

METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANOIDEN

XVIII *. SYNTHESE UND STRUKTUR VON TRIS[(1,2-DIMETHOXYETHAN)LITHIUM]HEXAMETHYLLUTETAT(III)

H. SCHUMANN*, H. LAUKE, E. HAHN und J. PICKARDT

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 28. September 1983)

Summary

The reaction of lutetium trichloride with methyllithium in diethyl ether in the presence of 1,2-dimethoxyethane gives $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Lu}(\text{CH}_3)_6]$, its crystal structure shows an octahedral $\text{Lu}(\text{CH}_3)_6$ arrangement with methyl bridges to the lithium atoms of three tetrahedra, coordinated dme ligands. The complex crystallizes in the monoclinic space group *Cc* with *a* 1390(2), *b* 1083(2), *c* 1839(4) pm, and β 94.08(13)°.

Zusammenfassung

Lutetiumtrichlorid reagiert mit Methyllithium in Diethylether in Gegenwart von 1,2-Dimethoxyethan unter Bildung von $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Lu}(\text{CH}_3)_6]$. Die Kristallstruktur zeigt eine oktaedrische Anordnung $\text{Lu}(\text{CH}_3)_6$ mit Methylbrücken zu drei Tetraedern mit Lithiumatomen im Zentrum und jeweils einem dme als zweizähligen Liganden. Die monoklinen Kristalle haben folgende Gitterkonstanten: *a* 1390(2), *b* 1083(2), *c* 1839(4) pm, β 94.08(13)°.

Metallorganische Verbindungen der Seltenen Erden, in denen die organischen Liganden nur über η^1 -Bindungen an das Metall gebunden sind kennt man seit 1968, als Hart und Saran über die Synthese von Scandiumtriphenyl berichteten [2]. Spätere Versuche, permethylierte Komplexe durch Umsetzung von Methyllithium mit den Trichloriden verschiedener Seltener Erden zu erhalten, zeigten dann, dass solche Verbindungen existieren können. Ihre Isolierung aus etherischen Lösungen war aber nicht möglich [3,4]. Wir fanden dann, dass solche permethylierten Lanthanoiden-

* XVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

komplexe durch Tetramethylethylendiamin (tmed) stabilisiert werden können [5]. Von $[\text{Li}(\text{tmed})]_3[\text{Er}(\text{CH}_3)_6]$ [6] und $[\text{Li}(\text{tmed})]_3[\text{Ho}(\text{CH}_3)_6]$ [1] konnten durch Röntgenstrukturanalyse die Bindungsverhältnisse geklärt werden.

Setzt man Lutetiumtrichlorid mit überschüssigem Methyl lithium in Diethylether in Gegenwart von nur zwei Äquivalenten Tetraethylethylendiamin (teed) um, so entsteht $[\text{Li}_2(\text{teed})(\text{Et}_2\text{O})_2]_2[\text{Lu}(\text{CH}_3)_5]_2$, ein Komplex, in dem Methylbrücken zwischen 2 Lutetiumatomen und zwischen Lutetium und Lithium vorliegen. In der äusseren Koordinationssphäre um die Lithiumatome ist neben Diethylether aber immer noch teed zur Stabilisierung vertreten [7]. Nur durch Diethylether als über Sauerstoff koordinierende Base stabilisierte Komplexe konnten nicht isoliert werden.

Die erste permethylierte metallorganische Verbindung der Seltenen Erden, die nur durch Sauerstoff-Donatoren stabilisiert ist, konnte durch Einsatz von 1,2-Dimethoxyethan (dme) isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die Trichloride

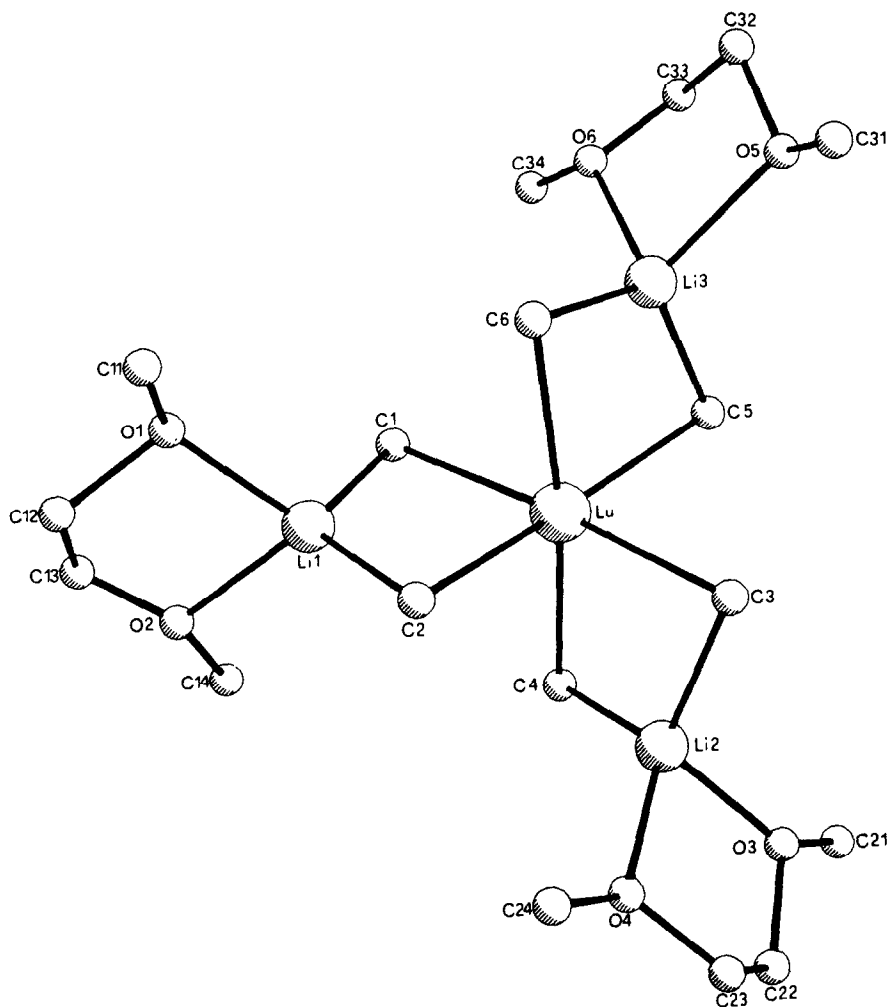
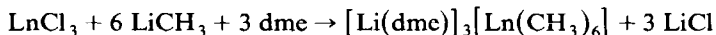


Fig. 1. PLUTO Zeichnung von $[\text{Li}(\text{dme})]_3[\text{Lu}(\text{CH}_3)_6]$ (Die Wasserstoffatome sind nicht angegeben).

von Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium reagieren in Diethylether in Gegenwart stöchiometrischer Mengen dme mit Methyllithium unter Bildung der entsprechenden Tris[(1,2-dimethoxyethan)lithium]hexamethylmetallate(III):



(Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

Während Praseodymtrichlorid und Neodymtrichlorid bei -78°C auch nach 2 Tagen noch keine merkliche Umsetzung mit Methyllithium zeigen, reagieren die Trichloride der schwereren Lanthanoiden innerhalb weniger Stunden unter Bildung gelber bis rosaroter Lösungen, aus denen dann allerdings nur die Erbium- und Lutetium-Derivate mit genügender Reinheit isoliert werden können.

$[\text{Li}(\text{dme})]_3[\text{Lu}(\text{CH}_3)_6]$ zeigt im ^1H -NMR-Spektrum drei Singulettssignale bei -0.273 (LuCH_3), 3.292 (OCH_3) und 3.079 ppm (OCH_2) im Flächenverhältnis $3/3/2$. Die entsprechenden Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen in benzolischer Lösung (C_6D_6) bei δ 4.5, 58.9 und 71.1 ppm. Das ^7Li -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 0.682 ppm gegen LiCl in C_6D_6 [8].

TABELLE 1

LAGEPARAMETER DER ATOME IM KRISTALLINEN $[\text{Li}(\text{dme})]_3[\text{Lu}(\text{CH}_3)_6]$ MIT STANDARD-ABWEICHUNGEN (NICHTWASSERSTOFFATOME) ($\times 10^4$)

Atom	x/a	y/b	z/c
Lu	0.5	6690.3(8)	0.0
Li(1)	5118(65)	4039(29)	9961(44)
Li(2)	4512(43)	7633(51)	8526(29)
Li(3)	5522(46)	7787(55)	11407(32)
C(1)	4277(36)	4928(51)	10692(30)
C(2)	5888(25)	5148(32)	9292(18)
C(3)	5710(30)	8305(35)	9249(21)
C(4)	3496(32)	6648(35)	9123(19)
C(5)	4372(51)	8436(50)	10789(38)
C(6)	6469(42)	6464(41)	10914(24)
C(11)	6835(25)	2605(35)	10622(19)
O(1)	5806(27)	2677(31)	10480(20)
C(12)	5625(33)	1517(34)	10005(24)
C(13)	4551(26)	1513(31)	9849(21)
O(2)	4265(25)	2531(30)	9531(19)
C(14)	3251(28)	2927(35)	9306(22)
C(21)	2979(44)	9654(59)	8033(31)
O(3)	3790(19)	8905(23)	7943(13)
C(22)	3965(30)	8663(34)	7152(21)
C(23)	4674(26)	8097(27)	7075(16)
O(4)	4863(20)	7123(22)	7566(13)
C(24)	5659(41)	6333(50)	7442(35)
C(31)	7160(29)	9520(37)	11783(22)
O(5)	6233(21)	9178(25)	12042(14)
C(32)	6353(26)	8791(28)	12750(18)
C(33)	5143(37)	8314(38)	12880(21)
O(6)	5068(29)	7281(31)	12441(18)
C(34)	4239(24)	6647(34)	12545(17)

Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{dme})]_3[\text{Lu}(\text{CH}_3)_6]$

Kristalldaten und Intensitätsmessung

1 ml einer etherischen Suspension der kristallisierten Verbindung wurde in einer mit Argon gefüllten Glasschale unter einem Mikroskop auf ein Filterpapier gegeben. Ein brauchbarer Kristall mit $0.3 \times 0.3 \times 0.5$ mm Grösse wurde auf einen dünnen Glasfaden geklebt. Dieser wurde in ein Syntex P2₁ automatisches Vierkreis-Diffraktometer, ausgestattet mit Tieftemperatur-Einrichtung, plaziert und durch einen Stickstoffstrom (-100°C) gekühlt und gleichzeitig vor Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit geschützt. Die Verbindung kristallisiert monoklin, Raumgruppe *Cc* (No. 9) mit a 1390(2), b 1083(2), c 1839(4) pm, β 94.08(13)°, V 2.760×10^9 pm³, $Z = 4$. Zur Strukturbestimmung wurden die Reflexe zweier Oktanten mit $2\theta \leq 40^\circ$ mit monochromatischer Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) nach der ω -Scan-Methode gemessen. Die berechnete Dichte beträgt 1.34 g cm^{-3} .

Strukturbestimmung

Für die Strukturbestimmung wurden 1124 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ verwendet, die eine Verfeinerung bis zu $R = 0.0445$ bzw. $R_w = 0.0415$ erlaubten. Das

TABELLE 2

TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN DER ATOME IM KRISTALLINEN $[\text{Li}(\text{dme})]_3[\text{Lu}(\text{CH}_3)_6]$ ($\times 10^4$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Lu	208(6)	425(6)	252(5)	89(17)	-66(3)	48(19)
Li(1)	420(108)					
Li(2)	153(195)					
Li(3)	695(200)					
C(1)	619(193)					
C(2)	230(98)					
C(3)	181(122)					
C(4)	337(121)					
C(5)	645(245)					
C(6)	612(181)					
C(11)	382(119)					
O(1)	400(119)					
C(12)	498(149)					
C(13)	337(123)					
O(2)	405(104)					
C(14)	469(119)					
C(21)	536(240)					
O(3)	317(83)					
C(22)	516(126)					
C(23)	302(96)					
O(4)	296(81)					
C(24)	988(230)					
C(31)	508(120)					
O(5)	475(94)					
C(32)	364(99)					
C(33)	589(143)					
O(6)	650(132)					
C(34)	320(87)					

TABELLE 3

BINDUNGSLÄNGEN IN KRISTALLINEM $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Lu}(\text{CH}_3)_6]$ MIT STANDARDABWEICHUNGEN (pm)

Lu–C(1)	254(6)	Li(1)–C(1)	208(9)	Li(1)–O(1)	197(7)
Lu–C(2)	250(4)	Li(1)–C(2)	207(8)	Li(1)–O(2)	214(7)
Lu–C(3)	248(4)	Li(2)–C(3)	218(7)	Li(2)–O(3)	198(6)
Lu–C(4)	255(4)	Li(2)–C(4)	214(7)	Li(2)–O(4)	194(6)
Lu–C(5)	257(6)	Li(3)–C(5)	202(9)	Li(3)–O(5)	211(6)
Lu–C(6)	<u>256(5)</u>	Li(3)–C(6)	<u>219(8)</u>	Li(3)–O(6)	<u>212(7)</u>
Mittelwert	253(2)	Mittelwert	211(3)	Mittelwert	204(3)
C(11)–O(1)	144(5)	C(21)–O(3)	141(6)	C(31)–O(5)	145(5)
C(12)–O(1)	154(5)	C(22)–O(3)	152(5)	C(32)–O(5)	137(4)
C(12)–C(13)	150(4)	C(22)–C(23)	118(4)	C(32)–C(33)	179(9)
C(13)–O(2)	130(4)	C(23)–O(4)	140(4)	C(33)–O(6)	138(5)
C(14)–O(2)	150(5)	C(24)–O(4)	143(6)	C(34)–O(6)	137(5)

TABELLE 4

BINDUNGSWINKEL MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN KRISTALLINEM $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Lu}(\text{CH}_3)_6]$ (Grad)

C(1)–Lu–C(2)	89.2(10)	C(2)–Lu–C(6)	83.0(13)
C(1)–Lu–C(3)	175.8(14)	C(3)–Lu–C(4)	90.1(13)
C(1)–Lu–C(4)	88.2(13)	C(3)–Lu–C(5)	87.7(9)
C(1)–Lu–C(5)	96.2(18)	C(3)–Lu–C(6)	95.9(14)
C(1)–Lu–C(6)	85.7(15)	C(4)–Lu–C(5)	94.3(18)
C(2)–Lu–C(3)	87.1(12)	C(4)–Lu–C(6)	173.2(11)
C(2)–Lu–C(4)	94.1(11)	C(5)–Lu–C(6)	89.2(19)
C(2)–Lu–C(5)	170.2(19)		
C(1)–Li(1)–C(2)	117.0(19)	C(4)–Li(2)–O(3)	107.4(29)
C(1)–Li(1)–O(1)	108.0(41)	C(4)–Li(2)–O(4)	122.9(30)
C(1)–Li(1)–O(2)	105.7(40)	O(3)–Li(2)–O(4)	81.7(22)
C(2)–Li(1)–O(1)	118.0(44)	C(5)–Li(3)–C(6)	118.1(34)
C(2)–Li(1)–O(2)	121.3(39)	C(5)–Li(3)–O(5)	112.5(33)
O(1)–Li(1)–O(2)	81.1(13)	C(5)–Li(3)–O(6)	108.7(35)
C(3)–Li(2)–C(4)	110.9(25)	C(6)–Li(3)–O(5)	115.2(32)
C(3)–Li(2)–O(3)	115.7(29)	C(6)–Li(3)–O(6)	115.4(32)
C(3)–Li(2)–O(4)	114.8(30)	O(5)–Li(3)–O(6)	81.1(23)
Li(1)–O(1)–C(11)	124.9(36)	C(12)–C(13)–O(2)	110.7(36)
Li(1)–O(1)–C(12)	106.4(31)	C(13)–O(2)–C(14)	128.2(32)
C(11)–O(1)–C(12)	100.3(30)	C(13)–O(2)–Li(1)	109.8(30)
O(1)–C(12)–C(13)	103.4(38)	C(14)–O(2)–Li(1)	111.6(30)
Li(2)–O(3)–C(21)	135.9(34)	C(22)–C(23)–O(4)	115.8(31)
Li(2)–O(3)–C(22)	106.8(26)	C(23)–O(4)–C(24)	117.4(31)
C(21)–O(3)–C(22)	113.4(34)	C(23)–O(4)–Li(2)	108.9(24)
O(3)–C(22)–C(23)	113.5(33)	C(24)–O(4)–Li(2)	124.2(34)
Li(3)–O(5)–C(31)	113.1(28)	C(32)–C(33)–O(6)	100.9(32)
Li(3)–O(5)–C(32)	109.2(27)	C(33)–O(6)–C(34)	110.9(34)
C(31)–O(5)–C(32)	109.8(29)	C(33)–O(6)–Li(3)	107.5(29)
O(5)–C(32)–C(33)	99.4(27)	C(34)–O(6)–Li(3)	124.3(30)

Lutetiumatom wurde anisotrop, alle anderen Nichtwasserstoffatome isotrop verfeinert. Die Wasserstoffpositionen wurden mit einem festgelegten C–H-Abstand von 108 pm berechnet und isotrop unter Beibehaltung tetraedrischer Umgebung am Kohlenstoff verfeinert. Die Rechnungen wurden mit dem "SHELX-76 System of Programs" [9] durchgeführt.

Struktur

Figur 1 zeigt ein PLUTO-Bild eines Moleküls $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Lu}(\text{CH}_3)_6]$ mit dem angewandten Numerierungssystem der Atome. Tabelle 1 enthält die Atomparameter, Tabelle 2 die Temperaturfaktoren der Atome. In den Tabellen 3 und 4 sind die Bindungsabstände und Bindungswinkel zusammengestellt.

Im Kristall liegt der Komplex in monomeren Einheiten vor, in denen das Lutetiumatom leicht verzerrt oktaedrisch von 6 Methylgruppen umgeben ist. Die Lithiumatome liegen in den Zentren von 3 Tetraedern, jeweils aufgebaut aus 2 Methylgruppen und 2 Sauerstoffatomen aus einem dme-Liganden. Diese Struktur, bestehend aus einem Oktaeder, das an drei nicht miteinander verbundenen Kanten mit drei Tetraedern verknüpft ist, entspricht der von $[\text{Li}(\text{tmed})_3][\text{Ln}(\text{CH}_3)_6]$ mit $\text{Ln} = \text{Ho}$ [1] und Er [6].

Der durchschnittliche Abstand Lu–C ist mit 253(2) pm im Bereich der Fehlergrenzen identisch mit dem Ln–C-Abstand von 256.3 pm im Holmiumkomplex [1] und von 257 pm im Erbiumkomplex [6]. Der Mittelwert der Li–C-Abstände beträgt 211(3) pm, der der Li–O Abstände 204(3) pm. Hier ist gegenüber den entsprechenden Abständen der tmed-stabilisierten Komplexe eine merkbare Verkürzung festzustellen (Li–C 220.8 bzw. 222.0 pm und Li–N 212.9 bzw. 221.0 pm in $[\text{Li}(\text{tmed})_3][\text{Ho}(\text{CH}_3)_6]$ bzw. $[\text{Li}(\text{tmed})_3][\text{Er}(\text{CH}_3)_6]$. Der Abstand Lu–C ist mit 253(2) pm in $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{Lu}(\text{CH}_3)_6]$ beträchtlich länger als die bisher beobachteten Lu–C-Abstände in Verbindungen ohne Methyl-Brücken zum Lutetium, wie der Vergleich mit $d(\text{Lu}-\text{C})$ 237 pm in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{THF}$ [10] und $d(\text{Lu}-\text{C})$ 234 pm in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{THF}$ [10] zeigt.

Experimentelles

Tris[(1,2-dimethoxyethan)lithium]hexamethyllutetat(III)

Zu einer Suspension von 2.8 g (10 mmol) LuCl_3 in 60 ml Diethylether und 30 ml dme lässt man innerhalb 1 h bei -78°C unter strengstem Ausschluss von Sauerstoff und Wasser in Argonatmosphäre 3.75 ml einer 1.6 M Lösung von frisch vorbereitetem Methylolithium in Diethylether tropfen. Anschliessend wird auf 20°C aufgetaut und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die nach Absitzen des Lithiumchlorids gebildete klare Lösung wird abdekantiert und auf -30°C abgekühlt. Durch Einengen auf 1/3 wird die Fällung vervollständigt und der Niederschlag bei dieser Temperatur abfiltriert und im Vacuum getrocknet. Ausbeute 3.3 g (61%). Zers.-P. $84-88^\circ\text{C}$. Analysen: Gef.: C, 38.30; H, 8.49; Lu, 31.20. $\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{Li}_3\text{LuO}_6$ ber.: C, 38.86; H, 8.70; Lu, 31.45%.

Tris[(1,2-dimethoxyethan)lithium]hexamethylerbaterbat(III)

Entsprechend der Lutetiumverbindung aus 2.7 g (10 mmol) ErCl_3 . Ausbeute 4.1 g (74%) rosa Kristalle. Zers.-P., $82-84^\circ\text{C}$. Analysen: Gef.: C, 38.94; H, 8.44; Er, 31.08. $\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{ErLi}_3\text{O}_6$ ber.: C, 39.41; H, 8.82; Er, 30.48%.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung und für die Gewährung von 2 Doktoranden-Stipendien (H.L., E.H.). Die Arbeiten wurden ausserdem durch Sondermittel der TU Berlin innerhalb des Universitären Forschungsschwerpunktes "Flüssigkristalline Mesophasen und ihre elektrooptischen Anwendungen" unterstützt.

Literatur

- 1 H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H.L. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz und K. Eckard, *Organometallics*, im Druck.
- 2 F.A. Hart und M.S. Saran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 1614.
- 3 F.A. Hart, A.G. Massey und M.S. Saran, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 147.
- 4 J. Müller, Dissertation TU Berlin 1978.
- 5 H. Schumann und J. Müller, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 307.
- 6 H. Schumann, J. Pickardt und N. Bruncks, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 127.
- 7 H. Schumann, H. Lauke und E. Hahn, Abstracts of papers, XI. International Conference on Organometallic Chemistry, Pine Mountain, Georgia 1983.
- 8 Bruker WP 80, 80 MHz (^1H), 20.115 MHz (^{13}C), 11.772 MHz (^7Li).
- 9 G.M. Sheldrick, "SHELX-76 System of Programs" 1976.
- 10 H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks und J. Pickardt, *Organometallics*, 1 (1982) 1194.