

Bis(trimethylsilyl)amide und -methanide des Yttriums – Molekülstrukturen von Tris(diethylether-O)lithium-(μ -chloro)-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]yttriat, solvensfreiem Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] sowie dem Bis(benzonitril)-Komplex

Matthias Westerhausen*, Manfred Hartmann, Arno Pfitzner und Wolfgang Schwarz

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1994.

Inhaltsübersicht. Die Reaktion von Yttrium(III)-chlorid mit der dreifachen molaren Menge $\text{LiE}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{CH}$) ergibt die entsprechenden Yttrium-Derivate. Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}\bar{3}1\text{c}$ mit $a = 1636,3(2)$, $c = 849,3(2)$ pm, $Z = 2$. Das Yttriumatom ist trigonal pyramidal koordiniert mit Y–N-Bindungslängen von 222 pm. Entlang der c -Achse sind Benzolmoleküle eingeschlossen. Die Verbindung mit $\text{E} = \text{CH}$ kristallisiert als $(\text{Et}_2\text{O})_3\text{LiCl}$ -Addukt in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit

$a = 1111,8(2)$, $b = 1865,2(6)$, $c = 2598,3(9)$ pm, $\beta = 97,41(3)^\circ$ und $Z = 4$. Die Umsetzung von Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] mit Benzonitril ergibt einen Bis(benzonitril)-Komplex, der in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit $a = 1173,7(2)$, $b = 1210,3(2)$, $c = 1912,4(3)$ pm, $\alpha = 94,37(1)$, $\beta = 103,39(1)$, $\gamma = 117,24(1)^\circ$ und $Z = 2$ kristallisiert. Die Amido-Liganden sind äquatorial, die Benzonitril-Moleküle axial koordiniert.

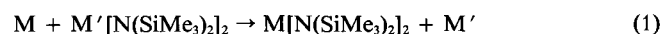
Bis(trimethylsilyl)amides and -methanides of Yttrium – Molecular Structures of Tris(diethylether-O)lithium-(μ -chloro)-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]yttriate, solvent-free Yttrium Tris[bis(trimethylsilyl)amide] as well as the Bis(benzonitrile) Complex

Abstract. The reaction of yttrium(III) chloride with the three-fold molar amount of $\text{LiE}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{N}, \text{CH}$) yields the corresponding yttrium derivatives. Yttrium tris-[bis(trimethylsilyl)amide] crystallizes in the space group $\text{P}\bar{3}1\text{c}$ with $a = 1636,3(2)$, $c = 849,3(2)$ pm, $Z = 2$. The yttrium atom is surrounded trigonal pyramidal by three nitrogen atoms with Y–N-bond lengths of 222 pm. Benzene molecules are incorporated parallel to the c -axes. The compound with $\text{E} = \text{CH}$ crystallizes as a $(\text{Et}_2\text{O})_3\text{LiCl}$ -adduct in the monoclinic space group $\text{P}2_1/\text{n}$ with $a = 1111,8(2)$, $b = 1865,2(6)$, $c = 2598,3(9)$ pm, $\beta = 97,41(3)^\circ$ and $Z = 4$. The reaction of yttrium tris[bis(trimethylsilyl)amide] with benzonitrile yields the bis(benzonitrile) complex, which crystallizes in the triclinic space group $\text{P}\bar{1}$ with $a = 1173,7(2)$, $b = 1210,3(2)$, $c = 1912,4(3)$ pm, $\alpha = 94,37(1)$, $\beta = 103,39(1)$, $\gamma = 117,24(1)^\circ$ and $Z = 2$. The amido ligands are in equatorial, the benzonitrile molecules in axial positions.

Keywords: Yttrium complexes; yttrium tris[bis(trimethylsilyl)amide]; yttrium tris[bis(trimethylsilyl)methanide]; crystal structure

Einleitung

Die Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium sind am einfachsten mit Hilfe der Transmetallierungsreaktion aus Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene [1] oder Quecksilber(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] [2] entsprechend Gl. (1) darstellbar.



$\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{M}' = \text{Sn}, \text{Hg}$

Die Metallierung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan gelingt in THF oder Toluol nur bei einer vorherigen Sättigung der Lösungen mit Ammoniak [3], obwohl in ammoniakalischen Lösungen ebenfalls keine Reaktion zu beobachten ist [1]. Die Metathesereaktion von Bariumdi-

chlorid mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid führt ebenfalls zum Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] [4].

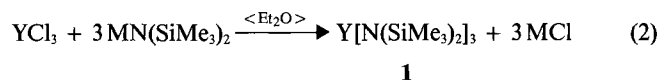
Die solvensfreien, dimeren Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] weisen dreifach koordinierte Metallzentren auf, wobei die Pyramidalisierung mit der Größe der Erdalkalimetallatome zunimmt. Während die Magnesium-Verbindung aufgrund der kristallographisch vorgegebenen Symmetrie ein planar koordiniertes Metallzentrum enthält, nimmt die Winkelsumme am Metallatom mit seiner Größe ab und vergrößert sich der Abstand der Erdalkalimetallatome zu der aus den an die Metallatome gebundenen Stickstoffatomen berechneten N_3 -Ebene (Mg 0,0 pm [5], Ca 14 pm [6], Sr 21 pm [7], Ba 42 pm [8]). Berechnungen an monomeren, gasförmigen Erdalkalimetalldiamiden $M(NH_2)_2$ bestätigen das Vorliegen gewinkelter Moleküle, wobei der N—Ba—N-Bindungswinkel einen beachtlichen Wert von 118° aufweist [9].

Ein Vergleich der Koordinationsgeometrien der dreifach koordinierten Erdalkalimetalle und der Seltenerdmetalle homoleptischer Bis(trimethylsilyl)amide sowie der Reaktivität dieser Derivate bietet sich an. *Ghotra et al.* [10] konnten bereits vor über zwanzig Jahren beim Scandium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] die pyramidale Koordinationssphäre mit einer Winkelsumme am Metallzentrum von $346,5^\circ$ nachweisen, das Scandiumatom ist dabei um 40 pm aus der N_3 -Ebene herausgerückt.

Ergebnisse

Synthese

Die Darstellung von Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] **1** wurde bereits mehrfach beschrieben (Gl. (2)). *Bradley* und Mitarbeiter [11] setzten Yttrium(III)-chlorid mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid um, *Mukerji et al.* [12] verwendeten hingegen Natrium-bis(trimethylsilyl)amid, da man bei der Verwendung des Lithium-Derivats auch halogenhaltige Verbindungen beobachtet und folglich ein Produktgemisch erhält. Auch $KN(SiMe_3)_2$ erwies sich als geeignetes Edukt [13].

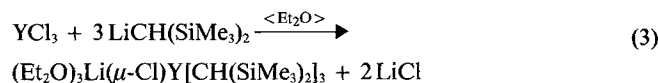


M = Li, Na, K

Diese Reaktion muß in Donorsolventien wie beispielsweise THF durchgeführt werden; dadurch entsteht zunächst der löslichere Komplex $YCl_3 \cdot 3THF$ [14], wie er analog beim Scandium-Derivat strukturanalytisch nachgewiesen werden konnte [15]. In Toluol ist YCl_3 schwerlöslich und selbst nach einer Reaktionszeit von vierzig Stunden in der Siedehitze konnte nur ein 18proz. Umsatz erzielt werden. Die Transmetallierung von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen mit Yttrium gelingt nicht.

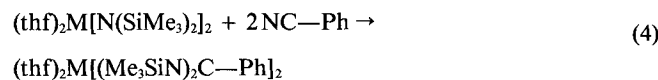
Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] **1** ist eine farblose, protolyseempfindliche Substanz, die aus Benzol oder Toluol als Packungskomplex der Art $\{Y[N(SiMe_3)_2]_3\} \cdot nL$

(L = Benzol, Toluol) mit $0,3 < n < 0,6$ kristallisiert. Während das Yttriumatom hier die Koordinationszahl drei aufweist, beobachtet man bei der Reaktion nach Gl. (3) in Diethylether mit dem isoelektronischen Lithium-bis(trimethylsilyl)methanid die Bildung des Lithiumchlorid-Adduktes Tris(diethylether-O)lithium-(μ -chloro)-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]yttriat **2**. Diese Reaktion wurde bereits von *Lappert* und Mitarbeitern [16] in einem Lösungsmittelgemisch von Toluol und Diethylether durchgeführt, wobei die Autoren Lithiumchlorid-freies $Y[CH(SiMe_3)_2]_3$ isolierten; bei einer Reaktionsführung in THF/ Et_2O wurde das Bis(THF)-Addukt synthetisiert. Homoleptisches Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)methanid] ist ebenfalls mit Hilfe der Metathesereaktion aus Yttrium-tris[di(*tert*-butyl)phenolat] und Lithium-bis(trimethylsilyl)methanid darstellbar [17].



2

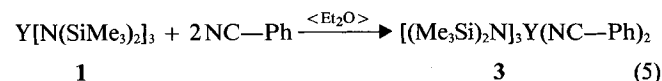
Die Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] reagieren entsprechend Gl. (4) mit Benzotrinitril zu den N,N' -Bis(trimethylsilyl)benzamidinaten [18], allerdings kann dieses Nitril zusätzlich als Komplexligand auftreten wie beispielsweise in (Benzotrinitril-N)magnesium-bis[N,N' -bis(trimethylsilyl)benzamidinat] [19].



M = Mg, Ca, Sr

Bei der in THF geführten Reaktion mit H-aciden Verbindungen wie beispielsweise Bis(trimethylsilyl)phosphan isoliert man in guten Ausbeuten THF-Komplexe der Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] [20]. Die Reaktivität des Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amids] **1** erweist sich als wesentlich geringer, so reagiert Verbindung **1** weder mit Diphenylphosphan [21] noch mit Bis(trimethylsilyl)phosphan.

Benzotrinitril addiert an Verbindung **1** ohne Ausbildung der N,N' -Bis(trimethylsilyl)benzamidinate entsprechend Gl. (5) zum Bis(benzotrinitril-N)yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] **3**.



Benzamidinato-Komplexe von Yttrium lassen sich bisher nur durch die Metathesereaktion von Lithium- N,N' -bis(trimethylsilyl)benzamidinat mit Y—X-Funktionen (X = F_3C-SO_3) [22] darstellen.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Parameter der an das Yttriumatom gebundenen Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die chemischen $^{29}Si\{^1H\}$ -Verschiebungen lie-

Tabelle 1 NMR-Parameter von $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ in den Verbindungen **1** und **3** sowie im Lithiumchlorid-Addukt Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium-chloro-tris[bis(trimethylsilyl)amino]yttriat ($R = N(SiMe_3)_2$, $L = THF$, $30^\circ C$, chemische Verschiebungen δ [ppm], Kopplungskonstanten J [Hz])

	YR ₃ 1	YR ₃ 1	YR ₃ 1	[Cl—YR ₃][Li(L) ₄]	YR ₃ · (NC—Ph) ₂ 3
Solvens	[D ₈] THF	[D ₆] Benzol	[D ₈] Toluol	[D ₈] THF	[D ₆] Benzol
¹ H:					
$\delta(SiMe_3)$	0,21	0,29	0,18	0,12	0,55
⁷ Li{ ¹ H}:					
$\delta(Li)$	—	—	—	—2,75	—
¹³ C{ ¹ H}:					
$\delta(SiMe_3)$	6,23	4,32	4,32	6,60	6,32
¹ J(Si—C)	53,6	53,5	53,4	53,4	53,6
²⁹ Si{ ¹ H}:					
$\delta(SiMe_3)$	—9,83	—11,00	—10,96	—10,84	—10,17

Tabelle 2 NMR-Daten von Verbindungen mit dem $(Me_3Si)_nCH_{3-n}$ -Y-Fragment ($R = CH(SiMe_3)_2$, $R' = CH_2SiMe_3$, $L = Et_2O$, $L' = THF$, $30^\circ C$, chemische Verschiebungen δ [ppm], Kopplungskonstanten J [Hz], die NMR-Daten von Et_2O und THF sind nicht aufgeführt)

	R ₃ Y(μ -Cl)Li(L) ₃ 2	R ₂ Y(μ -Cl) ₂ Li(L) ₂	Cp ₂ *YR ^{a)}	[YR ₄][Li(L') ₄] ^{b)}
Solvens	[D ₈] THF	[D ₈] THF	[D ₆] Benzol	[D ₁₀] Et ₂ O
¹ H:				
$\delta(SiMe_3)$	0,10	0,07	0,19	—0,09
$\delta(\alpha-CH)$	—1,09	—0,72	—0,12	—0,82
² J(Y—H)	2,4	2,4	2,3	°)
⁷ Li{ ¹ H}:				
$\delta(Li)$	—2,95	°)	—	—
¹³ C{ ¹ H}:				
$\delta(SiMe_3)$	5,82	5,73	5,02	3,74
¹ J(Si—C)	48,2	48,0	47,8	°)
¹ J(C—H)	117,0	°)	116,6	°)
$\delta(\alpha-CH)$	45,20	39,43	25,21	34,6
¹ J(Y—C)	31,3	31,9	35,0	28
¹ J(C—H)	89,5	°)	84,2	°)
²⁹ Si{ ¹ H}:				
$\delta(SiMe_3)$	—7,97	—6,58	—10,56	°)

a) Literatur [14] identisch mit unseren Meßdaten; b) Literatur [23]; °) in Literatur [23] nicht angegeben; °) nicht gemessen

gen im engen Bereich um -10 ppm mit ¹J(Si—C)-Kopplungskonstanten von 53,5 Hz. In Anwesenheit von Lewis-Basen (Benzonitril, THF) beobachtet man einen $\delta(^{13}C)$ -Wert um 6,5 ppm, während die Signale der Derivate mit einem dreifach koordinierten Yttriumatom bei 4,3 ppm liegen. Diese Verschiebungsdifferenz läßt darauf schließen, daß beim Lösen von $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ in [D₈]THF ein Solvens-Addukt gebildet wird.

Die in Tab. 2 aufgelisteten NMR-Parameter der an das Yttriumatom koordinierten Bis(trimethylsilyl)methyl-Liganden weisen aufgrund der Kopplungen des α -

CH-Fragments mit dem ⁸⁹Y-Kern zusätzliche Informationen auf. Die ²J(Y—H)-Kopplungskonstanten betragen 2,4 Hz, während die ¹J(Y—C)-Werte bei etwa 32 Hz auftreten. Die im Tetrakis(trimethylsilylmethyl)yttriat-Anion beobachtete ¹J(Y—C)-Kopplung weist mit 28 Hz [23] einen deutlich kleineren Betrag auf. In Verbindung **2** fällt die außerordentlich kleine ¹J(C—H)-Kopplungskonstante von 89,5 Hz auf, die die Planarisierung des YCS₂-Fragments erwarten läßt [24], weil durch den verringerten s-Anteil in der C—H-Bindung ein kleiner ¹J(C—H)-Wert resultieren sollte, während andererseits durch den dann

erhöhten s-Anteil in der Y—C-Bindung eine große Kopplungskonstante $^1J(\text{Y—C})$ zu erwarten ist. Auch die enorme Tieffeldverschiebung des $\alpha\text{-}^{13}\text{C}$ -NMR-Signals ist im Vergleich zu anderen Metallorganika bemerkenswert (siehe zum Vergleich $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ 1,4 ppm [25], $\text{Mg}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 5,6 ppm [26], $\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 17,0 ppm [27], $\text{Zn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 14,0 ppm [28]). Wie bei der Bis(trimethylsilyl)amido-Gruppe treten auch bei dem isoelektronischen Methylsubstituenten keine Kopplungen zwischen dem Yttriumatom und den Trimethylsilylresten auf. Die chemischen $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen treten in einem relativ großen Bereich von $-6,5$ bis $-10,6$ ppm auf.

Um die geringe Reaktivität des Derivats **1** und die Planarisierung des YCSi_2 -Fragments in Verbindung **2** zu verstehen, wurden die Molekülstrukturen von **1**, **2** und **3** bestimmt.

Molekülstrukturen

Abb. 1 zeigt das Strukturmodell von Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] **1** in stereoskopischer Darstellung sowie das Numerierungsschema. Die durch die kristallographischen Symmetrieelemente erzeugten Atome werden durch Apostrophe gekennzeichnet. Das Yttriumatom weist eine pyramidale Koordinationssphäre auf; es ist allerdings auf zwei Lagen ober- und unterhalb der N_3 -Ebene fehlgeordnet. Diese Pyramidalität des MN_3 -Fragments ist bei Verbindungen des Typs $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (**A**) und $\text{R—M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (**B**) weit verbreitet; in Tab. 3 sind diese Derivate unter Angabe der Raumgruppe und der Gitterkonstanten zusammengestellt, wobei die Isotypie bei der Verbindungsklasse $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ auffällt; alle aufgeführten Vertreter **A** kristallisieren in der Raumgruppe $\text{P}\bar{3}1\text{c}$. Die N—M—N-Bindungswinkel der Substanzklassen **A** und **B** schwanken zwischen 112 und 120° ,

so daß auch bei allen Verbindungen mit vierfach koordiniertem Metallatom eine signifikante N—M—N-Winkelauflösung auftritt. Eine planare Koordinationsgeometrie weisen die Metallatome nur bei den homoleptischen Derivaten der Borgruppe sowie bei den Elementen der ersten Übergangsmetallreihe von Titan(III) bis Cobalt(III) auf, während die pyramidale Umgebung bei den Seltenerdmetallen, Lanthanoiden und Actinoiden weit verbreitet ist. Eine Besonderheit weist das Scandiumtris[bis(trimethylsilyl)amid] auf, da es im Festkörper ein pyramidal [10, 29], in der Gasphase hingegen ein planar koordiniertes Metallatom aufweist [30]. *Fjeldberg* und *Andersen* [30] begründen daher die Pyramidalisierung mit Kristallpackungseffekten.

Die Ortskoordinaten sowie die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tab. 4 aufgelistet. Die Y—N-Bindung ist mit einem Wert von $222,4$ pm (Tab. 5) sehr kurz. Dadurch wird das Metallatom sterisch abgeschirmt und eine Aggregation verhindert, obwohl durch die Pyramidalisierung der Koordinationssphäre des Yttriumatoms die Ausbildung einer Koordinationslücke vereinfacht werden sollte. Das Metallatom liegt $52,5$ pm oberhalb der N_3 -Ebene. Im Bis(pentamethyl-cyclopentadienyl)yttrium-bis(trimethylsilyl)amid beobachtet man wegen der höheren Koordinationszahl am Yttrium eine um 4 pm längere Y—N-Bindung [14].

In Abb. 2 ist die Packung der Moleküle in der Elementarzelle dargestellt. In die von den Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid]-Molekülen gebildeten Kanäle entlang [001] lagern sich Solvensmoleküle wie Toluol oder Benzol ein. Der Benzolgehalt der kristallstrukturanalytisch vermessenen Kristalle wurde NMR-spektroskopisch bestimmt und bei der Verfeinerung vorgegeben. Die Benzolmoleküle sind parallel zur Ebene (001) entlang der c-Achse aufgereiht. Im Vakuum geben die Kristalle Benzol ab, ohne daß Zerfall des Einkristalls zu beobachten ist.

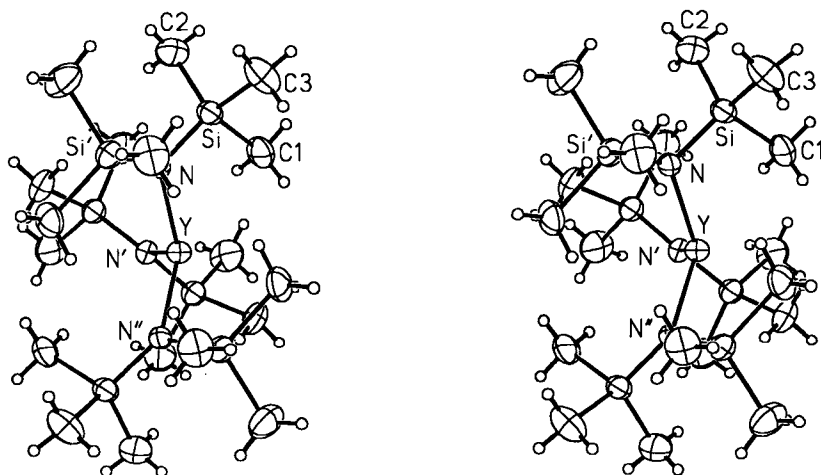


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur von Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] **1**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; die Wasserstoffatome wurden mit willkürlichen Radien eingezeichnet. Die Numerierung ist sinngemäß zu ergänzen

Tabelle 3 Vergleich ausgewählter Zell- und Strukturparameter von Verbindungen mit dem $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ -Fragment ($R = N(\text{SiMe}_3)_2$, mittlere Bindungslängen [pm] und -winkel [°], Zellkonstanten [pm], Raumgruppe RG)

Verbindung	RG	a	b	c	M—N	N—M—N	Lit.
ScR ₃	P $\bar{3}$ 1c	1616	1616	853	204,9	115,5	[10, 29]
ScR ₃ ^{a)}	—	—	—	—	202	120	[30]
YR ₃	P $\bar{3}$ 1c	1636,3	1636,3	849,3	222,4	114,6	
LaR ₃ · OPPh ₃	P1	1992,0	1264,4	1248,2	240	112,8	[31]
CeR ₃ ^{a)}	—	—	—	—	233	112	[32]
PrR ₃ ^{a)}	—	—	—	—	231	113	[32]
NdR ₃	P $\bar{3}$ 1c	1647,6	1647,6	848,5	229	117,8	[33]
EuR ₃	P $\bar{3}$ 1c	1648	1648	841	225,9	116,6	[10, 29]
TbR ₃ · OCPH ₂	P2 ₁ /n	1173,8	3142,5	1272,9	227	115,7	[34]
DyR ₃	P $\bar{3}$ 1c	1640,3	1640,3	846,4	221,2	114,6	[35]
YbR ₃	b)	b)	b)	b)	216	b)	[29]
LuR ₃ ^{a)}	—	—	—	—	215	116,4	[35]
ThR ₃ BH ₄	R3m	1864,0	1864,0	860,4	232	115,9	[36]
UR ₃	P $\bar{3}$ 1c	1656	1656	843	232,0	b)	[37]
U(H)R ₃	P $\bar{3}$ 1c	1640,2	1640,2	850,1	224	115,0	[37, 38]
TiR ₃	b)	b)	b)	b)	192,9	120	[29]
Ti(Cl)R ₃	R3c	1807,6	1807,6	1720,8	194	114,3	[39 a]
Ti(Me)R ₃	R3c	1812,5	1812,5	1717,0	193,5	115,6	[39 b]
Zr(Cl)R ₃	R3c	1831,7	1831,7	1707,8	207,0	114,1	[39 a]
Zr(Me)R ₃	R3c	1834,5	1834,5	1709,1	208,0	115,4	[39 b]
Hf(Cl)R ₃	R3c	1830,4	1830,4	1708,5	204	115,4	[39 a]
VR ₃	b)	b)	b)	b)	191,0	120	[29]
CrR ₃	b)	b)	b)	b)	190,3	120	[29]
Cr(NO)R ₃ ^{c)}	R3c	1144	1144	1144	179	b)	[40]
MnR ₃	P $\bar{3}$ 1c	1608,2	1608,2	843,6	189,0	120	[41]
FeR ₃	P $\bar{3}$ 1c	1611,2	1611,2	855,6	191,7	120	[29, 42]
CoR ₃	P $\bar{3}$ 1c	1606,8	1606,8	844,3	187,0	120	[41]
AlR ₃	P $\bar{3}$ 1c	1595	1595	868	184/178	120	[29, 43]
GaR ₃	P $\bar{3}$ 1c	1600,8	1600,8	844,4	186,8	120	[44 a]
InR ₃	P $\bar{3}$ 1c	1621,4	1621,4	834,3	204,9	120	[44]
TlR ₃	P $\bar{3}$ 1c	1644,7	1644,7	845,6	209	120	[45]
Sn(Me)R ₃	R3c	1823,2	1823,2	1723,3	206,6	113,0	[46]
Sn(Br)R ₃ ^{d)}	R3c	1197,0	1197,0	1197,0	205,6	115,5	[47]
Zum Vergleich (R' = CH(SiMe ₃) ₂):							
LaR ₃ '	P31c	1636,6	1636,6	858,8	251,5	109,9	[48]
SmR ₃ '	P31c	1641,7	1641,7	870,8	233	110	[48]

a) Elektronenbeugung an der Gasphase. b) Keine Angabe in der angegebenen Literatur. c) Rhomboedrische Aufstellung, $\alpha = 96,5^\circ$. d) Rhomboedrische Aufstellung, $\alpha = 99,06^\circ$

Tabelle 4 Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der schweren Atome von Verbindung 1. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U_{eq}
Y	3333	6667	1882(2)	45,0(6)
N	2571(2)	5142(4)	2500	45(2)
Si	2885(1)	4576(1)	1132(2)	55,1(6)
C(1)	3680(5)	5472(5)	-355(7)	82(2)
C(2)	3548(6)	4039(5)	1983(9)	93(3)
C(3)	1879(6)	3646(5)	12(9)	101(3)
C(0)	9990(8)	858(13)	2500	226(20)

Im Gegensatz zu diesem Packungskomplex treten beim Lithiumchlorid-Addukt von 1 solvensgetrennte Ionen auf: Der Kristall enthält neben Chloro-tris[bis(trimethylsilyl)amino]yttriat-Anionen und Tetrakis(tetrahydrofuran-O)lithium-Kationen noch unkomplexiert in Hohlräumen vorliegendes Tetrahydrofuran [49]. Die Geometrie des YN_3 -Fragments in dem in Abb. 3 stereoskopisch dargestellten Anion wird durch die Erhöhung der Koordinationszahl am Metallatom nur wenig beeinflusst: die mittleren Y—N- und Y—Cl-Bindungslängen betragen 225 bzw. 255 pm; die N—Y—N-Bindungswinkel schwanken um $116,5^\circ$, so daß sich das Metallatom nur 42,5 pm oberhalb der N_3 -Ebene befindet.

Tabelle 5 Bindungslängen (pm) und -winkel (°) im Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] **1**

a) Bindungslängen:

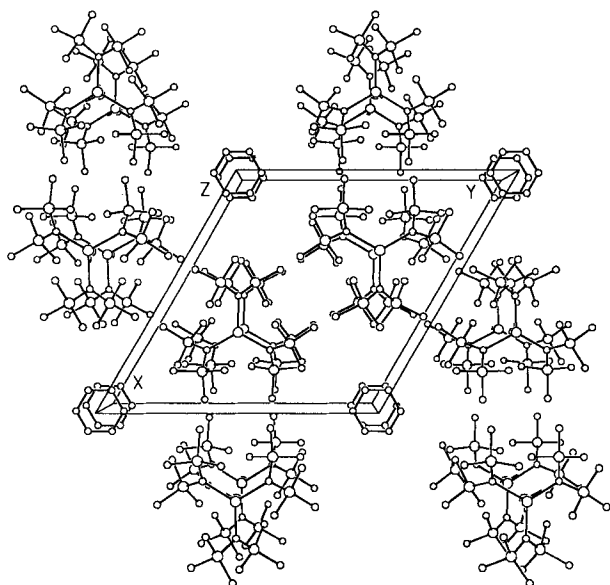
Y—N	222,4(6)	Si—C(1)	187,8(7)
N—Si	171,6(3)	Si—C(2)	185,2(8)
		Si—C(3)	185,0(7)

Benzol:

C(0)—C(0)'	138,8(28)
------------	-----------

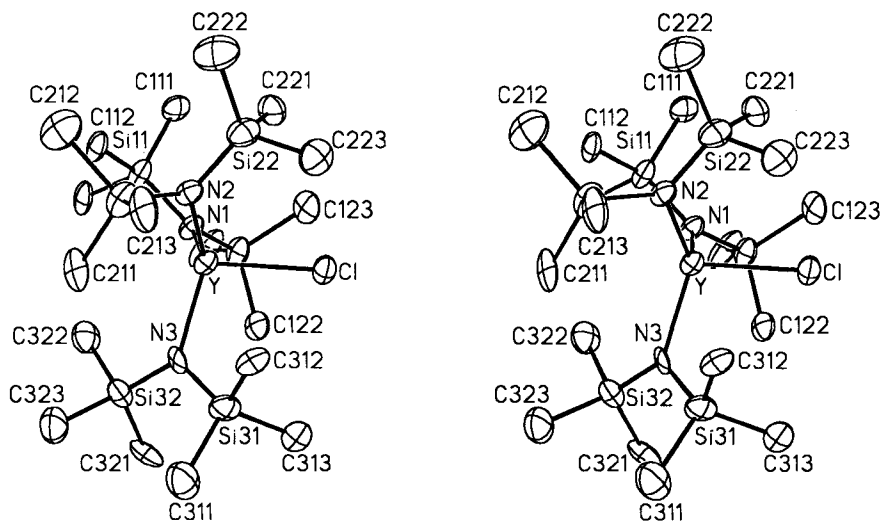
b) Bindungswinkel:

Y—N—Si	107,1(2)	N—Si—C(1)	108,2(3)	C(1)—Si—C(2)	106,9(3)
Y—N—Si'	127,8(2)	N—Si—C(2)	113,4(3)	C(1)—Si—C(3)	106,3(3)
N—Y—N'	114,63(4)	N—Si—C(3)	114,1(3)	C(2)—Si—C(3)	107,5(4)
Si—N—Si'	124,3(4)				

**Abb. 2** Darstellung der Elementarzelle von Verbindung **1** als Projektion entlang der c-Achse. Die Wasserstoffatome wurden nicht eingezeichnet, die Atome mit willkürlichen Radien dargestellt

Die Einebnung der YN₃-Einheit bei der Koordination eines Chlor-Substituenten an das Yttriumatom beruht auf der sterischen Interliganden-Wechselwirkung. Durch die Abstoßung zwischen dem Chloratom und den benachbarten Trimethylsilylgruppen (Cl ··· C122 367, Cl ··· C221 363, Cl ··· C223 363, Cl ··· C312 369, Cl ··· C313 369 pm) werden die rückseitigen Trimethylsilyl-Substituenten gegeneinander gedrückt (C112 ··· C212 370, C113 ··· C322 377, C211 ··· C323 389 pm). Die repulsiven Wechselwirkungen pressen die Bis(trimethylsilyl)amino-Liganden so stark auseinander, daß trotz einer Y—N-Bindungsdehnung auf 225 pm das Yttriumatom in die N₃-Ebene hineingezogen wird. Abb. 4 zeigt vergleichend die Öffnungsdurchmesser an Hand der raumfüllenden Darstellung von Y[N(SiMe₃)₂]₃ **1** (links) und der entsprechenden Substruktur im ClY[N(SiMe₃)₂]₃-Anion (rechts), wobei man deutlich die enorme Vergrößerung der Koordinationslücke am Yttriumatom erkennt.

Formales Ersetzen des Stickstoffatoms durch die isoelektronische CH-Einheit verringert die sterische intramolekulare Spannung wegen der längeren Y—C-Bindung. Auch beim Tris(diethylether-O)lithium-(μ-chloro)-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]yttriat **2** liegt ein Lithium-

**Abb. 3** Stereoskopische Darstellung des anionischen Strukturfragments [(Me₃Si)₂N]₃YCl⁻. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; der Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die Beschriftung ist sinngemäß zu ergänzen

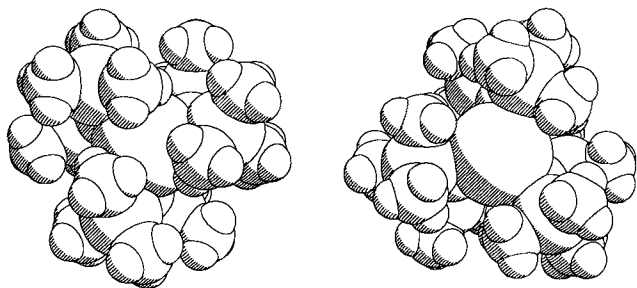


Abb. 4 Darstellung der Koordinationslücken mit Blick auf das Yttriumatom im Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] **1** (links) sowie im LiCl-Addukt, wobei das Chloratom und das Li(thf)₄-Kation nicht eingezeichnet wurden (rechts); siehe Text

chlorid-Addukt vor, allerdings tritt hier im Kristall ein Kontaktionenpaar auf, weil Diethylether eine schwächere Lewis-Base als THF ist [50]. Abb. 5 zeigt das Strukturmodell von Verbindung **2** in stereoskopischer Darstellung sowie das Numerierungsschema, in Tab. 6 sind die Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter zusammengestellt. Die an das Yttriumatom gebundenen Substituenten sind durch die ersten Laufzahlen $n = 1$ bis 3 gekennzeichnet, die an das Lithiumatom koordinierten Ethermoleküle werden durch die ersten Ziffern $n = 4$ bis 6 unterschieden. In Tab. 7 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Die Metallatome Y und Li sind jeweils annähernd tetraedrisch koordiniert, das Y—Cl—Li-Fragment ist mit einem Bindungswinkel von 175,9° fast linear. Wegen der zweifachen Koordination beobachtet man hier mit 259,8 pm eine längere Y—Cl-Bindung. Im Yttrium(III)-chlorid, das in einer Schichtstruktur kristallisiert und sechsfach koordinierte Metallatome enthält, beobachtet man allerdings mit 258 bis 269 pm ähnliche Y—Cl-Werte [51]. Die Li—Cl-Bindung ist mit einem Wert von 248,4 pm deutlich länger als vergleichbare Bindungen in Derivaten wie [(Me₃Si)₂CH]₃La(μ -Cl)Li(pmdeta) (Li—Cl 228 pm, La—Cl—Li 165° [52]) und Cp*[(Me₃Si)₂CH] · [(Me₃SiCH₂)Lu(μ -Cl)Li(thf)₃] (Li—Cl 236,9 pm,

Lu—Cl—Li 159,8° [53]). Dieser Befund läßt sich vereinfachend in der Weise deuten, daß Verbindung **2** als lockeres Kontaktionenpaar kristallisiert.

Abb. 6 zeigt die Substruktur Y[CH(SiMe₃)₂]₃ mit Blickrichtung auf die Koordinationslücke, wo sich das Chloratom befindet. Man erkennt hier einen ähnlich großen Öffnungswinkel wie bei dem oben beschriebenen und isoelektronischen Anion {ClY[N(SiMe₃)₂]₃}⁻.

Die aus den Kopplungskonstanten ¹J(C—H), ¹J(Si—C) und ¹J(Y—C) gefolgerte Einebnung der Koordinationsphäre des YCSi₂-Fragments wird hier bestätigt. Dadurch beobachtet man sehr kleine Y—C—H-Bindungswinkel um 90° und folglich kurze Y—H-Abstände (Tab. 7), die auf schwache α -agostische Wechselwirkungen hindeuten.

Die Y—C-Bindungslängen bewegen sich mit einem Mittelwert von 242,3 pm im charakteristischen Bereich. Im Bis(pentamethyl-*cyclo*-pentadienyl)-methyl-yttrium · THF [54] sowie im Bis(pentamethyl-*cyclo*-pentadienyl)-bis(trimethylsilyl)methyl-yttrium [14] treten Y—C-Abstände von 244 bzw. 246,8 pm auf.

Der bei der Reaktion von Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] **1** mit zwei Äquivalenten Benzonnitril isolierte Komplex **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Abb. 7 zeigt das Strukturmodell von Derivat **3** in stereoskopischer Darstellung sowie das Numerierungsschema. Die Bis(trimethylsilyl)amino-Substituenten sind durch die erste Laufzahl $n = 1$ bis 3, die Benzonnitril-Liganden durch $n = 4$ und 5 gekennzeichnet. Die Ortskoordinaten sowie äquivalente isotrope Auslenkungsparameter sind in Tab. 8, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 9 zusammengestellt.

Das Yttriumatom ist trigonal bipyramidal von fünf Stickstoffatomen koordiniert, wobei die beiden Benzonnitril-Liganden axial angeordnet sind. In dieser Verbindung **3** ist das YN₃-Fragment trigonal planar, die NSi₂-Ebenen sind propellerförmig angeordnet.

Wegen der fünffachen Koordination beobachtet man lange äquatoriale Y—N-Bindungen zu den (Me₃Si)₂N-Substituenten um 226 pm, die axialen Bindungen Y—N₄

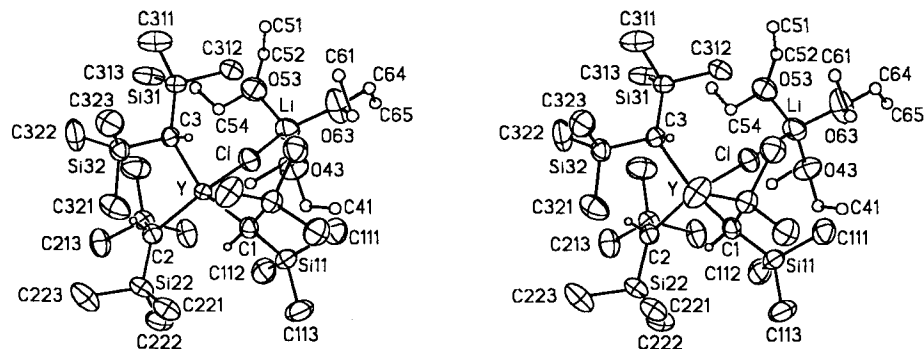


Abb. 5 Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur von Tris(diethylether-O)lithium-(μ -chloro)-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]yttriat **2**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die Kohlenstoffatome der Diethyletherliganden wurden mit willkürlichen Radien eingezeichnet. Auf die Wiedergabe der Fehlordnung wurde verzichtet. Die Numerierung ist sinngemäß zu ergänzen

Tabelle 6 Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der schweren Atome sowie von H(1), H(2) und H(3) von Verbindung 2. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U_{eq}
Y	610(1)	2377(1)	8748(1)	42(1)
C(1)	-750(6)	2481(4)	9397(3)	54(2)
Si(11)	-1865(2)	3201(1)	9204(1)	61(1)
C(111)	-3288(8)	2851(6)	8830(4)	85(3)
C(112)	-1269(10)	3874(6)	8768(4)	89(4)
C(113)	-2276(11)	3734(6)	9772(4)	97(4)
Si(12)	-1351(2)	1675(1)	9693(1)	58(1)
C(121)	-2586(8)	1846(6)	10104(4)	84(3)
C(122)	-1987(10)	1026(6)	9180(4)	83(3)
C(123)	-152(8)	1213(6)	10148(4)	89(4)
C(2)	2097(7)	3338(4)	8769(3)	55(2)
Si(21)	2426(2)	3615(1)	8121(1)	58(1)
C(211)	1119(7)	4110(6)	7746(4)	82(3)
C(212)	2740(13)	2817(5)	7730(5)	106(4)
C(213)	3792(8)	4209(6)	8107(4)	87(3)
Si(22)	2352(2)	4060(1)	9267(1)	69(1)
C(221)	1546(9)	3935(5)	9846(3)	88(3)
C(222)	1832(10)	4971(4)	9002(4)	96(3)
C(223)	4010(8)	4155(8)	9533(5)	113(5)
C(3)	1596(6)	1225(4)	8892(3)	50(2)
Si(31)	1497(2)	547(1)	8369(1)	56(1)
C(311)	2093(12)	-369(4)	8566(4)	98(4)
C(312)	-111(8)	382(8)	8087(6)	121(5)
C(313)	2356(12)	826(5)	7826(4)	95(4)
Si(32)	3009(2)	1219(1)	9353(1)	59(1)
C(321)	3071(12)	1986(5)	9826(4)	93(4)
C(322)	4365(7)	1279(8)	9001(4)	108(4)
C(323)	3223(10)	403(5)	9784(4)	93(3)
Cl	-741(2)	2321(1)	7855(1)	72(1)
Li	-1899(13)	2270(8)	6972(5)	83(4)
C(41)	-3457(13)	3552(7)	7374(5)	195(7)
C(42)	-2593(13)	3817(6)	7045(5)	184(6)
O(43)	-2197(6)	3265(3)	6747(2)	96(2)
C(44)	-1926(10)	3535(6)	6262(4)	137(4)
C(45)	-849(13)	4024(7)	6312(4)	199(7)
C(51)	-1128(15)	629(7)	6343(7)	291(11)
C(52)	-1119(55)	1350(8)	6109(6)	256(12)
C(52B)	-1611(132)	1361(13)	6207(67)	256(12)
O(53)	-835(6)	1800(4)	6539(2)	109(2)
C(54)	250(85)	2219(112)	6636(30)	156(8)
C(54B)	435(12)	1625(57)	6573(26)	156(8)
C(54C)	355(93)	2091(105)	6674(37)	156(8)
C(54D)	463(21)	1778(49)	6658(32)	156(8)
C(55)	1021(15)	2113(10)	6206(6)	276(10)
C(61)	-3321(25)	832(11)	7329(12)	142(7)
C(61B)	-3922(23)	858(9)	7662(10)	142(7)
C(62)	-3792(16)	1551(8)	7422(5)	296(14)
O(63)	-3401(7)	1721(5)	6936(3)	130(3)
C(64)	-4393(16)	1550(10)	6578(8)	325(14)
C(65)	-4679(20)	2109(10)	6206(8)	316(14)
H(1)	-152(52)	2686(29)	9661(22)	46(19)
H(2)	2666(47)	3030(29)	8857(21)	29(19)
H(3)	1062(43)	1062(26)	9080(18)	15(16)

Tabelle 7 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) im Tris(diethylether-O)lithium-(μ -chloro)-tris[bis(trimethylsilyl)-methyl]yttriat 2

a) Bindungslängen:

	n = 1	n = 2	n = 3
Y—C(n)	241,5(7)	243,5(7)	241,9(7)
C(n)—Si(n1)	185,2(7)	184,2(8)	184,9(7)
C(n)—Si(n2)	185,2(7)	186,2(8)	184,8(7)
Si(n1)—C(n11)	186,6(8)	188,3(7)	187,8(8)
Si(n1)—C(n12)	186,8(8)	186,2(8)	186,8(9)
Si(n1)—C(n13)	188,2(8)	188,4(8)	187,8(8)
Si(n2)—C(n21)	187,1(7)	186,3(8)	188,3(8)
Si(n2)—C(n22)	187,1(8)	189,6(8)	186,4(8)
Si(n2)—C(n23)	187,4(8)	189,1(9)	188,7(8)
C(n)—H(n)	97(6)	86(5)	87(5)
Y—Cl	259,8(2)		
Cl—Li	248,4(13)		
Y...H(n)	268(6)	257(5)	263(5)
Lithium-Koordination:			
Li—O(43)	196(2)	Li—O(63)	195(2)
Li—O(53)	194(2)		

b) Bindungswinkel:

	n = 1	n = 2	n = 3
C(n)—Y—C(2)	114,2(3)	111,0(3)	
C(n)—Y—C(3)	106,0(2)	111,3(2)	
C(n)—Y—Cl	106,5(2)	89(4)	107,5(2)
Y—C(n)—H(n)	95(3)		94(3)
Y—Cl—Li	175,9(3)	113,6(3)	
Y—C(n)—Si(n1)	109,1(3)	126,2(4)	120,7(3)
Y—C(n)—Si(n2)	121,2(4)	113,7(4)	115,9(3)
Si(n1)—C(n)—Si(n2)	115,9(4)		115,9(4)
Lithium-Koordination:			
O(43)—Li—O(53)	110,2(7)	O(43)—Li—Cl	106,7(6)
O(43)—Li—O(63)	111,8(8)	O(53)—Li—Cl	105,7(6)
O(53)—Li—O(63)	108,5(7)	O(63)—Li—Cl	113,8(7)

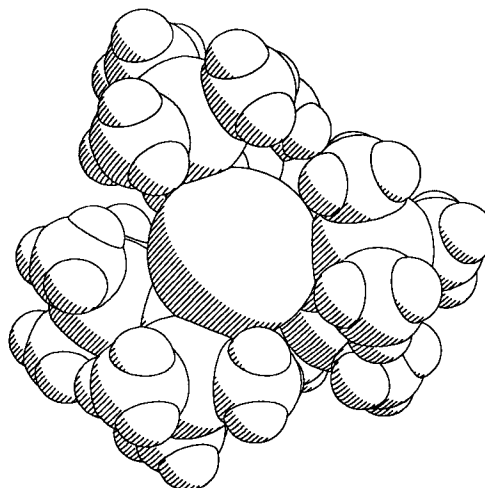


Abb. 6 Raumfüllende Darstellung der Koordinationslücke in Verbindung 2; gezeigt ist das $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Y}$ -Fragment mit Blick auf das Yttriumatom

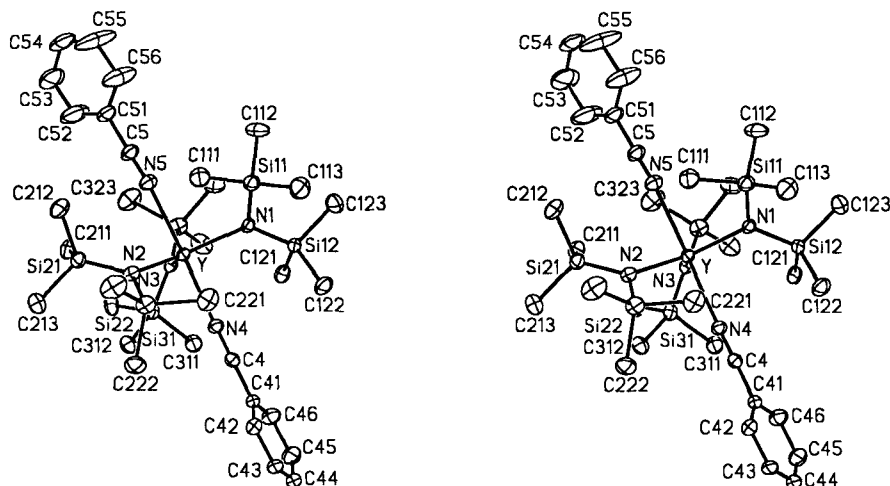


Abb. 7 Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur von Bis(benzonitril-N)yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] **3**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Die Numerierung ist sinngemäß zu ergänzen

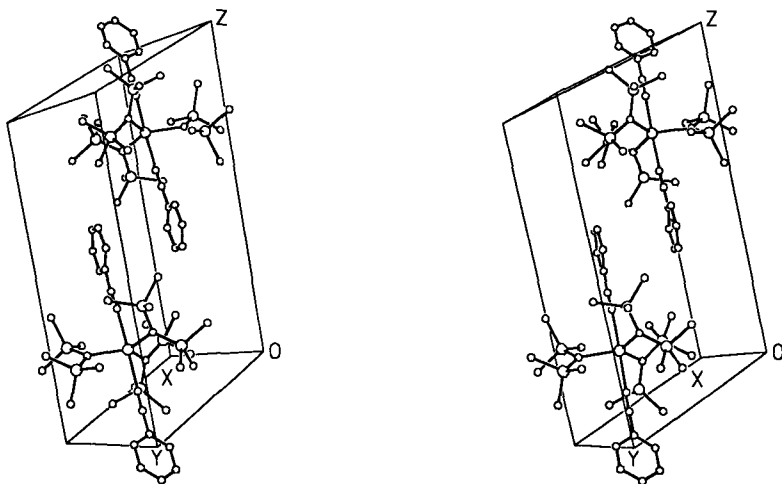


Abb. 8 Stereoskopische Darstellung der Anordnung der Moleküle von Verbindung **3** in der Elementarzelle. Die Atome wurden mit willkürlichen Radien gezeichnet, auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet

und Y—N5 zu den Benzonitril-Liganden sind um über 20 pm länger (Tab. 9); die N4—Y—N5-Einheit ist linear aufgebaut. Die beiden Benzonitril-Moleküle weisen N(n)—C(n)- und C(n)—C(n1)-Abstände von 114 bzw. 144 pm auf. Während im gasförmigen Benzonitril eine C—N-Bindungslänge von 116,8 pm gefunden wird [55], lassen Berechnungen einen Wert von 114 pm erwarten [56]; auch die C(n)—C(n1)-Bindung entspricht dem Erwartungswert.

Abb. 8 zeigt die Anordnung der Moleküle von Verbindung **3** in der Elementarzelle in stereoskopischer Darstellung.

Schwingungsspektroskopie

Die IR- und Raman-Spektren der Aren-Addukte von Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] lassen durch Vergleich mit der sublimierten, solvensfreien Verbindung erkennen, daß die Banden von $Y[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ von der Einlagerung von Toluol oder Benzol unbeeinflusst bleiben. Sogar die Koordination von Benzonitril an das Yttriumatom führt nur zu einer geringfügigen Verschiebung der Schwingungsenergien.

Der an das Yttriumatom gebundene Benzonitril-Ligand zeigt die C—N-Streckschwingung bei 2259 cm^{-1} und damit deutlich zu höheren Energien verschoben im Vergleich zum unkoordinierten Benzonitril-Molekül mit einem Wert von 2231 cm^{-1} [57].

Tabelle 8 Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der schweren Atome von Verbindung 3. U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U_{eq}
Y	3913(1)	8062(1)	2373(1)	28(1)
N(1)	1962(4)	7359(4)	2650(2)	33(1)
Si(11)	1975(2)	7749(2)	3535(1)	43(1)
C(111)	3630(8)	9145(8)	4106(4)	57(2)
C(112)	1710(10)	6415(9)	4030(4)	70(2)
C(113)	694(9)	8247(10)	3599(5)	70(2)
Si(12)	452(1)	6461(1)	1975(1)	36(1)
C(121)	609(6)	5655(6)	1149(3)	48(1)
C(122)	-303(8)	7452(8)	1610(4)	57(2)
C(123)	-867(7)	5129(8)	2254(5)	65(2)
N(2)	5592(4)	10105(4)	2765(2)	36(1)
Si(21)	7228(2)	10440(1)	3121(1)	42(1)
C(211)	7498(7)	9090(7)	2817(4)	55(2)
C(212)	7799(8)	10801(8)	4156(4)	59(2)
C(213)	8480(8)	11803(8)	2828(5)	66(2)
Si(22)	5243(2)	11333(1)	2681(1)	46(1)
C(221)	3434(8)	10833(8)	2597(5)	60(2)
C(222)	5552(9)	11975(7)	1846(4)	60(2)
C(223)	6266(11)	12711(8)	3497(5)	74(2)
N(3)	4144(4)	6660(4)	1660(2)	35(1)
Si(31)	4696(1)	7049(1)	904(1)	39(1)
C(311)	3298(7)	6320(7)	12(4)	54(2)
C(312)	5550(7)	8804(6)	937(4)	50(2)
C(313)	5969(7)	6564(7)	820(5)	60(2)
Si(32)	3815(2)	5210(1)	1865(1)	48(1)
C(321)	2698(10)	4718(7)	2474(5)	61(2)
C(322)	2910(9)	3853(7)	1040(5)	69(2)
C(323)	5378(11)	5180(10)	2371(6)	84(3)
N(4)	2910(4)	8611(4)	1261(2)	38(1)
C(4)	2412(5)	8851(4)	749(3)	35(1)
C(41)	1779(5)	9140(5)	112(3)	36(1)
C(42)	1883(5)	10346(5)	160(3)	42(1)
C(43)	1260(6)	10625(6)	-452(3)	46(1)
C(44)	559(6)	9735(6)	-1095(3)	50(2)
C(45)	466(7)	8556(7)	-1143(4)	61(2)
C(46)	1086(6)	8260(6)	-533(3)	51(2)
N(5)	4986(5)	7556(4)	3493(2)	46(1)
C(5)	5566(6)	7357(5)	3979(3)	50(1)
C(51)	6282(6)	7068(6)	4595(3)	58(2)
C(52)	7266(11)	6802(13)	4524(5)	147(5)
C(53)	7992(11)	6543(14)	5113(7)	165(6)
C(54)	7656(9)	6500(8)	5752(4)	95(3)
C(55)	6646(14)	6717(12)	5810(5)	156(6)
C(56)	5908(11)	6957(10)	5213(4)	120(4)

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von getrocknetem Reinstargon durchgeführt, die Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren absolutiert und mit Argon gesättigt. Für die Aufnahme der NMR-Spektren standen die Geräte WP60, AM200 und AC250 der Firma Bruker Physik zur Verfügung: positive Vorzeichen stehen für Tieffeldverschiebungen.

Die IR-Spektren der Substanzen wurden als Nujolverreibungen zwischen CsBr-Scheiben (Abschätzung der Intensitäten: sehr stark vs, stark s, mittelstark m, schwach w, sehr schwach vw, Schulter sh) an dem Perkin-Elmer-Spectrophotometer 883 aufgezeichnet. Die Aufnahme der Raman-Spektren gelang an Einkristallen auf einem Dilor-XY. Für die Bestimmung der Schmelzpunkte wurden die Substanzen unter Argon in Kapillaren eingeschmolzen. Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] 1 wurde nach der von Mukerji et al. publizierten Methode [12] dargestellt.

Tris(diethylether-O)lithium-(μ -chloro)-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]yttriat 2. Zu einer Suspension von 5,6 g Yttrium(III)-chlorid (28,7 mmol) in 30 ml Diethylether tropft man bei 0 °C 114,7 ml einer 0,75 M Lithium-bis(trimethylsilyl)methanid-Lösung in Diethylether (86,1 mmol) und rührt anschließend 15 Stunden bei Zimmertemperatur. Ausgefallenes Lithiumchlorid wird abfiltriert und der Ansatz auf 50 ml eingengt. Beim Kühlen dieser Lösung auf -10 °C scheidet sich Verbindung 2 in Form farbloser Quader ab. Nach der Filtration und weiterem Einengen isoliert man nach dem Kühlen auf -60 °C eine weitere Kristallfraktion. Ausbeute: 14,8 g (17,8 mmol) 62%.

Schmp.: 88–92 °C (Zersetzung).

NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 30 °C): ^1H : δ 0,10 [$[\text{SiMe}_3]$], -1,09 [$[\alpha\text{-CH}_2\text{Y-H}]$ = 2,4 Hz], 1,10 und 3,37 ppm [$[\text{Et}_2\text{O}]$]. - ^7Li : δ -2,95 ppm. - ^{13}C : δ 5,82 [$[\text{SiMe}_3]$], $^1\text{J}(\text{Si-C}) = 48,2$ Hz, $^1\text{J}(\text{C-H}) = 117$ Hz, $^3\text{J}(\text{C-H}) = 2,1$ Hz], 45,20 [$[\alpha\text{-CH}_2\text{Y-C}]$ = 31,3 Hz, $^1\text{J}(\text{C-H}) = 89,5$ Hz], 15,57 und 66,18 ppm [$[\text{Et}_2\text{O}]$]. - ^{29}Si : δ -7,97 ppm.

IR: 1306 w, 1251 s, 1241 s, 1187 m, 1152 m, 1093 m, 1062 sh, 1054 s, 1010 s, 998 sh, 858 sh, 843 vs, 782 m, 769 m, 722 s, 714 sh, 681 w, 665 sh, 660 m, 608 w, 598 w, 593 w, 510 m, 455 w, 452 sh, 403 sh, 399 m, 388 sh.

Kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse ($[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Y}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{OEt}_2)_3$, 831,87 g · mol $^{-1}$): 411 g · mol $^{-1}$.

Elementaranalyse (ber. für Mono(Et_2O)-Addukt): C 43,01 (43,92), H 9,93 (9,88), Cl 4,94 (5,19)%.

Bis(benzonitril-N)yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] 3. Zu 0,78 g Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] · 0,5 Toluol (1 · 0,5 Toluol, 1,27 mmol) in 20 ml Diethylether tropft man bei 0 °C 0,26 ml Benzonitril (2,54 mmol) und rührt anschließend 20 Stunden bei Zimmertemperatur. Man destilliert im Vakuum bei Zimmertemperatur alle flüchtigen Bestandteile ab und nimmt den Rückstand in 30 ml *n*-Pentan auf. Bei -20 °C scheiden sich farblose Kristalle von Verbindung 3 ab. Ausbeute: 0,69 g (0,89 mmol) 70%.

Schmp.: 149–151 °C (Zersetzung).

NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 30 °C): ^1H : δ 0,55 [$[\text{SiMe}_3]$], 6,66 [meta-H], 6,82 [para-H], 7,35 ppm [ortho-H]. - ^{13}C : δ 6,32 [$[\text{SiMe}_3]$], $^1\text{J}(\text{Si-C}) = 53,6$ Hz], 110,01 [ipso-C], 120,30 [CN], 129,44 [meta-C], 132,29 [ortho-C], 134,02 ppm [para-C]. - ^{29}Si : δ -10,17 ppm.

IR: 2259 vs, 1599 m, 1492 m, 1379 m, 1337 w, 1290 sh, 1275 sh, 1257 s, 1244 vs, 1201 w, 1164 w, 1095 w, 1067 w, 1026 w, 1000 w, 950 vs, 868 s, 845 sh, 836 sh, 830 vs, 777 m, 758 s, 743 sh, 698 m, 683 m, 667 m, 613 m, 557 w, 485 w, 387 m, 378 m.

Kristallstrukturanalysen. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden nujolbedeckt in dünnwandige Lindemannröhrchen eingeschmolzen. Für die Messung der Daten-

Tabelle 9 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) im Bis(benzonitril-N)yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] 3

a) Bindungslängen:

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
Y—N(n)	225,7(4)	226,5(4)	224,8(4)	247,5(4)	249,0(4)
N(n)—Si(n1)	171,8(4)	171,8(4)	172,8(4)	—	—
N(n)—Si(n2)	171,8(4)	172,2(4)	171,3(4)	—	—
N(n)—C(n)	—	—	—	114,8(6)	113,0(6)
Si(n1)—C(n11)	188,5(7)	187,6(7)	187,9(6)		
Si(n1)—C(n12)	187,3(7)	188,3(7)	187,6(7)		
Si(n1)—C(n13)	188,2(7)	187,0(7)	187,2(6)		
Si(n2)—C(n21)	188,3(6)	188,5(8)	187,9(8)		
Si(n2)—C(n22)	187,7(6)	186,7(7)	188,4(7)		
Si(n2)—C(n23)	187,4(7)	188,8(7)	188,3(9)		
C(4)—C(41)	143,0(7)	C(5)—C(51)	144,6(7)		
C(41)—C(42)	140,1(7)	C(51)—C(52)	136,4(11)		
C(42)—C(43)	138,2(7)	C(52)—C(53)	139,4(11)		
C(43)—C(44)	136,6(8)	C(53)—C(54)	136,5(13)		
C(44)—C(45)	137,5(9)	C(54)—C(55)	135,2(13)		
C(45)—C(46)	138,8(8)	C(55)—C(56)	140,2(10)		
C(46)—C(41)	136,3(7)	C(56)—C(51)	134,8(10)		

b) Bindungswinkel:

	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
N(1)—Y—N(n)	122,6(1)	117,6(2)	89,01(14)	92,43(14)
N(2)—Y—N(n)	—	119,8(2)	90,00(14)	88,62(15)
N(3)—Y—N(n)	—	—	89,88(14)	90,09(14)
N(4)—Y—N(n)	—	—	—	178,4(2)
Y—N(1)—Si(11)	120,1(2)	Y—N(3)—Si(31)	120,1(2)	
Y—N(1)—Si(12)	120,4(2)	Y—N(3)—Si(32)	120,9(2)	
Si(11)—N(1)—Si(12)	119,4(2)	Si(31)—N(3)—Si(32)	119,0(2)	
Y—N(2)—Si(21)	120,3(2)	Y—N(4)—C(4)	178,2(4)	
Y—N(2)—Si(22)	120,2(2)	Y—N(5)—C(5)	174,1(5)	
Si(21)—N(2)—Si(22)	119,5(2)			

sätze standen die Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens (Verbindung 1), CAD4 der Firma Enraf-Nonius, Delft (Derivat 2) und P2₁ der Firma Syntex, Cupertino (Verbindung 3) zur Verfügung, die mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung betrieben wurden.

Die Strukturen wurden mit direkten Methoden des Programmsystems SHELXTL Plus [58a] gelöst, die Verfeinerungen mit dem Programmpaket SHELXL-93 durchgeführt [58b], wobei die Funktion $\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]$ minimalisiert wurde. Es fanden die Atomformfaktoren der neutralen Atome Y, Si, O, Cl, C und Li nach *Cromer* und *Mann* [58c] und für die Wasserstoffatome nach *Stewart et al.* [58d] Verwendung. In Tab. 10 sind die Angaben zur Messung sowie zur Strukturbestimmung zusammengestellt.

Während alle schweren Atome bei Verbindung 1 anisotrop verfeinert wurden, wurde das Kohlenstoffatom des eingelagerten Benzol-Moleküls unter Vorgabe gleicher C—C-Bindungslängen zu den Nachbaratomen isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome von Y[N(SiMe₃)₃]₃ wurden gruppenweise auf einen

gemeinsamen C—H-Abstand verfeinert. Das H-Atom des Benzol-Moleküls wurde unter Vorgabe der trigonal planaren Geometrie am Kohlenstoffatom berechnet.

Bei Verbindung 2 treten in zwei der drei an das Lithiumatom koordinierten Diethylether-Moleküle Fehlorderungen auf. Während in dem einen Komplexliganden die eine Methylengruppe auf zwei, die andere jedoch auf vier Positionen fehlgeordnet ist, weist das andere Et₂O-Molekül eine Fehlordnung einer Methylgruppe auf zwei Lagen auf. Alle schweren Atome wurden anisotrop, die fehlgeordneten isotrop verfeinert; dabei wurde allen C—O- bzw. C—C-Bindungen jeweils ein gemeinsamer Abstand zugeordnet. Die Wasserstoffatome des anionischen [(Me₃Si)₂CH]₃YCl-Fragments wurden isotrop frei verfeinert, während die H-Atome der Etherliganden unter Berücksichtigung der Fehlordnung berechnet wurden.

Bei Verbindung 3 wurden alle schweren Atome anisotrop und alle Wasserstoffatome mit Ausnahme derjenigen an den Atomen C52 bis C56 isotrop verfeinert.

Tabelle 10 Kristalldaten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung der Verbindungen 1, 2 und 3

Verbindung	1	2	3
Summenformel	$C_{18}H_{54}N_3Si_6Y \cdot 0,33 C_6H_6$	$C_{33}H_{87}ClLiO_3Si_6Y$	$C_{32}H_{64}N_3Si_6Y$
Molmasse ($g \cdot mol^{-1}$)	596,11	831,87	776,32
Kristallabmessungen (mm)	$0,3 \times 0,3 \times 0,4$	$0,4 \times 0,3 \times 0,3$	$0,4 \times 0,4 \times 0,35$
Meßtemperatur (K)	298	228	173
Kristallsystem	trigonal	monoklin	triklin
Raumgruppe [59]	P31c (Nr. 163)	P2 ₁ /n (Nr. 14)	P1 (Nr. 2)
a (pm)	1636,3(2)	1111,8(2)	1173,7(2)
b (pm)	1636,3(2)	1865,2(6)	1210,3(2)
c (pm)	849,3(2)	2598,3(9)	1912,4(3)
α (°)	90	90	94,37(1)
β (°)	90	97,41(3)	103,39(1)
γ (°)	120	90	117,24(1)
Zellvolumen V ($10^6 pm^3$)	1969,3(6)	5343(6)	2297,0(7)
Z	2	4	2
F(000)	640	1808	828
Ber. Dichte d_{ber} ($g \cdot cm^{-3}$)	1,005	1,034	1,122
μ (mm^{-1})	1,680	1,300	1,451
Scanmodus	Wyckoff-scan	ω -scan	Wyckoff-scan
Scangeschwindigkeit ($^\circ \cdot min^{-1}$)	variabel, 2 bis 29	variabel	variabel, 3 bis 29
Meßbereich (°)	$2,0 \leq 2\theta \leq 50,0$	$4,2 \leq 2\theta \leq 40,0$	$3,9 \leq 2\theta \leq 50,0$
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq 19;$ $-19 \leq k \leq 0;$ $0 \leq l \leq 10$	$-10 \leq h \leq 10;$ $0 \leq k \leq 17;$ $0 \leq l \leq 24$	$0 \leq h \leq 14;$ $-14 \leq k \leq 13;$ $-23 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	2582	4964	8119
Symmetrieunabhängige Reflexe	1156	4964	8099
Verwendete Daten N_0	1128	4963	7850
Restraints	2	21	0
Zahl der verf. Parameter N_p	56	511	633
N_0/N_p	20,1/1	9,7/1	12,4/1
wR2 (an F^2) ^{a)}	0,1598	0,1352	0,1344
R1 ($I > 2\sigma(I)$) ^{a)}	0,0647 (539 Daten)	0,0529 (3439 Daten)	0,0614 (6301 Daten)
Gütefaktor s (an F^2) ^{a)}	0,999	1,041	1,102
Max./min. Restelextronendichte ($e \cdot nm^{-3}$)	940/−290	436/−323	544/−416

^{a)} Definition der R-Werte: $wR2 = \sum[w(F_o^2 - F_c^2)]^{1/2} / \sum[w(F_o^2)]^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2 \cdot (F_o^2) + (g \cdot P)^2$; $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $s = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), Bonn, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt a. M., für die großzügige finanzielle Förderung.

Literatur

- [1] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 96
- [2] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. Abdul Malik, M. Motevalli, R. Mösele, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **9** (1990) 2959
- [3] (a) S. R. Drake, D. J. Otway, S. P. Perlepes, *Main Group Metal Chem.* **14** (1991) 243. (b) S. R. Drake, D. J. Otway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 517
- [4] J. M. Boncella, C. J. Coston, J. K. Cammack, *Polyhedron* **10** (1991) 769
- [5] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.* **609** (1992) 39
- [6] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.* **604** (1991) 127
- [7] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. anorg. allg. Chem.* **606** (1991) 177
- [8] B. A. Vaarstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 121
- [9] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 491
- [10] J. S. Ghotra, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 669

- [11] *D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1973**, 1021
- [12] *I. Mukerji, A. L. Wayda, G. Dabbagh, S. H. Bertz*, *Angew. Chem.* **98** (1986) 756
- [13] *E. H. Barash, P. S. Coan, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, K. G. Caulton*, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 497
- [14] *K. H. den Haan, J. L. de Boer, J. H. Teuben, A. L. Spek, B. Kojić-Prodić, G. R. Hays, R. Huis*, *Organometallics* **5** (1986) 1726
- [15] *J. L. Atwood, K. D. Smith*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 921
- [16] (a) *P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce*, *Acc. Chem. Res.* **7** (1974) 209. (b) *G. K. Barker, M. F. Lappert*, *J. Organomet. Chem.* **76** (1974) C45
- [17] *C. J. Schaverien, A. G. Orpen*, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 4968
- [18] (a) *M. Westerhausen, W. Schwarz*, *Z. Naturforsch.* **47b** (1992) 453. (b) *M. Westerhausen, H. D. Hausen, W. Schwarz*, *Z. anorg. allg. Chem.* **618** (1992) 121
- [19] *M. Westerhausen, H.-D. Hausen*, *Z. anorg. allg. Chem.* **615** (1992) 27
- [20] *M. Westerhausen, W. Schwarz*, *J. Organomet. Chem.* **463** (1993) 51
- [21] *H. C. Aspinall, D. C. Bradley, K. D. Sales*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2211
- [22] *U. Kilimann, F. T. Edelmann*, *J. Organomet. Chem.* **469** (1994) C5
- [23] *J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, M. F. Lappert*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 140
- [24] *H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun*, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984; S. 445
- [25] *M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz*, *Z. anorg. allg. Chem.* **619** (1993) 675
- [26] *P. B. Hitchcock, J. A. K. Howard, M. F. Lappert, W.-P. Leung, S. A. Mason*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 847
- [27] *F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 724
- [28] *M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Poll*, *J. Organomet. Chem.* **421** (1991) 175
- [29] (a) *D. H. Harris, M. F. Lappert*, *J. Organometal. Chem. Libr.* **2** (1976) 13. (b) *P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek*, *Coord. Chem. Rev.* **24** (1977) 1
- [30] *T. Fjeldberg, R. A. Andersen*, *J. Mol. Struct.* **128** (1985) 49
- [31] *D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, P. R. Raithby*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1166
- [32] *T. Fjeldberg, R. A. Andersen*, *J. Mol. Struct.* **129** (1985) 93
- [33] *R. A. Andersen, D. H. Templeton, A. Zalkin*, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2317
- [34] *M. Allen, H. C. Aspinall, S. R. Moore, M. B. Hursthouse, A. I. Karvalov*, *Polyhedron* **11** (1992) 409
- [35] *R. Anwänder*, Dissertation, Technische Universität München 1992; siehe auch: *W. A. Herrmann, R. Anwänder, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus*, *Z. Naturforsch.* **49b** (1994) 1789
- [36] *H. W. Turner, R. A. Andersen, A. Zalkin, D. H. Templeton*, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1221
- [37] (a) *R. A. Andersen, A. Zalkin, D. H. Templeton*, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 622. (b) *W. G. van der Sluys, C. J. Burns, A. P. Sattelberger*, *Organometallics* **8** (1989) 855
- [38] *R. D. Ernst, T. J. Marks*, *J. Organomet. Chem.* **318** (1987) 29
- [39] (a) *C. Airoidi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul-Malik, P. R. Raithby*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2010. (b) *D. C. Bradley, H. Chudzynska, J. D. J. Backer-Dirks, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, M. Motevalli, A. C. Sullivan*, *Polyhedron* **9** (1990) 1423
- [40] *D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, C. W. Newing, A. J. Welch*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 567
- [41] *J. J. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner*, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8044
- [42] (a) *D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, P. F. Rodesiler*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 14. (b) *M. B. Hursthouse, P. F. Rodesiler*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2100
- [43] *G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick*, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2279
- [44] (a) *P. J. Brothers, R. J. Wehmschulte, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, S. R. Parkin, P. P. Power*, *Organometallics* **13** (1994) 2792. (b) *M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, H. Hope, P. P. Power*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **130** (1993) 851
- [45] *R. Allmann, W. Henke, P. Krommes, J. Lorberth*, *J. Organomet. Chem.* **162** (1978) 283
- [46] *M. Rannenber, J. Weidlein, A. Obermeyer*, *Z. Naturforsch.* **46b** (1991) 459
- [47] (a) *R. D. Rogers, J. L. Atwood*, *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **13** (1983) 1. (b) *M. F. Lappert, M. C. Misra, M. Onyszchuk, R. S. Rowe, P. P. Power, M. J. Slade*, *J. Organomet. Chem.* **330** (1987) 31
- [48] *P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1007
- [49] Vorläufige Kristallstrukturanalyse: Monoklin, P₂/₁/n, a = 1732,7(3), b = 1586,2(3), c = 2450,3(5) pm, β = 110,02(2)°; V = 6327 · 10⁶ pm³, μ = 1,11 mm⁻¹, d_{ber} = 1,021 g · cm⁻³; 4586 gemessene Reflexe, 4179 für die Verfeinerung verwendete Daten (SHELXL-93), 370 Parameter, wR₂ = 0,2738; das Kation Li(thf)₄⁺ sowie das im Hohlraum befindliche THF-Molekül wurden isotrop berücksichtigt
- [50] *G. Gritzner*, *Rev. Inorg. Chem.* **11** (1991) 81
- [51] *D. H. Templeton, G. F. Carter*, *J. Phys. Chem.* **58** (1954) 940
- [52] *J. L. Atwood, M. F. Lappert, R. G. Smith, H. Zhang*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1308
- [53] *H. van der Heijden, P. Pasman, E. J. M. de Boer, C. J. Schaverien, A. G. Orpen*, *Organometallics* **8** (1989) 1459
- [54] (a) *K. H. den Haan, J. L. de Boer, J. H. Teuben, W. J. J. Smeets, A. L. Spek*, *J. Organomet. Chem.* **327** (1987) 31. (b) *W. J. Evans, S. E. Foster*, *J. Organomet. Chem.* **433** (1992) 79
- [55] *G. Portalone, A. Domenicano, G. Schultz, I. Hargittai*, *J. Mol. Struct.* **160** (1987) 97
- [56] *C. W. Bock, M. Trachtmann, P. George*, *J. Comput. Chem.* **6** (1985) 592
- [57] *K. Nakamoto*, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed., J. Wiley & Sons, New York, Chichester, 1986; S. 280

- [58] (a) SHELXTL Plus, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1989. (b) *G. M. Sheldrick*, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993. (c) *D. T. Cromer, J. B. Mann*, Acta Crystallogr. **A24** (1968) 321. (d) *R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson*, J. Chem. Phys. **42** (1965) 3175
- [59] *T. Hahn* (Hrsg.): International Tables for Crystallography, Vol. A Space Group Symmetry, 2. Aufl.; Dordrecht (NL), D. Reidel Publishing Company 1984

Anschr. d. Verf.:

Dr. M. Westerhausen, M. Hartmann,
Dr. A. Pfitzner, Dr. W. Schwarz
Institut für Anorganische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart
Tel.: 07 11/685-4226 Fax.: 07 11/685-4241