

METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANOIDE

XXXI *. SYNTHESE UND MOLEKÜLSTRUKTUR EINIGER CYCLOPENTADIENYLLUTETIUMHYDRIDE

HERBERT SCHUMANN*, WOLFGANG GENTHE, EKKEHARDT HAHN.

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni
 135, D-1000 Berlin 12 (B.R. Deutschland)*

M. BILAYET HOSSAIN und DICK VAN DER HELM

Department of Chemistry, The University of Oklahoma, Norman, OK 73019 (U.S.A.)

(Eingegangen den 10. Juni 1985)

Summary

The reaction of alkyl- and aryl-(dicyclopentadienyl)lutetium complexes (**1**) with H_2 or D_2 gives dimeric dicyclopentadienyllutetiumhydride (**2**) or -deuteride (**3**). Dicyclopentadienyllutetiumchloride (**4**) reacts with sodium in tetrahydrofuran (THF) with formation of $[Na(THF)_6][(Cp_2LuH)_3H]$ (**5**). Tricyclopentadienyllutetium (**6**) reacts with NaH or NaD to give the complexes $[Na(THF)_6][(Cp_3Lu)_2H] \cdot 2(THF)$ (**7**) or $[Na(THF)_6][(Cp_3Lu)_2D] \cdot 2(THF)$ (**8**), respectively. The molecular structures of **2** and **7** were determined by single crystal X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Alkyl- und Aryl-(dicyclopentadienyl)lutetium-Komplexen (**1**) mit H_2 bzw. D_2 entsteht dimeres Dicyclopentadienyllutetiumhydrid (**2**) bzw. -deuterid (**3**). Dicyclopentadienyllutetiumchlorid (**4**) reagiert mit Natrium in Tetrahydrofuran (THF) unter Bildung von $[Na(THF)_6][(Cp_2LuH)_3H]$ (**5**) und aus Tricyclopentadienyllutetium (**6**) und NaH bzw. NaD entstehen die Komplexe $[Na(THF)_6][(Cp_3Lu)_2H] \cdot 2(THF)$ (**7**) bzw. $[Na(THF)_6][(Cp_3Lu)_2D] \cdot 2(THF)$ (**8**). Die Molekülstrukturen von **2** und **7** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

* XXX. Mitteilung, siehe Lit. 11.

Einleitung

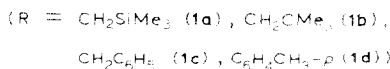
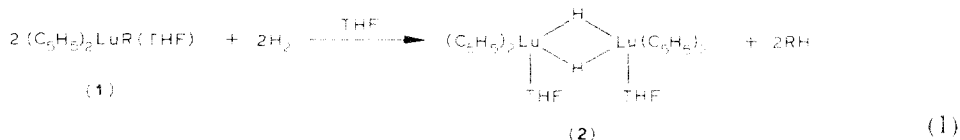
Alkyl(dicyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe $(C_5H_5)_2LnR(THF)$ sind nur dann isolierbar, wenn der Alkylrest R sterisch anspruchsvoll ist, oder wenn er in β -Stellung zum Lanthanoid keinen Wasserstoff enthält. Für den sonst eintretenden Zerfall solcher Verbindungen nimmt man an, dass über eine β -Wasserstoff-Eliminierung ein Olefin und Dicyclopentadienyllanthanoid-hydride gebildet werden [2]. Der Isolierung solcher Wasserstoffverbindungen der Lanthanoide gilt deshalb seit einigen Jahren gesteigertes Interesse: waren doch lange neben "anorganischen" Hydriden der Lanthanoide [3] nur einige Boranatkomplexe bekannt [1,2,4].

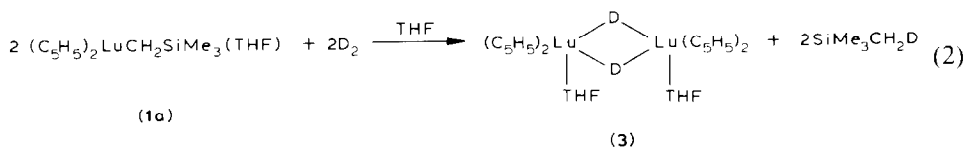
Wir fanden, dass *t*-Butyl(dicyclopentadienyl)lutetium bei 200°C unter Bildung von *iso*-Buten-1 und *iso*-Butan (Molverhältnis 1/1) zerfällt. Da ausserdem Tricyclopentadienyllutetium gefunden wird, ist eine intermediäre Bildung von Dicyclopentadienyllutetiumhydrid sehr wahrscheinlich [1]. Die bei thermischen Zersetzungen von Alkyl- und Aryl(dicyclopentadienyl)lutetium-Komplexen von uns isolierten Cyclopentadienyllutetiumhydride waren jedoch nicht einheitlich.

Wir haben deshalb die Synthese von Dicyclopentadienyllutetiumhydrid auf mehreren Wegen versucht und die dabei gefundenen Reaktionsprodukte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Als weitere Beispiele aus dieser vor allem wegen ihrer Reaktivität sehr interessanten Verbindungsklasse seien die inzwischen ebenfalls synthetisierten und teilweise röntgenographisch aufgeklärten Verbindungen $[(C_5H_5)_2NdH(THF)]_2$ [5], $[(C_5H_5)_2SmH(THF)]_2$ [6], $[Li(THF)_4]$, $[(C_5H_5)_2YH)_3H]$ [7], $[Li(THF)_4][[(C_5H_5)_2ErH)_3Cl]$ [8], $[(CH_3C_2H_4)_2YH(THF)]_2$ [9], $[(CH_3C_2H_4)_2ErH(THF)]_2$ [9], $[(C_5Me_5)_2LnH]_2$ mit Ln = La [10,11], Nd [10,12], Sm [10,11,13], und $[Me_3Si(C_5Me_5)_2LnH]_2$ mit Ln = Nd, Sm, Lu [11,14] genannt.

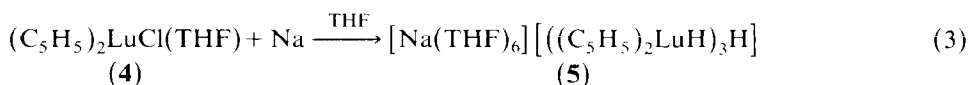
Synthese

Dicyclopentadienyl(trimethylsilylmethyl)lutetium-tetrahydrofuranat (**1a**) reagiert in Tetrahydrofuran im Autoklaven mit Wasserstoff bei einem Druck von 50 bar unter Abspaltung von Tetramethylsilan und Bildung von farblosem Tetracyclopentadienyl-di- μ -hydrido-bis(tetrahydrofuran)dilutetium (**2**). Die gleiche Verbindung wird auch bei der analog durchgeführten Hydrogenolyse von $(C_5H_5)_2LuR(THF)$ mit R = neo-pentyl (**1b**), benzyl (**1c**) oder *p*-tolyl (**1d**) neben neo-Pentan bzw. Toluol erhalten. Während diese Reaktion in Tetrahydrofuran nur im Autoklaven bei erhöhtem Wasserstoff-Druck abläuft, gelingt es $(C_5H_5)_2Lu-t-C_4H_9(THF)$ mit H_2 in Toluol bei Normaldruck zu **2** umzusetzen [9]. **1a** reagiert analog mit Deuterium unter Bildung von Tetracyclopentadienyl-di- μ -deuterio-bis(tetrahydrofuran)dilutetium (**3**) neben monodeuteriertem Tetramethylsilan:

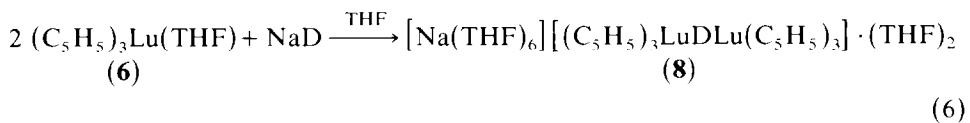
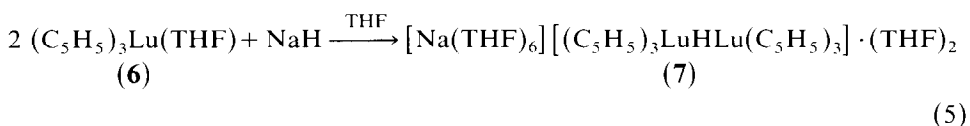
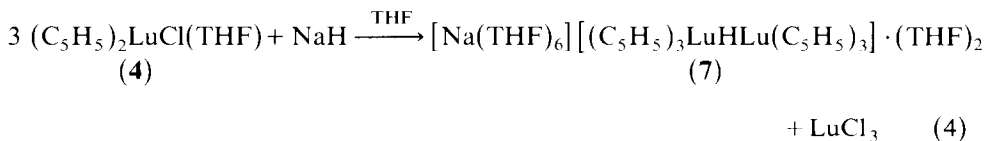




Dicyclopentadienyllutetiumchlorid (**4**) reagiert in Tetrahydrofuran mit Natrium oder Natriumamalgam bei Raumtemperatur unter Bildung von Hexakis(tetrahydrofuran)natrium hexacyclopentadienyltetra- μ -hydrido-trilutetat (**5**), das in Form grünlicher Kristalle gewonnen wird, die bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Tetrahydrofuran langsam zerfallen. Diese Instabilität wird durch das Kation $[\text{Na}(\text{THF})_6]^+$ verursacht. Das auf anderem Wege erhaltene Lithiumsalz $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuH})_3\text{H}]^-$ [7], das auch mit dem Kation $[\text{Li}(\text{THF})_3]^+$ in der Literatur erscheint [8], ist wie auch die analoge Yttriumverbindung $[\text{Li}(\text{THF})_4]-[((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YH})_3\text{H}]$ [7] bei Raumtemperatur stabil. Eine Stabilisierung des Natriumkomplexes ist mit dem Kronenether 18-Krone 6 möglich. Wir konnten bei der Umsetzung von **5** mit $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6$ bei -78°C aber bisher noch kein analysenreines $[\text{Na}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6][((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuH})_3\text{H}]$ isolieren. Das Anion $[((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuH})_3\text{H}]^-$ kann auch durch voluminöse Kationen, wie quarternäre Ammonium-, Phosphonium- und Arsonium-Kationen stabilisiert werden [15].



Setzt man $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCl}$ mit NaH in Tetrahydrofuran um, so wird kein **5** gebildet. Neben LuCl_3 entsteht vielmehr, vermutlich über durch Komproportionierung gebildetes Tricyclopentadienyllutetium (**6**) die zweikernige Verbindung Hexakis(tetrahydrofuran)natrium hexacyclopentadienyl- μ -hydridodilutetat (**7**). Folgerichtig gelingt es auch, **7** durch Umsetzung von **6** mit NaH in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur zu gewinnen. **7** kristallisiert beim Kühlen aus der THF-Lösung mit zwei zusätzlichen THF-Molekülen im Kristall in guten Ausbeuten. Beim Trocknen gibt der Komplex Tetrahydrofuran ab, sodass ein Aufbewahren nur unter Tetrahydrofuran möglich ist. Die entsprechende Deuteriumverbindung **8** entsteht analog aus **6** und Natriumdeuterid:



Spektroskopische Untersuchungen

Die Infrarot-Spektren der in Nujol-Suspension bzw. in CsI vermessenen Komplexe **2**, **3**, **5**, **7** und **8** zeigen die erwarteten Signale für die Cyclopentadienylliganden und das koordinierte Tetrahydrofuran [16]. Die im Spektrum von **2** bei 1345, 945 und 687 cm^{-1} auftretenden Banden sind Lu–H-Schwingungen zuzuordnen. Ihnen entsprechen die Banden bei 970, 677 und 485 cm^{-1} für Lu–D im Spektrum von **3**. Das Verhältnis der Wellenzahlen für Lu–H:Lu–D liegt bei ca. 1,4, was dem Verhältnis $\nu(\text{LuH})/\nu(\text{LuD})$ entspricht [17].

Das ^1H -NMR-Spektrum des in THF- d_5 gelösten Komplexes **2** zeigt neben den Signalen der Cyclopentadienylgruppen bei 5,91 ppm und der THF-Liganden ein breites Signal bei 4,72 ppm, das nicht im Spektrum von **3** zu finden ist, und deshalb den verbrückenden Wasserstoffatomen zuzuordnen ist [18]. **5** zeigt neben den Cyclopentadienyl- und den THF-Resonanzen nur ein weiteres Dublett bei 3,95 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^2J(\text{HH})$ 7,3 Hz, das den drei μ_1 -Wasserstoffatomen zuzuordnen ist. Das im Bereich von 1,80 ppm erwartete Quartett für den μ_2 -Wasserstoff wird von dem bei 1,77 ppm auftretenden Multipllett für THF überlagert. Das Signal bei 3,95 für die μ_2 -Protonen wird bei Temperaturerhöhung nach niedrigerem Feld verschoben (4,03 ppm bei 50°C und 4,07 ppm bei 71°C). Bei 0°C ist es gar nicht mehr zu beobachten. Auch das Singulett für die Cyclopentadienylprotonen spaltet bei -11°C in zwei getrennte Signale auf; bei -60°C sind sogar sechs separate Peaks zu beobachten.

Das unentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** zeigt das für η^5 -Cyclopentadienylgruppen charakteristische Dublett ($^1J(\text{CH})$ 16,8 Hz) von Multipletts.

Dem verbrückenden Wasserstoffatom in **7** konnten wir im ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung kein Signal eindeutig zuordnen. Für die Cyclopentadienylgruppen beobachtet man aber sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale bei 5,84 und 5,80 (^1H , Flächenverhältnis 2/1) bzw. 107,4 und 105,4 ppm (^{13}C). Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse sind bei tiefen Temperaturen zwar alle Cyclopentadienylliganden statistisch gleich weit vom Lutetium entfernt, in Lösung bei Raumtemperatur liegen aber offensichtlich unterschiedlich gebundene C_5H_5 -Liganden vor.

Molekülstruktur von **2** und **7**

Die Molekülstruktur von **2** erinnert an die von Halogen- [19–21] und Alkyl- [22–25] verbrückten Dicyclopentadienyldilanthanoid-Komplexen. Zwei $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}$ -Einheiten sind über zwei Brückenatome verbunden (Fig. 1). Im Unterschied zu den Alkyl- oder Halogen-verbrückten Komplexen wird aber in **2**, wie auch in den isostrukturellen Verbindungen $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ln}(\mu\text{-H})_2\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ mit $\text{Ln} = \text{Y}$ (**8a**) und Er (**8b**) [9], eine zusätzliche Stabilisierung des Metalls durch ein THF-Molekül beobachtet. Offensichtlich wird mit den kleinen Wasserstoff-Brückenatomen keine koordinative Absättigung des Metalls erreicht. Durch die Anlagerung von THF erreicht das Lanthanoid die formale Koordinationszahl neun. Diese Stabilisierung mit dem Lösungsmittel THF tritt bei den mit dem sperrigen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden substituierten $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\mu\text{-H})_2]$ [13] nicht auf.

2 ist der erste kristallographisch charakterisierte dimere Hydridkomplex eines Lanthanoids mit unsubstituierten Cyclopentadienylliganden und das erste kristal-

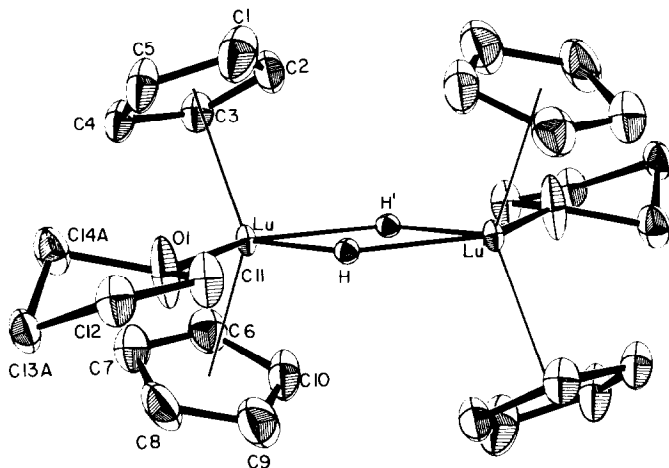


Fig. 1. Molekülstruktur von **2** in ORTEP Darstellung (Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; für H willkürliche Skala, $B_{\text{iso,H}} 1.0 \text{ \AA}^2$) mit dem angewandten Nummerierungsschema für die Atome in der asymmetrischen Einheit. Mit (') gekennzeichnete Atome repräsentieren transformierte Koordinaten des Typs $-x, -y, -z$.

lographisch charakterisierte Organolutetiumhydrid überhaupt. Die Verbindung kristallisiert ohne bemerkenswerte intermolekulare Kontakte (kürzester Abstand für Nicht-Wasserstoffatome: C(13B)–C(14A)' 3.440 Å, Symmetriecode für C(14A)': $1 - x, 1 - y, 1 - z$). Das Dimere liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Dadurch wird die $[\text{Lu}(\mu\text{-H})_2]_2$ -Einheit exakt planar. Die beiden Lu–H-Bindungen (1.98(6) und 2.13(6) Å) sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch und lassen sich gut mit den Werten für **8a** (Y–H = 2.17(8) und 2.19(8) Å) vergleichen. Die Geometrie der $\text{Ln}(\text{THF})(\mu\text{-H})_2\text{Ln}(\text{THF})$ -Einheit von **2** und **8a** ist sehr ähnlich. In beiden Verbindungen befinden sich die THF Moleküle auf entgegengesetzten Seiten des Vierrings. In **2** liegt das Sauerstoffatom des THF Moleküls $\pm 0.021 \text{ \AA}$ ausserhalb der $\text{Lu}(\mu\text{-H})_2\text{Lu}$ -Ebene. Die Metall–Metall- und die Metall–Sauerstoff-Abstände sind in **2** (Lu–Lu 3.5216(6), Lu–O 2.387(5) Å) kürzer als in **8a** (Y–Y 3.664(1), Y–O 2.460(8) Å), auch wenn Korrekturen für die unterschiedlichen Ionenradien von Lu und Y vorgenommen werden ($r_{\text{Y}}^{\text{IX}} 1.075$, $r_{\text{Lu}}^{\text{IX}} 1.032 \text{ \AA}$) [26]. Die Winkel innerhalb des $\text{Lu}(\mu\text{-H})_2\text{Lu}$ -Vierrings wie auch die Orientierung des THF-Moleküls zu den Atomen im Ring und zu den Cyclopentadienyl-Liganden sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch für **2** und **8a**. Der Mittelwert für die 10 Lu–C-Bindungen (2.63 Å) ist 0.06 Å kürzer als der Mittelwert für die 10 Y–C-Abstände in **8a**. Diese Differenz entspricht sehr gut dem Unterschied in den Ionenradien von nonakordiniertem Yttrium und Lutetium (0.04 Å) [26].

7 liegt im Kristall in Form von Ionenpaaren, ohne Kontakt der Ionen miteinander vor. Das Kation ist in Fig. 2, das Anion in Fig. 3 abgebildet. Verschiedene Verbindungen dieses Typs mit Lösungsmittel-kordinierten Lithiumatomen wurden bereits beschrieben [8,27]. Präsenz und Position des verbrückenden Wasserstoffatoms in Fig. 3 konnten den Rechnungen nicht entnommen werden. Es gibt aber neben dem experimentellen Beweis durch die Synthese von **7** und **8** nach Gl. 5 bzw. 6 auch mehrere indirekte Beweise für die Richtigkeit der angenommenen Struktur des Anions. So bedingt das Kation $[\text{Na}(\text{THF})_6]^+$ die Anwesenheit eines Anions in

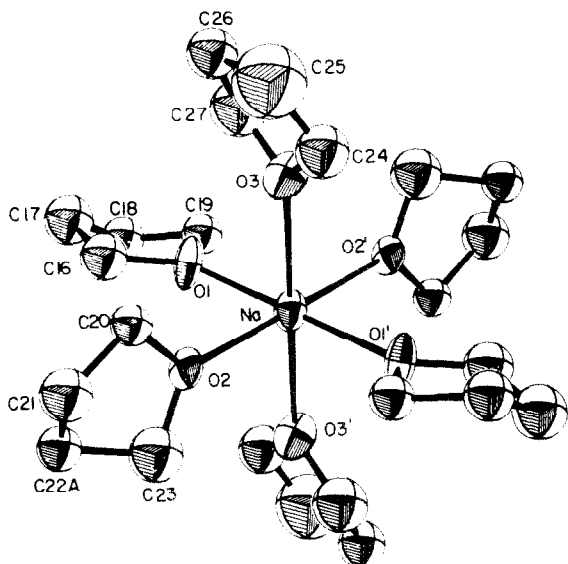


Fig. 2. Das Kation von 7 in ORTEP Darstellung (Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit dem angewandten Nummerierungsschema für die Atome in der asymmetrischen Einheit. Na liegt auf einer speziellen Lage (Inversionszentrum). Mit (') gekennzeichnete Atome repräsentieren transformierte Koordinaten des Typs $-x, -y, 1-z$.

der $[(C_5H_5)_3Lu]_2$ -Einheit, was durch Hinzufügen eines, bei Röntgendaten oft "unsichtbaren" Hydridions erfolgt. Ausserdem ist bekannt, dass Tricyclopentadienyl-lanthanoid-Verbindungen stets die Koordinationszahl 10 für das Lanthanoid besitzen, gleichgültig ob sie monomer (Ln = Pr [28], Gd [29]), dimer (Ln = Yb [30]), tetramer (Ln = Nd [31]) oder polymer (Ln = Pr [32], Sm [33]) vorkommen. Diese

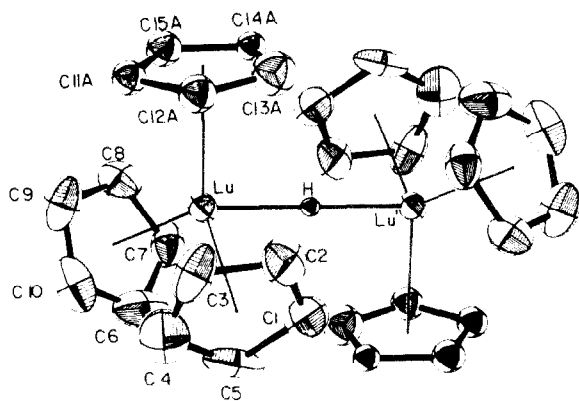


Fig. 3. Das Anion von 7 in ORTEP Darstellung (Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; für H willkürliche Skala, $B_{H,rot}$ 0.9 \AA^2) mit dem angewandten Nummerierungsschema für die Atome in der asymmetrischen Einheit. H (siehe Fussnote b in Tabelle 5) liegt auf einer speziellen Position (Inversionszentrum). Mit (') gekennzeichnete Atome repräsentieren transformierte Koordinaten des Typs $1-x, -y, -z$.

Koordinationszahl 10 wird für **7** durch das eingebaute H^- für beide Lutetiumatome erreicht. Der Mittelwert für die 15 Lu–C-Bindungslängen in **7** beträgt 2.71 Å. Für oktakoordinierte Lutetiumverbindungen wurden Werte von 2.61 und 2.59 Å [2], für das nonakoordinierte **2** 2.63 Å beobachtet. Der Wert von 2.71 Å in **7** deutet damit auch auf eine Koordinationszahl > 9 für Lutetium in dieser Verbindung hin.

Während somit die Präsenz des verbrückenden Hydrids in **7** als gesichert angesehen werden muss, gilt dies aber nicht für die in Fig. 3 eingezeichnete Position des Wasserstoff-Atoms. In der Mitte der Lu–Lu-Verbindungsline befindet sich ein Inversionszentrum. Dieses Inversionszentrum ist die einzige einzählige Position im Anion. Sie muss aber nicht unbedingt die Hydridposition sein, wie die Neutronenbeugungsanalyse von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}(\mu\text{-D})]^-$ zeigt [34]. Fehlgeordnete, nichtlineare H-Brücken sind ebenfalls möglich. Die Frage nach der Position des Brücken-H-Atoms kann auf der Basis der vorliegenden Daten nicht erschöpfend beantwortet werden. Eine Position auf oder dicht am Inversionszentrum muss als wahrscheinlich angenommen werden. Plaziert man das Wasserstoffatom auf das Inversionszentrum (Tabelle 5, Fig. 3), so ergibt sich ein Lu–H-Abstand von 2.09 Å, der in guter Übereinstimmung mit dem Lu–H-Abstand in **2** ist.

Die Geometrie des Anions ist ähnlich der Geometrie von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{YbNC}_4\text{H}_4\text{NYb}$ $(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ [30]. Für beide Verbindungen liegen die Winkel Cp–Ln–X (Cp = Mittelpunkt der Cyclopentadienylringe, X = Brückenatom) im selben Bereich (99.6 bis 100.6° für Ln = Lu, 94.6 bis 102.5° für Ln = Yb). Auch die Winkel Cp–Ln–Cp ähneln sich stark (111.3(6) bis 121.6(6)° für Ln = Lu und 115.6 bis 120.0° für Ln = Yb).

Im Kation von **7** bilden die 6 koordinierenden Sauerstoffatome ein fast ideales Oktaeder in dessen Zentrum sich das Natrium befindet. Ein $[\text{Na}(\text{THF})_6]^+$ Kation ist nach unserem Wissen bisher noch nicht röntgenographisch charakterisiert worden. Die Desolvation des Kations bestimmt entscheidend die extreme Empfindlichkeit der Kristalle von **7**.

Die vorläufigen Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung von **5** zeigen auch diese Verbindung als ein Ionenpaar $[\text{Na}(\text{THF})_6]^+ [((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuH})_3\text{H}]^-$ mit einer planaren Lu_3H -Einheit, wie sie auch schon für $[\text{Li}(\text{THF})_3][((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuH})_3\text{H}]$ aus NMR-Spektren und aus dem Vergleich mit der Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{THF})_4][((\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ErH})_3\text{Cl}]$ geschlossen wurde [8]. Die Ergebnisse dieser Strukturanalyse werden später publiziert [35].

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von O_2 und H_2O befreitem Argon in Schlenkcolben ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet.

Tetracyclopentadienyl-di- μ -hydrido-bis(tetrahydrofuran)dilutetium (2)

Eine Lösung von 1.26 g (2.7 mmol) Dicyclopentadienyl(trimethylsilylmethyl)lutetium-tetrahydrofuranat (**1a**) in 8 ml Tetrahydrofuran wurde in einem Miniautoklaven 3 Tage unter einen Druck von 50 atm. H_2 gesetzt. Aus der vorher klaren Lösung sind farblose Kristalle ausgefallen, die über eine G3-Fritte abfiltriert und mit wenig THF gewaschen wurden. Ausbeute: 0.84 g (82% d.Th.). Zers.-P. 163°C.

Elementaranalyse: Gef.: C, 44.30; H, 4.96; Lu, 46.40. $C_{14}H_{10}LuO$ (378.3) ber.: C, 44.45; H, 5.06; Lu, 46.26%. IR (Nujol, in cm^{-1}): 3095w, 1700w,br, 1640w,br, 1345m,br, 1068w, 1028s, 1010s, 945s, 918w, 868w, 800s, 775s, 759s, 687m, 250w, 1H -NMR (80 MHz, THF- d_8): $\delta(LuH)$ 4.72 [s], $\delta(C_5H_5)$ 5.91 [s], $\delta(THF)$ 1.73 [m], 3.57 [m], ^{13}C -NMR (20.115 MHz, THF- d_8): $\delta(C_5H_5)$ 110.4 [s].

Tetracyclopentadienyl-di- μ -deuterio-bis(tetrahydrofuran)dilutetium (3)

Analog **2** aus 1.56 g (3.4 mmol) **1** und D_2 . Ausbeute: 1.09 g (86% d.Th.). Zers.-P. 160°C.

IR (Nujol, in cm^{-1}): 3095w, 1730w,br, 1640w,br, 1068w, 1028s, 1012s, 970m,br, 918w, 865s, 800s, 775s, 759s, 730sh, 677s, 621w, 485m, 250w. 1H -NMR (80 MHz, THF- d_8): $\delta(C_5H_5)$ 5.91 [s], $\delta(THF)$ 1.73 [m], 3.57 [m], ^{13}C -NMR (20.115 MHz, THF- d_8): $\delta(C_5H_5)$ 110.4 [s].

Hexakis(tetrahydrofuran)natrium hexacyclopentadienyl-tetra- μ -hydrido-trilutetat (5)

Zu einer Lösung von 1.0 g (2.5 mmol) Dicyclopentadienyllutetiumchlorid-tetrahydrofuranat (**4**) in 20 mL THF wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 0.085 g (3.7 mmol) Natrium gegeben. Nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde durch eine G3-Fritte filtriert und der farblose Niederschlag mit 5 ml THF gewaschen. Nach Reduktion des Lösungsmittelvolumens auf 3 ml durch Abziehen an der Ölpumpe und Stehen bei $-20^\circ C$ kristallisierten nach einer Woche 0.6 g (52% d.Th.) **5**. Nach weiterem Eindampfen konnte noch etwas **5** gewonnen werden. Zers.-P. $< 20^\circ C$.

Elementaranalysen: **5** zerfällt bei Raumtemperatur unter Abgabe von THF. Deshalb konnten keine befriedigenden Elementaranalysen erhalten werden. Die erhaltenen Werte lagen zwischen denen für einen Komplex mit dem Kation $[Na(THF)_3]^+$ und $[Na(THF)_6]^{1+}$: Gef.: C, 46.55; H, 4.89; Lu, 45.30. $C_{42}H_{38}Lu_3NaO_3$ (1158.9), bzw. $C_{34}H_{32}Lu_3NaO_6$ (1375.2) ber.: C, 43.53 bzw. 47.16; H, 5.04 bzw. 6.01; Lu, 45.30 bzw. 38.17%. IR (CsI, in cm^{-1}): 3095m, 2950m, 2878m, 1755w,br, 1635m,br, 1640w, 1438m, 1370m,br, 1245s,br, 1122w, 1050s, 1022s, 905s,br, 845m, 778s, 735s, 702m, 678m, 625s, 608s, 440w, 400w, 368m, 255s, 210m. 1H -NMR (80 MHz, THF- d_8): $\delta(LuH)$ 3.95 [d, J 7 Hz], $\delta(C_5H_5)$ 5.82 [s], $\delta(THF)$ 1.77 [m], 3.60 [m], ^{13}C -NMR (20.115 MHz, THF- d_8): $\delta(C_5H_5)$ 105 [d, J 16.8 Hz].

Hexakis(tetrahydrofuran)natrium hexacyclopentadienyl- μ -hydrido-dilutetat (7)

Zu einer Lösung von 2.0 g (4.5 mmol) Tricyclopentadienyl(tetrahydrofuran)lutetium (**6**) in 20 ml THF wurden 0.13 g (5.4 mmol) Natriumhydrid gegeben und die Reaktionsmischung drei Tage bei Raumtemperatur geführt. Anschliessend wurde über eine G3-Fritte filtriert und der Rückstand mit 5 ml THF gewaschen. Nachdem das Volumen der klaren Lösung an der Ölpumpe auf 8 ml eingengt worden war, kristallisierten im Laufe mehrerer Tage insgesamt 2.72 g (90% d.Th.) **7** in Form von farblosen Kristallen, die nach Abfiltrieren aus der Lösung rasch unter Abspaltung von THF zerfallen.

Elementaranalysen waren wegen des raschen Zerfalls der lösungsmittelhaltigen Kristalle nicht möglich. IR (CsI, in cm^{-1}): 3092m, 2970m, 2863m, 1765w,br, 1635w,br, 1460sh, 1440m, 1362w, 1128w, 1052s, 1011s, 895m, 844m, 780vs, 672m, 628w, 610w, 245m. 1H -NMR (80 MHz, THF- d_8): $\delta(C_5H_5)$ 5.84 [s], 5.80 [s], $\delta(THF)$ 3.58 [m], 1.74 [m], ^{13}C -NMR (20.115 MHz, THF- d_8): $\delta(C_5H_5)$ 107.4 [s], 105.4 [s].

Hexakis(tetrahydrofuran)natrium hexacyclopentadienyl- μ -deuterio-dilutetat (8)

Analog **7** unter Verwendung von 0.13 g NaD. Ausbeute: 2.54 g (86% d.Th.).

IR (CsI, in cm^{-1}): 3092m, 2970m, 2863m, 1765w,br, 1635w,br, 1460sh, 1440m, 1362w, 1175w, 1128w, 1052s, 1011s, 895m, 844m, 780vs, 672m, 620w, 480m, 245m.

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, THF- d_8): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.84 [s], 5.80 [s], $\delta(\text{THF})$ 3.58 [m], 1.74 [m].

$^{13}\text{C-NMR}$ (20.115 MHz, THF- d_8): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 107.4 [s], 105.4 [s].

Kristallstrukturanalyse von 2

Geeignete Einkristalle von **2** wurden durch Umkristallisieren aus THF gewonnen. **2** spaltet beim Trocknen THF ab und kann nur unter THF im kristallinen Zustand gehalten werden. Zur Kristallpräparation für die Datensammlung diente daher eine modifizierte Version der von Veith und Bärninghausen vorgeschlagenen Apparatur [36]. Die Kristalle wurden dabei mit Schliffett auf einen Glasfaden geklebt und unter ständiger Kühlung in den Stickstoffstrom des Diffraktometers eingesetzt.

Mit einem Syntax P2₁ Diffraktometer wurde eine Drehkristallaufnahme des willkürlich orientierten Kristalls ($0.35 \times 0.15 \times 0.60$ mm) angefertigt. Die Auswertung von 15 sorgfältig zentrierten Reflexen aus dieser Aufnahme ergab eine triklin Elementarzelle. Exakte Zellkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den 2θ -Werten von 15 starken, gut zentrierten Reflexen im 2θ -Bereich $15.79^\circ \leq 2\theta \leq 29.10^\circ$ erhalten (Mo- K_α -Strahlung, λ 0.71069 Å). Danach konnten alle Intensitäten $0 \rightarrow h$, $0 \rightarrow \pm k$, $0 \rightarrow \pm l$ nach der ω - 2θ Methode im 2θ -Bereich $0^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$ vermessen werden. Zwei Intensitäts-Kontroll-Reflexe (nach jeweils 48 Reflexen) zeigten eine maximale Fluktuation von weniger als 3%, sodass auf eine Korrektur der Rohintensitäten verzichtet wurde. Die Rohintensitäten wurden mittels 4 ψ -Scans ($8.59^\circ \leq 2\theta \leq 34.35^\circ$) für Absorptionseffekte (μ 74.73 cm^{-1} , t_{\min} 0.0113, t_{\max} 0.3260) korrigiert und nach Lorentz- und Polarisationskorrektur in Strukturfaktoren umgerechnet.

Die Auswertung der Strukturfaktoren zeigte eine A-zentrierte triklin Zelle (a 10.827(6), b 12.481(8), c 9.905(4) Å, α 90.61(4), β 105.97(4), γ 101.28(5)°, $V = 1259.01$ Å³). Alle hkl Werte wurden mittels der Matrix

0.0	-0.5	0.5
1.0	0.0	0.0
0.0	0.5	0.5

in Werte für die primitive Zelle a 8.008(4), b 10.827(6), c 7.926(4) Å, α 109.02(5), β 103.13(5), γ 91.02(4)° und $V = 629.6$ Å³ transformiert. Die Strukturlösung gelang

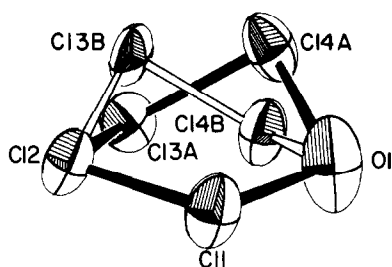


Fig. 4. Das fehlgeordnete THF-Molekül in **2**. C(13A)–C(14A) und C(13B)–C(14B) repräsentieren die fehlgeordneten Atome (Besetzungsfaktor 0.5).

mittels einer dreidimensionalen Patterson-Synthese und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält 1/2 des Dimeren (Fig. 1 mit dem benutzten Nummerierungsschema). Das THF-Molekül in der asymmetrischen Einheit ist fehlgeordnet. Diese Fehlordnung wurde durch Besetzungsfaktoren von 0,5 für die beiden jeweils möglichen Positionen (Fig. 4 C(13A) und C(13B), C(14A) und C(14B)) berücksichtigt. In Fig. 1 sind die jeweils mit A bezeichneten Fehlordnungspositionen eingezeichnet. Die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylliganden wurden als starre Gruppen ($d(\text{C}-\text{H})$ 1,42 Å, Winkel C-C-C 108°) behandelt und alle Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert. Wasserstoffatome wurden den nicht fehlgeordneten Kohlenstoffatomen auf berechneten Positionen ($d(\text{C}-\text{H})$ 0,95 Å [37]) mit konstantem isotropen Temperaturfaktor ($U_{\text{iso,H}} 0,03 \text{ \AA}^2$) zugefügt. Die Positionsparameter des μ -H Atoms konnten in den least-squares Berechnungen verfeinert werden, sein isotroper Temperaturfaktor wurde konstant auf $0,02 \text{ \AA}^2$ gehalten. Eine Differenz-Fourier-Synthese mit dem endgültigen Strukturmodell zeigte zwei Minima ($-4,0$, $-3,4 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$) im Abstand von 1,0 und 0,9 Å vom Lutetiumatom in Richtung auf die Cyclopentadienylliganden, sowie einige schwächere Maxima ($+1,9$, $+1,6$, $+1,5 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$) in der Umgebung des Lutetiumatoms (Entfernung 1,5

TABELLE 1

KRISTALL- UND DATENSAMMLUNGSPARAMETER FÜR 2 UND 7^a

	2	7
Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{Lu}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{62}\text{H}_{86}\text{Lu}_2\text{NaO}_8$
Molgewicht	756,55	1341,36
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a (Å)	8,008(4)	10,700(13) ^b
b (Å)	10,827(6)	16,804(24)
c (Å)	7,926(4)	16,719(20)
α (°)	109,02(5)	
β (°)	103,13(5)	94,80(8)
γ (°)	91,02(4)	
V (Å ³)	629,6	2995,6
Z	1	2 (Ionenpaare)
ρ_{ber} (g cm ⁻³)	1,995	1,487
μ (cm ⁻¹)	74,73	31,71
Strahlung, λ (Å)	Mo- K_{α} 0,71069	Mo- K_{α} 0,71069
Temperatur (K)	150(5)	138(2)
Scan-Technik	$\omega-2\theta$	$\theta-2\theta$
Scan-Geschwindigkeit	1,0–29,3°/min	max. 50 s
2θ -Bereich (°)	$0 < 2\theta < 52$	$1 < 2\theta < 50$
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2590	5233
Zahl beobachteter Reflexe ($I > 3\sigma(I)$)	2451	4213
Parameteranzahl	154	254
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,0355	0,0679
$R_w = [\sum w F_o - F_c ^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}$	0,0536	0,1012
$w = g_i / [\sigma(F_o)^2 + k(F_o)^2]$	$k = 0,0037$, $g = 1,0$	$k = 0,0$, $g = 9,5244$

^a Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben. ^b Zellparameter für 7 wurden durch least-squares Verfeinerung der $+2\theta$ und -2θ Werte von 48 starken, mit Mo- K_{α} (λ 0,70926 Å) zentrierten Reflexen erhalten.

TABELLE 2
ORTSKOORDINATEN UND ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN VON 2^a

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Lu	0.03192(2)	0.17271(2)	0.08833(2)	0.01224(2)	0.0094(2)	0.0140(2)	0.00198(13)	-0.00120(2)	0.00125(12)
H ^b	0.106(9)	0.004(7)	0.110(9)	0.02					
C(1) ^c	0.2466(6)	0.1659(4)	-0.1240(9)	0.040(5)	0.031(5)	0.091(8)	0.028(5)	0.040(5)	0.009(4)
C(2)	0.0778(6)	0.1616(4)	-0.2331(9)	0.060(5)	0.021(3)	0.029(3)	0.006(3)	0.025(3)	-0.004(3)
C(3)	0.0145(6)	0.2847(4)	-0.1618(9)	0.033(3)	0.025(3)	0.036(4)	0.017(3)	0.013(3)	0.005(3)
C(4)	0.1441(6)	0.3651(4)	-0.0086(9)	0.026(3)	0.018(3)	0.046(4)	0.013(3)	0.016(3)	0.003(3)
C(5)	0.2875(6)	0.2917(4)	0.0148(9)	0.023(3)	0.020(3)	0.073(6)	0.012(4)	0.018(4)	0.004(3)
C(6)	-0.2505(6)	0.2911(5)	0.1018(6)	0.034(4)	0.035(4)	0.047(4)	0.016(4)	0.022(3)	0.015(3)
C(7)	-0.1243(6)	0.3695(5)	0.2602(6)	0.060(5)	0.025(4)	0.051(5)	0.015(4)	0.036(4)	0.007(4)
C(8)	-0.0803(6)	0.2957(5)	0.3799(6)	0.103(7)	0.034(4)	0.021(3)	0.002(3)	0.028(4)	0.005(5)
C(9)	-0.1794(6)	0.1716(5)	0.2954(6)	0.095(8)	0.033(5)	0.046(5)	0.019(4)	0.048(6)	0.022(5)
C(10)	-0.2845(6)	0.1688(5)	0.1236(6)	0.029(4)	0.024(4)	0.063(5)	0.000(4)	0.026(4)	0.002(3)
O(1)	0.2700(8)	0.2167(5)	0.3504(8)	0.064(4)	0.014(3)	0.045(3)	0.001(2)	-0.036(3)	0.007(2)
C(11)	0.3689(9)	0.1282(7)	0.4093(10)	0.030(3)	0.022(3)	0.037(4)	0.010(3)	-0.007(3)	0.006(3)
C(12)	0.5094(8)	0.2041(8)	0.5802(10)	0.020(3)	0.028(3)	0.036(4)	0.013(3)	-0.001(3)	0.007(3)
C(13A) ^d	0.444(2)	0.3450(15)	0.635(2)	0.035(9)	0.022(7)	0.020(7)	-0.001(6)	0.004(6)	-0.005(6)
C(13B)	0.500(2)	0.346(2)	0.574(2)	0.021(7)	0.030(8)	0.024(8)	0.007(7)	-0.017(6)	-0.013(6)
C(14A)	0.378(2)	0.3516(14)	0.440(2)	0.050(9)	0.025(7)	0.019(7)	0.011(6)	-0.001(6)	0.004(6)
C(14B)	0.310(2)	0.3454(15)	0.514(2)	0.027(7)	0.030(8)	0.031(7)	0.012(6)	-0.009(6)	0.000(6)

^a Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben; der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{12}hk + 2U_{13}hl + 2U_{23}kl)]$; ^b H wurde mit konstant gehaltenem isotropen Temperaturfaktor verfeinert; ^c Die Cyclopentadienylgruppen wurden als starre Gruppen ($d(C-C-H) 1.42 \text{ \AA}$, Winkel C-C-C 108°) verfeinert; ^d C(13A), C(13B) und C(14A), C(14B) sind die Fehlorderungspositionen innerhalb des THF-Liganden (siehe Fig. 4).

TABELLE 3
BINDUNGSABSTÄNDE (Å) IN **2**^a

Lu-C(1)	2,651(5)	Lu-C(6)	2,626(5)
Lu-C(2)	2,621(4)	Lu-C(7)	2,634(4)
Lu-C(3)	2,621(4)	Lu-C(8)	2,627(3)
Lu-C(4)	2,651(4)	Lu-C(9)	2,614(4)
Lu-C(5)	2,670(5)	Lu-C(10)	2,613(5)
Lu-Cp(1) ^b	2,351(4)	Lu-Cp(2)	2,328(4)
		Mittelwert Lu-C(<i>q</i>) ^c	2,63
Lu-O(1)	2,387(5)		
Lu-H	1,98(6)		
Lu-H ^d	2,13(6)		
Lu...Lu ^d	3,5216(6)		
H...H ^d	2,12(16)		
O(1)-C(11)	1,384(8)		
O(1)-C(14A)	1,544(15)		
O(1)-C(14B)	1,530(13)		
C(11)-C(12)	1,525(9)		
C(12)-C(13A)	1,58(2)		
C(12)-C(13B)	1,56(2)		
C(13A)-C(14A)	1,545(12)		
C(13B)-C(14B)	1,48(2)		

^a Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben. ^b Cp(1) und Cp(2) bezeichnen die Mittelpunkte der Cyclopentadienylgruppen. ^c Mit (*q*) gekennzeichnete Atome repräsentieren transformierte Koordinaten des Typs (x_i, y_i, z_i) . ^d Nichtbindender Abstand.

bis 1,6 Å). Die Minima und Maxima repräsentieren keine zusätzlichen Atome, ihr Auftreten muss vielmehr der empirischen Natur der Absorptionskorrektur zugeschrieben werden.

Die Kristall- und Datensammelparameter für **2** sind in Tabelle 1, die Ortskoordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren in Tabelle 2, ausgewählte Bindungsabstände in Tabelle 3 und ausgewählte Bindungswinkel in Tabelle 4 wiedergegeben.

TABELLE 4
AUSGEWÄHLTE BINDUNGSWINKEL (°) IN **2**^a

Cp(1)-Lu-Cp(2) ^b	126,96(13)	Lu-O(1)-C(11)	128,3(4)
Cp(1)-Lu-H	116(1)	Lu-O(1)-C(14A)	121,8(5)
Cp(1)-Lu-H ^c	100(1)	Lu-O(1)-C(14B)	124,4(6)
Cp(1)-Lu-O(1)	100,90(15)	O(1)-C(11)-C(12)	108,8(5)
Cp(2)-Lu-H	117(1)	C(11)-C(12)-C(13A)	101,7(7)
Cp(2)-Lu-H ^c	100(2)	C(11)-C(12)-C(13B)	101,0(6)
Cp(2)-Lu-O(1)	100,22(14)	C(12)-C(13A)-C(14A)	98,4(8)
H-Lu-H ^c	62(2)	C(12)-C(13B)-C(14B)	99,5(10)
H-Lu-O(1)	71(2)	C(13A)-C(14A)-O(1)	97,9(8)
H ^c -Lu-O(1)	133(2)	C(13B)-C(14B)-O(1)	99,7(10)
Lu-H-Lu ^c	118(3)		

^a Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben. ^b Cp(1) und Cp(2) bezeichnen die Mittelpunkte der Cyclopentadienylgruppen. ^c Mit (*q*) gekennzeichnete Atome repräsentieren transformierte Koordinaten des Typs (x_i, y_i, z_i) .

Kristallstrukturanalyse von 7

Einleitende Untersuchungen an einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer bei 138(2) K zeigten, dass das Kristallsystem von 7 monoklin ist. Akkurate Zellparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den $+2\theta$ und -2θ -Werten von 48 starken, mit Mo- $K_{\alpha 1}$ Strahlung (λ 0.70926 Å) zentrierten Reflexen berechnet. Die anschließende Messung umfasste alle Intensitäten $0 \rightarrow h$, $0 \rightarrow k$, $0 \rightarrow \pm l$ im 2θ -Bereich $1^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$. Drei Intensitäts-Prüfreflexe (nach jeweils 2 h Bestrahlungszeit) konnten periodisch vermessen werden. Die maximale Fluktuation in der Intensität dieser Reflexe betrug weniger als 7%. Die Rohintensitäten wurden entsprechend dieser Fluktuation korrigiert. Die Kristallorientierung wurde nach jeweils 200 Intensitätsmessungen durch die Messung dreier Orientierungs-Kontroll-Reflexe überprüft. Im Falle einer Abweichung von mehr als 0.1° mussten 25 zur Berechnung der Orientierungsmatrix benutzte Reflexe neu zentriert werden, was jeweils zur automatischen Berechnung einer neuen Orientierungsmatrix führte. Die Rohintensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert und in Strukturformeln umgerechnet. Beim Versuch, das am Kristall anhaftende Eis zu entfernen, ging der Kristall verloren, sodass keine Absorptionskorrektur durchgeführt werden konnte.

Aus den systematischen Auslöschungen ($h0l$, $h+l=2n+1$, $0k0$, $k=2n+1$) ergab sich eindeutig die Raumgruppe $P2_1/n$ (Nichtstandardaufstellung von $P2_1/c$, Nr. 14). Die Position des Lutetiumatoms wurde einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen. Nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen ergaben die Positionen aller anderen Nicht-Wasserstoffatome. Die asymmetrische Einheit enthält $1/2$ des Anions (Fig. 3), $1/2$ des Kations (Fig. 2) sowie ein freies THF-Molekül (Fig. 5). H im Anion und Na im Kation befinden sich auf speziellen Lagen (Wyckoff Positionen d und b , Inversionszentren). Einer der Cyclopentadienylliganden, sowie ein THF-Molekül des Kations sind fehlgeordnet (Fig. 6). Die Fehlordnung wurde durch Besetzungsfaktoren von 0.5 für die beiden jeweils möglichen Kohlenstoffpositionen (C(11A)–C(15A) und C(11B)–C(15B), C(22A) und C(22B)) berücksichtigt (Fig. 6). In Fig. 2, Fig. 3 und Fig. 5 sind jeweils die mit A gekennzeichneten

(Fortsetzung s. S. 82)

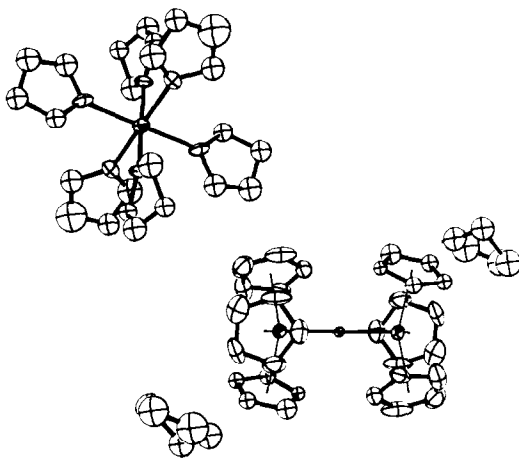


Fig. 5. Abbildung eines Ionenpaares von 7 mit den zwei THF-Molekülen (O(4) und C(28)–C(31)). Tabelle 5) pro Anion.

TABELLE 5
 ORTSKOORDINATEN UND TEMPERATURFAKTOREN VON $7''$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Lu	0,68990(5)	0,01246(3)	0,01889(3)	0,0225(3)	0,0387(4)	0,0241(3)	0,0086(2)	0,0041(2)	0,0028(3)
H ^b	0,5	0,0	0,0						
C(1) ^c	0,5979(8)	0,1609(7)	-0,0010(7)	0,041(9)	0,045(9)	0,075(12)	0,020(8)	0,016(8)	-0,001(7)
C(2)	0,7006(8)	0,1535(7)	0,0581(7)	0,069(12)	0,076(12)	0,037(9)	-0,018(8)	0,008(8)	0,027(9)
C(3)	0,8122(8)	0,1486(7)	0,0181(7)	0,029(8)	0,065(11)	0,088(14)	0,045(10)	-0,011(8)	0,005(8)
C(4)	0,7785(8)	0,1529(7)	0,0658(7)	0,076(14)	0,044(10)	0,093(15)	0,017(9)	0,049(11)	0,028(9)
C(5)	0,6461(8)	0,1605(7)	-0,0776(7)	0,116(16)	0,027(8)	0,026(8)	0,007(6)	0,022(8)	-0,023(9)
C(6)	0,6333(13)	0,0033(6)	-0,1805(6)	0,128(19)	0,048(11)	0,029(8)	-0,016(7)	0,005(10)	0,036(11)
C(7)	0,5815(13)	-0,0668(6)	-0,1491(6)	0,032(8)	0,077(12)	0,042(9)	0,014(8)	0,003(7)	0,011(7)
C(8)	0,6821(13)	0,1154(6)	0,1171(6)	0,051(10)	0,060(10)	0,030(8)	0,002(7)	-0,019(7)	0,012(8)
C(9)	0,7961(13)	0,0755(6)	-0,1288(6)	0,038(9)	0,060(11)	0,087(13)	-0,043(10)	0,005(9)	-0,005(8)
C(10)	0,7660(13)	0,0021(6)	-0,1679(6)	0,068(13)	0,089(15)	0,055(11)	-0,030(10)	0,041(10)	-0,039(10)
C(11A) ^d	0,882(2)	0,0809(13)	0,0685(15)	0,031(11)					
C(12A)	0,844(2)	0,0118(13)	0,1178(15)	0,037(6)					
C(13A)	0,727(2)	-0,0099(13)	0,1458(15)	0,054(8)					
C(14A)	0,693(2)	-0,0860(13)	0,1138(15)	0,024(7)					
C(15A)	0,789(2)	-0,1133(13)	0,0661(15)	0,036(6)					
C(11B)	0,888(2)	-0,0408(14)	0,079(2)	0,034(12)					
C(12B)	0,842(2)	0,1127(14)	0,043(2)	0,056(9)					
C(13B)	0,722(2)	0,1200(14)	0,069(2)	0,044(7)					
C(14B)	0,693(2)	0,0655(14)	0,121(2)	0,038(10)					
C(15B)	0,795(2)	-0,0117(14)	0,128(2)	0,033(6)					

Na ^c	0.0	0.0	0.5	0.039(4)	0.053(5)	0.027(4)	0.002(3)	0.005(3)	0.003(3)
O(1)	0.1565(10)	0.0698(7)	0.4398(5)	0.063(7)	0.083(8)	0.017(5)	-0.014(5)	0.015(5)	-0.022(6)
C(16)	0.188(2)	0.0624(11)	0.3582(11)	0.065(5)					
C(17)	0.288(2)	0.1232(13)	0.3461(13)	0.075(6)					
C(18)	0.348(2)	0.1371(11)	0.4255(11)	0.059(4)					
C(19)	0.237(2)	0.1304(10)	0.4783(9)	0.050(4)					
O(2)	-0.0153(9)	-0.0901(6)	0.3907(5)	0.043(6)	0.058(6)	0.019(5)	0.004(4)	-0.009(4)	0.016(5)
C(20)	-0.0829(15)	-0.0790(9)	0.3105(10)	0.044(4)					
C(21)	-0.051(2)	-0.1530(11)	0.2640(13)	0.070(5)					
C(22A) ^d	0.067(3)	-0.176(2)	0.297(2)	0.051(8)					
C(22B)	-0.022(4)	-0.213(2)	0.312(2)	0.062(9)					
C(23)	0.047(2)	-0.1648(13)	0.3884(13)	0.077(6)					
O(3)	-0.1560(9)	0.0863(7)	0.4293(6)	0.036(6)	0.076(8)	0.047(6)	0.024(5)	-0.010(5)	0.000(5)
C(24)	-0.292(2)	0.0733(12)	0.4152(12)	0.069(5)					
C(25)	-0.332(3)	0.113(2)	0.344(2)	0.134(11)					
C(26)	-0.228(2)	0.1646(12)	0.3200(11)	0.065(5)					
C(27)	-0.126(2)	0.1532(15)	0.3858(15)	0.086(6)					
O(4) ^f	0.940(2)	0.3869(11)	0.1727(11)	0.114(6)					
C(28)	0.915(2)	0.3133(14)	0.1893(13)	0.078(6)					
C(29)	1.021(2)	0.2609(12)	0.1971(14)	0.076(6)					
C(30)	1.082(3)	0.2992(15)	0.117(2)	0.098(8)					
C(31)	1.050(3)	0.377(2)	0.128(2)	0.104(8)					

^a Siehe Fussnote *a* in Tabelle 2. ^b Die Positionsparameter von H wurden nicht den Rechnungen entnommen sondern aus der Molekülgeometrie als wahrscheinlich abgeleitet; H befindet sich auf einer speziellen Lage (Wyckoff Position *d*, Inversionszentrum). ^c Die Cyclopentadienylgruppen C(1)–C(5), C(6)–C(10), C(11A)–C(15A) und C(11B)–C(15B) wurden als starre Gruppen (*d*(C–H) 1.42 Å, Winkel C–C–C 108°) verfeinert. ^d C(11A)–C(15A) und C(11B)–C(15B) sind die Fehlordnungsmöglichkeiten innerhalb der Cyclopentadienylgruppe; C(22A) und C(22B) sind die Fehlordnungsmöglichkeiten innerhalb eines THF-Moleküls (siehe Fig. 6). ^e Na liegt auf einer speziellen Lage (Wyckoff Position *b*, Inversionszentrum). ^f O(4)–C(31) sind die Atome des freien THF-Moleküls in der asymmetrischen Einheit (siehe Fig. 5).

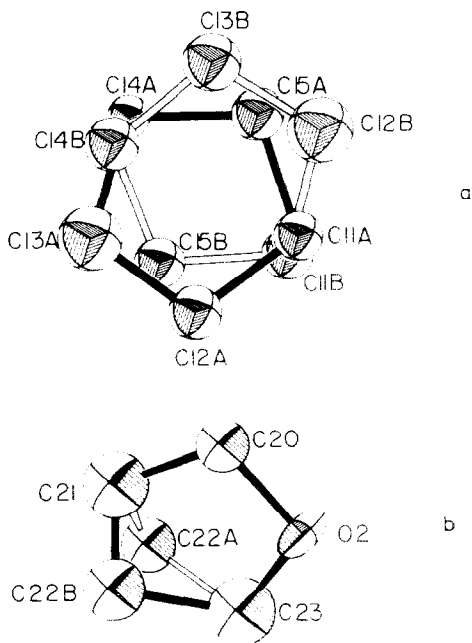


Fig. 6. (a) Die fehlgeordnete Cyclopentadienylgruppe im Anion von 7. (b) Das fehlgeordnete THF-Molekül im Kation von 7.

Positionen eingezeichnet. Die Cyclopentadienylliganden wurden als starre Gruppen behandelt ($d(\text{C}-\text{C})$ 1.42 Å, Winkel C-C-C 108°). Die Positionsparameter von Lu und der nicht fehlgeordneten C-Atome im Anion sowie von Na und O im Kation wurden mit anisotropen thermischen Parametern, alle anderen Nicht-Wasserstoffatome mit isotropen thermischen Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Wasserstoffpositionen wurden für alle nicht fehlgeordneten Atome berechnet und dem Strukturmodell mit konstantem isotropen Temperaturfaktor ($d(\text{C}-\text{H})$ 0.95 Å [37], $U_{\text{iso,H}}$ 0.08 \AA^2) zugefügt. Die Positionsparameter des μ -H-Atoms im Anion konnten den Berechnungen nicht entnommen werden. Seine Präsenz und Position wurde aus der Molekülgeometrie abgeleitet. Eine Differenz-Fourier-Synthese mit den endgültigen Positionsparametern für alle Atome zeigt als Maxima und Minima Elektronendichten von +1.9, +1.8, -1.9 und -1.8 $e^- \text{ \AA}^{-3}$ sowie weitere schwächere Peaks. Die angegebenen Maxima und Minima haben einen Abstand im Bereich von 0.8 bis 1.6 Å vom Lutetiumatom und sind durch die fehlende Absorptionskorrektur verursacht.

Alle Berechnungen für 2 und 7 wurden mit dem Programm SHELX [38] durchgeführt. Neutrale Atomstreuquerschnitte für Lu und Na stammen aus Lit. 39. Korrekturen für den realen und imaginären Teil der anomalen Dispersion wurden angebracht. Die $\Delta f'$ und $\Delta f''$ Terme für diese Atome wurden Lit. 40 entnommen. Weitere Daten zur Kristallstrukturanalyse sind in Tabelle 1 angegeben. Positions- und thermische Parameter sowie ausgewählte Bindungsabstände und -winkel für 7 sind in den Tabellen 5, 6 und 7 zusammengestellt. Tabellen der berechneten Wasserstoffpositionen sowie der berechneten und beobachteten Strukturparameter können von den Autoren angefordert werden.

TABELLE 6
BINDUNGSABSTÄNDE (Å) IN 7^a

Lu–C(1)	2.707(11)	Na–O(1)	2.340(10)
Lu–C(2)	2.696(11)	Na–O(2)	2.368(9)
Lu–C(3)	2.682(10)	Na–O(3)	2.441(10)
Lu–C(4)	2.684(11)	O(1)–C(16)	1.44(2)
Lu–C(5)	2.700(11)	O(1)–C(19)	1.45(2)
Lu–C(6)	2.723(10)	C(16)–C(17)	1.51(3)
Lu–C(7)	2.727(11)	C(17)–C(18)	1.44(3)
Lu–C(8)	2.702(10)	C(18)–C(19)	1.55(2)
Lu–C(9)	2.683(11)	O(2)–C(20)	1.48(2)
Lu–C(10)	2.696(10)	O(2)–C(23)	1.42(2)
Lu–C(11A)	2.65(2)	C(20)–C(21)	1.52(2)
Lu–C(12A)	2.70(2)	C(21)–C(22A)	1.39(4)
Lu–C(13A)	2.77(2)	C(21)–C(22B)	1.30(4)
Lu–C(14A)	2.77(2)	C(23)–C(22A)	1.57(4)
Lu–C(15A)	2.69(2)	C(23)–C(22B)	1.63(4)
Lu–C(11B)	2.72(2)	O(3)–C(24)	1.47(2)
Lu–C(12B)	2.80(2)	O(3)–C(27)	1.39(3)
Lu–C(13B)	2.78(2)	C(24)–C(25)	1.40(4)
Lu–C(14B)	2.68(2)	C(25)–C(26)	1.49(4)
Lu–C(15B)	2.64(2)	C(26)–C(27)	1.50(3)
Lu–Cp(1) ^b	2.408(11)	O(4)–C(28)	1.30(3)
Lu–Cp(2)	2.422(10)	O(4)–C(31)	1.46(3)
Lu–Cp(3A)	2.43(2)	C(28)–C(29)	1.43(3)
Lu–Cp(3B)	2.45(2)	C(29)–C(30)	1.67(3)
Mittelwert Lu–C(η^5)	2.71	C(30)–C(31)	1.37(4)
Lu–H ^c	2.09		

^a Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben. ^b Cp(1), Cp(2), Cp(3A) und Cp(3B) bezeichnen die Mittelpunkte der Cyclopentadienylgruppen. ^c Siehe Fussnote *b* in Tabelle 5.

TABELLE 7
AUSGEWÄHLTE BINDUNGSWINKEL (°) IN 7^a

Cp(1)–Lu–Cp(2) ^b	117.9(3)	O(1)–Na–O(2)	89.7(3)
Cp(1)–Lu–Cp(3A)	111.6(6)	O(1)–Na–O(3)	88.8(4)
Cp(1)–Lu–Cp(3B)	121.6(6)	O(1)–Na–O(2') ^d	90.3(3)
Cp(1)–Lu–H ^c	99.6	O(1)–Na–O(3')	91.2(4)
Cp(2)–Lu–Cp(3A)	121.5(6)	O(2)–Na–O(3)	90.3(3)
Cp(2)–Lu–Cp(3B)	111.3(6)	O(2)–Na–O(3')	89.7(3)
Cp(2)–Lu–H	99.9		
Cp(3A)–Lu–Cp(3B)	10.6(8)		
Cp(3A)–Lu–H	100.6		
Cp(3B)–Lu–H	101.2		

^a Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben. ^b Cp(1), Cp(2), Cp(3A) und Cp(3B) bezeichnen die Mittelpunkte der Cyclopentadienylgruppen. ^c Siehe Fussnote *b* in Tabelle 5. ^d Mit (') gekennzeichnete Atome repräsentieren transformierte Koordinaten des Typs $-x$, $-y$, $1-z$.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie durch Sachmittel und ein Doktoranden-Stipendium (E.H.) unterstützt. Weitere Unterstützung erfuhren wir durch Sondermittel der TU Berlin im Rahmen des TUB/MIT-Programmes "Materialien für Neue Technologien" sowie durch Reisemittel im Rahmen der Partnerschaft TU Berlin/University of Oklahoma.

Literatur

- 1 Vorl. Mitteilung: H. Schumann und W. Genthe, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) C7.
- 2 H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks und J. Pickardt, *Organometallics*, 1 (1982) 1194.
- 3 W.G. Bos und K.H. Gayer, *J. Nucl. Mat.*, 18 (1966) 1.
- 4 T.J. Marks und G.W. Grynkewich, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1302.
- 5 H. Schumann und G. Jeske, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 208.
- 6 H. Schumann und G. Jeske, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 7 W.J. Evans, J.H. Meadows und T.P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4454.
- 8 W.J. Evans, J.H. Meadows, A.J. Wayda, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2015.
- 9 W.J. Evans, J.H. Meadows, A.J. Wayda, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2008.
- 10 G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.J. Swepston, H. Schumann und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 11 G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 12 H. Mauermann, P.N. Swepston und T.J. Marks, *Organometallics*, 4 (1985) 200.
- 13 W.J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1401.
- 14 G. Jeske, L.E. Schock, P.N. Swepston, H. Schumann und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 15 H. Schumann und W. Genthe, unveröffentlicht.
- 16 H.P. Fritz, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 780.
- 17 Perkin-Elmer 457.
- 18 Bruker WP 80.
- 19 J.L. Atwood und K.D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2487.
- 20 E.C. Baker, L.D. Brown und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1376.
- 21 M.F. Lappert, A. Singh, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1190.
- 22 J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 480.
- 23 J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 54.
- 24 J.L. Atwood, W.E. Hunter, A.J. Wayda und W.J. Evans, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4115.
- 25 W.J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Organometallics*, 2 (1983) 709.
- 26 R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A 32 (1976) 751.
- 27 H. Schumann, S. Nickel, E. Hahn und M.J. Heeg, *Organometallics*, 4 (1985) 800.
- 28 J.H. Burns und W.H. Baldwin, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 361.
- 29 R.D. Rogers, R. V. Bynum und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 192 (1980) 65.
- 30 E.C. Baker und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2710.
- 31 J.H. Burns, W.H. Baldwin und F.H. Fink, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1916.
- 32 W. Hinrichs, D. Melzer, M. Rehwoldt, W. Jahn R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 299.
- 33 C.H. Wong, T.Y. Lee und Y.T. Lee, *Acta Cryst.*, B 25 (1969) 2580.
- 34 J.Y. Petersen, R.K. Brown, J.M. Williams und R.K. McMullan, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3493.
- 35 H. Schumann, W. Genthe und E. Hahn, noch unveröffentlicht.
- 36 M. Veith und H. Bärminghausen, *Acta Cryst.*, B 30 (1974) 1806.
- 37 M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1213.
- 38 G.M. Sheldrick, *SHELX-76 System of Programs*, 1976.
- 39 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst.*, A 24 (1968) 321.
- 40 D.T. Cromer und D.J. Liberman, *Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.