

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 50¹⁾***N,N,N'*-Trimethylethylen-diamin-Derivate von Yttrium, Holmium und Lutetium**

Herbert Schumann*, Pil Ryul Lee und Jörg Loebel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 12. April 1989

Key Words: Cyclooctatetraenyl complexes / Cyclopentadienyl complexes / Lanthanide amides / Organolanthanides

$\text{LiN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ reagiert mit YCl_3 , HoCl_3 und LuCl_3 , sowie mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCl}$ und $(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_8\text{H}_7)\text{LuCl}$ unter Bildung der homoleptischen Amide $\text{Li}[\text{Ln}\{\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_4]$ [$\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Ho (2), Lu (3)], sowie von $\text{Li}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Y}\{\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (4) und $\text{Li}[(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_8\text{H}_7)\text{Lu}\{\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (5). Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der neuen Verbindungen und die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2 werden beschrieben und diskutiert.

Organometallic Compounds of the Lanthanides, 50¹⁾. — *N,N,N'*-Trimethylethylenediamine Derivatives of Yttrium, Holmium, and Lutetium

The reactions of $\text{LiN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ with YCl_3 , HoCl_3 , LuCl_3 , as well as with $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YCl}$ and $(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_8\text{H}_7)\text{LuCl}$ result in the formation of the amides $\text{Li}[\text{Ln}\{\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_4]$ [$\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Ho (2), Lu (3)], $\text{Li}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Y}\{\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (4), and $\text{Li}[(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_8\text{H}_7)\text{Lu}\{\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (5), respectively. The ¹H- and ¹³C-NMR spectra of the new compounds as well as the X-ray crystal structure of 2 are reported and discussed.

Noch vor der Synthese^{2,3)} und Röntgenstrukturanalyse³⁻⁵⁾ der ersten homoleptischen Methyl-Derivate der Lanthanoide haben Bradley und Mitarbeiter niedermolekulare Amido-Derivate der Seltenen Erden synthetisieren können, in denen drei Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden an Scandium, Yttrium und nahezu alle Lanthanoide gebunden sind^{6,7)}. Röntgenstrukturanalysen der Scandium- und Europium-Derivate zeigten, daß als Folge der sperrigen Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden beide Lanthanoide die für Metalle dieser Art erstaunlich niedrige Koordinationszahl 3 aufweisen⁸⁾. Die Koordinationszahl 2 kann mit zwei Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden nicht mehr erreicht werden. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß Di[bis(trimethylsilyl)amido]samarium(II) beispielsweise durch Koordination von zwei zusätzlichen Tetrahydrofuran-Liganden stabilisiert wird⁹⁾.

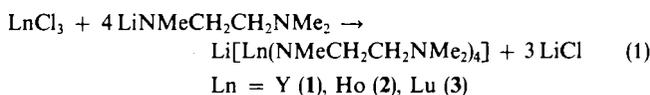
N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin (tmed) ist ein vorzüglicher Chelatligand zur Stabilisierung von Lithiumorganolanthanoid-Komplexen, wie die Beispiele $[\text{Li}(\text{tmed})_3][\text{Ln}(\text{CH}_3)_6]^{3+}$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ln}(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Li}(\text{tmed})^{10)}$ zeigen. In beiden Fällen koordinieren beide Stickstoff-Atome des neutralen Diamins zum Lithium-Atom. Organolanthanoide wie $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)^{11)}$, $\text{Lu}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2^{12)}$ und $(\text{C}_8\text{H}_9)\text{Lu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)^{13)}$ zeigen, daß auch eine intramolekulare Stabilisierung solcher Organolanthanoide durch Koordination von Stickstoff zu Yttrium und Lutetium möglich ist.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese und Strukturaufklärung homoleptischer Organolanthanoid-Verbindungen haben wir *N,N,N'*-Trimethylethylen-diamid als Liganden in die Organolanthanoid-Chemie eingeführt und einige homoleptische Lanthanoidamido-Komplexe, sowie Dicyclopentadienyllanthanoid-amido- und Cyclooctatetraenyllanthanoidamido-Derivate synthetisiert und die Molekülstruktur einer dieser Verbindungen aufgeklärt.

Synthese und Eigenschaften

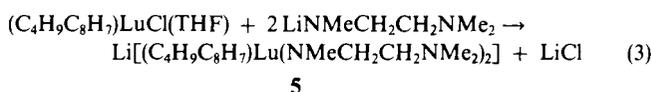
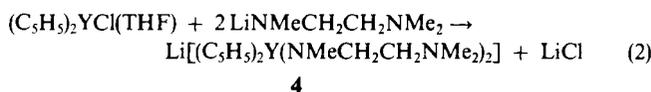
N,N,N'-Trimethylethylen-diamin reagiert mit Butyllithium in Hexan unter Bildung von Lithium-*N,N,N'*-trimethylethy-

lendiamid. Bei der Reaktion der in Tetrahydrofuran aufgeschlammten Trichloride von Yttrium, Holmium oder Lutetium mit der dreifach molaren Menge dieses Lithiumamids werden nicht die erwarteten homoleptischen Komplexe vom Typ $\text{Ln}\{\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_3$ erhalten, sondern man isoliert in Ausbeuten zwischen 27 und 38% deren 1:1-Komplexe mit $\text{LiN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ [Gl. (1)].

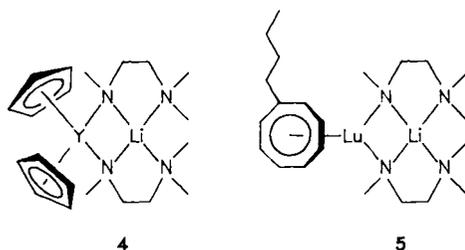


Die farblosen (1) bis rosa gefärbten Verbindungen werden nach Abziehen der Lösungsmittel und Extraktion der verbleibenden Rückstände kristallin erhalten. Alle drei Verbindungen werden von Wasser und Luftsauerstoff augenblicklich zersetzt. Unter Argon beginnen sie unter Zersetzung oberhalb 160°C (1) bzw. 220°C (2, 3) zu schmelzen.

Dicyclopentadienylttriumchlorid und (Butylcyclooctatetraenyl)lutetiumchlorid reagieren mit Lithium-*N,N,N'*-trimethylethylen-diamid analog unter Bildung farbloser 1:1-Komplexe von Dicyclopentadienylttrium-*N,N,N'*-trimethylethylen-diamid (4) bzw. (Butylcyclooctatetraenyl)lutetium-*N,N,N'*-trimethylethylen-diamid (5) mit dem Lithiumamid [Gl. (2), (3)].



Bei Einhaltung der angegebenen Stöchiometrie können 60% farbloses **4** und 42% farbloses **5** isoliert werden. Analysen und Kernresonanzspektren beider Komplexe zeigen, daß kein THF zusätzlich an Yttrium bzw. Lutetium koordiniert ist. In Analogie zu der aus der Röntgenstrukturanalyse von **2** belegten Struktur der Komplexe **1–3** sind für **4** und **5** monomere Moleküle mit jeweils tetraedrisch koordiniertem Lithium sowie achtfach koordiniertem Yttrium und, bedingt durch die Sperrigkeit des Butylcyclooctatetraenyl-Liganden, sechsfach koordiniertem Lutetium anzunehmen.



Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** und **3** sind sehr kompliziert und schwierig zuzuordnen. Die mit Hilfe der DEPT-Technik aufgezeichneten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **1** und **3** ermöglichen jedoch eine Unterscheidung der den CH_2 - und CH_3 -Gruppen zuzuordnenden Signale. So findet man für **1** und **3** je vier Signale für die CH_2 -Kohlenstoff-Atome zwischen $\delta = 55$ und 63 . Im Resonanzbereich der Methyl-Gruppen findet man dagegen für **1** sechs, für **3** aber nur vier Signale zwischen $\delta = 42$ und 48 , was auf unterschiedliche Koaleszenzerscheinungen der Resonanzen der beiden benachbarten N -Methyl-Gruppen zurückzuführen sein dürfte. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** zeigt neben den Resonanzen der CH_2 -Gruppen die erwarteten drei Singulets für C_5H_5 , NCH_3 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ im richtigen Integralverhältnis (5:3:6), was ebenso wie die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **5** den von uns postulierten Strukturvorschlag unterstützt.

Röntgenstrukturanalyse

Von **2** wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 1 aufgeführt. In Tab. 2 sind die Atomkoordinaten angegeben, Tab. 3 enthält die Bindungsabstände und -winkel. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Projektion⁽¹⁴⁾ des Moleküls mit der Numerierung der Atome.

Die bei 138 K durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von **2** zeigt einen verzerrten HoN_6 -Oktaeder, der durch eine gemeinsame Kante mit einem ebenfalls verzerrten LiN_4 -Tetraeder verknüpft ist. Lithium und Holmium liegen auf einer zweizähligen Drehachse und bilden dadurch mit den verbrückenden Stickstoff-Atomen N_3 und N_3' eine Ebene. Hierbei sind beide Metalle durch je zwei N,N,N' -Trimethylethylenediamin-Liganden umhüllt; die beiden noch freien Elektronenpaare der beiden Methylamin-Stickstoff-Atome N_3 und N_3' koordinieren zum Holmium und bilden die Brücke. Eine entsprechende Verbrückung findet man auch in den Bis(trimethylsilyl)amido-Derivaten $\text{Na}[\text{Eu}\{\text{N}(\text{Si}$

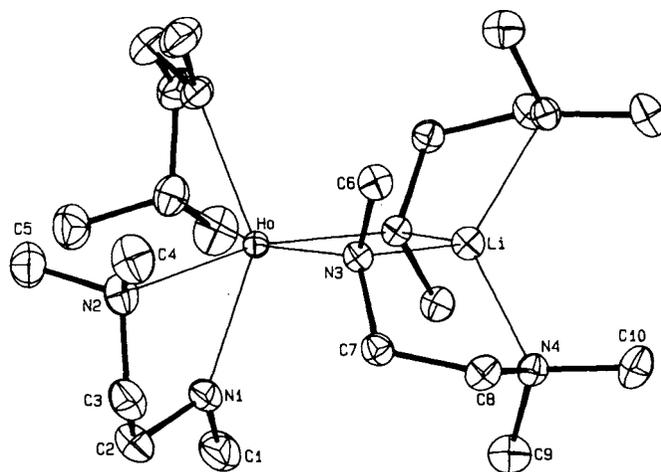


Abb. 1. ORTEP-Projektion⁽¹⁴⁾ von **2** mit der Numerierung der Atome

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **2**^(a)

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{HoLiN}_8$; Molmasse: 576.56 g/mol; Gitterkonstanten: $a = 1222.3(1)$, $b = 1222.3(1)$, $c = 1880.9(4)$ pm; Zellvolumen: $2810.0 \cdot 10^{-30}$ m³; Zahl der Formeleinheiten pro Zelle: 4; Dichte (berechnet): 1.363 g/cm³; Linearer Absorptionskoeffizient: 26.96 cm^{-1} ; $F(000) = 1192$; Kristallsystem: tetragonal, $P4_32_1$; Kristallgröße: $0.828 \times 0.162 \times 0.104$ mm; Meßgerät: Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD 4; Strahlung: Mo- K_α (Graphitmonochromator), $\lambda = 71.07$ pm; Meßtemperatur: 138(5) K; Meßbereich, Abtastmodus: $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, ω - 2θ -Scan; Zahl der unabhängigen Reflexe: 3968; Zahl der beobachteten Reflexe: 3742, $F_o \geq 3\sigma(F_o)$; max. shift/error im letzten Verfeinerungszyklus: 0.049; Restelektronendichte: max. 0.72, min. $-0.73 \text{ e}/\text{Å}^3$; Anzahl der verfeinerten Parameter: 241; Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$: Lit.^(21,22); $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0.0192$; $R_w = \frac{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2]}{\sum w F_o^2}^{1/2} = 0.0222$; $w = 1.2899/[\sigma^2(F_o) + 0.000267 \cdot F_o^2]$

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können nach Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53952, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren^(a) [Å^2] in **2**

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Ho	0.04688(1)	0.04688(1)	0.00000	1.12
C1	1.2627(3)	0.9234(3)	0.0766(2)	3.02
N1	1.2152(2)	0.9691(2)	0.0129(1)	1.91
C2	0.9812(3)	1.3011(2)	0.0390(2)	2.84
C3	1.0095(3)	1.2558(3)	0.1114(2)	2.71
N2	1.1001(2)	1.1752(2)	0.1090(1)	2.30
C4	1.1074(3)	1.1215(3)	0.1787(1)	3.10
C5	1.2045(3)	1.2304(3)	0.0945(2)	3.02
C6	0.9755(2)	0.8694(2)	0.1316(1)	1.83
N3	0.9383(2)	0.9548(2)	0.0836(1)	1.37
C7	0.8418(2)	1.0088(2)	0.1123(1)	1.69
C8	0.7361(2)	0.9424(3)	0.1067(1)	1.86
N4	0.7097(2)	0.9155(2)	0.0319(1)	1.58
C9	1.0118(2)	0.6672(2)	0.0051(2)	2.45
C10	0.6263(3)	0.8291(3)	0.0293(2)	2.61
Li	0.8715(3)	0.8715(3)	0.00000	1.42

^(a) $B_{\text{eq}} = 8\pi^2/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

Tab. 3. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] in **2**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Ho...L1	303.2(5)	C3 -N2	148.3(4)
Ho -N1	227.9(2)	C4 -N2	146.9(4)
Ho -N2	266.2(2)	C5 -N2	146.8(4)
Ho -N3	234.5(2)	C6 -N3	145.3(3)
L1 -N3	204.3(4)	C7 -C8	152.9(4)
L1 -N4	213.6(3)	C7 -N3	145.6(3)
C1 -N1	144.4(4)	C8 -N4	148.0(3)
C2 -C3	151.0(5)	C10 -N4	146.9(4)
N1 -Ho -N2	86.7(1)	Ho -N3 -C7	119.3(2)
N1 -Ho -N3	103.8(1)	Ho -N3 -L1	87.1(1)
N2 -Ho -N3	84.5(1)	C6 -N3 -C7	110.4(2)
Ho -N1 -C1	127.8(2)	C6 -N3 -L1	104.2(2)
C2 -C3 -N2	112.8(3)	C7 -N3 -L1	100.8(1)
Ho -N2 -C3	103.4(2)	N3 -C7 -C8	114.7(2)
Ho -N2 -C4	116.0(2)	C7 -C8 -N4	111.6(2)
Ho -N2 -C5	109.9(2)	C8 -N4 -C10	110.0(2)
C3 -N2 -C4	108.4(3)	C8 -N4 -L1	97.0(2)
C3 -N2 -C5	110.4(3)	C10 -N4 -L1	116.8(2)
C4 -N2 -C5	108.6(3)	N3 -L1 -N4	91.6(1)
Ho -N3 -C6	125.8(2)		

$\text{Me}_3\text{N}_2\text{Yb}_3$ und $\text{Na}[\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]^{15}$ sowie in $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2[\text{AlMe}_3]_2^{16}$. Hier sind Europium bzw. Ytterbium mit Natrium oder Aluminium über den Stickstoff von jeweils zwei Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden verbrückt. Die Abstände $\text{Ho}-\text{N}3$ und $\text{Ho}-\text{N}3'$ sind mit jeweils 234.5(2) pm erwartungsgemäß etwas länger als die Abstände zu den nur an Holmium koordinierten Methylamin-Stickstoff-Atomen $\text{N}1$ und $\text{N}1'$ [227.9(2) pm], aber doch deutlich kürzer als die entsprechenden $\text{Yb}-\text{N}$ -Abstände in $\text{Na}[\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (246 pm) und $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2[\text{AlMe}_3]_2$ (251.0 und 257.3 pm). Jene langen Bindungen $\text{Yb}-\text{N}$ sind aber als Bindungen zwischen Stickstoff und Ytterbium(II) nicht direkt mit der Bindungssituation in **2** zu vergleichen. Die mit Werten zwischen 246.8 und 258.8 pm im Vergleich zur Situation in **2** ungewöhnlich langen Abstände $\text{Lu}-\text{N}$ in $\text{Lu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3^{12}$ und $\text{C}_8\text{H}_8\text{LuC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2(\text{THF})^{13}$ sind auf die gespannten Ringsysteme in diesen Organolutetium-Verbindungen zurückzuführen.

Die durch die Röntgenstrukturanalyse an **2** bewiesene Verknüpfung eines aus einem Lithium-Kation und zwei $\text{N,N,N}'$ -Trimethylethylendiamid-Anionen gebildeten $[\text{LiN}_4]^\ominus$ -Anions über seine beiden Methylamin-Stickstoff-Atome zu einer Organolanthanoid-Einheit findet sich auch bei den Komplexen **4** und **5**. Auf die Tetraederkante $\text{N}5-\text{N}7$ wird bei **4** eine Dicyclopentadienyllutetium-Gruppe und bei **5** eine (Butylcyclooctatetraenyl)lutetium-Einheit aufgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von trockenem, O_2 -freiem Ar mittels Schlenk- und Vakuumtechniken durchgeführt.

Die Lösungsmittel wurden über NaK getrocknet und unter Ar abdestilliert, um sie dann direkt zu verwenden. Die Schmelzpunktbestimmungen und NMR-Messungen wurden in unter Vakuum abgeschmolzenen Kapillaren bzw. NMR-Röhrchen durchgeführt. Die Spektren und Analysen wurden mit folgenden Geräten aufgenommen bzw. angefertigt: ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker WP 80 SY (80 bzw. 20.15 MHz) und Bruker WH 270 (270 bzw. 67.89 MHz) in C_6D_6 gegen TMS. — MS: Varian MAT 311 A (Elektronenstoßionisation). — C,H-Analysen: Perkin-Elmer-240C-CHN-Elementalanalyzer. — Li-Analysen: Atomabsorptions-Spektrometer Perkin-Elmer 2380 (wäßrige Lösungen, Zersetzung der Substanz mit konz. HNO_3).

Lithium-tetrakis(N,N,N'-trimethylethylendiamido)yttriat(III) (**1**): Zu einer Lösung von 7.87 g (77.2 mmol) $\text{N,N,N}'$ -Trimethylethylendiamin (Aldrich) in 70 ml Hexan tropft man bei Raumtemp. 46.50 ml einer 1.65 M Lösung von Butyllithium in Hexan (Merck). Das gebildete Lithium- $\text{N,N,N}'$ -trimethylethylendiamid wird zur Gehaltsbestimmung nach Hydrolyse mit 0.1 N HCl tritriert und für weitere Umsetzungen aufbewahrt. — ^1H -NMR: $\delta = 2.11$ (s, 6H, Me_2N), 2.50 (m, 2H, CH_2), 3.12 (s, 3H, MeN), 3.23 (m, 2H, CH_2). — Zu einer Suspension von 1.14 g (5.8 mmol) YCl_3 in 70 ml Tetrahydrofuran werden 24.50 ml einer wie beschrieben bereiteten 0.74 M Lösung von Lithium- $\text{N,N,N}'$ -trimethylethylendiamid in Hexan innerhalb von 1 h getropft. Anschließend wird noch 24 h bei Raumtemp. gerührt und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mit 100 ml Hexan extrahiert und die erhaltene rote Lösung wird auf ca. 20 ml eingengt. Hierbei fallen Kristalle von farblosem **1** aus (Ausb. 0.71 g, 31% bezogen auf $\text{LiNMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$; Erweichen ab 92°C, Zers. ab 160°C). — ^1H -NMR (270 MHz): $\delta = 1.90$ (s), 1.98 (m), 2.13 (m), 2.15 (s), 2.30 (m), 2.38 (s), 2.40 (s), 2.44 (s), 3.02 (s), 3.43 (s), 3.95 (m). — ^{13}C -NMR (67.89 MHz): $\delta = 42.40, 44.78, 45.27, 45.55, 46.09, 47.50, 55.07, 58.71, 58.92, 62.44$. — MS (70 eV): m/z (%) = 500 (0.7) $[\text{M}]^+$, 399 (45.2) $[\text{M} - \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}]^+$, 356 (7.8) $[\text{M} - \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe} - \text{Me}_2\text{N} + \text{H}]^+$, 298 (1.9) $[\text{M} - 2(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe})]^+$, 297 (9.2) $[\text{M} - 2(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}) - \text{H}]^+$, 291 (6.6) $[\text{M} - \text{Li}(\text{NMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]^+$, 254 (5.1) $[\text{M} - 2(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}) - \text{Me}_2\text{N}]^+$, 197 (2.5) $[\text{M} - 3(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe})]^+$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{LiY}$ (500.54) Ber. C 47.99 H 10.47 N 22.39 Li 1.39
Gef. C 46.55 H 10.49 N 22.16 Li 1.25

Lithium-tetrakis(N,N,N'-trimethylethylendiamido)holmiat(III) (**2**): Wie vorstehend beschrieben werden zu einer Suspension von 0.74 g (2.7 mmol) HoCl_3 in 70 ml Tetrahydrofuran 9.8 ml einer 1.14 M Lösung von $\text{LiNMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ getropft. Nach analoger Aufarbeitung werden rosa Kristalle von **2** erhalten (Ausb. 0.60 g, 39% bezogen auf HoCl_3 ; Erweichen ab 112°C, Zers. ab 230°C).

$\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{HoLi}$ (576.56) Ber. C 41.66 H 9.09 N 19.44
Gef. C 40.19 H 8.82 N 18.84

Lithium-tetrakis(N,N,N'-trimethylethylendiamido)lutetat(III) (**3**): Wie vorstehend beschrieben werden zu einer Suspension von 1.15 g (4.1 mmol) LuCl_3 in 70 ml Tetrahydrofuran 11.4 ml einer 1.14 M Lösung von $\text{LiNMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ getropft. Nach analoger Aufarbeitung werden gelbliche Kristalle von **3** erhalten (Ausb. 0.52 g, 27% bezogen auf $\text{LiNMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$; Erweichen ab 101°C, Zers. ab 220°C). — ^1H -NMR (270 MHz): $\delta = 1.93$ (s), 2.37 (s), 2.63 (s), 2.65 (s), 2.84 (m), 2.98 (s), 3.42 (s), 3.97 (m). — ^{13}C -NMR (67.89 MHz): $\delta = 42.40, 45.54, 45.95, 46.52, 55.24, 58.75, 59.39, 62.44$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{LiLu}$ (586.60) Ber. C 40.95 H 8.94 N 19.10 Li 1.18
Gef. C 40.32 H 9.01 N 18.76 Li 1.25

Lithium-dicyclopentadienylbis(N,N,N'-trimethylethylendiamido)yttriat(III) (**4**): Zu einer Lösung von 0.65 g (2.0 mmol) Dicyclo-

pentadienyl(tetrahydrofuran)yttriumchlorid in 40 ml Toluol werden 1.75 ml einer wie beschrieben bereiteten 1.14 M Lösung von $\text{LiNMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ in Hexan, verdünnt mit 20 ml Toluol innerhalb von 1 h getropft. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. werden nochmals 1.75 ml der gleichen $\text{LiNMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Lösung zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird weitere 24 h gerührt. Nach dem Absitzen des LiCl wird die überstehende Lösung dekantiert und auf ca. 20 ml eingeeengt. Beim Abkühlen fallen ab -30°C farblose Kristalle von **4** aus [Ausb. 0.51 g, 59% bezogen auf $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{THF})\text{Cl}$]. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz): $\delta = 1.89$ (s), 2.11 (m), 2.91 (s), 6.34 (s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.89 MHz): $\delta = 44.41$ (CH_3), 45.16 (CH_3), 57.51 (CH_2), 58.60 (CH_2), 110.59 (C_5H_5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{LiY}$ (430.40) Ber. C 55.81 H 8.90 N 13.02 Li 1.61
Gef. C 56.22 H 8.44 N 13.75 Li 3.36

Lithium-(butylcyclooctatetraenyl)bis(N,N,N'-trimethylethylen-diamido)lutet(III) (5): Zu einer Lösung von 0.65 g (1.5 mmol) (Butylcyclooctatetraenyl)(tetrahydrofuran)lutetiumchlorid¹⁷⁾ in 50 ml Toluol werden 2.6 ml einer 1.14 M Lösung von $\text{LiNMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ in Hexan, verdünnt mit 6 ml Toluol innerhalb von 1 h getropft. Nach 24stdg. Rühren und Absitzen des Lithiumchlorids wird die überstehende Lösung dekantiert und auf ca. 20 ml eingeeengt. Bei -30°C fallen farblose Kristalle von **4** aus, die sich beim Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umfüllen langsam gelb färben [Ausb. 0.34 g, 43% bezogen auf $(\text{BuCOT})\text{Lu}(\text{THF})\text{Cl}$]. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz): $\delta = 1.11$ (m), 1.68 (s), 2.01–2.23 (m), 2.46 (s), 3.35 (m), 6.73 (s), 6.80 (s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.89 MHz): $\delta = 14.58$ [CH_3 (Bu)], 23.16 [$\gamma\text{-CH}_2$ (Bu)], 38.57 [$\beta\text{-CH}_2$ (Bu)], 41.47 (CH_3N), 45.04 (Me_2N), 45.08 (Me_2N), 48.51 [$\alpha\text{-CH}_2$ (Bu)], 53.93 (CH_2N), 60.22 (CH_2N), 92.14 (COT), 92.87 (COT), 93.87 (COT), 94.62 (COT), 106.50 (C–Bu).

$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{LiLu}$ (544.51) Ber. C 48.53 H 7.78 N 10.92
Gef. C 47.92 H 7.55 N 10.65

Röntgenstrukturanalyse: Ein geeigneter Kristall von **2** wurde auf einem Glasfaden befestigt und durch Kleinste-Quadrate-Anpassung an die 2Θ -Werte von 48 Reflexen im Bereich $30^\circ \leq 2\Theta \leq 40^\circ$ die Gittermetrik bestimmt. Alle Reflexe $0 \rightarrow h$, $0 \rightarrow k$ und $0 \rightarrow l$ im Bereich $2^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$ wurden vermessen. Die maximale Fluktuation dreier, nach jeweils einer Stunde Bestrahlungszeit gemessenen Monitorreflexe betrug 8.3%. Die gemessenen Daten wurden entsprechend korrigiert. Die Orientierung des Kristalls wurde nach jeweils 150 gemessenen Daten durch die Zentrierung dreier Reflexe überprüft und bei einer Abweichung von mehr als 0.1° durch Zentrieren von 25 Reflexen neu bestimmt. Die Meßdaten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen. Die Position des Ho-Atoms wurde mit Patterson-Methoden im Programm SHELX 86¹⁸⁾ bestimmt. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte die Positionen der Nichtwasserstoff-Atome. Nach empiri-

scher Absorptionskorrektur (DIFABS¹⁹⁾, max. und min. Korrekturfaktor 0.896 und 1.215) erfolgte die anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoff-Atome und die isotrope Verfeinerung der Wasserstoff-Atome durch Kleinste-Quadrate-Berechnung (SHELX 76²⁰⁾). Alle weiteren Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind Tab. 1 zu entnehmen.

CAS-Registry-Nummern

1: 120943-61-5 / 2: 120943-62-6 / 3: 120943-63-7 / 4: 120943-64-8 / 5: 120943-65-9 / YCl_3 : 10361-92-9 / HoCl_3 : 10138-62-2 / LuCl_3 : 10099-66-8 / $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{THF})\text{Cl}$: 120943-66-0 / $(\text{BuCOT})\text{Lu}(\text{THF})\text{Cl}$: 120943-67-1 / $\text{LiNMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$: 99532-66-8 / *N,N,N'*-Trimethylethylen-diamin: 142-25-6

- ¹⁾ 49. Mitteilung: H. Schumann, P. R. Lee, J. Loebel, *Angew. Chem.*, im Druck.
- ²⁾ H. Schumann, J. Müller, *Angew. Chem.* **90** (1978) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 276.
- ³⁾ H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, *Organometallics* **3** (1984) 69.
- ⁴⁾ H. Schumann, J. Pickardt, N. Bruncks, *Angew. Chem.* **93** (1981) 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 120.
- ⁵⁾ H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) 29.
- ⁶⁾ D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 349.
- ⁷⁾ D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021.
- ⁸⁾ J. S. Ghotra, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 669.
- ⁹⁾ W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 575.
- ¹⁰⁾ H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, M. J. Heeg, D. van der Helm, *Organometallics* **3** (1985) 321.
- ¹¹⁾ M. D. Rausch, D. F. Foust, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **265** (1984) 241.
- ¹²⁾ A. L. Wayda, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **3** (1984) 939.
- ¹³⁾ A. L. Wayda, R. D. Rogers, *Organometallics* **4** (1985) 1440.
- ¹⁴⁾ C. K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.
- ¹⁵⁾ T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2271.
- ¹⁶⁾ J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Organometallics* **4** (1985) 205.
- ¹⁷⁾ H. Schumann, R. Köhn, Manuskript in Vorbereitung.
- ¹⁸⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 86, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1986.
- ¹⁹⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1983) 3482.
- ²⁰⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976.
- ²¹⁾ *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV, S. 99, 149, Kynoch Press (present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) 1974.
- ²²⁾ R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3175.

[110/89]