

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

#### 4.1.1 Arbeitstechnik

Die Handhabung sämtlicher luftempfindlichen Verbindungen erfolgte unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in ausgeheizten Schlenkgefäßen an Hochvakuumapparaturen ( $\sim 0.1$  Pa) oder in einer Glove-Box der Firma *M.BRAUN* unter einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff bzw. Argon. Vorrats- und Reaktionsgefäße wurden im allgemeinen über Schlauchverbindungen oder direkt über Schlifffverbindungen an die Apparaturen angeschlossen, auf Maximalvakuum evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Der verwendete Stickstoff wurde zuvor zur Reduzierung von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren durch einen beheizten CuO-Katalysator (*BASF-Kat*), konzentrierte Schwefelsäure und anschließend  $P_4O_{10}$  (auf Bimsstein) geleitet.

#### 4.1.2 Lösungsmittel

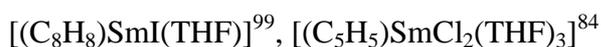
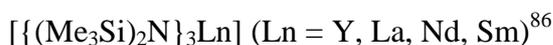
Etherische Lösungsmittel (THF und Diethylether) wurden über Natriumdraht vorgetrocknet und über Na/K-Legierung mit Benzophenon unter Stickstoffatmosphäre destilliert. Kohlenwasserstoffe (Toluol, *n*-Pentan, *n*-Hexan und *n*-Heptan) wurden ebenfalls über Natriumdraht vorgetrocknet, über  $LiAlH_4$  unter Stickstoffatmosphäre getrocknet und anschließend abdestilliert. Sämtliche für Arbeiten an der Vakuumapparatur verwendeten Lösungsmittel wurden in wiederverschließbaren Gefäßen unter vermindertem Druck aufbewahrt. Die Lösungsmittel in den Vorratsgefäßen an der Kondensationsapparatur wurden zusätzlich über  $LiAlH_4$  gelagert und bei  $-196$  °C direkt auf den Reaktionsansatz kondensiert. Deuterierte Lösungsmittel wurden von *ALDRICH* bezogen (99 Atom% D), entgast, getrocknet und unter vermindertem Druck über Na/K-Legierung ( $C_6D_6$ ,  $d_8$ -Toluol und  $d_8$ -THF) gelagert.

### 4.1.3 Spektroskopie

Die NMR-Messungen wurden mit den Geräten AC250 bzw. AMX300 von *BRUKER*, oder an einem JL400 von *JEOL* durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen (in ppm) sind auf Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -NMR), 85 %ige Phosphorsäure ( $^{31}\text{P}$ -NMR), bzw. dreimolare wässrige  $\text{YCl}_3$ -Lösung ( $^{89}\text{Y}$ -NMR) als externen Standard bezogen. Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte als KBr-Verreibung mit einem FT-IR-Spektrometer IFS28 von *BRUKER*. Massenspektren wurden bei 70 eV auf einem Gerät des Typs MAT 711 der Firma *FINNIGAN* aufgenommen.

## 4.2 Darstellung der bekannten Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten (teilweise modifizierten) Vorschriften dargestellt:



### 4.2.1 $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$

4.8 g (12.5 mmol) DPPM (Bis(diphenylphosphan)methan) werden vorgelegt und mit 4.2 ml (31.2 mmol) Trimethylsilylazid versetzt. Nun wird mittels eines Ölbades die Temperatur zügig auf etwa 55 °C erhöht, wobei das DPPM zu schmelzen beginnt und die Mischung gerührt werden kann. Der Reaktionsverlauf kann durch allmähliche Erhöhung der Temperatur auf maximal 150 °C über einen Zeitraum von etwa 3-5 h anhand der Beobachtung der Gasentwicklung gesteuert werden. Hat man die Endtemperatur von 150 °C erreicht, gibt man – nachdem man keine merkliche Gasentwicklung mehr beobachtet –

nochmals 0.5 ml (3.8 mmol) Trimethylsilylazid hinzu und rührt für etwa eine weitere Stunde. Anschließend wird die Heizung des Ölbades abgestellt und die Reaktionsmischung unter Rühren abkühlen gelassen, wobei das Produkt bereits teilweise auszukristallisieren beginnt. Bei etwa 110 °C Ölbadtemperatur beginnt man das überschüssige Azid im Vakuum abzudestillieren. Das so erhaltene Rohprodukt kann aus heißem Heptan kristallisiert werden, wobei es zumeist auch ohne Kristallisation NMR-analytisch rein vorliegt, so daß es ohne weitere Aufarbeitung direkt weiter umgesetzt werden kann.

Ausbeute 6.86 g (98 %), farblose Kristalle. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 250 MHz, 25 °C): **d** -0.14 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 3.51 (t, 2H, CH<sub>2</sub>,  $^2J(\text{H,P}) = 13.9$  Hz), 7.26-7.40 (m, 12H, *o*-, *p*-Ph), 7.66-7.74 (m, 8H, *m*-Ph). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 2.2 (SiMe<sub>3</sub>), 35.3 (t, CH,  $^1J(\text{C,P}) = 68.1$  Hz), 126.6 (dd, *o*-Ph,  $^2J(\text{C,P}) = 6.1$  Hz), 129.2 (*p*-Ph), 130.3 (dd, *m*-Ph,  $^3J(\text{C,P}) = 5.3$  Hz), 135.6 (d, *i*-Ph,  $^1J(\text{C,P}) = 101.8$  Hz). -  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 49.7 MHz, 25 °C): **d** -14.9. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** -4.2.

#### 4.2.2 [K<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]

Darstellung erfolgt in Anlehnung an die Literaturvorschrift.<sup>102</sup> 38 mg (0.98 mmol) Kaliumsand werden in 25 ml THF vorgelegt, gekühlt (Eisbad) und mit 0.05 ml (0.52 mmol) C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> versetzt. Nach der Zugabe wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionsmischung unter Rühren auf RT erwärmen lassen. Sobald das Kalium vollständig reagiert hat, wird die Lösung direkt und ohne weitere Aufarbeitung weiterverarbeitet.

#### 4.2.3 [Na(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]

Zu 400 ml Dicyclopentadien werden 10.00g (0.43 mol) frisch geschnittenes Natrium gegeben. Die Mischung wird für 6 h auf 160 °C erwärmt. Bei etwa 150 °C beginnt das Produkt als weißer Niederschlag auszufallen, der nach Reaktionsende abfiltriert wird. Anschließend wird das Produkt noch dreimal mit je 50 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 38 g (99 %), weißes Pulver. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 400 MHz, 25 °C): **d** 5.60 (s, 5H). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 100.4 MHz, 25 °C): **d** 103.3. - C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Na (88.08): berechnet C 68.18, H 5.72; gefunden C 67.69; H 5.43.

#### 4.2.4 [K(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]

Reaktionsführung analog zum Natriumkomplex (4.2.3), jedoch 50 ml Dicyclopentadien mit 1.32 g (33.8 mmol) Kalium und nur 4 h bei 160 °C rühren. Abschließend dreimal mit je 10 ml *n*-Pentan waschen und im Vakuum trocknen.

Ausbeute 3.34 g (95 %), weißes Pulver - <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 400 MHz, 25 °C): **d** 5.60 (s, 5H). - C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>K (104.19): berechnet C 57.64, H 4.84; gefunden C 57.32, H 4.35.

#### 4.2.5 [{(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}Li(THF)] (1)

**1** wird analog bestehender Literaturvorschriften dargestellt.<sup>54</sup> Die Kristallisation erfolgt aus THF/*n*-Pentan.

<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 250 MHz, 25 °C): **d** 0.23 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.25 (m, 4H, THF), 1.67 (t, 1H, CH, <sup>2</sup>J(H,P) = 2.8 Hz), 3.64 (m, 4H, THF), 7.06-7.09 (m, 12H, *o*-, *p*-Ph), 7.73-7.82 (m, 8H, *m*-Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 5.1 (SiMe<sub>3</sub>), 24.4 (t, CH, <sup>1</sup>J(C,P) = 129.0 Hz), 26.2 (THF), 69.4 (THF), 128.6 (dd, *o*-Ph), 130.0 (*p*-Ph), 132.3 (dd, *m*-Ph, <sup>3</sup>J(C,P) = 5.3 Hz), 142.8 (d, *i*-Ph, <sup>1</sup>J(C,P) = 97.0 Hz). - <sup>29</sup>Si-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 49.7 MHz, 25 °C): **d** -11.2. - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 17.6.

### 4.3 Darstellung der neuen Verbindungen

#### 4.3.1 [{(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}K] (2)

Eine Mischung von 0.73 g (18.3 mmol) KH und 6.80 g (12.2 mmol) (Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> wird mit 50 ml THF versetzt und für 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das verbliebene KH wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 10 ml) und im Vakuum getrocknet. Man erhält man das Produkt durch Kristallisation aus heißem Toluol.

Ausbeute 6.21 g (85 %), farblose Kristalle. - <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 250 MHz, 25 °C): **d** -0.27 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.58 (t, 1H, CH, <sup>2</sup>J(H,P) = 2.8 Hz), 7.16-7.21 (m, 12H, *o*-, *p*-Ph), 7.74-7.83 (m, 8H, *m*-Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 2.5 (SiMe<sub>3</sub>),

22.1 (t, CH,  $^1J(\text{C,P}) = 134.1$  Hz), 125.9 (dd, *o*-Ph,  $^2J(\text{C,P}) = 5.5$  Hz), 126.9 (*p*-Ph), 130.2 (dd, *m*-Ph,  $^3J(\text{C,P}) = 5.0$  Hz), 143.1 (d, *i*-Ph,  $^1J(\text{C,P}) = 98.7$  Hz). -  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 49.7 MHz, 25 °C): **d** -16.8. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 13.0.

#### 4.3.2 $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]\text{K}(\text{Diglyme})\}$ (3)

Eine Mischung von 0.12 g (3 mmol) KH und 1.10 g (2.0 mmol)  $(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}_2$  wird mit 25 ml THF versetzt und für 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das verbliebene KH wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 10 ml) und im Vakuum getrocknet. Abschließend erhält man das Produkt durch Kristallisation aus *n*-Heptan/Diglyme (20:1).

Ausbeute 1.05 g (73 %), farblose Kristalle. -  $^1\text{H}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 250 MHz, 25 °C): **d** -0.28 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.58 (t, 1H, CH,  $^2J(\text{H,P}) = 2.7$  Hz), 3.25 (s, 6H, OMe), 3.40-3.44 (m, 4H,  $\text{MeOCH}_2$ ), 3.50-3.54 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 7.16-7.19 (m, 12H, *o*-, *p*-Ph), 7.71-7.81 (m, 8H, *m*-Ph). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 4.4 ( $\text{SiMe}_3$ ), 24.0 (t, CH,  $^1J(\text{C,P}) = 134.3$  Hz), 58.9 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 71.2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 72.8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 127.7 (dd, *o*-Ph,  $^2J(\text{C,P}) = 5.5$  Hz), 128.8 (*p*-Ph), 132.0 (dd, *m*-Ph,  $^3J(\text{C,P}) = 5.0$  Hz), 145.0 (d, *i*-Ph,  $^1J(\text{C,P}) = 98.5$  Hz). -  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 49.7 MHz, 25 °C): **d** -16.8. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 12.9.

#### 4.3.3 $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]\text{LnCl}_2\}_2$ (Ln = Y (4a), Sm (4b), Dy (4c), Er (4d), Yb (4e), Lu (4f)).

Variante A: Eine Mischung von 0.55 mmol  $\text{LnCl}_3$  und 300 mg (0.5 mmol) **2** wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 10 ml) und im Vakuum getrocknet. Abschließend erhält man das Produkt durch Kristallisation aus heißem Toluol.

Variante B: Eine Mischung von 1.10 mmol  $\text{LnCl}_3$  und 600 mg (1.0 mmol) **2** wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und 20 ml Toluol einkondensiert. Die erhaltene Suspension kurzzeitig (dreimal für je ca. 5 Min.) unter Rückfluß erhitzen, anschließend filtrieren und

das Lösungsmittel im Vakuum abdestillieren. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 10 ml) und im Vakuum getrocknet. Abschließend erhält man das Produkt durch Kristallisation aus heißem Toluol.

**4a** (Ln = Y, Variante A): Ausbeute 247 mg (68 %), farblose Kristalle. - IR (KBr [cm<sup>-1</sup>]): 1437 (s), 1263 (s), 1245 (s), 1160 (m), 1131 (s), 824 (s), 711 (m), 694 (s), 661 (m), 624 (m), 607 (m), 551 (m), 518 (s), 503 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 250 MHz, 25 °C): **d** 0.14 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.93 (dt, 1H, CH, <sup>2</sup>J(H,P) = 1.94 Hz, <sup>2</sup>J(H,Y) = 0.92 Hz), 6.88-7.05 (m, 4H, Ph), 7.07-7.27 (m, 6H, Ph), 7.36-7.55 (m, 6H, Ph), 7.80-8.08 (br, 4H, Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 4.3 (SiMe<sub>3</sub>), 17.6 (dt, CH, <sup>1</sup>J(C,P) = 89.1 Hz, <sup>1</sup>J(C,Y) = 3.6 Hz), 128.6 (d, Ph), 131.0 (Ph), 132.3 (m, Ph), 132.6 (m, Ph). - <sup>29</sup>Si-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 49.7 MHz, 25 °C): **d** -1.6. - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 20.4 (d, <sup>2</sup>J(P,Y) = 5.8 Hz). - C<sub>62</sub>H<sub>78</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Y<sub>2</sub> (1435.18): berechnet C 51.89, H 5.48, N 3.90; gefunden C 51.57, H 5.40, N 3.78.

**4b** (Ln = Sm, Variante B): Ausbeute 535 mg (69 %), gelbe Kristalle. - IR (KBr [cm<sup>-1</sup>]): 1437 (s), 1262 (s), 1242 (s), 1170 (m), 1108 (s), 825 (s), 742 (m), 692 (s), 663 (m), 605 (m), 554 (m), 519 (m), 504 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 250 MHz, 25 °C): **d** 0.32 (br, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 2.61 (br, 1H, CH), 6.80-7.05 (br, 4H, Ph), 7.05-7.50 (br, 12H, Ph), 7.60-7.85 (br, 4H, Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 4.2 (SiMe<sub>3</sub>), 21.4 (br, CH), 128.7 (br, Ph), 131.1 (br, Ph), 132.6 (br, Ph), 138.3 (br, Ph). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 31.2. - C<sub>62</sub>H<sub>78</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Sm<sub>2</sub> (1558.10): berechnet C 47.79, H 5.05, N 3.60; gefunden C 47.66, H 4.98, N 3.52.

**4c** (Ln = Dy, Variante B): Ausbeute 324 mg (41 %), farblose Kristalle. - IR (KBr [cm<sup>-1</sup>]): 1437 (s), 1261 (s), 1246 (s), 1107 (m), 847 (s), 744 (m), 711 (m), 693 (s), 661 (m), 551 (m), 517 (m). - EI-MS (70 eV) *m/z* (%): 791 ([*M*/2]<sup>+</sup>, rel. Int. 17), 776 ([*M*/2-Me]<sup>+</sup>, 12), 543 ([C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 97), 471 ([C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>NP<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup>, 100), 456 ([C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>NP<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup>, 90). - C<sub>62</sub>H<sub>78</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub> (1582.38): berechnet C 47.06, H 4.97, N 3.54; gefunden C 47.01, H 4.82, N 3.45.

**4d** (Ln = Er, Variante A und B): Ausbeute 270 mg (34 %), rosa Kristalle. - IR (KBr [cm<sup>-1</sup>]): 1437 (s), 1262 (s), 1247 (s), 1125 (s), 828 (s), 743 (m), 711 (m), 693 (s), 661 (m), 624 (m), 551 (m), 517 (s), 504 (m). - EI-MS (70 eV) *m/z* (%): 795 ([*M*/2]<sup>+</sup>, rel. Int. 3), 780 ([*M*/2-Me]<sup>+</sup>, 2), 558 ([C<sub>31</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 57), 543 ([C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100), 471

( $[\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NP}_2\text{Si}]^+$ , 92). -  $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{P}_4\text{Si}_4\text{Er}_2$  (1591.90): berechnet C 46.78, H 4.94, N 3.52; gefunden C 46.46, H 5.25, N 3.18.

**4e** (Ln = Yb, Variante A): Ausbeute 205 mg (64 %), gelbe Kristalle. - IR (KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1437 (s), 1263 (s), 1246 (s), 1160 (m), 1131 (s), 824 (s), 711 (m), 694 (s), 661 (m), 624 (m), 607 (m), 551 (m), 518 (s), 503 (m). - EI-MS (70 eV)  $m/z$  (%): 801 ( $[\text{M}/2]^+$ , rel. Int. 0.8), 786 ( $[\text{M}/2-\text{Me}]^+$ , 2), 558 ( $[\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_2]^+$ , 34), 543 ( $[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Si}_2]^+$ , 100). -  $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{P}_4\text{Si}_4\text{Yb}_2$  (1603.46): berechnet C 46.44, H 4.90, N 3.49; gefunden C 46.27, H 5.19, N 3.15.

**4f** (Ln = Lu, Variante A): Ausbeute 189 mg (59 %), farblose Kristalle. -  $^1\text{H}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 250 MHz, 25 °C): **d** 0.14 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.97 (t, 1H, CH,  $^2J(\text{H},\text{P}) = 1.95$  Hz), 6.90-7.04 (br, 4H, Ph), 7.11-7.26 (m, 6H, Ph), 7.36-7.54 (m, 6H, Ph), 7.90-8.06 (m, 4H, Ph). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 4.5 (SiMe<sub>3</sub>), 17.6 (t, CH,  $^1J(\text{H},\text{C}) = 87.5$  Hz), 128.7 (m, Ph), 132.0 (m, Ph), 132.6 (m, Ph), 138.0 (m, Ph). -  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 49.7 MHz, 25 °C): **d** -0.5. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 20.5. -  $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{P}_4\text{Si}_4\text{Lu}_2$  (1607.32): berechnet C 46.44, H 4.90, N 3.49; gefunden C 46.68, H 5.12, N 3.11.

#### 4.3.4 $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]\text{Ln}(\text{NPh}_2)_2\}$ (Ln = Y (**5a**), Sm (**5b**)).

Eine Mischung von 0.50 mmol **2** und 207 mg (1.0 mmol)  $(\text{Ph}_2\text{N})\text{K}$  wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und 20 ml Toluol einkondensiert. Die entstandene Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum bis zum Auftreten eines Niederschlags eingengt. Das Produkt wird aus heißem Toluol kristallisiert.

**5a** (Ln = Y): Ausbeute: 100 mg (22 %), farblose Kristalle. -  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250 MHz, 25 °C): **d** -0.06 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 2.20 (t, 1H, CH,  $^2J(\text{H},\text{P}) = 4.9$  Hz), 6.70-7.75 (m, 40H, Ph). -  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 49.7 MHz, 25 °C): **d** -1.0. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.3 MHz, 25 °C): **d** 22.1 (d,  $^2J(\text{P},\text{Y}) = 6.2$  Hz). - EI-MS (70 eV)  $m/z$  (%): 982 ( $[\text{M}]^+$ , rel. Int. 0.1), 814 ( $[\text{M}-\text{NPh}_2]^+$ , 20), 735 ( $[\text{M}-(\text{NPh}_2)\text{PhH}]^+$ , 100), 543 ( $[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_2]^+$ , 76), 169 ( $[\text{NPh}_2]^+$ , 63). -  $\text{C}_{55}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2\text{Y}$  (983.12): berechnet C 67.19, H 6.05, N 5.70; gefunden C 66.92, H 5.95, N 5.80.

**5b** (Ln = Sm): Ausbeute 220 mg (42 %), gelbes Pulver. -  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250

MHz, 25 °C): **d** -0.76 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 4.98 (br, 1H, CH), 6.60-7.20 (m, 40H, Ph). - <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 49.7 MHz, 25 °C): **d** -1.0. - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 33.4. - EI-MS (70 eV) *m/z* (%): 1045 ([*M*]<sup>+</sup>, rel. Int. 0.1), 877 ([*M*-NPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 5), 798 ([*M*-(NPh<sub>2</sub>)PhH]<sup>+</sup>, 40), 543 ([C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 76), 169 ([NPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100). - C<sub>55</sub>H<sub>59</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sm (1044.58): berechnet C 63.24, H 5.69, N 5.36; gefunden C 63.01, H 5.37, N 5.57.

#### 4.3.5 [{(Me<sub>3</sub>SiNPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}Ln(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (Ln = Y (**6a**), Sm (**6b**), Er (**6c**)).

Variante A: Eine Mischung von 0.25 mmol **4** und 95 mg (1.07 mmol) NaCp wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und 20ml Toluol einkondensiert. Die entstandene Suspension wird kurzzeitig unter Rückfluß erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus THF/*n*-Pentan oder heißem Toluol kristallisiert.

Variante B: Eine Mischung von 0.51 mmol LnCl<sub>3</sub> und 360 mg (0.54 mmol) **2** wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und 95 mg (1.07 mmol) NaCp zugegeben. Erneut werden 20 ml THF aufkondensiert und die Mischung für 6h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus THF/*n*-Pentan oder Toluol umkristallisiert.

**6a** (Ln = Y): Ausbeute 213 mg (55 %), farblose Kristalle. - <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 250 MHz, 25 °C): **d** -0.02 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 2.75 (t, 1H, CH, <sup>2</sup>*J*(H,P) = 13.0 Hz), 6.18 (s, 10H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.11-7.38 (br, 12H, Ph), 7.42-7.54 (br, 8H, Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 4.1 (SiMe<sub>3</sub>), 9.5 (t, CH, <sup>1</sup>*J*(C,P) = 129 Hz), 111.0 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 128.5 (Ph), 131.4 (Ph), 131.5 (d, Ph), 133.0 (br, Ph). - <sup>29</sup>Si-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 49.7 MHz, 25 °C): **d** -5.9. - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 15.7 (d, <sup>2</sup>*J*(P,Y) = 5.5 Hz). - EI-MS (70 eV) *m/z* (%): 776 ([*M*]<sup>+</sup>, rel. Int. 0.5), 711 ([*M*-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 100), 543 ([C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 74), 335.5 ([*M*-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>, 5). - C<sub>41</sub>H<sub>49</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Y (776.88): berechnet C 63.39, H 6.36, N 3.61; gefunden C 63.10, H 6.01, N 3.41.

**6b** (Ln = Sm): Ausbeute 188 mg (45 %), gelbe Kristalle. - EI-MS (70 eV) *m/z* (%): 839 ([*M*]<sup>+</sup>, rel. Int. 0.1), 774 ([*M*-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 100), 709 ([*M*-(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 8). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 30.7. - C<sub>41</sub>H<sub>49</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sm (838.33): berechnet C 58.74, H 5.89, N 3.34; gefunden C 58.20, H 5.47, N 3.12.

**6c** (Ln = Er): Ausbeute 175 mg (41 %), rosa Kristalle. - EI-MS (70 eV)  $m/z$  (%): 855 ( $[M]^+$ , rel. Int. 1), 790 ( $[M-C_5H_5]^+$ , 100), 543 ( $[C_{30}H_{36}N_2P_2Si_2]^+$ , 74). -  $C_{41}H_{49}N_2P_2Si_2Er$  (855.32): berechnet C 57.58, H 5.77, N 3.28; gefunden C 57.30, H 5.34, N 3.52.

#### 4.3.6 $\{[(Me_3SiNPPPh_2)_2CH]Sm(C_8H_8)\}$ (**7**)

Variante A: Eine Lösung von 381 mg (0.49 mmol) **4b** in 10 ml THF wird zu einer frisch bereiteten Lösung von 0.49 mmol  $K_2COT$  in 25 ml THF gegeben und das Gemisch für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird erneut abdestilliert und das Produkt aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.

Variante B: Eine Mischung von 200 mg (0.34 mmol) **2** und 141 mg (0.31 mmol)  $[(C_8H_8)SmI(THF)]$  wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und 20 ml Toluol einkondensiert. Die entstandene Suspension wird kurzzeitig unter Rückfluß erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.

Ausbeute 233 mg (84 %, Variante B), rote Kristalle. - IR (KBr  $[cm^{-1}]$ ): 3017 (m), 1436 (s), 1260 (s), 1240 (s), 1155 (m), 1107 (m), 985 (s), 919 (s), 843 (m), 748 (m), 690 (m), 616 (s), 589 (s), 559 (s), 515 (s), 505 (m). -  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 250 MHz, 25 °C): **d** -0.06 (s, 1H, SiMe<sub>3</sub>), 3.87 (br, 1H, CH), 6.37-6.43 (m, 4H, Ph), 6.51 (br, 4H, Ph), 6.60-6.66 (m, 2H, Ph), 7.38-7.44 (m, 2H, Ph), 7.62-7.68 (m, 4H, Ph), 9.74 (br, 4H, Ph), 10.73 (br, 8H,  $C_8H_8$ ). -  $^{29}Si$ -NMR ( $C_6D_6$ , 49.7 MHz, 25 °C): **d** 4.4. -  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , 101.3 MHz, 25 °C): **d** 56.1. - EI-MS (70 eV)  $m/z$  (%): 813 ( $[M]^+$ , rel. Int. 5), 709 ( $[M-C_8H_8]^+$ , 100), 543 ( $[C_{30}H_{36}N_2P_2Si_2]^+$ , 18), 354.5 ( $[M-C_8H_8]^{2+}$ , 15). -  $C_{39}H_{47}N_2P_2Si_2Sm$  (812.29): berechnet C 57.67, H 5.83, N 3.45; gefunden C 57.42, H 5.93, N 3.43.

#### 4.3.7 $\{[(Me_3SiNPPPh_2)_2CH]Ln(C_5Me_5)Cl\}$ (Ln = Y (**8a**), Sm (**8b**), Er (**8c**)).

Variante A: Eine Mischung von 0.5 mmol **4** und 88 mg (0.5 mmol) KCp\* wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und 20 ml Toluol einkondensiert. Die entstandene Suspension wird

kurzzeitig unter Rückfluß erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.

**Variante B:** Eine Mischung von 328 mg (0.55 mmol) **2**, 0.5 mmol LnCl<sub>3</sub> und 88 mg (0.5 mmol) KCp\* wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und 20 ml Toluol einkondensiert. Die entstandene Suspension wird kurzzeitig unter Rückfluß erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus heißem Toluol kristallisiert.

**8a** (Ln = Y, Variante A und B): Ausbeute 285 mg (66 %, Variante B), farblose Kristalle. - <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 250 MHz, 25 °C): **d** 0.19 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.73 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.94-1.99 (m, 1H, CH), 2.30 (s, 1.5H, Toluol), 6.87-6.94 (m, 4H, Ph), 7.05-7.39 (m, 8.5H, Ph + Toluol), 7.52-7.60 (m, 6H, Ph), 7.91-7.99 (m, 4H, Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 5.0 (SiMe<sub>3</sub>), 11.0-12.5 (m, CH), 12.2 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 118.7 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 128.2-129.0 (m, Ph), 130.8-131.0 (m, Ph), 132.0-132.6 (m, Ph), 135.7-137.3 (m, Ph). - <sup>29</sup>Si-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 49.7 MHz, 25 °C): **d** -2.3. - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 18.8 (d, <sup>2</sup>J(P,Y) = 6.9 Hz). - EI-MS (70 eV) *m/z* (%): 816 ([M]<sup>+</sup>, rel. Int. 0.7), 801 ([M-Me]<sup>+</sup>, 3.2), 681 ([M-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 100), 543 ([C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 7). - C<sub>44.5</sub>H<sub>58</sub>ClN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Y (**8a** · ½ Toluol, 863.41): berechnet C 61.90, H 6.77, N 3.24; gefunden C 61.70, H 6.68, N 3.25.

**8b** (Ln = Sm, Variante A und B): Ausbeute 365 mg (79 %, Variante B), gelborange Kristalle. - <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 250 MHz, 25 °C): **d** -1.51 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.15 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 2.30 (s, 1.5H, Toluol), 5.74 (br, 1H, CH), 6.18 (br, 4H, Ph), 6.95-7.01 (m, 4H, Ph), 7.10-7.23 (m, 4.5H, Ph + Toluol), 7.65-7.68 (m, 6H, Ph), 9.31 (br, 4H, Ph). - <sup>29</sup>Si-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 49.7 MHz, 25 °C): **d** -1.5. - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 41.7. - EI-MS (70 eV) *m/z* (%): 879 ([M]<sup>+</sup>, rel. Int. 0.5), 864 ([M-Me]<sup>+</sup>, 0.8), 844 ([M-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 100), 543 ([C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 33). - C<sub>44.5</sub>H<sub>58</sub>ClN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sm (**8b** · ½ Toluol, 924.85): berechnet C 57.79, H 6.32, N 3.03; gefunden C 57.56, H 6.29, N 2.87.

**8c** (Ln = Er, Variante A): Ausbeute 367 mg (82 %), rosa-rote Kristalle. - EI-MS (70 eV) *m/z* (%): 895 ([M]<sup>+</sup>, rel. Int. 0.7), 880 ([M-Me]<sup>+</sup>, 2.1), 760 ([M-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 100), 543 ([C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 18). - C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>ClErN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (895.69): berechnet C 54.98, H 6.08, N 3.13; gefunden C 54.77, H 5.96, N 3.15.

### 4.3.8 $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{NPh}_2)\}$ (**9**)

Eine Mischung von 300 mg (0.34 mmol) **8b** und 78 mg (0.37 mmol)  $(\text{Ph}_2\text{N})\text{K}$  wird mit 20 ml Toluol versetzt und über 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird absitzen gelassen (ca. 12 h) und abfiltriert. Die Lösung wird eingeeengt und das Produkt kristallisiert bei Kühlung ( $-18\text{ }^\circ\text{C}$ ) innerhalb von 2 Tagen.

Ausbeute 149 mg (43 %), orange Kristalle. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 250 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ): **d** -0.18 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.96 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 4.92 (br, 1H, CH), 6.52 (br, 4H, Ph), 6.60-6.66 (m, 4H, Ph), 6.75-7.40 (m, 12H, Ph), 7.58-7.70 (m, 6H, Ph), 7.86 (br, 4H, Ph). -  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 49.7 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ): **d** -1.9. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ): **d** 29.0 (br). - EI-MS (70 eV)  $m/z$  (%): 1012 ( $[\text{M}]^+$ , rel. Int. 0.5), 844 ( $[\text{M-NPh}_2]^+$ , 3.5), 709 ( $[\text{M-Ph}_2\text{N}, -\text{C}_5\text{Me}_5]^+$ , 32), 543 ( $[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_2]^+$ , 100), 169 ( $[\text{HNPh}_2]^+$ , 86). -  $\text{C}_{53}\text{H}_{64}\text{N}_3\text{P}_2\text{Si}_2\text{Sm}$  (1011.54): berechnet C 62.93, H 6.38, N 4.15; gefunden C 62.49, H 6.22, N 4.22.

### 4.3.9 $\{[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]\text{Ln}\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Cl}\}$ (Ln = Y (**10a**), La (**10b**), Nd (**10c**), Yb (**10d**))

Variante A: Eine Mischung von 0.5 mmol **4** und 250 mg (0.5 mmol) **12** wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und 20 ml Toluol einkondensiert. Die entstandene Suspension wird kurzzeitig unter Rückfluß erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus heißem Toluol kristallisiert.

Variante B: Mischung von 300 mg (0.50 mmol) **2**, 0.5 mmol  $\text{LnCl}_3$  und 250 mg (0.5 mmol) **12** wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Produkt wird aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.

Variante C: Eine Mischung von 300 mg (0.50 mmol) **2**, 0.5 mmol  $\text{LnCl}_3$  und 250 mg (0.5 mmol) **12** wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und 20 ml Toluol einkondensiert. Die entstandene Suspension wird kurzzeitig unter Rückfluß erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus heißem Toluol kristallisiert.

Variante D: Eine Mischung von 328 mg (0.55 mmol) **2** und 0.5 mmol **13** wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und 20 ml Toluol einkondensiert. Die entstandene Suspension wird kurzzeitig unter Rückfluß erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.

**10a** (Ln = Y, Variante A, C und D): Ausbeute 169 mg (32 %, Variante A), farblose Kristalle. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 250 MHz, 25 °C): **d** 0.00 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.62-1.64 (m, 1H, CH), 6.94-7.61 (m, 40H, Ph). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 4.2 (SiMe<sub>3</sub>), 17.1 (t, CH,  $^1J(\text{C,P}) = 93$  Hz), 128.0-129.1 (m, Ph), 131.2 (Ph), 131.9-134.1 (m, Ph), 135.1 (Ph), 136.6 (Ph), 142.8-143.0 (m, Ph). -  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 49.7 MHz, 25 °C): **d** -1.2. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 20.6 (d,  $^2J(\text{P,Y}) = 7.7$  Hz, PCP), 41.2 (d,  $^2J(\text{P,Y}) = 7.7$  Hz, PNP). - C<sub>55</sub>H<sub>59</sub>ClN<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Y (1066.47): berechnet C 61.94, H 5.58, N 3.94; gefunden C 61.65, H 5.66, N 3.78.

**10b** (Ln = La, Variante B und C): Ausbeute 460 mg (78 %, Variante B), farblose Kristalle. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 400 MHz, 25 °C): **d** 0.01 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.74-1.79 (m, 4H, THF), 1.87-1.89 (m, 1H, CH), 3.58-3.63 (m, 4H, THF), 6.85-7.74 (m, 40H, Ph). -  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 79.3 MHz, 25 °C): **d** -3.0. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 161.7 MHz, 25 °C): **d** 19.3 (PCP), 41.3 (PNP). - C<sub>59</sub>H<sub>67</sub>ClLaN<sub>3</sub>OP<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (**10b** · THF, 1188.58): berechnet C 59.62, H 5.68, N 3.54; gefunden C 59.78, H 5.66, N 3.45.

**10c** (Ln = Nd, Variante C): Ausbeute 399 mg (66 %, Variante C), blauviolette Kristalle. - C<sub>62</sub>H<sub>67</sub>ClN<sub>3</sub>NdP<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (**10c** · Toluol, 1213.94): berechnet C 61.34, H 5.56, N 3.46; gefunden C 60.97, H 5.44, N 3.29.

**10d** (Ln = Yb, Variante A und D): Ausbeute 408 mg (71 %, Variante D), gelb-orange Kristalle. - C<sub>55</sub>H<sub>59</sub>ClN<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Yb (1150.60): berechnet C 57.41, H 5.17, N 3.65; gefunden C 57.59, H 5.23, N 3.35.

#### 4.3.10 [ {(Me<sub>3</sub>SiNPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH}La{N(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}(NPh<sub>2</sub>) ] (**11**)

Eine Mischung von 594 mg (0.5 mmol) **10b** und 104 mg (0.5 mmol) (Ph<sub>2</sub>N)K wird mit 20 ml Toluol versetzt für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man erhält das Produkt durch Kristallisation aus THF/*n*-Pentan.

Ausbeute: 558 mg (89 %), farblose Stäbchen. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 400 MHz, 25 °C): **d** -0.50 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 1.94 (t, 1H, CH,  $^2J(\text{H,P}) = 5.1$  Hz), 6.61-6.67 (m, 2H, Ph), 6.95-7.45 (m, 44H, Ph), 7.60-7.67 (m, 4H, Ph). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 100.4 MHz, 25 °C): **d** 3.3 (SiMe<sub>3</sub>), 16.3 (t, CH,  $^1J(\text{C,P}) = 110$  Hz), 118.5 (Ph), 120.8 (Ph), 128.4-129.0 (m, Ph), 130.5 (Ph), 131.3-133.7 (m, Ph), 143.9-144.2 (m, Ph), 154.3 (Ph). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 161.7 MHz, 25 °C): **d** 19.9 (PCP), 43.1 (PNP). - C<sub>67</sub>H<sub>69</sub>LaN<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (1249.23): berechnet C 64.42, H 5.57, N 4.48; gefunden C 64.28, H 5.49, N 4.33.

#### 4.3.11 [ $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{K}(\text{THF})_2\text{K}$ ] (**12a**) und [ $\{(\text{PPh}_2)_2\text{N}\}\text{K}(\text{THF})$ ] (**12b**)

Eine Mischung von 0.60 g (15.0 mmol) KH und 3.85 g (10.0 mmol) (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>NH wird mit 50 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige KH wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der verbliebene Rückstand wird mit *n*-Pentan (25 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.

Ausbeute: 5.1 g, farblose Blöcke (**12a**) und Nadeln (**12b**). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 250 MHz, 25 °C): **d** 1.74-1.80 (m, THF), 3.59-3.64 (m, THF), 6.93-7.00 (m, 4H, *o*-Ph), 7.04-7.29 (m, 8H, *p*-Ph), 7.57-7.61 (m, 8H, *m*-Ph). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 26.3 (THF), 68.2 (THF), 126.0 (Ph), 127.4 (Ph), 131.3 (Ph), 154.5 (Ph). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 58.6.

#### 4.3.12 [ $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}\text{LnCl}_2(\text{THF})_3$ ] (Ln = Y (**13a**), Er (**13b**), Yb (**13c**))

Eine Mischung von 500 mg (1.0 mmol) **12** und 1.1 mmol LnCl<sub>3</sub> wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Produkt wird aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.

**13a** (Ln = Y): Ausbeute 528 mg (69 %), farblose Kristalle. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 250 MHz, 25 °C): **d** 1.74-1.80 (m, 12H, THF), 3.59-3.64 (m, 12H, THF), 7.06-7.15 (m, 12H, PhP), 7.61-7.68 (m, 8H, Ph). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 26.3 (THF), 68.1 (THF), 127.7-127.9 (m, Ph), 133.1-133.4 (m, Ph), 143.0-143.2 (m, Ph). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 39.5 (d,  $^2J(\text{Y,P}) = 5.3$  Hz). -

$C_{36}H_{44}Cl_2NO_3P_2Y$  (760.47): berechnet C 56.86, H 5.83, N 1.84; gefunden C 56.44, H 5.77, N 1.62.

**13b** (Ln = Er): Ausbeute 467 mg (56 %), hellrosa Kristalle. -  $C_{36}H_{44}Cl_2ErNO_3P_2$  (838.82): berechnet C 51.55, H 5.29, N 1.67; gefunden C 51.23, H 5.02, N 1.39.

**13c** (Ln = Yb): Ausbeute 707 mg (84 %), rote Kristalle. -  $C_{36}H_{44}Cl_2NO_3P_2Yb$  (844.60): berechnet C 51.19, H 5.25, N 1.66; gefunden C 50.74, H 5.31, N 1.51.

#### 4.3.13 $[(Ph_2P)_2N]Sm(C_5Me_5)_2$ (**14**)

Eine Mischung von 500 mg (1.0 mmol) **12** und 282 mg (1.1 mmol)  $SmCl_3$  wird mit 20 ml THF versetzt, für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und 349 mg (2.0 mmol)  $KCp^*$  werden eingewogen. Nach 18 h Rühren in 20 ml THF bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und 20 ml Toluol einkondensiert. Die entstandene Suspension wird kurzzeitig unter Rückfluß erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel erneut im Vakuum abdestilliert. Das Produkt wird aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.

Ausbeute 285 mg (35 %), rote Kristalle. -  $^1H$ -NMR ( $d_8$ -THF, 400 MHz, 25 °C): **d** 0.64 (s, 30H,  $C_5Me_5$ ), 3.77 (br, 8H, Ph), 6.05 (br, 8H, Ph), 6.69 (t, 4H, *p*-Ph,  $^3J(H,H) = 7.2$  Hz). -  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 100.4 MHz, 25 °C): **d** 20.8 ( $C_5Me_5$ ), 118.0 ( $C_5Me_5$ ), 127.5 (Ph), 128.1 (Ph), 130.1 (Ph), 138.4 (Ph). -  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 161.7 MHz, 25 °C): **d** 56.6. -  $C_{44}H_{50}NP_2Sm$  (805.14): berechnet C 65.63, H 6.26, N 1.74; gefunden C 65.36, H 6.11, N 1.59.

#### 4.3.14 $[(Ph_2P)_2N]Ln(C_8H_8)(THF)_2$ (Ln = La (**15a**), Sm (**15b**))

Variante A: Eine Mischung von 245 mg (0.49 mmol) **12** und 0.55 mmol  $LnCl_3$  wird mit 20 ml THF versetzt, für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Das Filtrat wird bei -78 °C zu einer frisch bereiteten Lösung von 0.49 mmol  $K_2COT$  in 25 ml THF gegeben und die Reaktionsmischung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird erneut abdestilliert und das Produkt aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.

Variante B: Eine Mischung von 250 mg (0.50 mmol) **12** und 227 mg (0.50 mmol) [(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)SmI(THF)] wird mit 20 ml Toluol versetzt und für 6 h unter Rückfluß erhitzt. Die Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.

**15a** (Ln = La, Variante A): Ausbeute 264 mg (70 %, Variante A), orange Kristalle. - <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 400 MHz, 25 °C): **d** 1.73-1.78 (m, 8H, THF), 3.58-3.63 (m, 8H, THF), 6.35 (s, 8H, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), 7.06-7.15 (m, 12H, Ph), 7.33-7.41 (m, 8H, Ph). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 100.4 MHz, 25 °C): **d** 26.3 (THF), 68.2 (THF), 97.7 (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), 128.0-128.3 (m, Ph), 132.7-133.0 (m, Ph), 145.6-145.7 (m, Ph). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (d<sub>8</sub>-THF, 161.7 MHz, 25 °C): **d** 42.5. - C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>LaNO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (771.61): berechnet C 62.26, H 5.75, N 1.82; gefunden C 62.03, H 6.11, N 1.48.

**15b** (Ln = Sm, Variante A und B): Ausbeute 304 mg (78 %, Variante B), dunkelrote Kristalle. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250 MHz, 25 °C): **d** 1.42 (br, 8H, THF), 3.43 (br, 8H, THF), 6.80-7.10 (m, 12H, Ph), 7.66 (br, 8H, Ph), 10.55 (br, 8H, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 26.6 (THF), 72.7 (THF), 82.0 (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), 128.8-129.1 (m, Ph), 132.8 (Ph), 139.4 (Ph). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 43.0. - EI-MS (70 eV) *m/z* (%): 640 ([*M*-2·THF]<sup>+</sup>, rel. Int. 12), 536 ([*M*-2·THF-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 71), 385 ([C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NP<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100), 200 ([C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NP]<sup>+</sup>, 70). - C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Sm (783.05): berechnet C 61.35, H 5.66, N 1.79; gefunden C 61.14, H 5.76, N 1.63.

#### 4.3.15 [{(Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>N}Y(1,4-(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>)(THF)<sub>2</sub>] (**15c**)

500 mg (2 mmol) 1,4-(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>6</sub> in 25 ml THF werden mit 2.5 ml (4 mmol) *n*-Butyllithiumlösung (1.6 m in Hexan) bei -78 °C versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit 400 mg (2 mmol) YCl<sub>3</sub> versetzt und für 3 h in 20 ml THF gerührt. Danach erfolgt erneut das Abdestillieren des Lösungsmittels und die Zugabe von 1.0 g (2 mmol) **12**, wonach für weitere 18 h in 20 ml THF gerührt wird. Anschließend wiederum das Lösungsmittel abdestillieren und den Rückstand mit Toluol extrahieren. Das so gewonnene Rohprodukt wird noch zweimalig mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250 MHz, 25 °C): **d** 0.56 (s, 18H, THF), 1.02 (br, 8H, THF), 3.20 (br, 8H, THF), 6.77-6.84 (m, 4H, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>), 6.85 (s, 2H, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>), 7.04-7.11 (m, 8H, Ph), 7.52-

7.60 (m, 12H, Ph). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 62.9 MHz, 25 °C): **d** 2.2 ( $\text{SiMe}_3$ ), 26.1 (THF), 71.0 (THF), 100.0 ( $\text{C}_8\text{H}_6$ ), 100.8 ( $\text{C}_8\text{H}_6$ ), 101.4 ( $\text{C}_8\text{H}_6$ ), 102.0 ( $\text{C}_8\text{H}_6$ ), 129.6 (Ph), 132.2-132.7 (m, Ph), 133.1-133.5 (m, Ph), 144.7 (Ph). -  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 49.7 MHz, 25 °C): **d** 4.3. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.3 MHz, 25 °C): **d** 38.1 (d,  $^2J(\text{P},\text{Y}) = 10.1$  Hz).  $^{89}\text{Y}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 14.7 MHz, 25 °C): **d** 52.3 (t,  $^2J(\text{Y},\text{P}) = 10.1$  Hz) -  $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{NO}_2\text{P}_2\text{Si}_2\text{Y}$  (866.01): berechnet C 63.80, H 6.98, N 1.62; gefunden C 63.39, H 6.81, N 1.44.

#### 4.3.16 $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{YbCl}(\text{THF})_2]$ (16)

Eine Mischung von 250 mg (0.89 mmol)  $\text{YbCl}_3$  und 909 mg (1.83 mmol) **12** wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.

Ausbeute 473 mg (47 %), orange-rote Kristalle. -  $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Yb}$  (1121.40): berechnet C 59.98, H 5.03, N 2.50; gefunden C 59.91, H 4.89, N 2.31.

#### 4.3.17 $[\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{THF})]$ (17)

Eine Mischung von 120 mg (0.47 mmol)  $\text{SmCl}_3$  und 41 mg (0.47 mmol) NaCp werden mit 20 ml THF versetzt und für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und 466 mg (0.94 mmol) **12** eingewogen, mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.

Ausbeute 165 mg (33 %), rote Kristalle. -  $^1\text{H}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 400 MHz, 25 °C): **d** 1.74-1.79 (m, 4H, THF), 3.58-3.63 (m, 4H, THF), 7.00-7.10 (m, 16H, Ph), 7.12-7.23 (m, 8H, Ph), 7.70 (br, 16H, Ph), 7.88 (br, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 100.4 MHz, 25 °C): **d** 26.4 (THF), 68.2 (THF), 107.8 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 128.4-128.7 (m, Ph), 133.3-133.5 (m, Ph), 141.7 (Ph). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 161.7 MHz, 25 °C): **d** -58.0 (br). -  $\text{C}_{57}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{OP}_4\text{Sm}$  (1056.24): berechnet C 64.81, H 5.06, N 2.65; gefunden C 65.03, H 5.29, N 2.33.

**4.3.18**  $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}]_2\text{Yb}(\text{C}_5\text{Me}_5)$  (**18**)

Eine Mischung von 241 mg (0.21 mmol) **16** und 41 mg (0.24 mmol) KCp\* wird mit 20 ml THF versetzt und für 6 h unter Rückfluß gerührt. Die Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird aus THF/*n*-Pentan kristallisiert.

Ausbeute 96 mg (42 %), dunkelrote Kristalle. -  $\text{C}_{58}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{P}_4\text{Yb}$  (1076.96): berechnet C 64.68, H 5.15, N 2.60; gefunden C 64.28, H 4.87, N 2.25.

**4.3.19**  $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}]_3\text{Ln}$  (Ln = Y (**19a**), La (**19b**), Nd (**19c**), Sm (**19d**), Er (**19e**)).

Variante A: Eine Mischung von 750 mg (1.51 mmol) **12** und 0.50 mmol  $\text{LnCl}_3$  wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und 20 ml Toluol einkondensiert. Die entstandene Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum bis zum Auftreten eines deutlichen Niederschlags eingengt. Das Produkt wird zunächst durch Erhitzen der Suspension gelöst und anschließend durch Abkühlung der Lösung auf Raumtemperatur kristallisiert.

Variante B: Eine Mischung von 0.50 mmol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Ln}$  und 600 mg (1.55 mmol)  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$  wird mit 20 ml THF versetzt, für 6 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum bis zum Auftreten eines deutlichen Niederschlags eingengt. Das Produkt wird zunächst durch Erhitzen der Suspension gelöst und anschließend durch Abkühlung der Lösung auf Raumtemperatur kristallisiert.

**19a** (Ln = Y, Variante A und B): Ausbeute 460 mg (74 %), farblose Kristalle. -  $^1\text{H}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 250 MHz, 25 °C): **d** 6.94-7.40 (m, 60H). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 128.4 (m), 128.8-129.7 (m), 132.4 (d,  $^1J(\text{C},\text{P}) = 20.5$  Hz), 144.0 (dd,  $J(\text{C},\text{P}) = 11.2$  Hz). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 42.0 (d,  $^2J(\text{P},\text{Y}) = 6.9$  Hz). -  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_3\text{P}_6\text{Y}$  (1242.04): berechnet C 69.63, H 4.87, N 3.38; gefunden C 69.80, H 4.94, N 3.25.

**19b** (Ln = La, Variante A): Ausbeute 530 mg (77 %), farblose Kristalle. -  $^1\text{H}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 250 MHz, 25 °C): **d** 6.93-7.28 (m, 60H). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 128.4, 128.8-129.6 (m), 133.2 (m), 144.4 (br,  $J(\text{C},\text{P}) = 11.2$  Hz). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 40.6. -  $\text{C}_{79}\text{H}_{68}\text{N}_3\text{P}_6\text{La}$  (**19b** · Toluol, 1384.18): berechnet C 68.55, H 4.95, N 3.04; gefunden C 68.67, H 5.15, N 3.01.

**19c** (Ln = Nd, Variante A und B): Ausbeute 450 mg (65 %), blaue Kristalle. -  $^1\text{H}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 250 MHz, 25 °C): **d** 6.60-6.66 (m, 8H), 6.96-7.37 (m, 36H), 9.13 (br, 16 H). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 44.6. -  $\text{C}_{79}\text{H}_{68}\text{NNd}_3\text{P}_6$  (**19c** · Toluol, 1389.51): berechnet C 68.29, H 4.93, N 3.02; gefunden C 68.36, H 5.10, N 3.01.

**19d** (Ln = Sm, Variante B): Ausbeute 564 mg (81 %), gelbe Kristalle. -  $^1\text{H}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 250 MHz, 25 °C): **d** 6.87 (dd, 24H, *m*-Ph,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$  Hz und 7.5 Hz), 7.07 (t, 12H, *p*-Ph,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$  Hz), 7.45 (d, 24H, *o*-Ph,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$  Hz). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** -62.7 (br). -  $\text{C}_{79}\text{H}_{68}\text{N}_3\text{P}_6\text{Sm}$  (**19d** · Toluol, 1395.63): berechnet C 67.99, H 4.91, N 3.01; gefunden C 67.63, H 4.92, N 3.04.

**19e** (Ln = Er, Variante A): Ausbeute 420 mg (64 %), rosa Kristalle. -  $\text{C}_{79}\text{H}_{68}\text{ErN}_3\text{P}_6$  (**19e** · Toluol, 1412.53): berechnet C 67.58, H 4.85, N 2.97; gefunden C 67.92, H 5.01, N 2.98.

#### 4.3.20 [ $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_3\text{Lu}(\text{THF})$ ] (**20**).

Eine Mischung von 750 mg (1.5 mmol) **12** und 140 mg (0.5 mmol)  $\text{LuCl}_3$  wird mit 20 ml THF versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und 20 ml Toluol einkondensiert. Die entstandene Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum bis zum Auftreten eines deutlichen Niederschlags eingengt. Das Produkt wird zunächst durch Erhitzen der Suspension gelöst und anschließend durch Abkühlung der Lösung kristallisiert, wobei ein mikrokristallines Pulver erhalten wird. Das Produkt wird durch Kristallisation aus THF/*n*-Pentan gewonnen.

Ausbeute 350 mg (48 %), farblose Kristalle. -  $^1\text{H}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 250 MHz, 25 °C): **d** 1.74-1.80 (m, 4H, THF), 2.32 (s, 1.5H, Toluol), 3.60-3.66 (m, 4H, THF), 6.96-7.35 (m, 62.5H, Ph + Toluol). -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 62.9 MHz, 25 °C): **d** 26.3 (THF), 68.2 (THF), 126.0 (Toluol), 128.0-128.6 (m, Ph), 128.8 (Toluol), 129.6 (Toluol), 133.3-134.1 (m, Ph), 138.3 (Toluol), 143.5-144.1 (m, Ph). -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz, 25 °C): **d** 43.8. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $d_8$ -THF, 101.3 MHz, -70 °C): **d** 34.7 (br), 51.0 (br). -  $\text{C}_{76}\text{H}_{68}\text{LuN}_3\text{OP}_6$  (**20** · 0.5 Toluol, 1446.19): berechnet C 65.23, H 5.05, N 2.93; gefunden C 65.38, H 4.98, N 2.76.