48 (s, 10H, C_5H_5); 8.20 (s, 2H, C_6H_2); 3.66 (m, 4H, OCH_2); 1.80 (m, 4H, CH_2) ppm. ^{19}F -NMR (CD_3CN ,

250 MHz) δ : -59.3 (s, 6F, $o-CF_3$); -59.9 (s, 3F $p-CF_3$) ppm.

3.1.3. *Bis*(η^5 -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxy]ytterbium(III) (3)

0.61 g (1.7 mmol) $(C_5H_5)_3Yb$ und 0.3 ml (0.49 g, 1.7 mmol) R_FOH liefern 1.03 g (93%) leuchtend orangefarbene Kristalle, die sich ab $120^\circ C$ zersetzen. Gef.: C, 40.8; H, 3.1%. $C_{23}H_{20}F_9O_2Yb$ (672.5) ber.: C, 41.1; H, 3.0%. IR (Nujol) (cm^{-1}): 1672 (st); 1636 (st) 1575 (sst); 1507 (st); 1312 (sst); 1274 (sst); 1261 (sst) 1195 (sst); 1129 (sst); 919 (st); 872 (m). 1H -NMR (CD_3CN) δ : 3.57 (m, 4H, OCH_2); 1.66 (m, 4H, CH_2); -2.30 (s, 2H, C_6H_2); -39.77 (s br, $\nu_{1/2} = 258$ Hz, 10H, C_5H_5) ppm. ^{19}F -NMR (CD_3CN , 250 MHz) δ : -21.2 (s br, $\nu_{1/2} = 216$ Hz, 6F, $o-CF_3$); -64.9 (s, 3F, $p-CF_3$) ppm. EI-MS m/z (rel. Int. %): 601 (M – THF, 4); 297 (R_FO , 36); 285($R_FO - C$, 100); 250 ($R_FO - F - CO$, 56); 231 ($R_FO - 2F - CO$, 44).

3.1.4. *Bis*(η^5 -cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)[2,4,6-tris(trifluormethyl)thiophenolato]ytterbium(III) (4)

Aus 0.73 g (2.0 mmol) $(C_5H_5)_3Yb$ und 0.4 ml (0.62 g, 2.0 mmol) R_FSH erhält man 0.82 g (60%) orangefarbene Kristalle, die sich ab ca. $120^\circ C$ zersetzen. Gef.: C, 39.7; H, 3.0%. $C_{23}H_{20}F_9OSYb$ (688.5) ber.: C, 40.1; H, 2.9%. IR (Nujol) (cm^{-1}): 1624 (st); 1570 (st); 1288 (sst); 1280 (sst); 1267 (sst); 1190 (sst); 1136 (sst); 917 (st); 858 (st); 683 (st). 1H -NMR (CD_3CN) δ : 7.83 (s, 2H, C_6H_2); 3.88 (m, 4H, OCH_2); 1.89 (m, 4H, CH_2); -31.98 (s br, $\nu_{1/2} = 105$ Hz, 10H, C_5H_5) ppm. ^{19}F -NMR (CD_3CN , 250 MHz) δ : -54.3 (s br, $\nu_{1/2} = 35$ Hz, 6F, $o-CF_3$); -61.7 (s, 3F, $p-CF_3$) ppm. EI-MS m/z (rel. Int. %): 314 (R_FSH , 42); 294 ($R_FSH - F$, 100); 275 ($R_FSH - 2F$, 20); 225 ($R_FSH - CF_4$, 38).

3.2. Kristalldaten und Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [21]

$C_{23}H_{20}F_9OSYb$ (688.49); Kristallgröße: $1.0 \times 0.3 \times 0.2$ mm; monoklin; $P2_1/c$; $a = 936.7(1)$, $b = 885.0(1)$, $c = 2761(2)$ pm; $\beta = 90.88(4)^\circ$; $V = 2.289(2)$ nm³; $D_{ber.} = 1.998$ g cm⁻³; $Z = 4$; $\mu(Mo K\alpha) = 4.266$ mm⁻¹; 4309 gemessene Reflexe, davon 2975 symmetrieunabhängig und 2972 beobachtet mit $F \geq 3\sigma(F)$; 316 verfeinerte Parameter; $2\theta_{max} = 45^\circ$; $R = 0.069$; maximale/minimale Restelektronendichte: $+2.41 \times 10^2 / -2.74 \times 10^2$ e nm⁻³.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkung

- [1] H. Schumann, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 475; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 484.
- [2] F.T. Edelman, in E.W. Abel, F.G.A. Stone und G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Elsevier, Amsterdam, 1995 Band 4.
- [3] T.D. Tilley, R.A. Andersen, A. Zalkin und D.H. Templeton, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2644.
- [4] H. Schumann, I. Albrecht, M. Gallagher, E. Hahn, C. Muchmore und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 103.
- [5] H.C. Aspinall, D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, K.D. Sales und N.P.C. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1585.
- [6] D.J. Berg, R.A. Andersen und A. Zalkin, *Organometallics*, 7 (1988) 1858.
- [7] A. Recknagel, M. Noltemeyer, D. Stalke, U. Pieper, H.-G. Schmidt und F.T. Edelman, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 347.
- [8] H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks und J. Pickardt, *Organometallics*, 1 (1982) 1194.
- [9] Z. Wu, Z. Xu, X. You, X. Zhou und Z. Jin, *Polyhedron*, 12 (1992) 2673.
- [10] Z. Wu, Z. Xu, X. You, X. Zhou, Y. Xing und Z. Jin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 1494.
- [11] J. Stehr und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1993) 79.
- [12] G. Massarweh und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 444 (1993) 67.
- [13] W.J. Evans, R. Dominguez und T.P. Hanusa, *Organometallics*, 5 (1986) 1291.
- [14] S.D. Stults, R.A. Andersen und A. Zalkin, *Organometallics*, 9 (1990) 1623.
- [15] I.P. Beletskaya, A.Z. Voskoboinikov, A.K. Shestakova, A.I. Yanovsky, G.K. Fukin, L.N. Zacharov, Y.T. Struchkov und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 468 (1994) 121.
- [16] G.B. Deacon, S. Nickel und E.R.T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) C1.
- [17] F.T. Edelman, *Comm. Inorg. Chem.*, 12 (1992) 259.
- [18] H.W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer und F.T. Edelman, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3829.
- [19] G.E. Carr, R.D. Chambers, T.F. Holmes und D.G. Parker, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 13.
- [20] S. Brooker, F.T. Edelman, T. Kottke, H.W. Roesky, G.M. Sheldrick, D. Stalke und K.H. Whitmire, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 144.
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [22] G. Wilkinson und J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 6210.
- [23] G.B. Deacon, C.M. Forsyth, R.H. Newnham und T.D. Tuong, *Aust. J. Chem.*, 40 (1987) 895.