

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 73<sup>[1]</sup>

## Synthese und Struktur neuer Monocyclooctatetraenyl-Komplexe von Yttrium, Terbium und Lutetium\*

Herbert Schumann\*, Jörn Winterfeld\*, Randolph D. Köhn\*, Lothar Esser\*, Junquan Sun<sup>b</sup> und Andreas Dietrich<sup>a</sup> <sup>[+]</sup>Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität<sup>a</sup>,  
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University<sup>b</sup>,  
Hangzhou, 310027, China

Eingegangen am 15. Oktober 1992

**Key Words:** Cyclopentadienyl complexes / Cyclooctatetraenyl complexes / Yttrium compounds / Terbium compounds / Lutetium compounds / Lanthanoids, organo-, alkoxides**Organometallic Compounds of the Lanthanoids, 73<sup>[1]</sup>. – Synthesis and Structure of New Monocyclooctatetraenyl Complexes of Yttrium, Terbium, and Lutetium**

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

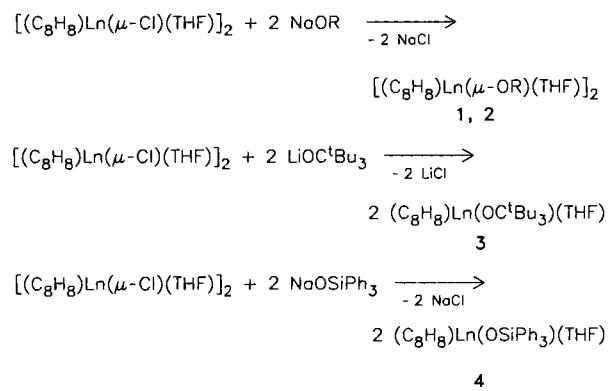
[ $Ln = Y$  (**3a**),  $Lu$  (**3b**)],  $(C_8H_8)LnOSiPh_3(THF)$  [ $Ln = Y$  (**4a**),  $Lu$  (**4b**)], and  $(C_8H_8)Tb(C_5H_3tBu_2)$  (**5**), respectively. Treatment of  $(C_8H_8)Y(C_5Me_5)$  with acetylacetone yields  $(C_5Me_5)Y(acac)_2$  (**6**). The  $^1H$ - and  $^{13}C$ -NMR and mass spectra 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<sup>[2]</sup> beschriebenen Sandwich-Anionen  $[Ln(C_8H_8)_2]^{-}[2-6]$ , den gemischten Neutralkomplexen  $(C_8H_8)Ln(C_5H_4R)$  mit unsubstituierten<sup>[7,8]</sup> und substituierten Cyclopentadienylliganden<sup>[8-13]</sup> und den zur Synthese dieser Verbindungen benötigten Cyclooctatetraenylanthanoidhalogeniden<sup>[3,6,14-16]</sup> in der Literatur lediglich noch die Halbsandwich-Komplexe  $(C_8H_8)Ce(\mu\text{-OC}_3H_7)_2AlEt_2$ <sup>[17]</sup>,  $(C_8H_8)Lu(CH_2SiMe_3)(THF)_2$ <sup>[14]</sup> und  $(C_8H_8)Ln(C_6H_4CH_2NMe_2)_2(THF)$  ( $Ln = Er, Lu$ )<sup>[14,18]</sup>. 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.

**Synthese und Eigenschaften**

Bis[ $\mu$ -chloro(cyclooctatetraenyl)(tetrahydrofuran)yttrium] und die entsprechende Lutetium-Verbindung reagieren mit Phenoxy- und 2,6-Dimethylphenoxy-natrium in THF bei Raumtemperatur zu den entsprechenden dimeren Cyclooctatetraenyl-Aryloxy-Komplexen von Yttrium (**1a**, **2a**) und Lutetium (**1b**, **2b**), während mit Tri-*tert*-butylmethoxyli-thium 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.

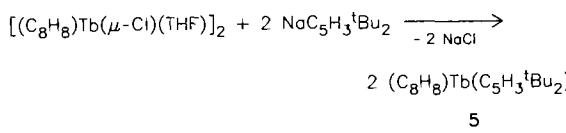


$Ln$	OR	OPh	$OC_6H_3Me_2-2,6$	$OC(tBu)_3$	$OSiPh_3$
Y		1a	2a	3a	4a
Lu		1b	2b	3b	4b

\* Derzeitige Adresse: Hoechst Celanese Corporation, Bucks AL 36512, USA.

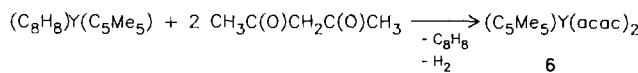
Die Komplexe **1a**, **b**, **2a**, **b** und **4a**, **b** werden als farblose Kristalle erhalten. Beim Trocknen im Vakuum verlieren sie ihren Glanz, und ihre C,H-Analysen entsprechen den jeweiligen Komplexen ohne im Kristall eingebautes THF. **1a**, **b** und **2a**, **b** zersetzen sich erst oberhalb 300°C. Sie lösen sich im Gegensatz zu **3a**, **b** und **4a**, **b** nur in polaren Lösemitteln wie THF. Alle acht Verbindungen werden von Luftsauerstoff und Wasser schnell angegriffen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen die erwarteten Singulets für die  $\eta^8$ -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 <sup>13</sup>C-NMR-Signale der C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Liganden zeigen bei den Yttrium-Derivaten **1a**–**4a** eine Kopplung  $J^{(89)Y,13C}$ , die um 2.5 Hz liegt. In den Massenspektren von **1a**, **b** und **2a**, **b** weist das [M – 2 THF]-Fragment  $[(C_8H_8)LnOR]_2^+$  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[ $\mu$ -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 Tb<sup>3+</sup> auf die Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atome seiner koordinierten Liganden. So liegen die Signale für die Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwischen  $\delta = -207$  und +184, während der Signalbereich der Kohlenstoff-Atome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwischen  $\delta = -1065$  und +25 liegt. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Integration und Linienbreite.

Läßt man Acetylacetone und (Cyclooctatetraenyl)(pentamethylcyclopentadienyl)yttrium im Molverhältnis 1:1 in *n*-Hexan miteinander reagieren, so wird nicht, wie erwartet, Pentamethylcyclopentadien und (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Y(acac) gebildet. Man findet neben unumgesetztem (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Y(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) und freiem Cyclooctatetraen Bis(acetylacetonato)cyclooctatetraenylyttrium(III) (**6**), das als weißer Feststoff isoliert wird. Beim Einsatz der doppelten Menge Acetylacetone entsteht **6** mit 50% Ausbeute.



### Röntgenstrukturanalysen

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

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

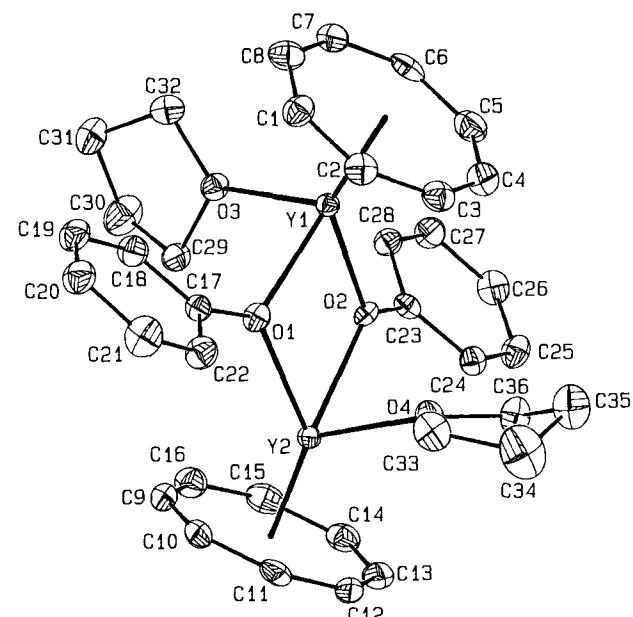


Abb. 1. ORTEP-Projektion<sup>[19]</sup> von **1a**. Schwingungs-Ellipsoide sind mit 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit dargestellt; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern: Y1–Y2 368.9(1), Y1–O1 236.0(5), Y1–O2 229.4(4), Y1–O3 241.2(4), Y2–O1 225.0(5), Y2–O2 225.9(4), Y2–O4 236.9(5), O1–C17 135.3(7), O2–C23 136.4(7), Y1–(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>1</sub> 177(2), Y2–(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub> 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)

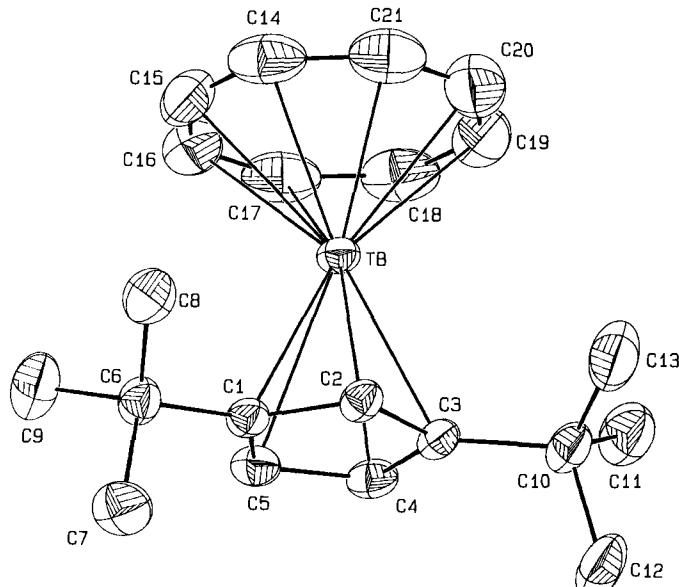


Abb. 2. ORTEP-Projektion<sup>[19]</sup> von **5**. Schwingungs-Ellipsoide sind mit 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit dargestellt; ausgewählte Bindungsabstände [pm] mit Standardabweichungen in Klammern: Tb–C1 267.9(4), Tb–C2 266.5(4), Tb–C3 265.2(3), Tb–C4 262.7(4), Tb–C5 264.3(4), Tb–C14 254.1(5), Tb–C15 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–(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>) 176(1), Tb–(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>tBu<sub>2</sub>) 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 Cyclopentadienyltytrium-Komplexen findet, wie z.B. in  $[(MeC_5H_4)_2Y(\mu-OCH=CH_2)]_2$ <sup>[20]</sup>, in  $[(C_5H_5)_2Y(\mu-OH)]_2(PhC\equiv CPh)$ <sup>[21]</sup>, in  $[(O(CH_2CH_2C_5H_4)_2Y(\mu-OH)]_2$ <sup>[22]</sup> oder im Zweikernkomplex  $[(O(CH_2CH_2C_5H_4)_2Y(\mu-N_2C_3Me_2)(\mu-OH)Y(C_5H_4CH_2CH_2)_2O)]$ <sup>[23]</sup>. 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<sup>[21]</sup>, in  $[(C_5H_5)_2Y(\mu-Me)]_2$  359.9 pm<sup>[24]</sup>, in  $[(C_5H_5)_2Y(\mu-\eta^2-HC=NtBu)]_2$  360.7 pm<sup>[25]</sup>, in  $[(C_5H_5)_2Y(\mu-N=CHtBu)]_2$  361.7 pm<sup>[26]</sup>, in  $[(O(CH_2CH_2C_5H_4)_2Y(\mu-OH)]_2$ <sup>[22]</sup> und in  $[(O(CH_2CH_2C_5H_4)_2Y(\mu-N_2C_3Me_2)(\mu-OH)Y(C_5H_4CH_2CH_2)_2O)]$  364.6 pm<sup>[22,23]</sup>, in  $[(MeC_5H_4)_2Y(\mu-H)(THF)]_2$  366.4 pm<sup>[27]</sup> oder in  $[(MeC_5H_4)_2Y(\mu-OCH=CH_2)]_2$  366.7 pm<sup>[20]</sup>. 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···Tb-Abstand im Gitter beträgt 662.0(1) pm. Das Tb<sup>3+</sup>-Ion ist  $\eta^8$  an den Cyclooctatetraenyl-Ring und  $\eta^5$  an den disubstituierten Cyclopentadienyl-Ring gebunden, wie Yttrium in ( $C_8H_8$ )Y( $C_5H_4$ Me)<sup>[13]</sup> oder Lutetium in den Komplexen ( $C_8H_8$ )Lu( $C_5H_5$ )<sup>[8]</sup>, ( $C_8H_8$ )Lu( $C_5Me_5$ )<sup>[12]</sup> und ( $C_8H_8$ )Lu[ $C_5(CH_2Ph)_5$ ]<sup>[11]</sup>. Terbium liegt fast symmetrisch zwischen den Zentren der beiden planaren Ringe mit einem ( $C_8H_8$ )Tb(Cp)-Winkel von 177.8 $^\circ$ . 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<sup>[11,12]</sup>. Der mittlere Tb—C<sub>(COT)</sub>-Abstand liegt bei 253.7 pm und ist damit 11.6 pm kürzer als die mittlere Tb—C<sub>Cp</sub>-Entfernung. Diese Bindungsabstände sind konsistent mit vergleichbaren Lutetium-Verbindungen wie ( $C_8H_8$ )Lu( $C_5Me_5$ )<sup>[12]</sup> und ( $C_8H_8$ )Lu[ $C_5(CH_2Ph)_5$ ]<sup>[11]</sup>, wenn man den Unterschied von 6.3 pm der Ionenradien von Lu<sup>3+</sup> und Tb<sup>3+</sup> berücksichtigt<sup>[28]</sup>. Beide *tert*-Butylgruppen sind aus

der Cyclopentadienyl-Ringebene vom Terbium weggeborgen. 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<sub>2</sub>-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.  $[(C_8H_8)Y(\mu-Cl)(THF)]_2$ <sup>[14]</sup>,  $[(C_8H_8)Tb(\mu-Cl)(THF)]_2$ <sup>[12]</sup>,  $[(C_8H_8)Lu(\mu-Cl)(THF)]_2$ <sup>[14]</sup>, ( $C_8H_8$ )Y( $C_5Me_5$ )<sup>[12]</sup>, NaOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub><sup>[29]</sup>, LiOC<sub>t</sub>Bu<sub>3</sub><sup>[30]</sup> und Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>tBu<sub>2</sub><sup>[31]</sup> wurden nach Literaturmethoden hergestellt. NaOSiPh<sub>3</sub> erhielten wir aus Ph<sub>3</sub>SiOH und NaH in THF. — Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunktbestimmungen und NMR-Messungen wurden in unter Vakuum zugeschmolzenen Kapillaren bzw. NMR-Röhrchen durchgeführt. — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WH 270 (270 bzw. 67.89 MHz), in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, [D<sub>8</sub>]Toluol oder [D<sub>8</sub>]JTHF, 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-Analyser.

*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 eingeengt und zur Kristallisierung bei -30°C aufbewahrt. Ausb. 0.45 g (50%) farblose, quaderförmige Kristalle, Schmp. 325°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]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). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 25.2 (THF), 67.3 (THF), 94.0 [d,  $C_8H_8$ , <sup>1</sup>J(<sup>89</sup>Y,<sup>13</sup>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]<sup>+</sup>, 286 (55.4) [ $(C_8H_8)Y(OPh)]^+$ , 193 (100) [ $(C_8H_8)Y$ ]<sup>+</sup>, 104 (35.5) [ $C_8H_8$ ]<sup>+</sup>, 94 (11.8) [PhOH]<sup>+</sup>, 78 (27.3) [ $C_6H_6$ ]<sup>+</sup>.

C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>Y<sub>2</sub> (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°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]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). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]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]<sup>+</sup>, 372 (60.2) [ $(C_8H_8)Lu(OPh)]^+$ , 279 (53.3) [ $(C_8H_8)Lu$ ]<sup>+</sup>, 104 (100) [ $C_8H_8$ ]<sup>+</sup>, 94 (42.5) [PhOH]<sup>+</sup>, 78 (91.2) [ $C_6H_6$ ]<sup>+</sup>.

C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>Lu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (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<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-(THF)<sub>0.5</sub>. Ausb. 0.33 g (54%) farblose, nadelförmige Kristalle, Schmp. 392°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 1.68 (m, 4H,

THF), 1.94 (s, 3 H,  $C_6H_3Me_2$ ), 2.31 (s, 3 H,  $C_6H_3Me_2$ ), 3.53 (m, 4 H, THF), 5.80 (s, 8 H,  $C_8H_8$ ), 6.32 (m, 1 H, *p*-Phenyl-H), 6.86 (m, 1 H, *m*-Phenyl-H), 6.91 (m, 1 H, *m*-Phenyl-H). —  $^{13}C$ -NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 19.9 und 20.5 ( $C_6H_3Me_2$ ), 26.9 (THF), 68.5 (THF), 93.7 [d,  $C_8H_8$ ,  $^1J^{89Y, 13C}$  = 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]<sup>+</sup>, 507 (31.2) [M — 2 THF — OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 314 (100) [(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)YOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 122 (5.5) [HOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 104 (5.5) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>.

$C_{40}H_{50}O_4Y_2$  (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<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Lu(μ-Cl)(THF)]<sub>2</sub> und 0.22 g (1.2 mmol) NaOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>(THF)<sub>0.5</sub>. Ausb. 0.25 g (44%) farblose Nadeln, Schmp. 390 °C (Zers.). —  $^1H$ -NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 1.67 (m, 4 H, THF), 2.12 (s, 3 H,  $C_6H_3Me_2$ ), 2.31 (s, 3 H,  $C_6H_3Me_2$ ), 3.52 (m, 4 H, THF), 5.71 (s, 8 H,  $C_8H_8$ ), 6.53 (m, 1 H, *p*-Phenyl-H), 6.84 (m, 1 H, *m*-Phenyl-H), 6.89 (m, 1 H, *m*-Phenyl-H). —  $^{13}C$ -NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 20.0 und 20.6 ( $C_6H_3Me_2$ ), 26.8 (THF), 68.6 (THF), 93.7 (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), 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]<sup>+</sup>, 679 (49.8) [M — 2 THF — OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 400 (85.7) [(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)LuOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 122 (62.6) [HOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 104 (45.2) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>.

$C_{40}H_{50}Lu_2O_4$  (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<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Y(μ-Cl)(THF)]<sub>2</sub> in 50 ml Toluol werden bei Raumtemp. unter Röhren langsam 0.33 g (1.6 mmol) LiOC<sub>2</sub>BU<sub>3</sub> gegeben. Dann lässt man weitere 12 h röhren. 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%) farbloser Feststoff, Schmp. 164 °C (Zers.). —  $^1H$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.08 (m, 4 H, THF), 1.11 (s, 27 H, CH<sub>3</sub>), 3.05 (m, 4 H, THF), 5.58 (s, 8 H, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>). —  $^{13}C$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 25.1 [C(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.2 [C(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 45.3 (THF), 70.5 (THF), 91.2 [C(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 94.3 [d, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>,  $^1J^{89Y, 13C}$  = 2.6 Hz]. — MS (70 eV), *m/z* (%): 392 (8.2) [M — THF]<sup>+</sup>, 335 (39.8) [M — THF — tBu]<sup>+</sup>, 193 (100) [(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Y]<sup>+</sup>, 104 (5.3) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 57 (85.6) [tBu]<sup>+</sup>.  $C_{25}H_{43}O_2Y$  (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<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Lu(μ-Cl)(THF)]<sub>2</sub> und 0.35 g (1.7 mmol) LiOC<sub>2</sub>BU<sub>3</sub>. Ausb. 0.23 g (24%) weißer Feststoff, Schmp. 159 °C (Zers.). —  $^1H$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.06 (m, 4 H, THF), 1.12 (s, 27 H, CH<sub>3</sub>), 3.04 (m, 4 H, THF), 6.55 (s, 8 H, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>). —  $^{13}C$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 25.0 [C(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.1 [C(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 45.4 (THF), 71.3 (THF), 91.6 [C(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 93.4 (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>). — MS (70 eV), *m/z* (%): 478 (2.3) [M — THF]<sup>+</sup>, 421 (7.8) [M — THF — tBu]<sup>+</sup>, 279 (13.4) [(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Lu]<sup>+</sup>, 104 (5.6) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 57 (100) [tBu]<sup>+</sup>.

$C_{25}H_{43}LuO_2$  (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<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Y(μ-Cl)(THF)]<sub>2</sub> in 40 ml THF gibt man portionenweise unter Röhren bei Raumtemp. 0.48 g (1.6 mmol) NaOSiPh<sub>3</sub> und lässt 24 h bei Raumtemp. röhren. 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%) farbloser mikrokristalliner Feststoff, Schmp. 308 °C (Zers.).

—  $^1H$ -NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 1.69 (m, 4 H, THF), 3.52 (m, 4 H, THF), 6.25 (s, 8 H, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), 7.20 — 7.45 (m, 15 H, Ph). —  $^{13}C$ -NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 26.5 (THF), 68.3 (THF), 93.4 [d, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>,  $^1J^{89Y, 13C}$  = 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]<sup>+</sup>, 391 (15.7) [M — THF — Ph]<sup>+</sup>, 193 (14.0) [(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Y]<sup>+</sup>, 104 (4.2) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 78 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

$C_{30}H_{31}O_2SiY$  (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<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Lu(μ-Cl)(THF)]<sub>2</sub> und 0.42 g (1.4 mmol) NaOSiPh<sub>3</sub>. Ausb. 0.43 g (49%) farbloser mikrokristalliner Feststoff, Schmp. 277 °C (Zers.). —  $^1H$ -NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 1.68 (m, 4 H, THF), 3.54 (m, 4 H, THF), 6.19 (s, 8 H, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), 7.20 — 7.45 (m, 15 H, Ph). —  $^{13}C$ -NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 26.3 (THF), 68.4 (THF), 92.2 (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), 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]<sup>+</sup>, 477 (6.3) [M — THF — Ph]<sup>+</sup>, 279 (3.9) [(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Lu]<sup>+</sup>, 104 (12.8) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 78 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.  $C_{30}H_{31}LuO_2Si$  (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<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)Tb(μ-Cl)(THF)]<sub>2</sub> in 50 ml THF werden bei Raumtemp. langsam 15 ml einer 0.19 M Lösung von NaC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>tBu<sub>2</sub> (2.85 mmol) in THF getropft. Nach 24 h wird vom gebildeten NaCl dekantiert, die Lösung i. Vak. auf 30 ml eingengegnet und zur Kristallisation bei -20 °C aufbewahrt. Ausb. 0.56 g (45%) gelbe Kristalle, Schmp. 113 — 114 °C. —  $^1H$ -NMR (80 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta$  = -207 ( $\Delta\nu_{1/2}$  = 1330 Hz, 1 H,

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

Summenformel C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>Y<sub>2</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O; Molmasse 788.65 g/mol; Gitterkonstanten  $a$  = 945.3(3),  $b$  = 1382.3(3),  $c$  = 1397.0(4) pm,  $\beta$  = 97.51(3)°; Zellvolumen 1809.8(9) · 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>;  $Z$  = 2;  $d_{\text{ber}}$  = 1.45 g/cm<sup>3</sup>; Linearer Absorptionskoeffizient 32.5 cm<sup>-1</sup>; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>; Kristallgröße 0.47 × 0.29 × 0.68 mm<sup>3</sup>; Meßgerät Vierkreisdiffraktometer, Enraf Nonius CAD-4; Strahlung Mo-K<sub>α</sub>,  $\lambda$  = 71.069 pm; Monochromator Graphiteinkristall; Meßtemperatur 140(5) K; Meßbereich 2Θ<sub>max</sub> = 53°;  $h$ ,  $k$ ,  $l$ -Grenzen -11 → 11, 0 → 17, 0 → 17; Abtastmodus Θ = 2Θ; Zahl der unabhängigen Reflexe 3766; Zahl der beobachteten Reflexe 3342 mit  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ; max. Shift/Error ( $\Delta/\sigma$ ) 0.19; Restelektronendichte max. 0.83, min. -0.96 eÅ<sup>-3</sup>; Anzahl der verfeinerten Parameter 423;  $R = \sum \| F_o \| - \| F_c \| / \sum | F_o | = 0.038$ ,  $R_w = [\sum w(| F_o | - | F_c |)^2] / \sum F_o^2]^{1/2} = 0.045$ ; 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<sub>21</sub>H<sub>29</sub>Tb; Molmasse 440.39 g/mol; Gitterkonstanten  $a$  = 662.0(1),  $b$  = 3048.3(5),  $c$  = 985.3(2) pm,  $\beta$  = 106.84(2)°; Zellvolumen 1903.0(6) · 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup>;  $Z$  = 4;  $d_{\text{ber}}$  = 1.54 g/cm<sup>3</sup>; Linearer Absorptionskoeffizient 35.2 cm<sup>-1</sup>; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n; Kristallgröße 0.18 × 0.25 × 0.36 mm<sup>3</sup>; Meßgerät Vierkreisdiffraktometer, Enraf Nonius CAD-4; Strahlung Mo-K<sub>α</sub>,  $\lambda$  = 71.069 pm; Monochromator Graphiteinkristall; Meßtemperatur 140(5) K; Meßbereich 2Θ<sub>max</sub> = 53°;  $h$ ,  $k$ ,  $l$ -Grenzen -8 → 0, 0 → 38, -12 → 12; Abtastmodus  $\omega$  = 2Θ; Zahl der unabhängigen Reflexe 3678; Zahl der beobachteten Reflexe 3258 mit  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ; max. Shift/Error ( $\Delta/\sigma$ ) 0.003; Restelektronendichte max. 1.87, min. -1.20 eÅ<sup>-3</sup>; Anzahl der verfeinerten Parameter 211;  $R$  = 0.029,  $R_w$  = 0.037; Gewichtung  $w = 4.614 / [\sigma^2(F_o) + 0.000207 \cdot F_o^2]$

$C_5H$ ), 7.4 ( $\Delta\nu_{1/2} = 240$  Hz, 18 H,  $CMe_3$ ), 125 ( $\Delta\nu_{1/2} = 1390$  Hz, 2 H,  $C_5H_2$ ), 184 ( $\Delta\nu_{1/2} = 660$  Hz, 8 H,  $C_8H_8$ ). —  $^{13}C$ -NMR ([ $D_8$ ]Toluol):  $\delta = -1065$  ( $C_5H$ ),  $-744$  und  $-508$  (je 2 C,  $C_5H_2tBu_2$ ),  $-550$  ( $C_8H_8$ ), 11 ( $CMe_3$ ), 25 [ $C(CH_3)_3$ ].

$C_{21}H_{29}Tb$  (440.4) Ber. C 57.28 H 6.64 Gef. C 56.06 H 6.48

*Bis(acetylacetonato)(pentamethylcyclopentadienyl)yttrium(III)* (**6**): Zu einer Lösung von 0.66 g (2 mmol) ( $C_8H_8Y(C_5Me_5)$ ) in 50 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemp. unter Rühren langsam 0.4 g (0.4 mmol)  $CH_3C(O)CH_2C(O)CH_3$  getropft, und anschließend wird noch 1 h gerührt. Dann wird die überstehende Lösung vom ausgefallenen weißen Feststoff dekantiert und das Produkt i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.42 g (50%), Schmp. 190 °C (Zers.). —  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.73$  {s, 12 H,  $CH[C(O)CH_3]_2$ }, 2.14 [s, 15 H,  $C_5(CH_3)_5$ ], 5.19 {s, 2 H,  $CH[C(O)CH_3]_2$ }. —  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 10.6$  { $CH[C(O)CH_3]_2$ }, 27.5 [ $C_5(CH_3)_5$ ], 102.6 [ $C_5(CH_3)_5$ ], 117.3 { $CH[C(O)CH_3]_2$ }, 192.1 { $CH[C(O)CH_3]_2$ }. — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 422 (12.4) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 287 (100) [ $M - C_5Me_5$ ]<sup>+</sup>, 269 (10.5) [ $M - C_5Me_5 - CO$ ]<sup>+</sup>, 136 (14.2) [ $C_5Me_5H$ ]<sup>+</sup>.

$C_{20}H_{29}O_4Y$  (422.4) Ber. C 56.88 H 6.92 Gef. C 56.59 H 7.31

Tab. 3. Atompositionen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] von **1a** mit Standardabweichungen in Klammern

Atom	x/a	y/b	z/c	B <sub>eq</sub>
Y1	0.08820(6)	0.500	0.83564(4)	1.12
Y2	-0.03173(6)	0.70708(6)	0.67920(4)	1.09
O1	0.1088(5)	0.6688(3)	0.8166(3)	1.54
O2	-0.0806(5)	0.5519(3)	0.7134(3)	1.24
O3	-0.0891(5)	0.5445(3)	0.9371(3)	1.47
O4	0.1492(5)	0.6365(3)	0.5996(3)	1.81
O5	-0.6511(5)	0.9921(4)	0.7111(4)	2.74
C1	0.3283(7)	0.4831(5)	0.9425(5)	1.75
C2	0.3618(7)	0.4962(6)	0.8485(5)	1.97
C3	0.3104(7)	0.4555(5)	0.7569(5)	1.99
C4	0.2051(8)	0.3888(5)	0.7232(5)	2.31
C5	0.1046(9)	0.3330(5)	0.7639(6)	2.45
C6	0.0720(8)	0.3193(5)	0.8590(6)	2.12
C7	0.1283(8)	0.3571(5)	0.9512(5)	2.26
C8	0.2342(7)	0.4238(5)	0.9846(5)	1.97
C9	-0.1097(8)	0.8647(5)	0.7611(5)	2.24
C10	0.0051(8)	0.8926(5)	0.7116(5)	2.00
C11	0.0400(8)	0.8773(5)	0.6175(5)	2.01
C12	-0.0256(8)	0.8268(5)	0.5343(5)	1.84
C13	-0.1512(8)	0.7713(5)	0.5130(5)	2.07
C14	-0.2621(8)	0.7431(5)	0.5620(5)	1.93
C15	-0.2981(7)	0.7582(5)	0.6581(5)	2.15
C16	-0.2322(8)	0.8104(5)	0.7389(5)	2.15
C17	0.1972(6)	0.7177(5)	0.8837(4)	1.38
C18	0.1833(7)	0.7100(6)	0.9812(5)	1.90
C19	0.2800(8)	0.7565(5)	1.0500(5)	2.12
C20	0.3906(8)	0.8106(5)	1.0233(5)	2.26
C21	0.4040(9)	0.8201(6)	0.9262(6)	2.81
C22	0.3056(7)	0.7745(5)	0.8564(5)	2.00
C23	-0.1901(6)	0.4931(4)	0.6762(4)	1.14
C24	-0.2317(7)	0.4888(5)	0.5764(5)	1.62
C25	-0.3453(7)	0.4295(5)	0.5387(5)	1.88
C26	-0.4153(7)	0.3752(5)	0.5989(5)	1.97
C27	-0.3741(7)	0.3785(5)	0.6988(5)	1.88
C28	-0.2622(7)	0.4376(5)	0.7358(5)	1.66
C29	-0.1978(7)	0.6193(5)	0.9148(5)	1.75
C30	-0.3014(8)	0.6034(6)	0.9843(5)	2.73
C31	-0.2093(9)	0.5691(6)	1.0740(6)	2.77
C32	-0.1037(8)	0.5069(6)	1.0331(5)	2.42
C33	0.2920(8)	0.6733(6)	0.5941(6)	2.63
C34	0.3377(11)	0.6328(7)	0.5033(7)	4.36
C35	0.2527(9)	0.5413(7)	0.4866(7)	3.42
C36	0.1129(8)	0.5664(5)	0.5213(5)	2.32
C37	-0.5018(9)	0.9950(7)	0.7241(6)	3.63
C38	-0.4608(12)	1.0931(11)	0.7670(9)	6.17
C39	-0.5873(11)	1.1559(7)	0.7343(7)	4.03
C40	-0.6957(9)	1.0875(6)	0.6868(6)	2.95

*Röntgenstrukturanalysen von **1a** und **5***<sup>[32]</sup>: Einkristalle beider Verbindungen wurden auf einem Glasfaden befestigt, und durch Kleinst-Quadrat-Anpassung an die  $2\Theta$ -Werte von 49 Reflexen im Bereich  $22^\circ \leq 2\Theta \leq 46^\circ$  für **1a** (25 Reflexe bei  $20^\circ \leq 2\Theta \leq 26^\circ$  für **5**) wurde die Gittermetrik bestimmt. Die Datensätze wurden linearen Zerfallskorrekturen unterworfen, da eine Intensitätsabnahme von 4.7% (8.4%) eintrat. Die gemessenen Intensitäten wurden einer Lorentz- und Polarisations- sowie einer semiempirischen Absorptionskorrektur [ $\Psi$ -Scan, min. und max. Transmission 91.0% (73.7) und 99.8% (99.9)] unterzogen. Aus der systematischen Auslöschung ergeben sich für **1a** die möglichen Raumgruppen  $P2_1$  (Nr. 4) und  $P2_1/m$  (Nr. 11); für **5**  $P2_1/n$  (Nichtstandard Aufstellung von  $P2_1/c$ , Nr. 14). Die Positionen der Yttrium-Atome in **1a** ergaben sich aus einer Patterson-Synthese<sup>[33]</sup> in der Raumgruppe  $P2_1$ . Die folgenden Differenz-Fourier-Synthesen<sup>[34]</sup> lieferten die Positionen aller Nichtwasserstoff-Atome. Die Wasserstoffatome konnten teilweise lokalisiert werden, wurden aber auf berechneten Positionen mit  $d_{C-H} = 95$  pm und fixiertem  $U_{iso,H} = 0.05 \text{ \AA}^2$ <sup>[35]</sup> dem Modell zugefügt. Eine Lösung der Struktur in der Raumgruppe  $P2_1/m$  gelang nicht, obwohl das dimere Molekül fast  $C_i$ -Symmetrie aufweist. Die azentrische Raumgruppe wird auch durch die Statistik der normalisierten Strukturfaktoren bestätigt. Von den beiden möglichen enantiomeren Molekülen wurde dasjenige ausgewählt, dessen Positionsparameter bei der Least-Squares-Verfeinerung den besseren *R*-Faktor ergab. Die Strukturlösung für **5** erfolgte wie bei **1a** durch Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen. Die Wasserstoff-Atome konnten nach anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoff-Atome lokalisiert werden und wurden isotrop verfeinert.

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] von **5** mit Standardabweichungen in Klammern

Atom	x/a	y/b	z/c	B <sub>eq</sub>
Tb	0.19027(3)	0.15603(1)	0.39216(2)	1.83
C1	0.2739(7)	0.0699(1)	0.4022(4)	1.94
C2	0.2090(6)	0.0793(1)	0.5249(4)	1.99
C3	0.3631(6)	0.1063(1)	0.6166(4)	1.90
C4	0.5220(7)	0.1141(1)	0.5503(4)	2.30
C5	0.4675(6)	0.0918(1)	0.4191(4)	2.27
C6	0.1672(7)	0.0380(1)	0.2848(4)	2.37
C7	0.2404(10)	-0.0086(2)	0.3356(6)	3.45
C8	-0.0730(8)	0.0397(2)	0.2522(6)	3.50
C9	0.2285(12)	0.0476(2)	0.1498(5)	4.02
C10	0.3673(7)	0.1208(2)	0.7669(4)	2.59
C11	0.4796(11)	0.1648(2)	0.8044(6)	3.95
C12	0.4914(12)	0.0868(2)	0.8730(5)	4.14
C13	0.1450(11)	0.1240(3)	0.7813(7)	4.58
C14	-0.1725(9)	0.1690(2)	0.2190(7)	4.19
C15	-0.0312(10)	0.1713(2)	0.1398(5)	4.04
C16	0.1622(10)	0.1916(2)	0.1540(6)	4.18
C17	0.2921(8)	0.2193(2)	0.2553(7)	4.25
C18	0.2890(10)	0.2362(2)	0.3869(7)	4.40
C19	0.1480(12)	0.2338(2)	0.4692(6)	4.36
C20	-0.0490(12)	0.2129(2)	0.4530(7)	4.83
C21	-0.1782(9)	0.1858(2)	0.3517(7)	4.43

\* Herrn Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>[1]</sup> 72. Mitteilung: R. Taube, H. Windisch, F. H. Görlitz, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

<sup>[2]</sup> F. Mares, K. O. Hodgson, A. Streitwieser, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, C68–C70.

<sup>[3]</sup> K. O. Hodgson, F. Mares, D. F. Starks, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8650–8658.

<sup>[4]</sup> A. Westerhof, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 319–322.

<sup>[5]</sup> K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 3030–3035.

<sup>[6]</sup> Q. Shen, W. Chen, Y. Jin, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1251–1256.

- [<sup>17</sup>] J. D. Jammerson, A. P. Masino, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, C33–C36.
- [<sup>18</sup>] K. Wen, Z. Jin, W. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 680–681.
- [<sup>19</sup>] P. Bruin, M. Booij, J. H. Teuben, A. Oskam, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 17–23.
- [<sup>20</sup>] M. Booij, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79–86.
- [<sup>21</sup>] H. Schumann, C. Janiak, R. D. Köhn, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 137–150.
- [<sup>22</sup>] H. Schumann, R. D. Köhn, F. W. Reier, A. Dietrich, J. Pickardt, *Organomet.* **1989**, *8*, 1388–1392.
- [<sup>23</sup>] H. Schumann, J. Sun, A. Dietrich, *Monatsh. Chem.* **1990**, *121*, 747–753.
- [<sup>24</sup>] A. L. Wayda, *Organomet.* **1983**, *2*, 565–566.
- [<sup>25</sup>] K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 171–175.
- [<sup>26</sup>] K. Mashima, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3697–3700.
- [<sup>27</sup>] A. Greco, G. Bertolini, S. Cesca, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *21*, 245–250.
- [<sup>28</sup>] A. L. Wayda, R. D. Rogers, *Organomet.* **1985**, *4*, 1440–1444.
- [<sup>29</sup>] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory Tennessee, U.S.A. (1976).
- [<sup>30</sup>] W. J. Evans, R. Dominguez, T. P. Hanusa, *Organomet.* **1986**, *5*, 1291–1296.
- [<sup>31</sup>] W. J. Evans, M. A. Hozbor, S. G. Bott, G. H. Robinson, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1990–1993.
- [<sup>32</sup>] H. Schumann, F. H. Görlitz, F. E. Hahn, J. Pickardt, C. Qian, Z. Xie, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *609*, 131–138.
- [<sup>33</sup>] H. Schumann, J. Loebel, J. Pickardt, C. Qian, Z. Xie, *Organomet.* **1991**, *10*, 215–219.
- [<sup>34</sup>] 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.
- [<sup>35</sup>] W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organomet.* **1983**, *2*, 1252–1254.
- [<sup>36</sup>] W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1291–1300.
- [<sup>37</sup>] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2008–2014.
- [<sup>38</sup>] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [<sup>39</sup>] W. J. Evans, J. M. Olofson, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4308–4309.
- [<sup>40</sup>] T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, G. D. van Dyne, *Organomet.* **1984**, *3*, 977–983.
- [<sup>41</sup>] R. Riemschneider, R. Mehring, *Monatsh. Chem.* **1959**, *90*, 568–572.
- [<sup>42</sup>] 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.
- [<sup>43</sup>] G. M. Sheldrick, *SHELX-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.
- [<sup>44</sup>] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determinations*, Univ. of Cambridge, 1976.
- [<sup>45</sup>] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175–3178.

[389/92]