

Synthese und Struktur neuer Monocyclooctatetraenyl-Komplexe von Yttrium, Terbium und Lutetium[☆]

Herbert Schumann^{*a}, Jörn Winterfeld^a, Randolph D. Köhn^a, Lothar Esser^a, Junquan Sun^b und Andreas Dietrich^{a 1*†}

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

Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University^b,
Hangzhou, 310027, China

Eingegangen am 15. Oktober 1992

Key Words: Cyclopentadienyl complexes / Cyclooctatetraenyl complexes / Yttrium compounds / Terbium compounds / Lutetium compounds / Lanthanoide, organo-, alkoxides

Organometallic Compounds of the Lanthanoids, 73^[1]. – Synthesis and Structure of New Monocyclooctatetraenyl Complexes of Yttrium, Terbium, and Lutetium

$[(C_8H_8)Ln(\mu-Cl)(THF)]_2$ ($Ln = Y, Lu$) react with NaOR ($R = Ph, C_6H_3Me_2-2,6$) to give the dinuclear cyclooctatetraenyl rare earth alkoxides $[(C_8H_8)Ln(\mu-OR)(THF)]_2$ [$R = Ph, Ln = Y$ (**1a**), Lu (**1b**); $R = C_6H_3Me_2-2,6, Ln = Y$ (**2a**), Lu (**2b**)]. The reactions of $[(C_8H_8)Ln(\mu-Cl)(THF)]_2$ with $LiOC(tBu)_3$, $NaOSiPh_3$, and $NaC_5H_3tBu_2$ result in the formation of $(C_8H_8)LnOC(tBu)_3(THF)$

[$Ln = Y$ (**3a**), Lu (**3b**)], $(C_8H_8)LnOSiPh_3(THF)$ [$Ln = Y$ (**4a**), Lu (**4b**)], and $(C_8H_8)Tb(C_5H_3tBu_2)$ (**5**), respectively. Treatment of $(C_8H_8)Y(C_5Me_5)$ with acetylacetonone yields $(C_5Me_5)Y(acac)_2$ (**6**). The ¹H- and ¹³C-NMR and mass spectra of the new compounds as well as the X-ray crystal structures of **1a** and **5** are discussed.

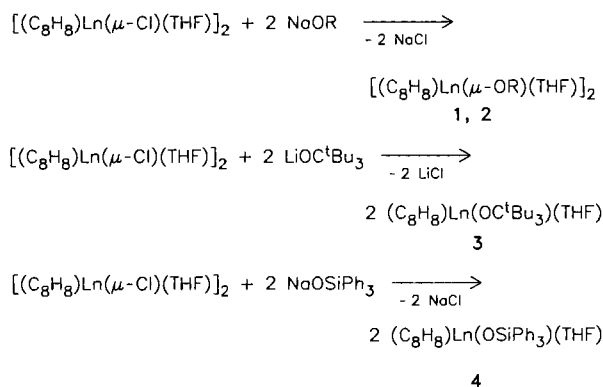
Sucht man nach Cyclooctatetraenyl-Komplexen der Lanthanoide in der Oxidationsstufe Ln^{3+} , so findet man neben den 1970 von Streitwieser^[2] beschriebenen Sandwich-Anionen $[Ln(C_8H_8)_2]^{-[2-6]}$, den gemischten Neutralkomplexen $(C_8H_8)Ln(C_5H_4R)$ mit unsubstituierten^[7,8] und substituierten Cyclopentadienylliganden^[8-13] und den zur Synthese dieser Verbindungen benötigten Cyclooctatetraenyllanthanoidhalogeniden^[3,6,14-16] in der Literatur lediglich noch die Halbsandwich-Komplexe $(C_8H_8)Ce(\mu-OC_3H_7)_2AlEt_2$ ^[17], $(C_8H_8)Lu(CH_2SiMe_3)(THF)_2$ ^[14] und $(C_8H_8)Ln(C_6H_4CH_2NMe_2)_2(THF)$ ($Ln = Er, Lu$)^[14,18]. Das ist zum einen erstaunlich, weil diese Cyclooctatetraenyl-Komplexe einfach darzustellen und leicht zu untersuchen sind, zum anderen aber auch bedauerlich, da der große und „flache“ Cyclooctatetraenyl-Ligand viel zur koordinativen Absättigung der Lanthanoide beitragen kann. Solche Organolanthanoide sollten flüchtiger sein als die bisher überwiegend untersuchten Cyclopentadienyl-Komplexe, was sie für Anwendungen als Dotierungsquellen interessant macht.

Um mehr über die Koordinationsverhältnisse und die Reaktivität solcher thermisch erstaunlich hoch belastbaren Cyclooctatetraenyl-Lanthanoid-Halbsandwich-Komplexe zu erfahren, haben wir einige Alkoxy- und Triphenylsiloxy-Derivate von Yttrium und Lutetium sowie einen sterisch anspruchsvoll substituierten Terbium-Komplex synthetisiert und die Molekülstruktur von zwei Verbindungen aufgeklärt.

^{1*†} Derzeitige Adresse: Hoechst Celanese Corporation, Bucks AL 36512, USA.

Synthese und Eigenschaften

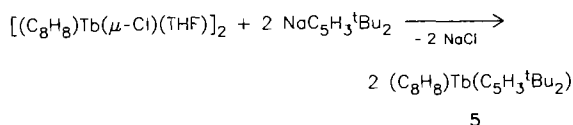
Bis[μ -chloro(cyclooctatetraenyl)(tetrahydrofuran)yttrium] und die entsprechende Lutetium-Verbindung reagieren mit Phenoxy- und 2,6-Dimethylphenoxynatrium in THF bei Raumtemperatur zu den entsprechenden dimeren Cyclooctatetraenyl-Aryloxy-Komplexen von Yttrium (**1a**, **2a**) und Lutetium (**1b**, **2b**), während mit Tri-*tert*-butylmethoxyolithium in Toluol und mit Natrium-triphenylsilanolat in THF die entsprechenden einkernigen Cyclooctatetraenyl-Alkoxy- bzw. -Siloxy-Komplexe **3a** und **3b** bzw. **4a** und **4b** erhalten werden.



OR	OPh	OC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6	OC ^t Bu ₃	OSiPh ₃
Y	1a	2a	3a	4a
Lu	1b	2b	3b	4b

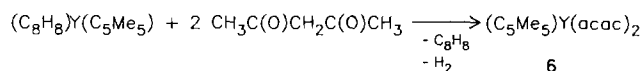
Die Komplexe **1a**, **b**, **2a**, **b** und **4a**, **b** werden als farblose Kristalle erhalten. Beim Trocknen im Vakuum verlieren sie ihren Glanz, und ihre C,H-Analysen entsprechen den jeweiligen Komplexen ohne im Kristall eingebautes THF. **1a**, **b** und **2a**, **b** zersetzen sich erst oberhalb 300°C. Sie lösen sich im Gegensatz zu **3a**, **b** und **4a**, **b** nur in polaren Lösemitteln wie THF. Alle acht Verbindungen werden von Luft-sauerstoff und Wasser schnell angegriffen. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen die erwarteten Singulets für die η⁸-gebundenen Cyclooctatetraenyl-Liganden sowie Multipletts für die Phenyl- und THF-Protonen und weitere Singulets für die Methyl- bzw. *tert*-Butylgruppen in **2a**, **b** und **3a**, **b**. Die ¹³C-NMR-Signale der C₈H₈-Liganden zeigen bei den Yttrium-Derivaten **1a**–**4a** eine Kopplung ¹J(⁸⁹Y, ¹³C), die um 2.5 Hz liegt. In den Massenspektren von **1a**, **b** und **2a**, **b** weist das [M – 2 THF]-Fragment [(C₈H₈)LnOR]₂⁺ klar auf das Vorliegen dimerer Moleküleinheiten hin. Die EI-Massenspektren von **3a**, **b** und **4a**, **b** zeigen dagegen nur Fragmente für die monomeren Formeleinheiten.

Bis[μ-chloro(cyclooctatetraenyl)(tetrahydrofuran)terbium] reagiert mit Natrium-di-*tert*-butylcyclopentadienid in THF unter Bildung von gelbem (Cyclooctatetraenyl)(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)terbium(III) (**5**).



Das in polaren Lösemitteln wie Diethylether oder THF und in aromatischen Kohlenwasserstoffen lösliche, luft- und feuchtigkeitsempfindliche **5** zeigt in den NMR-Spektren den großen Einfluß des paramagnetischen Tb³⁺ auf die Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atome seiner koordinierten Liganden. So liegen die Signale für die Protonen im ¹H-NMR-Spektrum zwischen δ = –207 und +184, während der Signalbereich der Kohlenstoff-Atome im ¹³C-NMR-Spektrum zwischen δ = –1065 und +25 liegt. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Integration und Linienbreite.

Läßt man Acetylaceton und (Cyclooctatetraenyl)(pentamethylcyclopentadienyl)yttrium im Molverhältnis 1:1 in *n*-Hexan miteinander reagieren, so wird nicht, wie erwartet, Pentamethylcyclopentadien und (C₈H₈)Y(acac) gebildet. Man findet neben unumgesetztem (C₈H₈)Y(C₅Me₅) und freiem Cyclooctatetraen Bis(acetylacetonato)(cyclooctatetraenyl)yttrium(III) (**6**), das als weißer Feststoff isoliert wird. Beim Einsatz der doppelten Menge Acetylaceton entsteht **6** mit 50% Ausbeute.



Röntgenstrukturanalysen

Von **1a** und **5** wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Abb. 1 und 2 zeigen ORTEP-Projektionen^[19] der Moleküle mit der Numerierung der

Atome. Die Tab. 1–4 enthalten Atomkoordinaten und Kristalldaten.

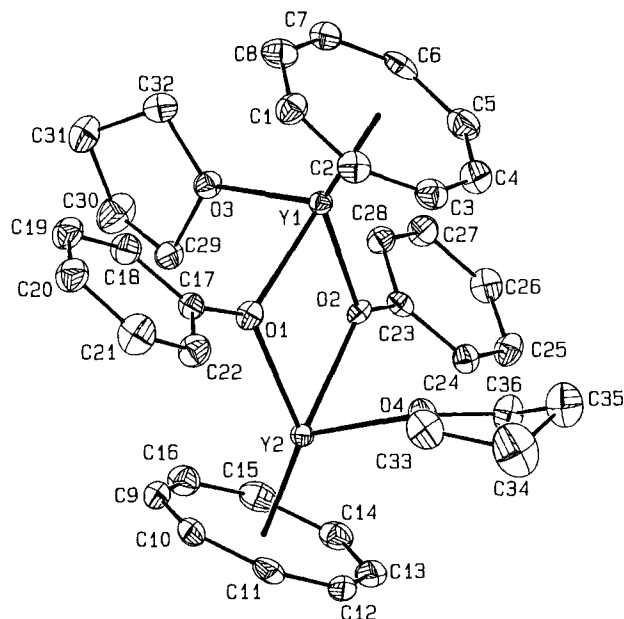


Abb. 1. ORTEP-Projektion^[19] von **1a**. Schwingungs-Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; ausgewählte Bindungsabstände [pm] mit Standardabweichungen in Klammern: Y1···Y2 368.9(1), Y1–O1 236.0(5), Y1–O2 229.4(4), Y1–O3 241.2(4), Y2–O1 225.0(5), Y2–O2 225.9(4), Y2–O4 236.9(5), O1–C17 135.3(7), O2–C23 136.4(7), Y1–(C₈H₈)1 177(2), Y2–(C₈H₈)2 185(2); O2–Y1–O1 70.5(2), O3–Y1–O1 83.6(2), O3–Y1–O2 83.6(2), Y2–O1–Y1 106.3(2), O2–Y2–O1 73.2(2), O4–Y2–O1 85.5(2), O4–Y2–O2 83.6(2), Y2–O2–Y1 108.2(2)

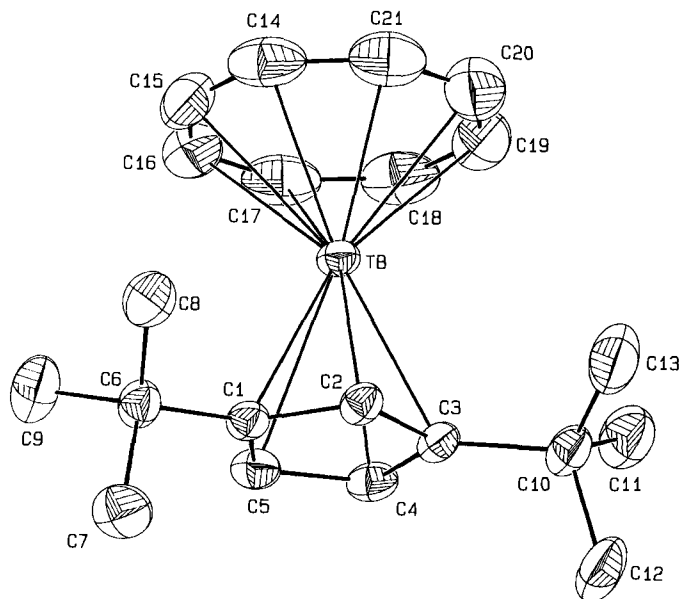


Abb. 2. ORTEP-Projektion^[19] von **5**. Schwingungs-Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; ausgewählte Bindungsabstände [pm] mit Standardabweichungen in Klammern: Tb–C1 267.9(4), Tb–C2 266.5(4), Tb–C3 265.2(3), Tb–C4 262.7(4), Tb–C5 264.3(4), Tb–C14 254.1(5), Tb–C15 253.7(5), Tb–C16 254.3(6), Tb–C17 255.2(6), Tb–C18 253.3(6), Tb–C19 252.9(6), Tb–C20 253.5(7), Tb–C21 252.4(6), C1–C6 151.9(5), C3–C10 153.8(6), Tb–(C₈H₈) 176(1), Tb–(C₅H₃tBu₂) 236(1)

Der Yttriumkomplex **1a** kristallisiert als Dimer. Jedes Yttrium-Atom ist annähernd tetraedrisch durch einen planaren C_8H_8 -Ring, ein THF-Molekül und zwei verbrückende Phenolat-Liganden umgeben. Jede dimere $(C_8H_8)Y(OPh)$ -Einheit besitzt ein zusätzliches THF-Molekül im Kristall ohne signifikante Kontakte zwischen Sauerstoff und Yttrium. Das wichtigste Strukturmerkmal ist das fast ebene Y_2O_2 -Parallelogramm, das man auch in anderen Cyclopentadienylttrium-Komplexen findet, wie z.B. in $[(MeC_5H_4)_2Y(\mu-OCH=CH_2)]_2$ ^[20], in $[(C_5H_5)_2Y(\mu-OH)]_2(PhC\equiv CPh)$ ^[21], in $[O(CH_2CH_2C_5H_4)_2Y(\mu-OH)]_2$ ^[22] oder im Zweikernkomplex $[O(CH_2CH_2C_5H_4)_2Y(\mu-N_2C_3Me_2)(\mu-OH)Y(C_5H_4CH_2CH_2)O]$ ^[23]. Die Winkel $O1-Y1-O2$ und $O1-Y2-O2$ betragen $70.5(2)$ und $73.2(2)^\circ$. Die anderen $O-Y-O$ -Winkel, $O2-Y2-O4$ und $O1-Y1-O3$, des Komplexes **1a** weichen klar vom idealen Tetraederwinkel mit jeweils $83.6(2)^\circ$ ab. Bemerkenswert ist außerdem, daß sich $Y2$ näher an $O1$ [$225.0(5)$ pm] und $O2$ [$225.9(4)$ pm] befindet als $Y1$ [$236.0(5)$ und $229.4(4)$ pm]. Diese ungleiche Anordnung der Phenolat-Liganden und die daraus resultierende ungleiche Ladungsverteilung wird durch unterschiedliche Abstände $Y-(C_8H_8)_{Zentrum}$ [$177(2)$ pm für $Y1-(C_8H_8)$ und $185(2)$ pm für $Y2-(C_8H_8)$] wieder ausgeglichen. Die C_8H_8 -Ringe stehen nicht senkrecht auf der Y_2O_2 -Ebene, sondern bilden einen Interplanarwinkel von $53.7(1)^\circ$ für $(C_8H_8)1$ ($C1-C8$) bzw. $69.2(1)^\circ$ für $(C_8H_8)2$ ($C9-C16$). Die $Y1-Y2$ -Entfernung in **1a** ist mit $368.9(1)$ pm im Vergleich zu $Y-Y'$ -Kontakten anderer Organoyttrium-Verbindungen relativ lang. So beträgt der $Y-Y'$ -Abstand in $[(C_5H_5)_2Y(\mu-OH)]_2(PhC\equiv CPh)$ 359.5 pm^[21], in $[(C_5H_5)_2Y(\mu-Me)]_2$ 359.9 pm^[24], in $[(C_5H_5)_2Y(\mu-\eta^2-HC=NtBu)]_2$ 360.7 pm^[25], in $[(C_5H_5)_2Y(\mu-N=CHtBu)]_2$ 361.7 pm^[26], in $[O(CH_2CH_2C_5H_4)_2Y(\mu-OH)]_2$ ^[22] und in $[O(CH_2CH_2C_5H_4)_2Y(\mu-N_2C_3Me_2)(\mu-OH)Y(C_5H_4CH_2CH_2)O]$ 364.6 pm^[22,23], in $[(MeC_5H_4)_2Y(\mu-H)(THF)]_2$ 366.4 pm^[27] oder in $[(MeC_5H_4)_2Y(\mu-OCH=CH_2)]_2$ 366.7 pm^[20]. Die Interplanarwinkel zwischen den Phenylringen $C17-C22$ und $C23-C28$ der Phenolat-Liganden und dem Y_2O_2 -Parallelogramm betragen $53.3(2)$ und $44.4(2)^\circ$.

Im Gegensatz zu **1a** liegt **5** im Kristall monomer vor. Der kürzeste intramolekulare $Tb\cdots Tb$ -Abstand im Gitter beträgt $662.0(1)$ pm. Das Tb^{3+} -Ion ist η^8 an den Cyclooctatetraenyl-Ring und η^5 an den disubstituierten Cyclopentadienyl-Ring gebunden, wie Yttrium in $(C_8H_8)Y(C_5H_4Me)$ ^[13] oder Lutetium in den Komplexen $(C_8H_8)Lu(C_5H_5)$ ^[8], $(C_8H_8)Lu(C_5Me_5)$ ^[12] und $(C_8H_8)Lu[C_5(CH_2Ph)_5]$ ^[11]. Terbium liegt fast symmetrisch zwischen den Zentren der beiden planaren Ringe mit einem $(C_8H_8)/Tb(Cp)$ -Winkel von 177.8° . Die $C-C$ -Abstände im Cyclopentadienyl-Ring betragen im Mittel $141.5(3)$ pm, im Cyclooctatetraenyl-Ring $139.9(5)$ pm, was den Verhältnissen in analogen Verbindungen entspricht^[11,12]. Der mittlere $Tb-C_{(COT)}$ -Abstand liegt bei 253.7 pm und ist damit 11.6 pm kürzer als die mittlere $Tb-C_{Cp}$ -Entfernung. Diese Bindungsabstände sind konsistent mit vergleichbaren Lutetium-Verbindungen wie $(C_8H_8)Lu(C_5Me_5)$ ^[12] und $(C_8H_8)Lu[C_5(CH_2Ph)_5]$ ^[11], wenn man den Unterschied von 6.3 pm der Ionenradien von Lu^{3+} und Tb^{3+} berücksichtigt^[28]. Beide *tert*-Butylgruppen sind aus

der Cyclopentadienyl-Ringebene vom Terbium weggebogen. Die Winkel der $C-C$ -Linie zur Cyclopentadienyl-Ringebene betragen $6.1(4)$ bzw. $7.0(4)^\circ$.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Bundesminister für Bildung und Wissenschaft* (Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter trockenem, O_2 -freiem Argon mittels Schlenk- und Vakuum-Techniken durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden mit Na/K getrocknet und unter Argon abdestilliert, um sie dann direkt zu verwenden. $[(C_8H_8)Y(\mu-Cl)(THF)]_2$ ^[14], $[(C_8H_8)Tb(\mu-Cl)(THF)]_2$ ^[12], $[(C_8H_8)Lu(\mu-Cl)(THF)]_2$ ^[14], $(C_8H_8)Y(C_5Me_5)$ ^[12], $NaOC_6H_3Me_2$ ^[29], $LiOCtBu_3$ ^[30] und $Na-C_5H_3tBu_2$ ^[31] wurden nach Literaturmethoden hergestellt. $NaOSiPh_3$ erhielten wir aus Ph_3SiOH und NaH in THF. — Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunktbestimmungen und NMR-Messungen wurden in unter Vakuum zugeschmolzenen Kapillaren bzw. NMR-Röhrchen durchgeführt. — 1H - und ^{13}C -NMR: Bruker WH 270 (270 bzw. 67.89 MHz), in C_6D_6 , $[D_8]Toluol$ oder $[D_8]THF$, gegen TMS bei 294 K. — MS: Varian MAT 311A (Elektronenstoßionisation); es sind nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. — C, H -Analysen: Perkin-Elmer-240C-CHN-Elemental-Analyzer.

Di- μ -phenoxy-bis[(cyclooctatetraenyl)(tetrahydrofuran)yttrium(III)] (**1a**): Zu einer Suspension von 0.72 g (1.2 mmol) $[(C_8H_8)Y(\mu-Cl)(THF)]_2$ in 50 ml THF werden bei Raumtemp. unter Rühren portionsweise 0.27 g (2.3 mmol) $NaOPh$ gegeben. Es wird 24 h gerührt, dann die gelbe Suspension über eine dünne Schicht Celit filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf 20 ml eingengt und zur Kristallisation bei $-30^\circ C$ aufbewahrt. Ausb. 0.45 g (50%) farblose, quaderförmige Kristalle, Schmp. $325^\circ C$ (Zers.). — 1H -NMR ($[D_8]THF$): $\delta = 1.69$ (m, 4H, THF), 3.53 (m, 4H, THF), 5.92 (s, 8H, C_8H_8), 6.50 (m, 2H, *o*-Phenyl-H), 6.82 (m, 1H, *p*-Phenyl-H), 7.16 (m, 2H, *m*-Phenyl-H). — ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$): $\delta = 25.2$ (THF), 67.3 (THF), 94.0 [d, C_8H_8 , $^1J^{89}Y, ^{13}C$] = 2.4 Hz], 119.8 (*o*-Phenyl-C), 120.1 (*p*-Phenyl-C), 129.3 (*m*-Phenyl-C), 160.9 (quart. Phenyl-C). — MS (70 eV), m/z (%): 572 (21.6) [$M - 2 THF$]⁺, 286 (55.4) $[(C_8H_8)Y(OPh)]^+$, 193 (100) $[(C_8H_8)Y]^+$, 104 (35.5) $[C_8H_8]^+$, 94 (11.8) $[PhOH]^+$, 78 (27.3) $[C_6H_6]^+$.

$C_{36}H_{42}O_4Y_2$ (716.5) Ber. C 60.34 H 5.91 Gef. C 60.37 H 6.11

Di- μ -phenoxy-bis[(cyclooctatetraenyl)(tetrahydrofuran)lutetium(III)] (**1b**): Analog **1a** aus 0.70 g (0.9 mmol) $[(C_8H_8)Lu(\mu-Cl)(THF)]_2$ und 0.20 g (1.7 mmol) $NaOPh$. Ausb. 0.30 g (36%) farblose, quaderförmige Kristalle, Schmp. $368^\circ C$ (Zers.). — 1H -NMR ($[D_8]THF$): $\delta = 1.70$ (m, 4H, THF), 3.54 (m, 4H, THF), 5.85 (s, 8H, C_8H_8), 6.54 (m, 2H, *o*-Phenyl-H), 6.84 (m, 1H, *p*-Phenyl-H), 7.18 (m, 2H, *m*-Phenyl-H). — ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$): $\delta = 26.5$ (THF), 68.2 (THF), 92.3 (C_8H_8), 120.3 (*p*-Phenyl-C), 120.4 (*o*-Phenyl-C), 129.1 (*m*-Phenyl-C), 161.3 (quart. Phenyl-C). — MS (70 eV), m/z (%): 744 (34.3) [$M - 2 THF$]⁺, 372 (60.2) $[(C_8H_8)Lu(OPh)]^+$, 279 (53.3) $[(C_8H_8)Lu]^+$, 104 (100) $[C_8H_8]^+$, 94 (42.5) $[PhOH]^+$, 78 (91.2) $[C_6H_6]^+$.

$C_{36}H_{42}Lu_2O_4$ (888.7) Ber. C 48.66 H 4.76 Gef. C 49.15 H 4.81

Bis[(μ -2,6-dimethylphenoxy)-bis[(cyclooctatetraenyl)(tetrahydrofuran)yttrium(III)]] (**2a**): Analog **1a** aus 0.48 g (0.8 mmol) $[(C_8H_8)Y(\mu-Cl)(THF)]_2$ und 0.27 g (1.5 mmol) $NaOC_6H_3Me_2(THF)_{0.5}$. Ausb. 0.33 g (54%) farblose, nadelförmige Kristalle, Schmp. $392^\circ C$ (Zers.). — 1H -NMR ($[D_8]THF$): $\delta = 1.68$ (m, 4H,

THF), 1.94 (s, 3H, $C_6H_3Me_2$), 2.31 (s, 3H, $C_6H_3Me_2$), 3.53 (m, 4H, THF), 5.80 (s, 8H, C_8H_8), 6.32 (m, 1H, *p*-Phenyl-H), 6.86 (m, 1H, *m*-Phenyl-H), 6.91 (m, 1H, *m*-Phenyl-H). — ^{13}C -NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = 19.9$ und 20.5 ($C_6H_3Me_2$), 26.9 (THF), 68.5 (THF), 93.7 [d, C_8H_8 , $^1J(^{89}Y, ^{13}C) = 2.5$ Hz], 118 (*p*-Phenyl-C), 127.7 und 128.1 (*o*-Phenyl-C), 128.0 und 128.6 (*m*-Phenyl-C), 160.1 (quart. Phenyl-C). — MS (70 eV), m/z (%): 628 (87.3) $[M - 2 THF]^+$, 507 (31.2) $[M - 2 THF - OC_6H_3Me_2]^+$, 314 (100) $[(C_8H_8)YOC_6H_3Me_2]^+$, 122 (5.5) $[HOC_6H_3Me_2]^+$, 104 (5.5) $[C_8H_8]^+$.

$C_{40}H_{50}O_4Y_2$ (772.7) Ber. C 62.18 H 6.52 Gef. C 61.89 H 6.37

Bis(μ -2,6-dimethylphenoxy)-*bis*[(cyclooctatetraenyl)(tetrahydrofuran)lutetium(III)] (**2b**): Analog **1a** aus 0.46 g (0.6 mmol) $[(C_8H_8)Lu(\mu-Cl)(THF)]_2$ und 0.22 g (1.2 mmol) $NaOC_6H_3Me_2 \cdot (THF)_{0.5}$. Ausb. 0.25 g (44%) farblose Nadeln, Schmp. 390 °C (Zers.). — 1H -NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = 1.67$ (m, 4H, THF), 2.12 (s, 3H, $C_6H_3Me_2$), 2.31 (s, 3H, $C_6H_3Me_2$), 3.52 (m, 4H, THF), 5.71 (s, 8H, C_8H_8), 6.53 (m, 1H, *p*-Phenyl-H), 6.84 (m, 1H, *m*-Phenyl-H), 6.89 (m, 1H, *m*-Phenyl-H). — ^{13}C -NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = 20.0$ und 20.6 ($C_6H_3Me_2$), 26.8 (THF), 68.6 (THF), 93.7 (C_8H_8), 118.8 (*p*-Phenyl-C), 128.1 und 128.7 (*o*-Phenyl-C), 128.3 und 128.9 (*m*-Phenyl-C), 160.4 (quart. Phenyl-C). — MS (70 eV), m/z (%): 800 (60.6) $[M - 2 THF]^+$, 679 (49.8) $[M - 2 THF - OC_6H_3Me_2]^+$, 400 (85.7) $[(C_8H_8)LuOC_6H_3Me_2]^+$, 122 (62.6) $[HOC_6H_3Me_2]^+$, 104 (45.2) $[C_8H_8]^+$.

$C_{40}H_{50}Lu_2O_4$ (944.8) Ber. C 50.85 H 5.33 Gef. C 50.35 H 5.22

(Cyclooctatetraenyl)(tetrahydrofuran)(tri-*tert*-butylmethoxy)yttrium(III) (**3a**): Zu einer Suspension von 0.48 g (0.8 mmol) $[(C_8H_8)Y(\mu-Cl)(THF)]_2$ in 50 ml Toluol werden bei Raumtemp. unter Rühren langsam 0.33 g (1.6 mmol) $LiOCtBu_3$ gegeben. Dann läßt man weitere 12 h rühren. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der zurückgebliebene Feststoff mit 30 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend mit 50 ml Benzol extrahiert. Filtration über Celit liefert ein farbloses Filtrat, das i. Vak. vom Lösemittel befreit wird. Ausb. 0.18 g (23%) farblosler Feststoff, Schmp. 164 °C (Zers.). — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.08$ (m, 4H, THF), 1.11 (s, 27H, CH_3), 3.05 (m, 4H, THF), 5.58 (s, 8H, C_8H_8). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 25.1$ [$C(CMe_3)_3$], 33.2 [$C(CMe_3)_3$], 45.3 (THF), 70.5 (THF), 91.2 [$C(CMe_3)_3$], 94.3 [d, C_8H_8 , $^1J(^{89}Y, ^{13}C) = 2.6$ Hz]. — MS (70 eV), m/z (%): 392 (8.2) $[M - THF]^+$, 335 (39.8) $[M - THF - tBu]^+$, 193 (100) $[(C_8H_8)Y]^+$, 104 (5.3) $[C_8H_8]^+$, 57 (85.6) $[tBu]^+$.

$C_{25}H_{43}O_2Y$ (464.5) Ber. C 64.65 H 9.33 Gef. C 64.53 H 9.29

(Cyclooctatetraenyl)(tetrahydrofuran)(tri-*tert*-butylmethoxy)lutetium(III) (**3b**): Analog **3a** aus 0.78 g (0.9 mmol) $[(C_8H_8)Lu(\mu-Cl)(THF)]_2$ und 0.35 g (1.7 mmol) $LiOCtBu_3$. Ausb. 0.23 g (24%) weißer Feststoff, Schmp. 159 °C (Zers.). — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.06$ (m, 4H, THF), 1.12 (s, 27H, CH_3), 3.04 (m, 4H, THF), 6.55 (s, 8H, C_8H_8). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 25.0$ [$C(CMe_3)_3$], 33.1 [$C(CMe_3)_3$], 45.4 (THF), 71.3 (THF), 91.6 [$C(CMe_3)_3$], 93.4 (C_8H_8). — MS (70 eV), m/z (%): 478 (2.3) $[M - THF]^+$, 421 (7.8) $[M - THF - tBu]^+$, 279 (13.4) $[(C_8H_8)Lu]^+$, 104 (5.6) $[C_8H_8]^+$, 57 (100) $[tBu]^+$.

$C_{25}H_{43}LuO_2$ (550.6) Ber. C 54.54 H 7.87 Gef. C 54.48 H 7.83

(Cyclooctatetraenyl)(tetrahydrofuran)(triphenylsiloxy)yttrium(III) (**4a**): Zu einer Suspension aus 0.48 g (0.8 mmol) $[(C_8H_8)Y(\mu-Cl)(THF)]_2$ in 40 ml THF gibt man portionenweise unter Rühren bei Raumtemp. 0.48 g (1.6 mmol) $NaOSiPh_3$ und läßt 24 h bei Raumtemp. rühren. Dann wird das Lösemittel i. Vak. entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit 30 ml Toluol 20 min bei 45 °C extrahiert. Filtration über wenig Celit liefert ein hellgelbes Filtrat, das man zur Kristallisation bei -78 °C aufbewahrt. Ausb. 0.38 g (44%) farblosler mikrokristalliner Feststoff, Schmp. 308 °C (Zers.).

— 1H -NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = 1.69$ (m, 4H, THF), 3.52 (m, 4H, THF), 6.25 (s, 8H, C_8H_8), 7.20–7.45 (m, 15H, Ph). — ^{13}C -NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = 26.5$ (THF), 68.3 (THF), 93.4 [d, C_8H_8 , $^1J(^{89}Y, ^{13}C) = 2.0$ Hz], 127.7 (*o*-Phenyl-C), 129.9 (*p*-Phenyl-C), 135.8 (*m*-Phenyl-C), 141.9 (quart. Phenyl-C). — MS (70 eV), m/z (%): 468 (19.1) $[M - THF]^+$, 391 (15.7) $[M - THF - Ph]^+$, 193 (14.0) $[(C_8H_8)Y]^+$, 104 (4.2) $[C_8H_8]^+$, 78 (100) $[C_6H_6]^+$.

$C_{30}H_{31}O_2SiY$ (540.6) Ber. C 66.65 H 5.78 Gef. C 66.60 H 5.71

(Cyclooctatetraenyl)(tetrahydrofuran)(triphenylsiloxy)lutetium(III) (**4b**): Analog **4a** aus 0.54 g (0.7 mmol) $[(C_8H_8)Lu(\mu-Cl)(THF)]_2$ und 0.42 g (1.4 mmol) $NaOSiPh_3$. Ausb. 0.43 g (49%) farblosler mikrokristalliner Feststoff, Schmp. 277 °C (Zers.). — 1H -NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = 1.68$ (m, 4H, THF), 3.54 (m, 4H, THF), 6.19 (s, 8H, C_8H_8), 7.20–7.45 (m, 15H, Ph). — ^{13}C -NMR ($[D_8]$ THF): $\delta = 26.3$ (THF), 68.4 (THF), 92.2 (C_8H_8), 127.7 (*o*-Phenyl-C), 129.1 (*p*-Phenyl-C), 135.8 (*m*-Phenyl-C), 141.8 (quart. Phenyl-C). — MS (70 eV), m/z (%): 554 (12.5) $[M - THF]^+$, 477 (6.3) $[M - THF - Ph]^+$, 279 (3.9) $[(C_8H_8)Lu]^+$, 104 (12.8) $[C_8H_8]^+$, 78 (100) $[C_6H_6]^+$.

$C_{30}H_{31}LuO_2Si$ (626.6) Ber. C 57.51 H 4.99 Gef. C 57.43 H 4.95

(Cyclooctatetraenyl)(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)terbium(III) (**5**): Zu einer Suspension von 1.14 g (1.65 mmol) $[(C_8H_8)Tb(\mu-Cl)(THF)]_2$ in 50 ml THF werden bei Raumtemp. langsam 15 ml einer 0.19 M Lösung von $NaC_5H_3tBu_2$ (2.85 mmol) in THF getropft. Nach 24 h wird vom gebildeten NaCl dekantiert, die Lösung i. Vak. auf 30 ml eingengt und zur Kristallisation bei -20 °C aufbewahrt. Ausb. 0.56 g (45%) gelbe Kristalle, Schmp. 113–114 °C. — 1H -NMR (80 MHz, $[D_8]$ Toluol): $\delta = -207$ ($\Delta\nu_{1/2} = 1330$ Hz, 1H,

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **1a**. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben

Summenformel $C_{36}H_{42}O_4Y_2 \cdot C_4H_8O$; Molmasse 788.65 g/mol; Gitterkonstanten $a = 945.3(3)$, $b = 1382.3(3)$, $c = 1397.0(4)$ pm, $\beta = 97.51(3)^\circ$; Zellvolumen $1809.8(9) \cdot 10^{-30}$ m³; $Z = 2$; $d_{\text{ber}} = 1.45$ g/cm³; Linearer Absorptionskoeffizient 32.5 cm⁻¹; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1$; Kristallgröße $0.47 \times 0.29 \times 0.68$ mm³; Meßgerät Vierkreisdiffraktometer, Enraf Nonius CAD-4; Strahlung Mo- K_{α} , $\lambda = 71.069$ pm; Monochromator Graphiteinkristall; Meßtemperatur 140(5) K; Meßbereich $2\theta_{\text{max}} = 53^\circ$; h, k, l -Grenzen $-11 \rightarrow 11$, $0 \rightarrow 17$, $0 \rightarrow 17$; Abtastmodus $\Theta - 2\Theta$; Zahl der unabhängigen Reflexe 3766; Zahl der beobachteten Reflexe 3342 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$; max. Shift/Error (Δ/σ) 0.19; Restelextronendichte max. 0.83, min. -0.96 eÅ⁻³; Anzahl der verfeinerten Parameter 423; $R = \frac{\sum \| F_o | - | F_c \|}{\sum F_o} = 0.038$, $R_w = \frac{\sum w(| F_o | - | F_c |)^2}{\sum F_o^2} = 0.045$; Gewichtung $w = 1.326/[\sigma^2(F_o) + 0.00056 \cdot F_o^2]$

Tab. 2. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **5**. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben

Summenformel $C_{21}H_{29}Tb$; Molmasse 440.39 g/mol; Gitterkonstanten $a = 662.0(1)$, $b = 3048.3(5)$, $c = 985.3(2)$ pm, $\beta = 106.84(2)^\circ$; Zellvolumen $1903.0(6) \cdot 10^{-30}$ m³; $Z = 4$; $d_{\text{ber}} = 1.54$ g/cm³; Linearer Absorptionskoeffizient 35.2 cm⁻¹; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; Kristallgröße $0.18 \times 0.25 \times 0.36$ mm³; Meßgerät Vierkreisdiffraktometer, Enraf Nonius CAD-4; Strahlung Mo- K_{α} , $\lambda = 71.069$ pm; Monochromator Graphiteinkristall; Meßtemperatur 140(5) K; Meßbereich $2\theta_{\text{max}} = 53^\circ$; h, k, l -Grenzen $-8 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 38$, $-12 \rightarrow 12$; Abtastmodus $\omega - 2\Theta$; Zahl der unabhängigen Reflexe 3678; Zahl der beobachteten Reflexe 3258 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$; max. Shift/Error (Δ/σ) 0.003; Restelextronendichte max. 1.87, min. -1.20 eÅ⁻³; Anzahl der verfeinerten Parameter 211; $R = 0.029$, $R_w = 0.037$; Gewichtung $w = 4.614/[\sigma^2(F_o) + 0.000207 \cdot F_o^2]$

- [17] J. D. Jammerson, A. P. Masino, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, C33–C36.
- [18] K. Wen, Z. Jin, W. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 680–681.
- [19] P. Bruin, M. Booiij, J. H. Teuben, A. Oskam, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 17–23.
- [10] M. Booiij, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79–86.
- [11] H. Schumann, C. Janiak, R. D. Köhn, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 137–150.
- [12] H. Schumann, R. D. Köhn, F. W. Reier, A. Dietrich, J. Pickardt, *Organomet.* **1989**, *8*, 1388–1392.
- [13] H. Schumann, J. Sun, A. Dietrich, *Monatsh. Chem.* **1990**, *121*, 747–753.
- [14] A. L. Wayda, *Organomet.* **1983**, *2*, 565–566.
- [15] K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 171–175.
- [16] K. Mashima, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3697–3700.
- [17] A. Greco, G. Bertolini, S. Cesca, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *21*, 245–250.
- [18] A. L. Wayda, R. D. Rogers, *Organomet.* **1985**, *4*, 1440–1444.
- [19] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory Tennessee, U.S.A. (1976).
- [20] W. J. Evans, R. Dominguez, T. P. Hanusa, *Organomet.* **1986**, *5*, 1291–1296.
- [21] W. J. Evans, M. A. Hozbor, S. G. Bott, G. H. Robinson, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1990–1993.
- [22] H. Schumann, F. H. Görlitz, F. E. Hahn, J. Pickardt, C. Qian, Z. Xie, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *609*, 131–138.
- [23] H. Schumann, J. Loebel, J. Pickardt, C. Qian, Z. Xie, *Organomet.* **1991**, *10*, 215–219.
- [24] J. Holton, M. F. Lappert, G. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 54–61.
- [25] W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organomet.* **1983**, *2*, 1252–1254.
- [26] W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1291–1300.
- [27] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2008–2014.
- [28] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1976**, *32*, 751–767.
- [29] W. J. Evans, J. M. Olofson, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4308–4309.
- [30] T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, G. D. van Dyne, *Organomet.* **1984**, *3*, 977–983.
- [31] R. Riemschneider, R. Mehring, *Monatsh. Chem.* **1959**, *90*, 568–572.
- [32] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56912, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [33] G. M. Sheldrick, *SHELX-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.
- [34] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determinations*, Univ. of Cambridge, **1976**.
- [35] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175–3178.

[389/92]