

# Ein ungewöhnliches biphenylsubstituiertes Lithiumchlorotriarylsamarat

## An Unusual Biphenylsubstituted Lithiumchlorotriarylsamarate

Mark Niemeyer\*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Reaktion eingegangen am 14. Januar 2005.

Professor Gerd Becker zum 65. Geburtstag gewidmet

**Abstract.** The reaction of the lithium biphenyl LiPmph (Pmph = 2',3',4',5',6'-pentamethylbiphenyl) with samarium trichloride in a molar ratio of 3 to 1 affords under elimination of only 2 equivalents lithium chloride the lithium samarate [(thf)<sub>3</sub>Li][ClSm(Pmph)<sub>3</sub>(thf)] in a yield of 45 %. In the obtained contact ion pair the samarium atom shows an only slightly distorted trigonal bipyramid coordination. Equatorial and axial positions are occupied by three propeller

like arranged biphenyl substituents, the Cl{...Li(thf)<sub>3</sub>} ligand, and a THF molecule, respectively. A rather unusual folding of the aryl ligands leads to comparably short distances of the Sm atom to the *ortho*-C–H-bonds and therefore to the formation of strong agostic interactions.

**Keywords:** Agostic interactions; Biphenyl substituents; DFT calculations; Organometallic compounds; Samarium

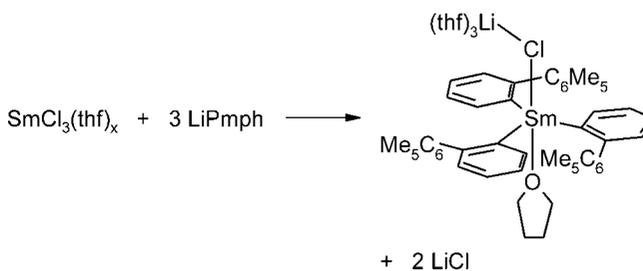
### Einleitung

$\sigma$ -Gebundene Organyle bilden wegen ihrer hohen Reaktivität und schweren Zugänglichkeit sowie wegen ihrer Verwendung in der homogenen Katalyse eine der interessantesten Substanzklassen der Seltenerdmetalle. Besonders gut untersucht wurden bisher mono- und disubstituierte Vertreter, die zusätzliche, meist  $\pi$ -gebundene Hilfsliganden wie Cyclopentadienyl oder Pentamethylcyclopentadienyl aufweisen. Sehr viel weniger ist über ausschließlich  $\sigma$ -gebundene homoleptische Lanthanoidorganyle der Zusammensetzung LnR<sub>2</sub> oder LnR<sub>3</sub> bekannt; dies gilt sowohl für donorsolvolfreie als auch basenstabilisierte Systeme [1–3]. Vielversprechende Kandidaten zur kinetischen Stabilisierung derartiger Verbindungen sind sterisch anspruchsvolle Arylliganden mit modifiziertem Biphenyl- oder *m*-Terphenyl-Grundgerüst [4]. Während letztere Ligandensysteme bei Seltenerdmetallorganyle in jüngster Zeit zunehmend Beachtung gefunden haben [5–9], fehlen entsprechende Untersuchungen für Biphenylsubstituenten [10]. Anders als bei *m*-Terphenylliganden, die bislang nur maximal zweimal an ein Seltenerdmetallatom koordiniert werden konnten [6, 7, 9], sollte der geringere sterische Anspruch bei den Biphenylsystemen die Einführung von drei Arylsubstituenten ermöglichen. Im folgenden wird über die Umsetzung eines sterisch anspruchsvollen Lithiumaryls mit Samariumtrichlorid und die Isolierung und Charakterisierung eines derartigen Vertreters berichtet.

### Ergebnisse und Diskussion

#### Synthese und Charakterisierung

Bei der Umsetzung von Lithium-2',3',4',5',6'-pentamethylbiphenyl (LiPmph) mit Samariumtrichlorid im Molverhältnis 3 zu 1 gelingt, wie erhofft, die Einführung von drei Arylsubstituenten. Es werden allerdings nur zwei Äquivalente Lithiumchlorid eliminiert, während das dritte komplex gebunden bleibt.



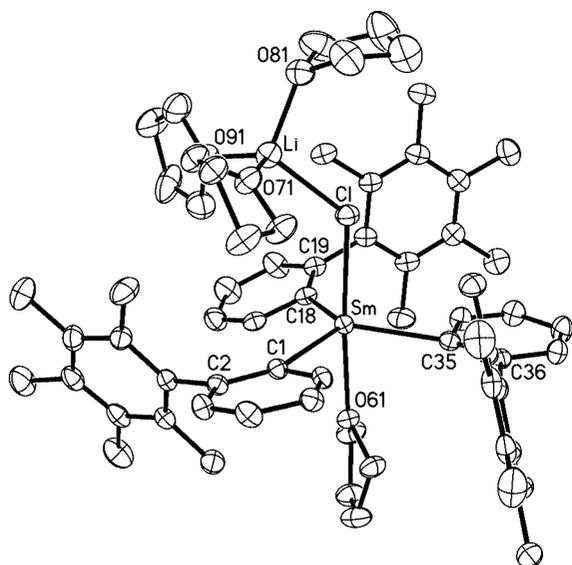
Schema 1 Darstellung des Lithiumsamarats 1.

Nach Kristallisation aus *n*-Pentan lassen sich hellbraune Kristalle des Komplexes (thf)<sub>3</sub>LiClSm(Pmph)<sub>3</sub>(thf) (**1**) mit einer Ausbeute von 45 % isolieren. Die Verbindung kann in fester Form bei –60 °C längere Zeit aufbewahrt werden, in Lösung ist sie dagegen thermisch recht labil. So wird etwa in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> innerhalb von 24 Stunden vollständige Zersetzung, unter Bildung des Arens PmphH und weiterer unbekannter Produkte, beobachtet.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer frisch bereiteten Lösung von **1** erkennt man im Aromatenbereich vier Signale, die sich aufgrund ihrer chemischen Verschiebung, Signalbreite und Multiplizität den Aren-Wasserstoffatomen der Pmph-Reste zuordnen lassen. Besonders auffällig ist die starke Tieffeldverschiebung des vicinalen Wasserstoffatoms H<sup>3</sup>

\* Priv.-Doz. Dr. M. Niemeyer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55  
D-70569 Stuttgart  
Fax: (49) 711 685 4241  
e-mail: mn@lanth.de

von 12,56 ppm, die mit der räumlichen Nähe des schwach paramagnetischen Samariumatoms erklärt werden kann. Die in der Festkörperstruktur beobachteten  $\text{Sm}\cdots\text{H}^3\text{-C}$ -Wechselwirkungen (siehe unten) sollten, falls sie auch in Lösung auftreten, aufgrund der damit einhergehenden Bindungsschwächung ebenfalls zu einer Verschiebung des  $\text{H}^3$ -Signals führen.



**Abb. 1** Molekülstruktur von  $(\text{thf})_3\text{LiClSm}(\text{Pmph})_3(\text{thf})\cdot\text{thf}$  (**1**·thf). (Darstellung ohne Wasserstoffatome; die Auslenkungsellipsoide sind auf 30 % skaliert). Das kokristallisierte Solvens-Molekül und die Fehlordnung in zwei koordinierten THF-Molekülen ist nicht dargestellt.

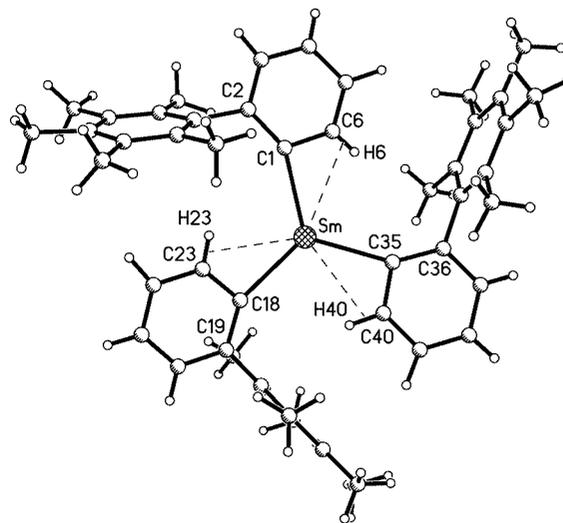
**Tabelle 1** Ausgewählte Bindungsparameter /pm, ° für **1**:

Sm–Cl	267,96(9)	C1–Sm–O61	87,90(8)
Sm–O61	246,5(2)	C18–Sm–O61	83,34(8)
Li–Cl	234,0(6)	C35–Sm–O61	81,79(8)
Li–O71	192,7(6)	C1–Sm–Cl	95,62(7)
Li–O81	192,6(7)	C18–Sm–Cl	96,73(7)
Li–O91	190,7(7)	C35–Sm–Cl	94,60(7)
Sm–Cl	245,9(3)	C1–Sm–C18	120,12(10)
Sm–C18	244,3(3)	C1–Sm–C35	118,14(9)
Sm–C35	244,8(3)	C18–Sm–C35	118,86(10)
Sm···C6	294,0(3)	Cl–Sm–O61	175,86(5)
Sm···C23	295,8(3)	Li–Cl–Sm	129,58(16)
Sm···C40	293,7(3)	C2–C1–C6	114,8(3)
Sm···H6	266(3)	C19–C18–C23	115,9(3)
Sm···H23	272(3)	C36–C35–C40	115,1(3)
Sm···H40	266(4)	Sm–Cl–C6	95,5(2)
O71–Li–O81	108,7(3)	Sm–Cl8–C23	97,3(2)
O71–Li–O91	116,3(3)	Sm–C35–C40	95,9(2)
O81–Li–O91	108,1(3)	Sm–Cl–C2	149,4(2)
Cl–Li–O71	107,5(3)	Sm–Cl8–C19	146,8(2)
Cl–Li–O81	105,8(3)	Sm–C35–C36	148,9(2)
Cl–Li–O91	109,9(3)		

Hellbraune, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Packungskomplexes **1**·thf wurden nach mehrwöchiger Lagerung bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  aus *n*-Heptan erhalten. Die Molekülstruktur (Abb. 1) besteht aus Kontaktionpaaren der Zusammensetzung  $[(\text{thf})_3\text{Li}][\text{ClSm}(\text{Pmph})_3(\text{thf})]$ , die keine nennenswerten Wechselwirkungen untereinander und

zum kokristallisierten THF-Molekül aufweisen. Im kationischen  $(\text{thf})_3\text{Li}\cdots\text{Cl}$ -Fragment hat das Li-Atom eine nur wenig verzerrte tetraedrische Umgebung. Die mittlere Li–O-Bindungslänge von 192,0 und der Li–Cl-Abstand von 234,0(6) pm entsprechen dabei den Erwartungen. Ähnliche Werte wurden beispielsweise in den Addukten  $(\text{thf})_3\text{Li}(\mu\text{-Cl})\text{Nd}(\text{OC}t\text{Bu}_3)_3$  (Li–O 191; Li–Cl 231 pm) [11] und  $(\text{thf})_3\text{Li}(\mu\text{-Cl})\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu}_3)_3$  (Li–O 192; Li–Cl 234 pm) [12] beobachtet.

Im Samarat-Anion weist das Metallatom als Koordinationspolyeder eine nur wenig verzerrte trigonale Bipyramide auf. Äquatoriale und axiale Positionen werden von den drei *ipso*-Kohlenstoffatomen der Biphenylsubstituenten bzw. dem  $\text{Cl}(\cdots\text{Li}(\text{thf})_3)$ -Liganden sowie dem Sauerstoffatom O61 eines THF-Moleküls eingenommen. Der unterschiedliche Platzbedarf der axialen Liganden gibt sich an den deutlich verschiedenen Winkeln Cl–Sm–C*n* und O61–Sm–C*n* von im Mittel 95,7 bzw. 84,3° sowie an der Auslenkung des Samariumatoms aus der Ebene der drei *ipso*-C-Atome von 24,2 pm zu erkennen. Mit einer Länge von 267,96(9) pm ist die Bindung zwischen Samarium- und Chloratom kürzer als im ebenfalls fünffach koordinierten, chlorid-verbrückten Dimer  $[\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$  (Sm–Cl 278,2 pm) [13]. Sie ist damit nur wenig länger als die Sm–Cl-Abstände in Verbindungen mit terminal gebundenem Chlorid (z. B.  $\text{SmCl}_3(\text{thf})_4$  265,7 pm [14]).



**Abb. 2** Ausschnitt aus der Struktur des Kontaktionenpaares **1** mit Blick senkrecht zur äquatorialen Ebene. Apikale Substituenten sind nicht eingezeichnet.

Ein Blick senkrecht zur äquatorialen Ebene (Abb. 2), wobei die apikalen Liganden nicht wiedergegeben sind, zeigt die ungewöhnliche Koordination der propellerartig angeordneten, annähernd  $\text{C}_3$ -symmetrischen Pentamethylbiphenyl-Substituenten. Man beobachtet dabei zwei jeweils stark unterschiedliche Sm–C<sub>*ipso*</sub>–C<sub>*ortho*</sub>-Winkel von gemittelt 96,2° und 148,4°, die offensichtlich eine Folge der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Atomen benachbarter C<sub>6</sub>Me<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Gruppen sind. Infolge dieser Abknik-

**Tabelle 2** Sm–C-Abstände in einer Auswahl bislang strukturell charakterisierter Samarium(III)-aryle und -triorganyle

a)	Koord.zahl <sup>b)</sup>	Sm–C [pm] <sup>c)</sup>	Lit.
Sm{CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub>	3(+3)	233(2)	[16]
(thf) <sub>3</sub> LiClSm(Pmp <sub>h</sub> ) <sub>3</sub> (thf) ( <b>1</b> )	5(+3)	244,3(3)–245,9(3); {245,0}	
DanipSm{N(SiHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	5	248,4(4)	[21]
{SmBr(C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> )(thf) <sub>2</sub> }	6	249(1)/251(1); {250}	[10b]
DmpSmCp <sub>2</sub>	7(+3)	256,0(8)/253,6(9); {254,8}	[5]
{(thf) <sub>2</sub> Li(μ <sub>2</sub> -Cl) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Cl)Sm(Danip) <sub>2</sub> }	7	248,9(3)	[20]
SmCp* <sub>2</sub> Ph(thf)	8	251,1(8)	[15]
Li{Sm{C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (O <i>i</i> Pr) <sub>2-2,6</sub> }} <sub>4</sub>	8	258(2)–262(2); {260}	[18]

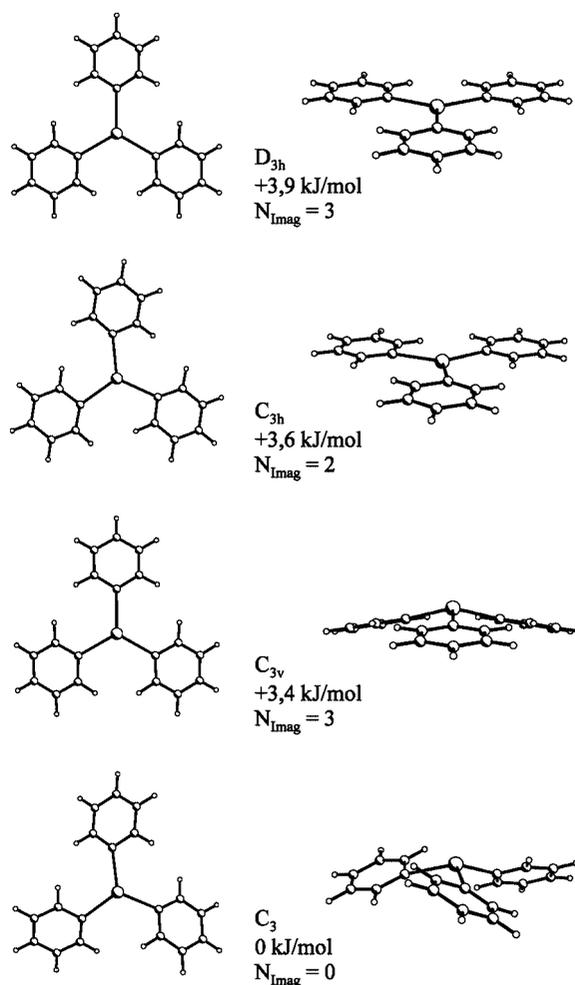
a) Danip = 2,6-Di(*o*-anisol)phenyl; Dmp = 2,4,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; b) Zusätzliche agostische oder (π-Aren)-Wechselwirkungen in Klammern; c) Mittelwerte in geschweiften Klammern.

kung ergeben sich relativ kurze Abstände zwischen dem Sm-Atom und den *ortho*-C–H-Bindungen (Sm⋯C 293,7(3) bis 295,8(3) pm; Sm⋯H 265(3) bis 272(3) pm), die in einem für starke agostische Wechselwirkungen charakteristischen Bereich liegen. Trotz dieser zusätzlichen Wechselwirkungen sind im Samarat **1** die Sm–C<sub>*ipso*</sub>-Bindungen mit einem Mittelwert von 245,0 pm kürzer als bei anderen bislang untersuchten Derivaten mit σ-gebundenen Organyle (Tab. 2) [5, 9, 15–21]. Lediglich im dreifach koordinierten Trialkyl Sm{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub> wurde mit 233(2) pm ein deutlich kürzerer Sm–C-Abstand gefunden [16]. Das Ergebnis dieser Strukturbestimmung überrascht jedoch vor allem in Hinblick auf die zu 251,5(9) pm bestimmte La–C-Bindungslänge der homologen Lanthanverbindung. Aufgrund der Differenz in den Ionenradien von La<sup>3+</sup> und Sm<sup>3+</sup> ist der Erwartungswert für die Sm–C-Bindung um etwa 10 pm höher, d. h. bei 244 pm, anzusetzen [2].

Die ungewöhnliche asymmetrische Koordination der Arylsubstituenten in Verbindung **1** ist in der metallorganischen Chemie der Lanthanoide nicht präzedenzlos. Eine ähnliche Bindungssituation wurde kürzlich von *Castillo* und *Tilley* im Metallocen Cp\*<sub>2</sub>Sm(μ-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)SmCp\*<sub>2</sub> beobachtet (Sm–C<sub>*ipso*</sub>–C<sub>*ortho*</sub> 91°/152°; Sm–C<sub>*ipso*</sub> 242(2) pm; Sm⋯C<sub>*ortho*</sub> 279(2) pm) [19] und mit dem koordinativ ungesättigten Charakter dieser Verbindung erklärt.

### DFT-Rechnungen am Modellsystem SmPh<sub>3</sub>

Zur Klärung der Frage, ob die ungewöhnliche asymmetrische Koordination der Biphenylreste in Verbindung **1** nur auf sterischen Effekten beruht oder ob sich die beobachteten Sm⋯H–C-Wechselwirkungen zusätzlich stabilisierend auswirken, wurden DFT-Rechnungen mit dem B3PW91-Funktional an dem einfachsten Modellsystem SmPh<sub>3</sub> durchgeführt. In Abhängigkeit von der Symmetrie der vorgegebenen Startgeometrie gelingt es, verschiedene stationäre Punkte auf der Potenzialenergiehyperfläche zu lokalisieren. Die energieminierten Strukturen sind in Abb. 3 dargestellt, wichtige Strukturparameter in Tab. 3 zusammengefasst. Die planare Konformation höchster Symmetrie (D<sub>3h</sub>) entspricht einem Sattelpunkt 3. Ordnung, der gegenüber dem C<sub>3</sub>-symmetrischen globalen Minimum um 3,9 kJ mol<sup>–1</sup> destabilisiert ist. Dieses weist ein pyramidal koordiniertes Metallatom mit propellerartig verdrillten Phenylre-



**Abb. 3** DFT-optimierte Strukturen und stationäre Punkte im Modellsystem SmPh<sub>3</sub>. Angabe von Punktgruppe, relativer Energie und Anzahl imaginärer Frequenzen.

sten auf, die gegen den Sm–C<sub>*ipso*</sub>-Vektor gekippt sind, so dass zwei unterschiedliche Sm–C<sub>*ipso*</sub>–C<sub>*ortho*</sub>-Winkel von 109° und 135° resultieren. Energetisch zwischen diesen beiden Konformeren liegen zwei weitere Sattelpunkte. In der Reihenfolge zunehmender Destabilisierung sind dies die pyramidale C<sub>3v</sub>-Form (+3,4 kJ mol<sup>–1</sup>) und das in Bezug auf die Sm–C<sub>*ipso*</sub>-Achse verkippte, aber planare C<sub>3h</sub>-Konformer (+3,6 kJ mol<sup>–1</sup>).

**Tabelle 3** Übersicht wichtiger Strukturparameter /pm, ° der DFT-optimierten SmPh<sub>3</sub>-Konformeren von **Abb. 3**

Punktgruppe	E [kJ/mol] <sup>a)</sup>	Sm–C	C–Sm–C	Sm–C–C	Sm···H <sup>b)</sup>	H···H <sup>c)</sup>	Sm <sub>CCC</sub> <sup>d)</sup>
D <sub>3h</sub>	+3,9	242,8	120,0	122,2/122,2	343,5	246,1	0
C <sub>3h</sub>	+3,6	241,9	120,0	107,7/136,5	301,9	252,9	0
C <sub>3v</sub>	+3,4	242,3	115,1	122,1/122,1	343,1	233,8	54,4
C <sub>3</sub>	0	240,7	113,8	108,6/135,3	304,1	305,9	60,8

<sup>a)</sup> Nullpunkts-korrigierte relative Energien auf B3PW91/ECP/6-311+G\*\*-Niveau; <sup>b)</sup> Kürzester Sm···H-Abstand; <sup>c)</sup> Kürzester Abstand zwischen *ortho*-Wasserstoffatomen; <sup>d)</sup> Abstand des Sm-Atoms von der Ausgleichsebene durch die *ipso*-C-Atome.

Nach dem Ergebnis von NBO-Analysen kann die pyramidale Umgebung des Zentralatoms in den Konformeren C<sub>3</sub> und C<sub>3v</sub> durch signifikante Beiträge von Orbitalen mit *d*-Charakter erklärt werden. Repulsive Wechselwirkungen zwischen *ortho*-Wasserstoffatomen spielen dagegen nur eine untergeordnete Rolle, wie ein Vergleich entsprechender H···H-Kontakte in den D<sub>3h</sub>- (246 pm) und C<sub>3v</sub>- (234 pm) symmetrischen Molekülen zeigt. Der schwache, aber signifikante Einfluss der agostischen Sm···C–H-Wechselwirkungen wird bei der Gegenüberstellung der Sm···H-Abstände in den Konformeren D<sub>3h</sub> (344 pm) und C<sub>3h</sub> (302 pm) einerseits sowie C<sub>3v</sub> (343 pm) und C<sub>3</sub> (304 pm) andererseits deutlich.

Fixiert man die engeren Sm–C<sub>ipso</sub>–C<sub>ortho</sub>-Winkel im C<sub>3</sub>-Konformer auf 96°, also auf Werte, wie sie experimentell im Samarat **1** gefunden werden, so führt dies zu einer Destabilisierung um lediglich 5,7 kJ mol<sup>-1</sup>. Dabei wird die etwas ungünstigere Wechselwirkung des Sm-Atoms mit dem C<sub>ipso</sub>-Atom zumindest teilweise durch die stärkeren Sm···C–H-Wechselwirkungen kompensiert [22].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Potenzialenergiehyperfläche des SmPh<sub>3</sub>-Moleküls und wahrscheinlich auch die von Verbindung **1** einen sehr flachen Verlauf hinsichtlich der Torsions- oder *out-of-plane*-Schwingungen gebundener Arylreste aufweist. Deshalb können verhältnismäßig kleine Energiebeiträge, wie sie bereits durch Packungseffekte oder Abstoßungskräfte zwischen peripheren Substituenten aufgebracht werden, zu einer deutlichen Veränderung der Geometrie führen.

## Experimentelles

Alle Umsetzungen erfolgten mit Hilfe von Schlenk-Techniken unter Schutzgas (nachgereinigtes Argon) an einer Vakuumapparatur. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit Natriumdraht oder LiAlH<sub>4</sub> getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Die Synthese der Ausgangsverbindungen SmCl<sub>3</sub>(thf)<sub>x</sub> [23] und 2-Iod-2',3',4',5',6'-penta-methylbiphenyl [24] erfolgte nach Literaturangaben.

## Synthese von **1**

**a)** Synthese von LiPmPh: Zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung von PmPhI (3,72 g, 10,6 mmol) in 30 mL *n*-Pentan pipettiert man *n*-BuLi (4,2 mL einer 2,5 molaren Lösung in *n*-Hexan, 10,5 mmol). Nach 30 min wird der gebildete farblose Niederschlag abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet.

**b)** LiPmPh (1,75 g, 7,60 mmol) wird unter Rühren bei 0 °C zu einer Suspension von 2,40 mmol SmCl<sub>3</sub>(thf)<sub>x</sub> in 30 mL THF hinzuge-

**Tabelle 4** Ausgewählte kristallographischen Daten für Verbindung **1** <sup>a)</sup>

Formel	C <sub>71</sub> H <sub>97</sub> ClLiO <sub>5</sub> Sm
Molare Masse /g cm <sup>-3</sup>	1223,23
Farbe, Habitus, Solvens	hellbraun, Block, aus <i>n</i> -Heptan
Kristallgröße /mm	1,00 × 0,90 × 0,80
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> /pm	1472,5(2)
<i>b</i> /pm	2573,2(3)
<i>c</i> /pm	1782,0(3)
β /°	109,350(10)
<i>V</i> /10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	6371(2)
<i>Z</i>	4
<i>d</i> <sub>ber</sub> /g cm <sup>-3</sup>	1,275 g cm <sup>-3</sup>
μ /cm <sup>-1</sup>	10,10
Messbereich /°	4 ≤ 2θ ≤ 55
gemessene Reflexe	15071
unabhängige Reflexe (R <sub>int</sub> )	14522 (0,029)
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	11064
Anzahl Parameter	851
Restraints	19
R1 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,037
wR2 (alle Reflexe)	0,104
GOF	1,014
max. und min. Differenz-elektronendichte / e 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>	1,64/–1,52

<sup>a)</sup> Alle Daten wurden bei –100 °C mit Mo Kα-Strahlung gemessen.

fügt. Nach 1 h entfernt man aus der gebildeten braunen Lösung den Großteil des Lösungsmittels durch Destillation unter vermindertem Druck. Der nach Zugabe von 20 mL *n*-Heptan gebildete Niederschlag wird durch Zentrifugation abgetrennt und die Lösung bei –60 °C aufbewahrt. Nach 2d dekantiert man die überstehende Lösung von einem als Nebenprodukt entstandenen dunklen, amorphen Niederschlag ab, entfernt weitere 10 mL Solvens im Vakuum und lagert die erhaltene dunkle Lösung wiederum bei –60 °C. Nach einigen Wochen kann das Samarat **1**-thf in Form großer, hellbrauner Kristalle isoliert werden.

Ausbeute: 1,32 g (45 %); Smp. > 85 °C (Zersetzung unter Schwarzfärbung)

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0,51, 1,81 (2 × 20H, THF), 2,16 (18H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2,64 (18H, *m*-CH<sub>3</sub>), 2,83 (9H, *p*-CH<sub>3</sub>), 7,32 (ddd, 3H, 6-*H*<sub>4</sub>C<sub>6</sub>), 7,78 (t, 3H, 5-*H*<sub>4</sub>C<sub>6</sub>), 8,55 (br, 3H, 4-*H*<sub>4</sub>C<sub>6</sub>), 12,56 ppm (br, 3H, 3-*H*<sub>4</sub>C<sub>6</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 17,4 (*p*-CH<sub>3</sub>), 17,5 (*m*-CH<sub>3</sub>), 19,9 (*o*-CH<sub>3</sub>), 24,2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 66,6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 117,7, 119,9, 128,7 (C<sub>4</sub>+C<sub>5</sub>+C<sub>6</sub>), 130,4 (C<sub>3</sub>), 133,0, 133,6 (C<sub>2</sub>'/C<sub>6</sub>' + C<sub>3</sub>'/C<sub>5</sub>'), 133,3 (C<sub>4</sub>'), 144,3 (C<sub>1</sub>'), 146,9 ppm (C<sub>1</sub>). Die Detektierung des Signals für das C<sub>2</sub>-Kohlenstoffatom gelang nicht.

Das IR-Spektrum wurde, da nur wenig aussagekräftig, nicht aufgenommen.

Elementaranalyse (für  $C_{71}H_{97}ClLiO_5Sm$ ): Die Anfertigung einer korrekten Analyse gelang wegen der unkontrollierten Abspaltung von THF nicht.

### Einkristallstrukturanalyse

Die Sammlung des Datensatzes erfolgte bei  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 unter Verwendung von  $MoK_\alpha$ -Strahlung. Die zu untersuchenden Kristalle wurden aus den Schutzgasgefäßen in mit hochviskosem Öl (Paratone N, Exxon) gefüllte Uhrgläser überführt. Ein geeignetes Exemplar wurde unter dem Mikroskop ausgewählt, im Öltröpfchen an der Spitze eines Glasfadens befestigt und sofort in den Kältegasstrom des Diffraktometers eingebracht [25]. Die Lösung des Phasenproblems gelang mit den im Programmsystem SHELXTL PC 5.03 [26] implementierten statistischen Methoden zur Phasenbestimmung. Bei der mit dem Programm SHELXL-97 [27] durchgeführten Verfeinerung der Strukturparameter, die auf  $F^2$ -Werten basieren, wurden alle Messdaten mit  $F_o^2 \geq -3\sigma(F_o^2)$  berücksichtigt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte mit Hilfe von  $\Psi$ -Scans. Die Positionen der Wasserstoffatome an C6, C23 und C40 wurden frei verfeinert. Zwei der drei an das Li-Atom koordinierten THF-Moleküle sind fehlgeordnet und wurden mit Splittlagen (0,50, 0,50) und Restraints für C–C- und C–O-Abstände in die Verfeinerung einbezogen. Die Bindungsabstände im kokristallisierten THF-Molekül wurden auf sinnvolle Werte fixiert. Ausgewählte Parameter zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tab. 4, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tab. 1 zusammengefasst. Die kristallographischen Daten der Strukturen wurden unter der Nummer CCDC-260217 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos unter [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) oder bei: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (Fax: Int. +(1223)336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk) angefordert werden.

### Quantenchemische Rechnungen

Alle DFT-Rechnungen an den Konformeren der Modellverbindung  $SmPh_3$  wurden mit dem Programmpaket Gaussian98 [28] unter Verwendung des Funktionals B3PW91 [29, 30] durchgeführt. Die Geometrieoptimierung mit dem GDIIS-Algorithmus (Konvergenzkriterium TIGHT; ultrafeines Grid) erfolgte jeweils unter Vorgabe der in Tab. 3 angegebenen Symmetrie. Stationäre Punkte wurden durch Frequenzanalysen charakterisiert. Die Populationsanalysen erfolgten nach dem NAO/NBO-Verfahren (Natural Atomic Orbitals/Natural Bond Orbitals) von Reed und Weinhold [31] mit der im Gaussian-Programm implementierten Version [32]. Für Sm (Anzahl der Rumpfelektronen  $N = 51$ ) fanden quasi-relativistische Pseudopotenziale vom Stuttgart/Köln-Typ mit dem entsprechenden optimierten Valenzbasissatz (7s6p5d)/[5s4p3d] [33, 34], ergänzt um eine zusätzliche Polarisierungsfunktion ( $f$ -Funktion, Exponent 0,921),

Verwendung. Die im Gaussian-Programm implementierten Standard-Basissätze 6-31G\* (Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse) und 6-311+G\*\* (Single-Point-Rechnungen) wurden für C- und H-Atome benutzt.

### Literatur

- [1] F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2466.
- [2] S. A. Cotton, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *160*, 93.
- [3] F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851.
- [4] B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 1.
- [5] M. Niemeyer, S.-O. Hauber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 137.
- [6] G. Heckmann, M. Niemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4227.
- [7] M. Niemeyer, *Acta Crystallogr.* **2001**, *E57*, m578.
- [8] M. Niemeyer,  $\sigma$ -gebundene Organyle des Kupfers und der Seltenen Erden, Habilitationsschrift, Shaker Verlag, Aachen, **2003**.
- [9] G. W. Rabe, M. Zhang-Presse, F. A. Riederer, J. A. Golen, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7587 und weitere dort zitierte Literaturstellen.
- [10] Zur Umsetzung von 2,2'-Dilithiumbiphenyl mit Seltenerdmetallhalogeniden: a) O. P. Syutkina, L. F. Rybakova, E. N. Egorova, A. B. Sigalov, I. P. Beletskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR* **1983**, *32*, 586; b) B. Boje, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 703. Zur Reaktion von aktiviertem Sm- und Yb-Pulver mit Biphenylen: c) Y. Chauvin, N. Marchal, H. Olivier, L. Saussine, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 93.
- [11] F. T. Edelmann, A. Steiner, D. Stalke, J. W. Gilje, S. Jagner, M. Håkansson, *Polyhedron* **1994**, *13*, 539.
- [12] J. Guan, Q. Shen, S. Jin, Y. Lin, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C50*, 891.
- [13] M. Karl, G. Seybert, W. Massa, S. Agarwal, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1405.
- [14] S. Anfang, M. Karl, N. Faza, W. Massa, J. Magull, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1425.
- [15] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 112.
- [16] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1007.
- [17] N. S. Radu, S. L. Buchwald, B. Scott, C. J. Burns, *Organometallics* **1996**, *15*, 3913.
- [18] E. Ihara, Y. Adachi, H. Yasuda, H. Hashimoto, N. Kanehisa, Y. Kai, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 147.
- [19] I. Castillo, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10526.
- [20] G. W. Rabe, C. D. Bérubé, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4780.
- [21] G. W. Rabe, M. Zhang-Presse, F. A. Riederer, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3527.
- [22] Eine etwas geringere Asymmetrie mit Extremwerten von  $116,9^\circ/128,7^\circ$  wird in der topologisch mit **1** verwandten Verbindung  $ScPh_3(thf)_2$  beobachtet: M. A. Putzer, G. P. Bartholomew, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1777.
- [23] G. B. Deacon, T. Feng, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1998**, *75*.
- [24] N. Hartmann, M. Niemeyer, *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 3839.
- [25] H. Hope, *Progr. Inorg. Chem.* **1995**, *41*, 1.
- [26] SHELXTL PC 5.03, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc.: Madison, WI, **1994**.

- [27] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Solution and Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*, Rev. A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [29] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev.* **1996**, *B54*, 16533.
- [31] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [32] *NBO* Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold.
- [33] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173.
- [34] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *85*, 441.