

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 90<sup>[1]</sup>

# [(*tert*-Butylcyclopentadienyl)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan]-Komplexe von Lanthan, Neodym und Lutetium

Herbert Schumann\*, Mario Glanz und Holger Hemling

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

Eingegangen am 2. Juni 1994

**Key Words:** Cyclopentadienyl complexes / Lanthanum compounds / Neodymium compounds / Lutetium compounds

## Organometallic Compounds of the Lanthanides, 90<sup>[1]</sup>. – [(*tert*-Butylcyclopentadienyl)dimethyl-(tetramethylcyclopentadienyl)silane] Complexes of Lanthanum, Neodymium, and Lutetium

[(*t*BuC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)SiMe<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)]Li<sub>2</sub> (**1**) reacts with LnCl<sub>3</sub> (Ln = La, Lu) in THF to yield [(*t*BuC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)SiMe<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)]Ln(μ-Cl)<sub>2</sub>Li(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [Ln = La (**3a**), Lu (**3c**)]. The reactions of LnCl<sub>3</sub> (Ln = La, Nd) with [(*t*BuC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)SiMe<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)]Na<sub>2</sub> (**2**) and (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)Na in THF result in the formation of the chiral tris-

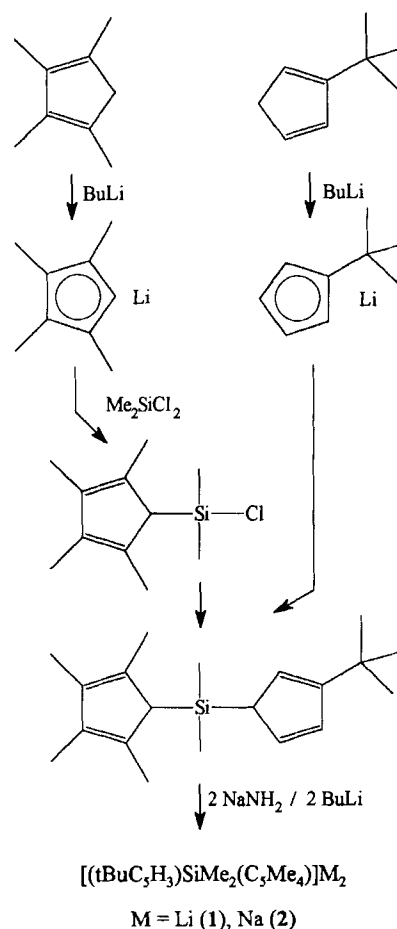
(cyclopentadienyl) complexes [(*t*BuC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)SiMe<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)]Ln(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)(THF) [Ln = La (**4a**), Nd (**4b**)]. The <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR and mass spectra of the new compounds as well as the X-ray crystal structure of **4a** are discussed.

Organolanthanoid-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden sind vorzügliche Katalysatoren für die stereospezifische Polymerisation von Olefinen<sup>[2]</sup>. Dabei zeigte sich, daß neben den Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanoidhydriden Komplexe mit chelatisierenden Dimethylsilylen-verbrückten Bis(polymethylcyclopentadienyl)-Liganden außergewöhnlich hohe Aktivitäten bei homogenkatalytischen Olefinpolymerisationen aufweisen<sup>[3]</sup>. Im Rahmen unserer Arbeiten an Tris(cyclopentadienyl)-Verbindungen der Lanthanoide mit sterisch anspruchsvollen Liganden<sup>[4]</sup> interessierten wir uns für Komplexe des Typs LnCpCp'Cp'' mit drei unterschiedlich substituierten Cyclopentadienylliganden, von denen zwei über eine Dimethylsilylen-Einheit verbrückt sind.

### Synthese und Eigenschaften

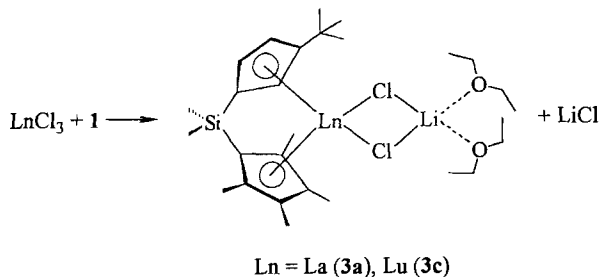
Zur Darstellung des unsymmetrisch alkylierten Bis(cyclopentadienyl)dimethylsilan-Liganden eignet sich die sukzessive Substitution von Dichlordimethylsilan. Dieses reagiert zunächst mit Tetramethylcyclopentadienyllithium zu dem im Vakuum gerade noch destillierbaren Chlordimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan<sup>[5]</sup> und anschließend mit *tert*-Butylcyclopentadienyllithium zu (*tert*-Butylcyclopentadienyl)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan, das nach Abtrennung vom Lithiumchlorid durch Extraktion mit Pentan als gelbe, ölige Flüssigkeit mit 76% Ausbeute erhalten wird. Durch nachfolgende Deprotonierung mit Butyllithium oder Natriumamid läßt sich dieses Bis(cyclopentadienyl)dimethylsilan in die entsprechenden Dilithium- (**1**) oder Dinatriumsalze (**2**) überführen.

Wasserfreies LaCl<sub>3</sub> und LuCl<sub>3</sub> reagieren in siedendem Tetrahydrofuran mit einem Äquivalent **1** zu den entsprechenden chlorverbrückten Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-



Komplexen **3a** und **3c**, die nach Extraktion des Reaktionsgemisches mit Diethylether und anschließender Kristallisation bei -78°C als farblose Verbindungen mit ca. 30% Aus-

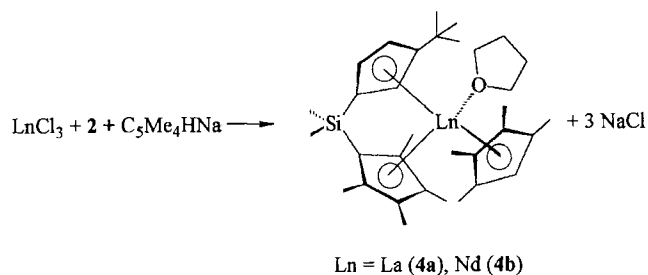
beute erhalten werden. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle zerfallen beim Erhitzen im Vakuum (0.1 mbar) zwischen 80 und 85°C zu ebenfalls farblosen Pulvern, die bis ca. 160°C stabil sind. Sowohl **3a** als auch **3c** sind in aprotischen, polaren Lösemitteln wie Tetrahydrofuran oder Diethylether gut, in unpolaren aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol und Benzol mäßig, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen dagegen nicht löslich. Die Löslichkeit von **3c** ist dabei immer größer als die von **3a**.



In den Massenspektren von **3a** und **3c** finden sich unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation keine Hinweise auf koordinierte Lösemittel, und nur für **3c** findet man im Molekülpeak das in den Komplex eingebundene Lithiumchlorid. Der Basispeak wird immer aus dem Fragment  $\{[(t\text{BuC}_5\text{H}_3)\text{SiMe}_2(\text{C}_5\text{Me}_4)]\text{LnCl}\}^+$  durch Methylgruppen-Abspaltung gebildet. Da sowohl der mit der *tert*-Butylgruppe als auch der mit vier Methylgruppen substituierte Cyclopentadienyl-Ring die Molmasse 121 besitzen, ist es außerordentlich schwierig, eine genaue Aussage über die auftretenden Ligand-Metall-Fragmente zu treffen. Sowohl die  $^1\text{H}$ - als auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexe **3a** und **3c** sind fast völlig identisch. Der unsymmetrische Bis(cyclopentadienyl)-Ligand verursacht eine Aufspaltung der sonst äquivalenten Signale, so daß z. B. in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren jeweils zehn Resonanzsignale zwischen  $\delta = 100$  und  $150$  beobachtet werden.

Weder **3a** noch **3c** reagieren unter Normalbedingungen mit einem Äquivalent Pentamethylcyclopentadienylnatrium zu  $\{[(\text{tert-Butylcyclopentadienyl})\text{dimethyl}(\text{tetramethylcyclopentadienyl})\text{silan}](\text{pentamethylcyclopentadienyl})\text{lanthanoid-Komplexen } 4$ . Die Synthese des entsprechenden Lanthan- und Neodymkomplexes gelingt aber durch Umsetzung von  $\text{LaCl}_3$  bzw.  $\text{NdCl}_3$  mit jeweils einem Äquivalent des Dinatriumsalzes **2** und Tetramethylcyclopentadienylnatrium in siedendem Tetrahydrofuran. **4a** und **4b** können nach Dekantieren vom Natriumchlorid durch Extraktion mit Toluol aus dem verbliebenen Reaktionsgemisch und anschließende Kristallisation bei  $-78^\circ\text{C}$  als luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle isoliert werden. Sowohl das fast farblose **4a** als auch das grünblaue **4b** sind in gängigen polaren und unpolaren Lösemitteln wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Toluol, Benzol, Pentan oder Hexan gut löslich. Beide Komplexe schmelzen beim Erhitzen (0.1 mbar) zwischen  $135$  und  $146^\circ\text{C}$ .

Obwohl beide Verbindungen beim Trocknen im Vakuum das koordinierte Tetrahydrofuran nicht verlieren, findet man in ihren mit Elektronenstoßionisation aufgenommenen Massenspektren nur den THF-freien Molekülpeak. Beide



Komplexe zeigen das für Bis(cyclopentadienyl)-Derivate typische Fragmentierungsverhalten mit den Bruchstücken  $[(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{SiMe}_2\text{Cp}^*)](\text{Cp}^*\text{H})\text{Ln}^+$  und  $[(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{SiMe}_2\text{Cp}^*)\text{Ln}]^+$  mit  $(\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{SiMe}_2\text{Cp}^*) = (t\text{BuC}_5\text{H}_3\text{SiMe}_2\text{C}_5\text{Me}_4)$  und  $\text{Cp}^*\text{H} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ . Neben diesen „klassischen“ Metall-Ligand-Fragmenten erkennt man eine Reihe weiterer Signale mit den Massezahlen der Liganden und ihrer Bruchstücke. Die in den NMR-Spektren von **4b** auftretenden Signale zeigen deutlich den Einfluß des paramagnetischen  $\text{Nd}^{3+}$ -Ions. Eine Zuordnung der Signale und eine sinnvolle Interpretation ist daher nicht möglich. Das gelingt jedoch mit Hilfe von DEPT-2J- und DEPT-3J-Experimenten für die komplizierten Spektren des diamagnetischen Komplexes **4a**. In dessen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind allein die Methylgruppen der zwei Fünfringe für acht Signale gleicher Intensität zwischen  $\delta = 1.7$  und  $2.3$  verantwortlich, während man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum u. a. 15 Resonanzen für die Ringatome der drei Cyclopentadienylliganden findet.

#### Röntgenstrukturanalyse von **4a**

Nach mehrwöchigen Umkristallisationen aus Hexan konnten von **4a** qualitativ befriedigende Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Abb. 1 zeigt die ORTEP-Projektion<sup>[6]</sup> des Moleküls mit der Nummerierung der Atome, Tab. 1 enthält die Kristalldaten.

Das Lanthan-Atom befindet sich im Zentrum eines aus den Mittelpunkten der drei Cyclopentadienyl-Ringe und dem Sauerstoffatom des Tetrahydrofuran gebildeten, verzerrten Tetraeders. Während die  $\text{Cp-La-Cp}$ -Winkel größer sind als im idealen Tetraeder, sind die Winkel  $\text{O-La-Cp}$  verkleinert, was auf die sperrigen Cyclopentadienyl-Liganden zurückzuführen ist. Obwohl zwei Ringe durch die Dimethylsilylen-Brücke fixiert sind, liegen alle Abstände Lanthan-Ringmittelpunkt im gleichen Bereich. Andererseits erzwingt aber diese Brücke eine erstaunlich große Auswanderung des Lots vom Lanthan auf die Ringebenen aus deren Zentren (Abstand Ringzentrum zum Lot für  $\text{Cp}^{\text{tBu}}$  31.3, für  $\text{Cp}^{\text{Si}}$  30.09 pm), was auch in der Verkleinerung der Winkel  $\text{C}(12)-\text{Cp}^{\text{tBu}}-\text{La}$  [ $85.0(3)^\circ$ ] und  $\text{C}(21)-\text{Cp}^{\text{Si}}-\text{La}$  [ $85.1(1)^\circ$ ] zum Ausdruck kommt. Die gleiche, allerdings etwas geringere Verzerrung findet man auch beim „freien“ Tetramethylcyclopentadienyl-Liganden mit einer Versetzung des Lots um 23.2 pm und einem Winkel  $\text{C}(1)-\text{Cp}^{\text{H}}-\text{La}$  von  $83.2^\circ$ . Der Abstand  $\text{C}(1)-\text{La}$  ist hier mit 277.9(4) pm deutlich kürzer als die Abstände  $\text{C}(4)-\text{La}$  [301.0(6) pm] und  $\text{C}(3)-\text{La}$  [300.4(6) pm]. Die Entfernung  $\text{La-O}_{\text{THF}}$  entspricht mit 262.5(4) pm der Norm. Alle drei Cyclopentadienyl-Ringe sind innerhalb der

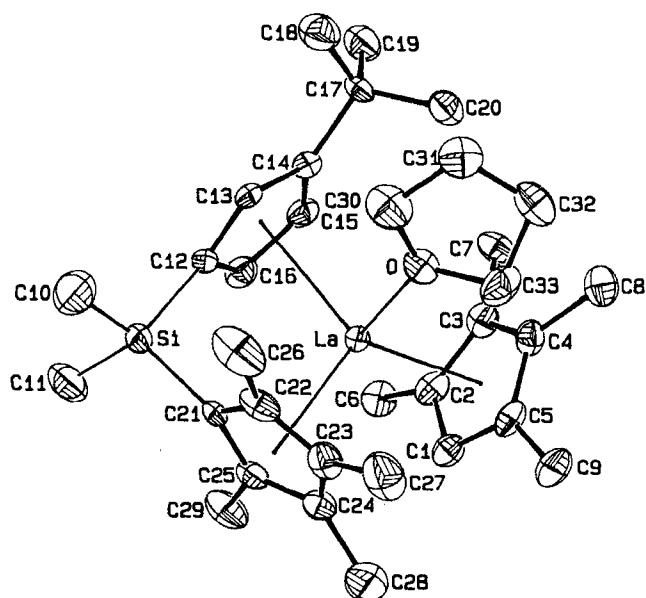


Abb. 1. ORTEP-Projektion<sup>[6]</sup> von **4a** mit Numerierung der Atome (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, der Übersichtlichkeit wegen sind die H-Atome weggelassen); ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern, Cp<sup>\*H</sup>, Cp<sup>tBu</sup> und Cp<sup>\*Si</sup> beschreiben die Mittelpunkte der Ringe: La–Cp<sup>tBu</sup> 264.0(2), La–Cp<sup>\*Si</sup> 265.3(3), La–Cp<sup>\*H</sup> 263.0(4), La–O 262.5(4); O–La–Cp<sup>tBu</sup> 105.79(11), O–La–Cp<sup>\*Si</sup> 102.64(11), O–La–Cp<sup>\*H</sup> 98.11(11), Cp<sup>\*Si</sup>–La–Cp<sup>tBu</sup> 118.27(10), Cp<sup>\*H</sup>–La–Cp<sup>\*Si</sup> 112.7(1), Cp<sup>\*H</sup>–La–Cp<sup>tBu</sup> 115.91(10)

Fehlergrenzen planar. Mit Ausnahme der Dimethylsilylen-Gruppe liegen alle Substituenten oberhalb der Ringebenen der Cyclopentadienyl-Ringe und zeigen damit vom Metallzentrum weg.

**4a** und **4b** sind als pseudotetraedrische Komplexe mit vier unterschiedlichen Liganden chiral. In der Elementarzelle von **4a** (Abb. 2) stehen sich jeweils zwei Enantiomerenpaare gegenüber. Die von uns erhaltenen und röntgenographisch analysierten Kristalle stellen somit das racemische Gemisch beider Enantiomeren dar. Eine Trennung beider Spezies gelang bisher nicht.

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

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln unter trockenem, O<sub>2</sub>-freiem Argon mittels Schlenk- und Vakuumtechniken durchgeführt. (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>Cl<sup>[5]</sup> und (tBuC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Li<sup>[7]</sup> wurden nach Literaturmethoden hergestellt, (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)Na wurde durch Umsetzung von Natriumamid mit C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H<sub>2</sub> in THF bei Raumtemp. mit 80–85% Ausb. erhalten<sup>[4a]</sup>. – Die Schmelz- und Zersetzungspunktbestimmungen und NMR-Messungen wurden in i.Vak. abgeschmolzenen 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> oder [D<sub>8</sub>]THF gegen TMS bei 25°C. – MS: Varian MAT 311A (Elektronenstoßionisation); es sind nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. – C, H, N-Analysen: Perkin-Elmer-240C-CHN-Elemental-Analyser.

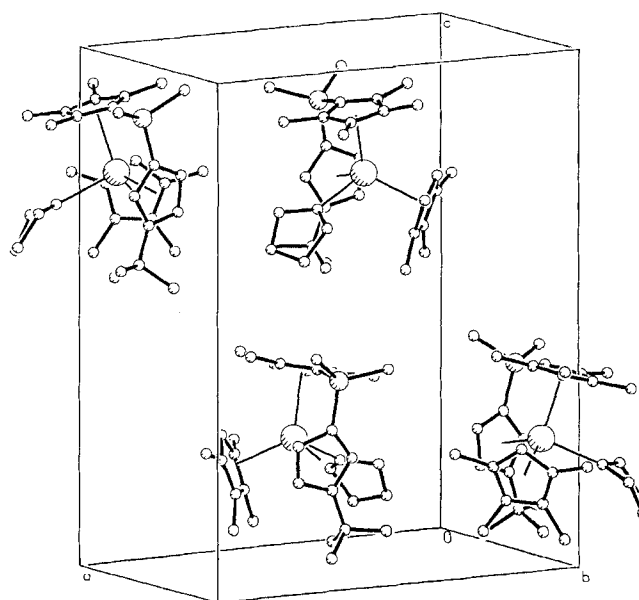


Abb. 2. Zellplot von **4a** mit der Anordnung der Moleküle als Bild und Spiegelbild

(*3-tert-Butyl-2,4-cyclopentadien-1-yl*)dimethyl(2,3,4,5-tetramethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)silan: In eine Lösung von 1.41 g (11 mmol) *tert*-Butylcyclopentadienyllithium in 50 ml THF wird bei 0°C eine Lösung von 2.30 g (11 mmol) Chlordimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan in 10 ml THF getropft. Man läßt 12 h bei Raumtemp. rühren, filtriert die klare, gelbe Lösung ab und entfernt das Lösemittel i.Vak. (10<sup>-2</sup> mbar). Der Rückstand wird in 50 ml Pentan suspendiert und die klare Lösung vom erneut gebildeten Niederschlag abfiltriert. Nach Entfernen des Pentans i.Vak. (10<sup>-2</sup> mbar) erhält man daraus das Produkt als gelbe, ölige Flüssigkeit. Ausb. 2.5 g (76%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.89 (m, 1H, CH), 6.65 (m, 1H, CH), 6.16 (m, 1H, CH), 3.27 (s, 1H, CH), 2.91 (m, 1H, CH), 1.93 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 9H, tBu), –0.15 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>). – C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Si (300.6): ber. C 79.92, H 10.73; gef. C 75.19, H 9.87.

[(*3-tert-Butylcyclopentadienyl*)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan]dilithium–Tetrahydrofuran (**1**): In eine Lösung von 2.5 g (8 mmol) (*tert*-Butylcyclopentadienyl)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan in 100 ml THF tropft man bei 0°C 11 ml (17 mmol) einer 1.6 M Butyllithium-Lösung in Hexan und läßt 12 h bei Raumtemp. rühren. Das Lösemittelgemisch wird entfernt und der Rückstand zweimal mit je 30 ml Pentan gewaschen. Nach 2stdg. Trocknen i.Vak. (10<sup>-2</sup> mbar) erhält man **1** als weißen, pyrophoren Feststoff. Ausb. 2.45 g (80%). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF): δ = 5.83 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.0 Hz, 1H, CH), 5.76 (s, 1H, CH), 5.69 [d, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.0 Hz, 1H, CH], 2.09 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 1.20 (s, 9H, tBu), 0.41 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>). – C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>Li<sub>2</sub>OSi (384.5): ber. C 74.96, H 9.96; gef. C 74.99, H 9.45.

[(*3-tert-Butylcyclopentadienyl*)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan]dinatrium (**2**): Zu einer Suspension von 0.67 g (17 mmol) NaNH<sub>2</sub> in 40 ml THF wird bei Raumtemp. eine Lösung von 2.60 g (8 mmol) (*tert*-Butylcyclopentadienyl)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan in 20 ml THF getropft. Man läßt 12 h rühren, filtriert die klare THF-Lösung ab und entfernt das Lösemittel i.Vak. (10<sup>-2</sup> mbar). Der Rückstand wird zweimal mit je 30 ml Pentan gewaschen und 2 h i.Vak. getrocknet. **2** entsteht als weißes Pulver. Ausb. 2.59 g (94%). – C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>Na<sub>2</sub>Si (344.5): ber. C 69.73, H 8.78; gef. C 68.44, H 9.00.

[*Bis(diethylether)lithium*][*(3-tert-butylcyclopentadienyl)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan*]di- $\mu$ -chlorolanthan(III) (**3a**): Eine Suspension von 1.32 g (2.9 mmol)  $\text{LaCl}_3(\text{THF})_3$  und 1.12 g (2.9 mmol) **1** in 50 ml THF wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Man trennt das gebildete LiCl ab, entfernt das Lösemittel i. Vak. ( $10^{-2}$  mbar) und suspendiert den Rückstand in 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Die filtrierte, klare Etherlösung wird auf 15 ml eingeeengt, und bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man **3a** als farblose Kristalle. Ausb. 0.50 g (28%), Schmp.  $85^\circ\text{C}/0.1$  mbar (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.63$  [t,  $^3J(\text{H,H}) = 2.3$  Hz, 1H, CH], 5.98 (m, 2H, CH), 3.26 [q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 8H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ], 2.24 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.21 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.12 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.09 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.49 (s, 9H, *t*Bu), 1.02 [t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 12H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ], 0.90 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.86 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 149.6$  (CH), 147.6 (CH), 124.9 (CMe), 121.7 (CMe), 119.1 (CMe), 115.8 (CMe), 114.2 (CSi), 113.9 (CSi), 108.3 (CH), 104.9 (*Ct*Bu), 63.7 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), 33.9 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.5 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 15.7 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), 14.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 14.2 ( $\text{CCH}_3$ ), 12.0 ( $\text{CCH}_3$ ), 11.8 ( $\text{CCH}_3$ ), 0.9 ( $\text{SiCH}_3$ ), 0.4 ( $\text{SiCH}_3$ ). – MS, *m/z* (%): 472 (53) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}_2(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{LaCl}\}^+$ ], 457 (100) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{LaCl}\}^+$ ], 422 (79) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{La}\}^+$ ], 302 (54) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}\text{La}/\text{MeSi}(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{La}\}^+$ ], 285 (29) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{H}_2\}^+$ ], 179 (77) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}_2\text{H}/\text{HSiMe}_2(\text{Cp}^{\text{tBu}})\}^+$ ], 122 (12) [ $\{\text{Cp}^*\text{H}/\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{H}\}^+$ ]. –  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{LaLiO}_2\text{Si}$  (663.5): ber. C 50.68, H 7.60; gef. C 49.99, H 7.63.

[*Bis(diethylether)lithium*][*(3-tert-butylcyclopentadienyl)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan*]di- $\mu$ -chlorolanthan(III) (**3c**): Analog **3a** werden 0.65 g (1.7 mmol) **1** und 0.85 g (1.7 mmol)  $\text{LuCl}_3(\text{THF})_3$ , gelöst in 50 ml THF, umgesetzt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man **3c** als farblose Kristalle. Ausb. 0.40 g (32%), Schmp.  $80^\circ\text{C}/0.1$  mbar (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.62$  [t,  $^3J(\text{H,H}) = 2.4$  Hz, 1H, CH], 6.00 (m, 2H, CH), 3.24 [q,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 8H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ], 2.24 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.22 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.14 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.11 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.50 (s, 9H, *t*Bu), 1.00 [t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 12H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ], 0.89 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.83 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 146.6$  (CH), 144.6 (CH), 124.5 (CMe), 121.2 (CMe), 119.5 (CMe), 115.1 (CMe), 113.2 (CSi), 113.1 (CSi), 108.1 (CH), 104.9 (*Ct*Bu), 65.7 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), 33.0 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.7 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 15.0 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), 14.5 ( $\text{CCH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CCH}_3$ ), 12.3 ( $\text{CCH}_3$ ), 12.1 ( $\text{CCH}_3$ ), 0.9 ( $\text{SiCH}_3$ ), 0.4 ( $\text{SiCH}_3$ ). – MS, *m/z* (%): 551 (4) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}_2(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{LuCl}_2\text{Li}\}^+$ ], 508 (91) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}_2(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{LuCl}\}^+$ ], 493 (100) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{LuCl}\}^+$ ], 458 (92) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{Lu}\}^+$ ], 338 (50) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}\text{Lu}/\text{MeSi}(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{Lu}\}^+$ ], 285 (22) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{H}_2\}^+$ ], 179 (85) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}_2\text{H}/\text{HSiMe}_2(\text{Cp}^{\text{tBu}})\}^+$ ], 122 (16) [ $\{\text{Cp}^*\text{H}/\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{H}\}^+$ ]. –  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{LiLuO}_2\text{Si}$  (699.6): ber. C 48.07, H 7.20; gef. C 47.62, H 7.13.

[*(3-tert-Butylcyclopentadienyl)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan*](*tetrahydrofuran*)(*tetramethylcyclopentadienyl*)-lanthan(III) (**4a**): Eine Suspension von 1.10 g (3.2 mmol) **2** und 1.02 g (3.2 mmol)  $\text{LaCl}_3(\text{THF})_3$  in 50 ml THF wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. 0.46 g (3.2 mmol) Tetramethylcyclopentadienyl-natrium werden zugegeben, und es wird weitere 12 h unter Rückfluß erhitzt. Man trennt den gebildeten Niederschlag ab, entfernt das Lösemittel i. Vak. ( $10^{-2}$  mbar) und suspendiert den Rückstand in 35 ml Toluol. Die filtrierte, klare Toluollösung wird auf 25 ml eingeeengt, und bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man **4a** als gelbliche Kristalle. Ausb. 0.50 g (26%), Schmp.  $146^\circ\text{C}/0.1$  mbar. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.49$  [t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 1H, CH], 5.90 (m, 3H, CH), 3.56 (m, 4H, THF), 2.28 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.21 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.14 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.13 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.07 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.94 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.80 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.73 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.32 (m, 4H, THF), 1.24 (s, 9H, *t*Bu), 0.81 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.80 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 144.4$  (*Ct*Bu), 125.6 (CMe), 124.5 (CMe), 124.2 (CMe), 123.8 (CMe), 123.4 (CMe), 122.3 (CSi), 122.2 (CSi),

120.9 (CMe), 119.3 (CMe), 117.1 (CMe), 116.5 (CH), 116.1 (CH), 115.3 (CH), 112.6 (CH), 70.3 (THF), 32.4 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.3 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 25.1 (THF), 15.3 ( $\text{CCH}_3$ ), 14.3 ( $\text{CCH}_3$ ), 13.6 ( $\text{CCH}_3$ ), 13.5 ( $\text{CCH}_3$ ), 13.5 ( $\text{CCH}_3$ ), 12.7 ( $\text{CCH}_3$ ), 12.0 ( $\text{CCH}_3$ ), 11.2 ( $\text{CCH}_3$ ), 1.4 ( $\text{SiCH}_3$ ), 0.5 ( $\text{SiCH}_3$ ). – MS, *m/z* (%): 558 (9) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}_2(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{LaCp}^*\text{H}\}^+$ ], 437 (100) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}_2(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{La}\}^+$ ], 422 (24) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{La}\}^+$ ], 300 (12) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}_2(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{H}_2\}^+$ ], 179 (72) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}_2\text{H}/\text{HSiMe}_2(\text{Cp}^{\text{tBu}})\}^+$ ], 122 (19) [ $\{\text{Cp}^*\text{H}/\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{H}\}^+$ ]. –  $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{LaOSi}$  (630.8): ber. C 62.84, H 8.15; gef. C 63.49, H 8.06.

[*(3-tert-Butylcyclopentadienyl)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silan*](*tetrahydrofuran*)(*tetramethylcyclopentadienyl*)-neodym(III) (**4b**): Analog **4a** werden 0.65 g (1.9 mmol) **2**, 0.73 g (1.9 mmol)  $\text{NdCl}_3(\text{THF})_{1.88}$  und 0.27 g (1.9 mmol) Tetramethylcyclopentadienyl-natrium in 50 ml THF umgesetzt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man **4b** als grünblaue Kristalle. Ausb. 0.30 g (26%), Schmp.  $135^\circ\text{C}/0.1$  mbar. – MS ( $^{144}\text{Nd}$ ), *m/z* (%): 563 (3) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}_2(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{NdCp}^*\text{H}\}^+$ ], 442 (22) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}_2(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{Nd}\}^+$ ], 427 (6) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{Nd}\}^+$ ], 300 (8) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}_2(\text{Cp}^{\text{tBu}})\text{H}_2\}^+$ ], 179 (51) [ $\{\text{Cp}^*\text{SiMe}_2\text{H}/\text{HSiMe}_2(\text{Cp}^{\text{tBu}})\}^+$ ], 122 (100) [ $\{\text{Cp}^*\text{H}/\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{H}\}^+$ ]. –  $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{NdOSi}$  (636.1): ber. C 62.31, H 8.08; gef. C 61.99, H 8.01.

*Röntgenstrukturanalyse von 4a*<sup>[8]</sup>: Ein Einkristall von **4a** wurde bei tiefer Temp. mit Hilfe einer Apparatur nach Veith und Bärnighausen<sup>[9]</sup> auf einen Glasfaden geklebt. Die Gittermetrik wurde durch Kleinste-Quadrate-Anpassung an die  $2\Theta$ -Werte von 25 Reflexen im Bereich  $20^\circ < 2\Theta < 30^\circ$  bestimmt. Die Datensammlung erfolgte mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer (CAD 4 Enraf-Nonius, Graphit-Monochromator) bei variabler Abtastzeit. Die gemessenen Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (DIFABS<sup>[10]</sup>: min. 0.956, max. 1.067, mittl. 1.005) unterzogen. Die Datenreduktion erfolgte mit dem SDP-Programmpaket<sup>[11]</sup>. Die La- und Si-Atompositionen wurden mittels Patterson-Synthese bestimmt<sup>[12]</sup> und die anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen<sup>[13]</sup> ergaben die Nichtwasserstoff-Atompositionen. Die Wasserstoff-Atome wurden auf berechneten Positionen mit  $d_{\text{C-H}} = 95$  pm und fixiertem  $U_{\text{iso,H}} = 0.05 \text{ \AA}^2$ <sup>[14]</sup> dem Modell beigefügt. Kristalldaten siehe Tab. I.

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **4a**. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben

Summenformel  $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{LaOSi}$ ; Molmasse 630.76 g/mol; Gitterkonstanten  $a = 1560.3(4)$ ,  $b = 1002.1(5)$ ,  $c = 1937.7(6)$  pm; Zellvolumen  $3029.7(19) \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{ver}} = 1.393 \text{ g/cm}^3$ ; linearer Absorptionskoeffizient  $13.61 \text{ cm}^{-1}$ ;  $F(000) = 1312$ ; Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33); Kristallgröße  $0.1 \times 0.1 \times 0.15 \text{ mm}^3$ ; Meßgerät Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD-4; Strahlung Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 71.073$  pm; Monochromator Graphiteinkristall; Meßtemperatur 165(5) K; Meßbereich  $2\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ;  $h, k, l$ -Grenzen  $0 \rightarrow 11, 0 \rightarrow 18, -23 \rightarrow 23$ ; Abtastmodus  $\omega-2\Theta$ ; Zahl der gemessenen Reflexe 5068; Zahl der unabhängigen Reflexe 4916 ( $R_{\text{int}} = 0.0160$ ); Zahl der beobachteten Reflexe 4106 mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; max. Shift/Error ( $\Delta/\sigma$ )  $-0.001$ ; Restelektronendichte max. 1.3, min.  $-8.2 \text{ e \AA}^{-3}$ ; Anzahl der verfeinerten Parameter 324;  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $= 0.0342$ ;  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0.0281$ .

[1] 89. Mitteilung: H. Schumann, J. Winterfeld, H. Hemling, F. E. Hahn, P. Reich, K. W. Brzezinka, F. T. Edelmann, U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.*, im Druck.

[2] [2a] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 337–339. – [2b] P. L. Watson, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6471–6473. – [2c] E. Bunel, B. J. Burger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 976–978. – [2d] W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 74–84. – [2e] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867–869. – [2f] E. B. Coughlin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*

- 1992, 114, 7606–7607. — [2g] H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4908–4910.
- [3] [3a] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swebston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091–8103. — [3b] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swebston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8103–8110. — [3c] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8111–8118.
- [4] [4a] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, C1–C3. — [4b] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, F. H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 155–161.
- [5] D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9558–9575.
- [6] C. K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, **1976**.
- [7] R. Riemschneider, R. Mehning, *Monatsh. Chem.* **1959**, 90, 568–572.
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58402, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1974**, 30, 1806–1813.
- [10] N. Walker, D. Stewart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, 39, 158–166.
- [11] B. A. Frenz, *Enraf-Nonius, SDP – Plus Structure Determination Package*, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, **1985**.
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.
- [13] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, **1976**.
- [14] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3175–3178.

[213/94]