

Journal of Organometallic Chemistry, 430 (1992) 299–315
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22558

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide

LXX *. Bis(cyclopentadienyl)seltenerdkomplexe: Synthese und Röntgen-strukturanalyse von dem intramolekular stabilisierten Lutetiumalkyl $\text{Cp}_2\text{Lu}(\overline{\text{CH}_2})_3\text{NMe}_2$ und dem monomeren basenfreien Yttriumcarboxylat $\text{Cp}_2\text{Y}[\eta^2\text{-O}_2\text{C}(\overline{\text{CH}_2})_3\text{NMe}_2]$

Herbert Schumann, Juliane A. Meese-Marktscheffel, Andreas Dietrich und Frank H. Görlitz

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

(Eingegangen den 19. November 1991)

Abstract

Metathesis of LuCl_3 , NaCp and $\text{Li}(\overline{\text{CH}_2})_3\text{NMe}_2$ in the molar ratio 1:2:1 affords the lutetium alkyl species $\text{Cp}_2\text{Lu}(\overline{\text{CH}_2})_3\text{NMe}_2$ (1); analogous reaction of LuCl_3 , NaMeC_5H_4 and $\text{LiCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2$ generates the corresponding complex $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Lu}[\overline{\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2}]$ (2). Treatment of YCl_3 with two equivalents of NaCp and one equivalent of $\text{Li}(\overline{\text{CH}_2})_3\text{NMe}_2$ yields, in the presence of CO_2 , the yttrium carboxylate $\text{Cp}_2\text{Y}[\eta^2\text{-O}_2\text{C}(\overline{\text{CH}_2})_3\text{NMe}_2]$ (3). Mass spectrometrical studies of the solvent-free rare earth triflates $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]_2$ (Ln = Sc (4), Lu (5)) have shown them to be dimeric. The crystal structures of 1 and 3 were determined by X-ray diffraction methods. 1 crystallizes in the monoclinic space group $P2_1$ (No. 4) with the unit-cell parameters a 657.0(4), b 1386.7(8), c 803.5(3) pm, β 106.64(5)°, V 704(1) $\times 10^{-30}$ m³ and $Z = 2$. The structure was solved on the basis of 1094 observed reflections with $F_o \geq 3\sigma(F_o)$ and refined to a final R value of 0.0483. With the short Lu–N bond length of 237(1) pm the molecular structure of 1 exhibits an intramolecular N \rightarrow Lu coordination. The crystals of 3 are triclinic, space group $P\bar{1}$ (No. 2), with a 1078.2(6), b 1533.0(9), c 1020.3(8) pm, α 109.47(6), β 82.75(6), γ 88.99(5)°, V 1574(2) $\times 10^{-30}$ m³ and $Z = 4$. Least-squares refinement of the model based on 1659 observed reflections converged to $R = 0.093$ ($F_o \geq 5\sigma(F_o)$). The structural data of 3 feature a monomer with a chelating carboxylate group. The long Y–N distance (499 pm) excludes any intramolecular N–Y interactions.

Correspondence to: Professor Dr. H. Schumann, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12, Deutschland.

* LXIX. Mitteilung siehe Lit. 1.

Zusammenfassung

Metathese von LuCl_3 , NaCp und $\text{Li}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ im Molverhältnis 1:2:1 erlaubt die Isolierung des Lutetiumalkyls $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (**1**); die analoge Reaktion von LuCl_3 , NaMeC_5H_4 and $\text{LiCH}_2\text{-CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2$ führt zu dem entsprechenden Komplex $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Lu}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2]$ (**2**). Die Umsetzung von YCl_3 mit zwei Äquivalenten NaCp und einem Äquivalent $\text{Li}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ ergibt in Gegenwart von CO_2 das Yttriumcarboxylat $\text{Cp}_2\text{Y}[\eta^2\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]$ (**3**). Massenspektrometrische Untersuchungen der solvensfreien Seltenerdtriflate $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}$ (**4**), Lu (**5**)) zeugen von ihrem Vorliegen als Dimere. Die Kristallstrukturen von **1** und **3** wurden mittels Röntgenbeugungsexperimenten bestimmt. **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4) mit den Zellparametern a 657.0(4), b 1386.7(8), c 803.5(3) pm, β 106.64(5)°, V 704(1) × 10⁻³⁰ m³ und $Z = 2$. Die Struktur wurde auf der Basis von 1094 beobachteten Reflexen mit $F_o \geq 3\sigma(F_o)$ gelöst und auf einen R -Wert von 0.0483 verfeinert. Der kurze Lu-N-Abstand von 237(1) pm in der Molekülstruktur von **1** beweist die intramolekulare N → Lu-Koordination. Die Kristalle von **3** sind triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), mit a 1078.2(6), b 1533.0(9), c 1020.3(8) pm, α 109.47(6), β 82.75(6), γ 88.99(5)°, V 1574(2) × 10⁻³⁰ m³ und $Z = 4$. "Kleinste-Quadrate"-Verfeinerung des Modells auf der Basis von 1659 beobachteten Reflexen konvergiert gegen $R = 0.093$ ($F_o \geq 5\sigma(F_o)$). Die Strukturdaten von **3** zeigen ein Monomer mit einer chelatisierenden Carboxylatgruppe. Die lange Y-N-Distanz (499 pm) schließt jegliche intramolekulare N-Y-Wechselwirkungen aus.

Einleitung

Während der chelatisierende [2-(Dimethylamino)methyl]phenylligand $\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_2\text{NMe}_2$, der aufgrund seines Baus die Möglichkeit eines Zerfallsprozesses durch β -Eliminierung ausschließt, in der seltenerdorganischen Chemie schon vielfältige Anwendung z.B. in der Stabilisierung sowohl homoleptischer [2] als auch heteroleptischer [3,4] Lanthanoidorganyle fand, sind metallorganische Komplexe der Seltenen Erden mit dem über β -Wasserstoffatome verfügenden (3-Dimethylamino)propylsystem $(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ bisher nur einmal erwähnt [5], jedoch noch nicht röntgenographisch charakterisiert worden.

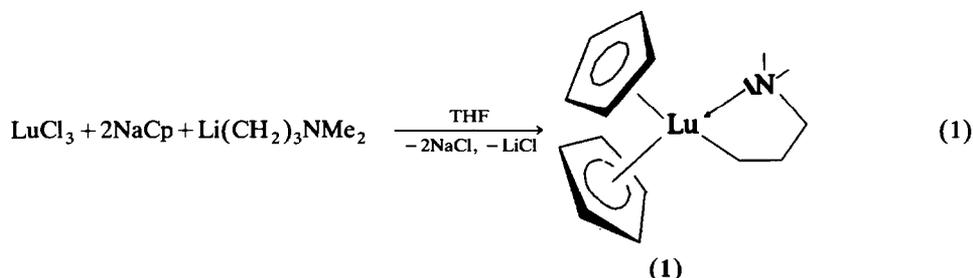
Die bisher in der Literatur aufzufindenden basenfreien Bis(cyclopentadienyl)seltenerdcarboxylatderivate sind—bis auf fünf röntgenstrukturell nicht gesicherte Verbindungen [6] und analoge Komplexe mit sterisch anspruchsvollen, substituierten z.B. permethylierten Cyclopentadienylsystemen [7–10]—sämtlich dimerer Natur, wie aus Molmassenbestimmungen [11,12], Massenspektren [13] und Einkristallstrukturuntersuchungen [14,15] hervorgeht. (Eine monomere Struktur wird den wenigen bisher bekannten basenstabilisierten Bis(cyclopentadienyl)carboxylatspezies zugeschrieben [6,16].) Hervorzuheben ist der Silylcarboxylatoscandiumkomplex $\{\text{Cp}_2\text{Sc}[\mu\text{-O}_2\text{CSi}(\text{SiMe}_3)_3]\}_2$ [15], der, durch Insertion von Kohlendioxid in die Sc-Si-Bindung aus dem monomeren Precursorkomplex $\text{Cp}_2\text{Sc}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3](\text{THF})$ präpariert, trotz des räumlich extrem anspruchsvollen Tris(trimethylsilyl)silylrestes als Dimer vorliegt.

Die gängigen Methoden zur Darstellung derartiger Bis(cyclopentadienyl)seltenerdcarboxylatderivate bedienen sich in der Regel Metathesereaktionen der entsprechenden Bis(cyclopentadienyl)seltenerdchloride mit Alkalimetallalkoxiden [11–13,16], der Umsetzung von Tris(cyclopentadienyl)verbindungen der Seltenen Erden mit Carbonsäuren [11,17,18] oder der Oxidation von Bis(cyclopentadienyl)lanthanoiden(II) mit Metallcarboxylaten [6,14]. Abgesehen von dem oben erwähnten Scandiumcarboxylat [15] ist nur in der Pentamethylcyclopentadienyl-

chemie der Seltenen Erden die Aktivierung von Kohlendioxid schon des öfteren zur Synthese von Carboxylatkomplexen genutzt worden [8–10].

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von *in situ* aus Lutetiumtrichlorid und zwei Äquivalenten Natriumcyclopentadienyl erzeugtem Chlorbis(cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)lutetium(III) mit einer äquimolaren Menge des in THF suspendierten Lithiumsalzes (3-Dimethylamino)propyllithium führt zur Ausbildung eines Bis(cyclopentadienyl)-lutetiumalkylkomplexes, der durch einen intramolekularen Ringschluß die Anlagerung von Solvensmolekülen unterbindet.



Das neben in THF bzw. Et₂O auch in Benzol lösliche Bis(cyclopentadienyl)l(3-dimethylamino)propyl]lutetium(III) (1) kristallisiert aus etherischen Lösungen in Form farbloser Kristalle aus, die sich bei Luftkontakt spontan unter Braunfärbung zersetzen.

Schon aus ¹H-NMR-Messungen geht klar hervor, daß in dem entstandenen Seltenerdorganyl 1 der Aminopropyligand unter Einbeziehung des Lutetiums über eine intramolekulare Stickstoffkoordination ein starres Ringsystem formiert: so erscheint die Resonanz der LuCH₂-Einheit nicht als ein scharfes Triplett, wie es für eine frei bewegliche Methylengruppe, der eine zweite CH₂-Gruppe benachbart ist, zu erwarten wäre, sondern als ein Multiplett von 0.35–0.45 ppm. Selbst ein 400.13 MHz ¹H-NMR-Spektrum läßt lediglich ein Multiplett, das mit seinen äußeren Konturen an ein breites Triplett erinnert, erkennen und erlaubt keine Analyse der Kopplungsschemata. Die Tatsache, daß Resonanzen der beiden anderen Methylengruppen CH₂CH₂N ebenfalls ein Multiplett (1.8–2.0 ppm) bilden, ist dagegen völlig normal und läßt keinerlei Rückschlüsse auf die Bindungsart des Liganden zu.

Das ¹³C-NMR(BB)-Spektrum von 1 erscheint dagegen mit 5 Singulettis äußerst übersichtlich. Um die beiden Signale bei 25.72 und 24.75 ppm (LuCH₂ oder CH₂CH₂N), die durch einfache DEPT(BB)-Untersuchungen natürlich nicht zu unterscheiden sind, eindeutig zuordnen zu können, wurden selektive ¹H-off-resonance Entkopplungsexperimente durchgeführt.

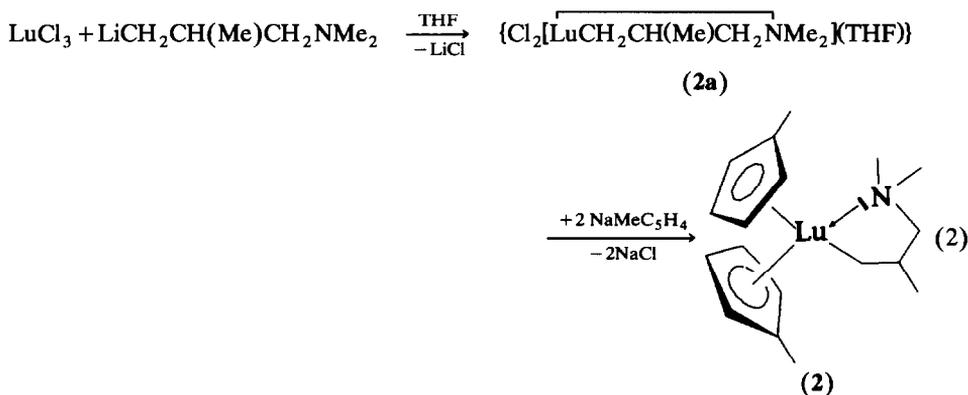
Gezieltes Einstrahlen der Resonanzfrequenz einer ausgewählten Methylengruppe führt zur Entkopplung dieser Protonen und des jeweiligen ¹³C-Kerns, der die Protonen trägt. Dies hat zur Konsequenz, daß nur diese spezielle Methylengruppe im ¹³C-NMR-Spektrum (hier DEPT) zum Singulett wird, während alle übrigen Kopplungen und damit die Multiplettstruktur der anderen ¹³C-Signale erhalten bleiben. So zieht das Einstrahlen auf die beiden Methylengruppen CH₂CH₂N das Erscheinen nur dieser beiden Kohlenstoffe als Singulett (25.72 und

65.58 ppm) nach sich, wohingegen die anderen verbleibenden Kohlenstoffresonanzen Multipletts darstellen. Ganz analog ergibt die Wahl der off-resonance-Frequenz für die am Lutetium fixierte Methylengruppe LuCH_2 im ^{13}C -DEPT-Experiment ausschließlich für dieses Kohlenstoffatom eine Singulett-Resonanz (24.75 ppm).

In Fig. 1 sind die eben beschriebenen heteronuklearen selektiven Entkopplungsexperimente über den normalen ^1H -breitband-entkoppelten ^{13}C -NMR- bzw. DEPT(BB)-Untersuchungen in Form ihrer Spektren aufgetragen. Die dicken Pfeile markieren jeweils die Einstrahlungsorte.

Mit dem Erscheinen eines ungewöhnlich intensiven Molpeaks bestätigt das bei 100°C angefertigte Massenspektrum (EI) zwar die Existenz einer monomeren Struktur, den ultimativen Beweis für die postulierte intramolekulare Stabilisierung lieferte aber erst eine Röntgenstrukturanalyse (siehe Fig. 2).

Der quasi umgekehrte Reaktionsweg, der über eine aus Lutetiumtrichlorid und (3-Dimethylamino)-2-methylpropyllithium erhältliches Dichloro[(3-dimethylamino)-2-methylpropyl]lutetium(III)-Intermediat (**2a**) abläuft, führt zu dem 1 analogen Seltenerdorganyl **2**, wie die sich anschließende Umsetzung von **2a** mit der doppelten molaren Menge des dem Cyclopentadienylsystem sterisch nur wenig überlegenen Natriummethylcyclopentadienyls zeigt.



Ob die intermediäre Dichlorolutetium-Zwischenstufe **2a**, hier rein spekulativ als intramolekular stabilisierte monomere Einheit formuliert, tatsächlich nur ein koordiniertes THF-Molekül enthält, wie die Elementaranalyse vorgibt, oder—was wahrscheinlicher scheint—im Verlauf der Probenvorbereitung (Trockenziehen im Ölpumpenvakuum) ein teilweiser Verlust des koordinativ nur schwach gebundenen Solvens eingetreten ist, während das Lutetium seine Koordinationssphäre in Realität durch Bindungen zu zwei THF-Molekülen unter Annahme der Koordinationszahl acht absättigt, kann hier nicht endgültig beantwortet werden.

Das letztendlich aus dieser Reaktion hervorgehende Bis(methylcyclopentadienyl)lutetiumderivat **2** läßt sich nach Aufarbeitung aus gekühlten etherischen Lösungen in Form farbloser Kristalle isolieren.

Aus Analogiegründen zu dem röntgenographisch gesicherten **1** ist auch bei **2** das Vorliegen einer intramolekularen Stabilisierung durch den Stickstoff der Aminofunktion anzunehmen. Darüberhinaus erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum für den Aminopropyliganden $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2$ Resonanzsignale, die in Lage und Kopplungsmuster ausgezeichnet mit dem ebenfalls durch eine

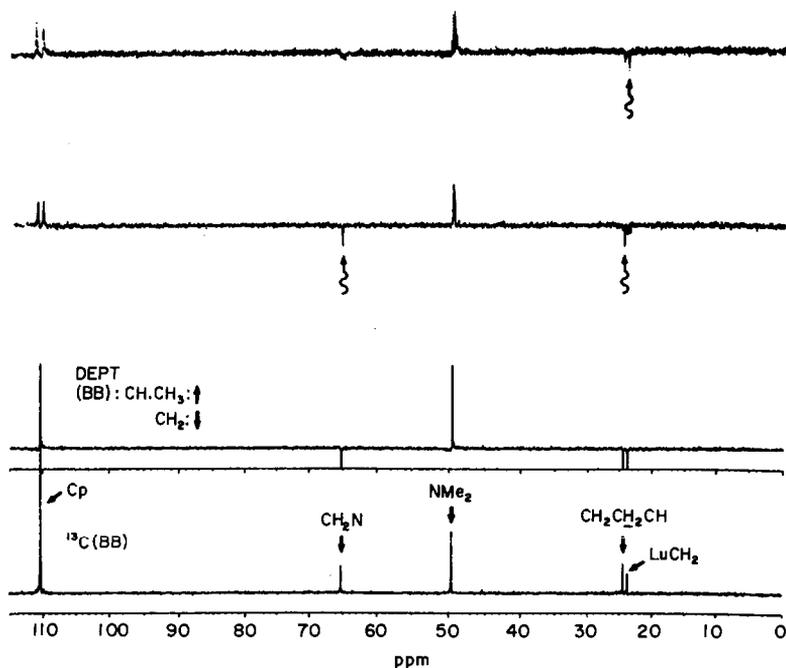


Fig. 1. ^{13}C -NMR(BB)- und DEPT(BB)-Spektren sowie zwei selektive ^1H -off-resonance-Experimente (DEPT) von **1** in C_6D_6 (106.1 MHz).

Röntgenstrukturanalyse charakterisierten, die gleiche Aminopropyligandenspezies enthaltenden, intramolekular stabilisierten Mono(cyclopentadienyl)lutetium-komplex $\text{CpLu}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2]\text{Cl}(\text{THF})_2$ [**1**] übereinstimmen.

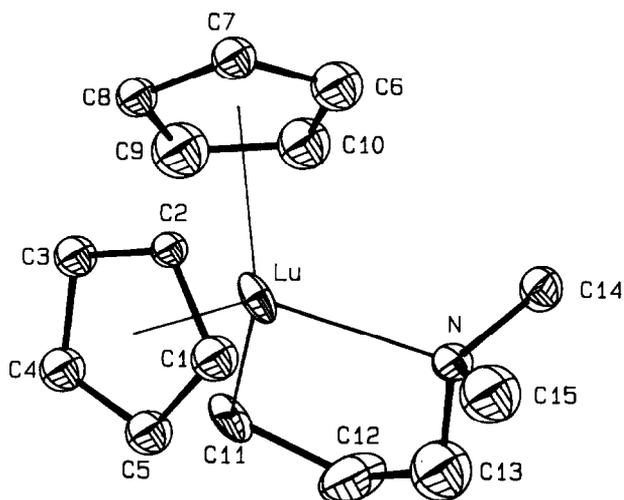
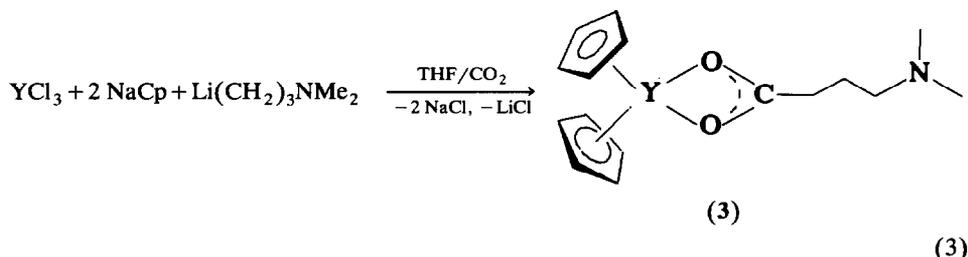


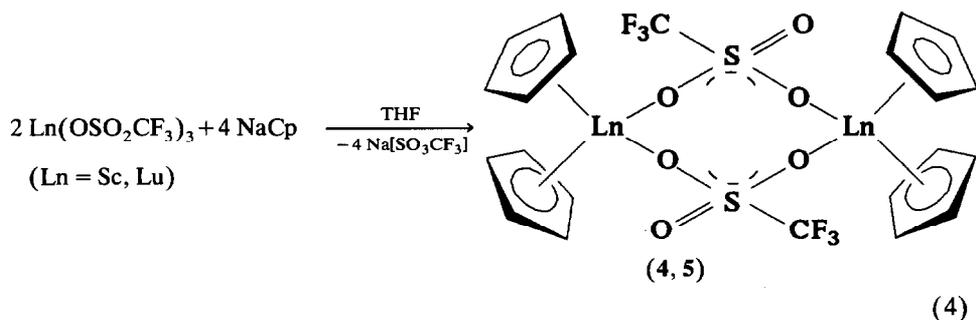
Fig. 2. ORTEP [47], Molekülstruktur von **1** im Kristall.

Beim Versuch, eine **1** entsprechende intramolekular stabilisierte Yttriumverbindung durch Umsetzung von Yttriumtrichlorid, Natriumcyclopentadienyl und (3-Dimethylamino)propyllithium im Molverhältnis 1:2:1 zu erzeugen, wurde bei Züchtungsexperimenten von Einkristallen in einem mit Trockeneis gefüllten Dewar-Gefäß aufgrund einer durch einen Haarriß bedingten Undichtigkeit Kohlendioxid in den Kristallisationskolben eingeschleppt und so das zunächst synthetisierte Bis(cyclopentadienyl)(3-dimethylamino)propyllttrium(III) in der CO₂-Atmosphäre bei -78°C partiell carboxyliert.



Durch die Insertion des Kohlendioxids und die Ausbildung eines zweizähligen chelatisierenden Carboxylatsystems werden transannuläre Y–N-Wechselwirkungen unterbunden, wie die an fahlgelben Einkristallen von **3** vorgenommene Einkristallstrukturuntersuchung belegt (siehe Fig. 4). Als bemerkenswert an **3** erweist sich weiterhin neben seiner Genese vor allem die für derartige, zwei unsubstituierte Cyclopentadienylliganden tragende Seltenerdcarboxylate ungewöhnliche monomere Natur.

Dahingegen liegen Bis(cyclopentadienyl)seltenerdtriflate $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]_2$ im trocken gezogenen, d.h. solvensfreien Zustand, nicht, wie zunächst im Falle des Lutetium-Derivates angenommen [19], als monomere, sondern als dimere Einheiten vor. Massenspektroskopische Untersuchungen zeigten vielmehr, daß die Trifluormethansulfonatgruppe als eine Brücke fungiert und so zur Bildung zweikerniger, den dimeren Bis(cyclopentadienyl)seltenerdcarboxylaten [11–15] eng verwandter Spezies führt.



Molekülstruktur von **1**

Wie aus den die Koordinationsgeometrie bestimmenden Winkeln, die von 83.5(5)° (N–Lu–C11) bis 122.9(3)° (Cp₁–Lu–N) variieren, des monoklin in der Raumgruppe P2₁ kristallisierenden Komplexes **1** hervorgeht, ist das Lutetium leicht tetraedrisch verzerrt von den Mittelpunkten beider pentahapto-Cyclopenta-

Tabelle 1

Kristalldaten sowie Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cp}_2\text{Lu}(\overline{\text{CH}_2})_3\text{NMe}_2$ (1) und $\text{Cp}_2\text{Y}[\eta^2\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]$ (3)

	1	3
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{LuN}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{Y}$
Molmasse (g/mol)	391.313	349.962
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	a 657.0(4), b 1386.7(8), c 803.5(3) pm; β 106.64(5)°	a 1078.2(6), b 1533.0(9), c 1020.3(8) pm; α 109.47(6), β 82.75(6), γ 88.99(5)°
Zellvolumen (10^{-30} m ³)	704(1)	1574(2)
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
Dichte (berechnet) (g/cm ³)	1.85	1.47
Linearer Absorptionskoeffizient	66.82 cm ⁻¹	37.3 cm ⁻¹
$F(000)$	380	720
Kristallgröße (mm ³)	(0.31 × 0.27 × 0.16)	(0.24 × 0.26 × 0.44)
Meßgerät	Syntex P2 ₁	Enraf-Nonius-CAD4
Strahlung	Mo- K_α , $\lambda = 71.073$	Mo- K_α , $\lambda = 71.073$
Monochromator	Graphit	Graphit
Meßtemperatur (K)	160(5)	140(5)
Abtastmodus	ω -2 θ -Scan	ω -2 θ -Scan
Meßbereich (°)	$2 \leq 2\theta \leq 50$	$2 \leq 2\theta \leq 50$
Zahl der gemessenen Reflexe	1417	4279
Zahl der unabhängigen Reflexe	1215	4066 ($R_{\text{int}} = 0.056$)
Zahl der beobachteten Reflexe	1094, $F_o \geq 3\sigma(F_o)$	1659, $F_o \geq 5\sigma(F_o)$
Restelektronendichte (e/Å ³)	1.54	max. 1.34, min. -1.89
max. shift/error	0.033	0.001
Anzahl d. verfeinerten Parameter	81	171
$R = \Sigma \ F_o\ - F_c / \Sigma F_o $	0.0483	0.093
$R_w = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$	0.0604	
Gewichtung	$w = \{2.3054[\sigma^2(F_o) + 0.000775 F_o^2]\}$	einheitlich

dienylsysteme, dem monohapto gebundenen Kohlenstoffatom der Alkylkette sowie dem Stickstoffatom, das als Bestandteil der Aminofunktion des Alkyliganden mit seinem freien Elektronenpaar das Lutetium unter Ausbildung eines starren Fünfringsystems koordiniert, umgeben (Fig. 2).

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 1, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in Tab. 2, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 zusammengefaßt.

Bei einem Vergleich mit anderen Ln-C_{Alkyl}-Abständen von Bis(cyclopentadienyl)lutetiumalkylderivaten ($\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{tBu})(\text{THF})$: 247(2) pm [20]; $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})$: 237.6(17) pm [21]; $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})(\text{THF})$: 234.5(39) pm [21]) bzw. dem ebenfalls eine intramolekulare Stickstoffstabilisierung aufweisenden Yttriumkomplex $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2)$ (241.2 pm) [3] fällt—auch nach Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionenradien von Y^{3+} (101.9 pm) und Lu^{3+} (97.7 pm) für KZ 8 [22]—die gefundene Lu-C11-Bindungslänge von 222(1) pm durch ihren niedrigen Wert auf. Die Lu-N-Bindung erscheint mit 237(1) pm ebenfalls vergleichsweise stark, tendiert aber noch nicht in den Bereich anionischer Stickstoffbindungen (229.0(7) und 229.3(7) pm [23]; 228.9(4) pm [24]);

Tabelle 2

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) für **1**

Atom ^a	x	y	z	B_{eq}
Lu	0.7547(1)	0.5	-0.1249(1)	3.19
N	0.595(2)	0.631(1)	-0.306(2)	4.43
C1*	0.6594	0.5588	0.1573	4.03
C2*	0.6175	0.4583	0.1374	2.44
C3*	0.8141	0.4099	0.1612	3.30
C4*	0.9777	0.4804	0.1959	3.77
C5*	0.8821	0.5724	0.1935	3.93
C6*	0.5045	0.3763	-0.3657	4.92
C7*	0.5400	0.3205	-0.2118	3.60
C8*	0.7590	0.2963	-0.1546	3.03
C9*	0.8589	0.3371	-0.2732	5.93
C10*	0.7016	0.3865	-0.4037	5.03
C11	1.049(2)	0.553(1)	-0.178(2)	3.85
C12	0.973(2)	0.631(1)	-0.404(2)	6.72
C13	0.777(2)	0.693(2)	-0.301(2)	6.79
C14	0.448(2)	0.611(1)	-0.469(2)	3.71
C15	0.466(2)	0.689(2)	-0.213(2)	6.83

^a C*: berechnet.

ähnliche, koordinative Bindungen durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff wurden z.B. in $\text{CpLu}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2](\text{Cl})(\text{THF})_2$ zu 265(2) pm [1], in $\text{Lu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2)_3$ zu 246.8(6), 247.8(5) bzw. 258.8(5) pm [2], in $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{THF})$ zu 247.9(6) pm [4], in $(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3\text{Lu}(\text{NC}_6\text{-H}_7)$ zu 249.2(8) pm [25] und in dem Yttriumkomplex $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2)$ zu 243(2) bzw. 254(2) pm [3] (Ionenradienkorrektur [22] notwendig) bestimmt. Die Abstände des Lutetiums zu den Cp-Kohlenstoffen des Cp_1 -Liganden entsprechen

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) in **1**^a

Lu-N	237(1)	N-Lu-C11	83.5(5)
Lu-C1	264.8(8)	C12-C11-Lu	103.6(7)
Lu-C2	258.4(8)	C13-C12-C11	123(1)
Lu-C3	254.7(8)	N-C13-C12	117(2)
Lu-C4	258.9(7)	C13-N-Lu	102.7(8)
Lu-C5	265.1(8)	C14-N-Lu	119(1)
Lu-C6	275.1(9)	C14-N-C13	118(1)
Lu-C7	285(1)	C15-N-Lu	109(1)
Lu-C8	284(1)	C15-N-C13	104(1)
Lu-C9	273(1)	C15-N-C14	103(1)
Lu-C10	267.8(9)	Cp_2 -Lu-C11	105.3(4)
Lu-C11	222(1)	Cp_1 -Lu-C11	111.5(4)
C11-C12	157(2)	Cp_1 -Lu-N	122.9(3)
C12-C13	143(2)	Cp_2 -Lu-N	111.2(4)
N-C13	147(2)	Cp_1 -Lu-Cp ₂	116.2(2)
Lu-Cp ₂	249.0(9)		
Lu-Cp ₁	230.7(4)		

^a Cp_1 entspricht der Zentroidposition des Kohlenstoffringes C1-C5; Cp_2 entspricht der Zentroidposition des Kohlenstoffringes C6-C10.

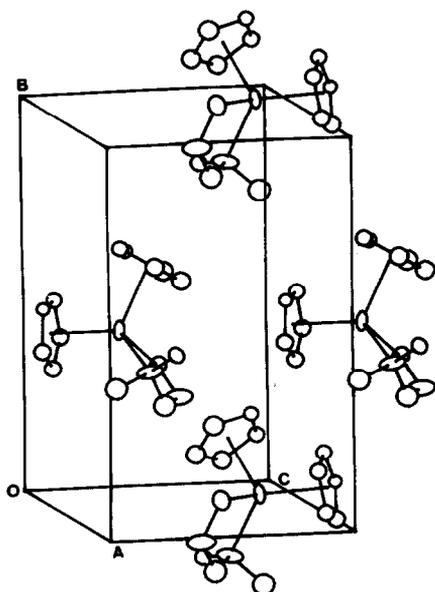


Fig. 3. ORTEP [47], molekulare Packung von **1** in der Einheitszelle.

mit im Mittel 260.4 pm den Erwartungen, während die analogen Bindungsabstände des Cp₂-Liganden mit im Mittel 277.0 pm deutlich darüber liegen. Dies dokumentiert sich auch in dem Abstand des Lutetiums zu dem Mittelpunkt des Cp₂-Systems, der mit 249.0(9) pm um fast 20 pm größer ist als der als normal zu bezeichnende Cp₁-Lu-Abstand von 230.7(4) pm (z.B. Cp₂Lu(CH₂SiMe₃)(THF): 235 (Cp₁-Lu) und 234 pm (Cp₂-Lu) [21]; Cp₂Lu(C₆H₄-*p*-Me)(THF); 232 pm [21], CpLu(OSO₂CF₃)₂(THF)₃: 234.48 pm [19]).

Spezielle intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den diskreten Molekülen treten nicht auf (siehe ORTEP-Zellplot Fig. 3).

Molekülstruktur von **3**

Zwischen dem Yttriumion und dem Stickstoffatom des Aminoliganden sind keinerlei Wechselwirkungen, weder intra- (Y-N-Abstand: 499 pm) noch intermolekularer Art, festzustellen (siehe Fig. 4 + 5). Eine Übersicht über Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tab. 1 gegeben; Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren sind Tab. 4 zu entnehmen.

Interessant an der Struktur selbst, in der das Yttrium eine extrem stark verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre aus den Zentren zweier pentahapto gebundener Cp-Liganden und zwei gleichberechtigten Sauerstoffatomen einer Carboxylatgruppe besitzt, ist außerdem, daß zwei unabhängige Moleküle ("Y₁, C₁-C₁₆, O₁-O₂, N₁, Cp₁-Cp₂"; "Y₂, C₁₇-C₃₂, O₃-O₄, N₂, Cp₃-Cp₄") in der asymmetrischen Einheit der triklinen Zelle liegen. Beide zeigen nahezu identische Bindungslängen und -winkel; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in der Tab. 5 lediglich die wichtigsten Bindungslängen und -winkel eines der beiden unabhängigen Moleküle zusammengestellt.

Während in diesem monomeren Komplex **3** die beiden Sauerstoffatome mit dem Yttrium einen Winkel von 54.4(7) bzw. 54.3(6)° einschließen, ist der O-Ln-

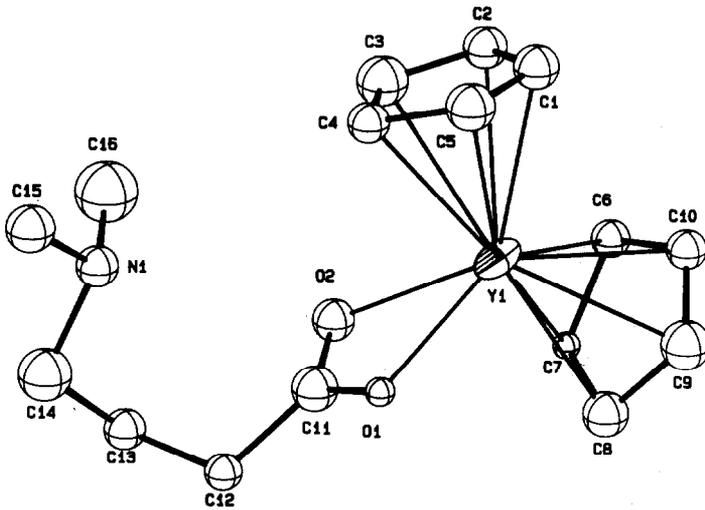


Fig. 4. ORTEP [47], Molekülstruktur von 3 im Kristall (eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle).

O-Winkel in der Bis(pentamethylcyclopentadienyl)scandiumverbindung $(C_5Me_5)_2Sc[\eta^2-O_2C(C_6H_4-p-Me)]$ [9] mit $60.9(1)^\circ$ stärker aufgeweitet. Die gemittelten Bindungsabstände des Yttriumions zu den Kohlenstoffatomen der beiden Cyclopentadienylsysteme liegen mit 264.6 und 264.8 pm bzw. 266.0 und 266.6 pm im gängigen Bereich, wie ein Vergleich der entsprechenden Bindungslängen in Bis(cyclopentadienyl)yttriumspezies zeigt, z.B. $[Cp_2Y(\mu-Me)]_2$ (266.1 und 264.9 pm) [26], $[Cp_2Y(\mu-OH)]_2(PhCCPh)$ (269.4 und 266.4 pm) [27], $[Cp_2Y[NC(H)^tBu]]_2$ (263.4 und 264.8 pm) [28], $[Cp_2Y(HCN^tBu)]_2$ (265.9 bis 269.7 pm) [29]. Die beiden

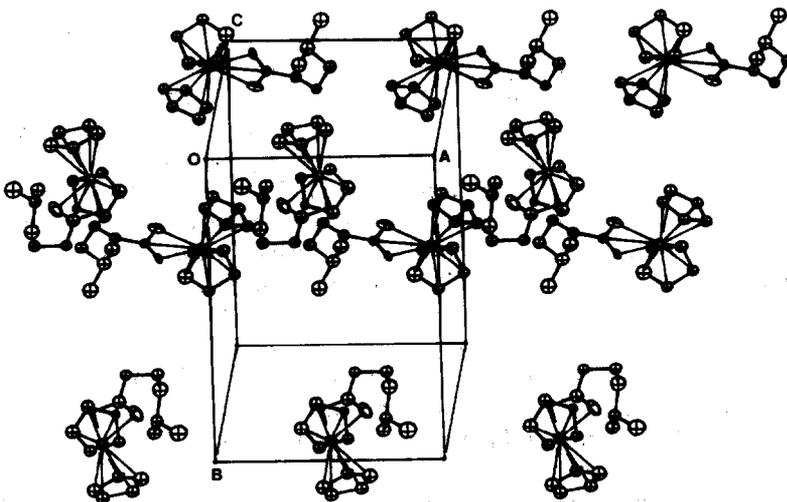


Fig. 5. ORTEP [47], molekulare Packung von 3 im Kristall.

Tabelle 4

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) für 3

Atom	x	y	z	B_{eq}
Y1	0.3673(3)	0.4977(2)	1.1491(3)	1.57
Y2	-0.0641(3)	0.0147(2)	0.8381(3)	1.14
N1	0.1735(24)	0.4070(17)	0.7084(28)	2.43
N2	0.3852(22)	0.9076(16)	0.6874(27)	2.16
O1	0.4280(17)	0.5247(12)	0.9297(19)	1.18
O2	0.2288(20)	0.5511(14)	1.0214(24)	2.96
O3	0.1116(15)	0.0283(10)	0.9665(17)	0.23
O4	0.1416(15)	0.0595(11)	0.7693(18)	0.83
C1	0.3620(30)	0.3437(21)	1.2051(35)	2.61
C2	0.2335(28)	0.3732(20)	1.2269(33)	2.10
C3	0.2032(31)	0.3654(22)	1.0983(37)	3.00
C4	0.3135(27)	0.3330(19)	0.9975(32)	1.87
C5	0.4131(30)	0.3153(21)	1.0660(35)	2.44
C6	0.2629(26)	0.6026(18)	1.4076(30)	1.50
C7	0.2803(27)	0.6646(19)	1.3277(32)	1.12
C8	0.4060(29)	0.6707(20)	1.2895(33)	2.22
C9	0.4698(29)	0.6181(21)	1.3487(34)	2.43
C10	0.3884(29)	0.5769(20)	1.4157(34)	2.26
C11	0.3094(29)	0.5540(20)	0.9319(35)	2.52
C12	0.2844(27)	0.5938(19)	0.8146(32)	1.88
C13	0.1588(29)	0.5783(20)	0.7689(34)	2.39
C14	0.1512(33)	0.4840(23)	0.6574(39)	3.54
C15	0.1943(32)	0.3223(23)	0.5904(38)	3.37
C16	0.0679(39)	0.4002(28)	0.8010(46)	5.10
C17	0.0328(32)	-0.1482(23)	0.6619(38)	2.97
C18	-0.0798(28)	-0.1683(20)	0.7333(32)	1.95
C19	-0.1807(27)	-0.1288(19)	0.6969(31)	1.65
C20	-0.1324(29)	-0.0870(20)	0.5931(34)	2.22
C21	-0.0065(29)	-0.1025(20)	0.5744(33)	2.23
C22	-0.2769(25)	0.1229(18)	0.9331(30)	1.52
C23	-0.1933(29)	0.1650(20)	1.0262(33)	2.23
C24	-0.0911(27)	0.1970(19)	0.9550(32)	1.55
C25	-0.1188(28)	0.1778(19)	0.8163(33)	2.03
C26	-0.2269(27)	0.1367(19)	0.8044(32)	2.07
C27	0.1817(25)	0.0501(17)	0.8730(30)	1.36
C28	0.3016(24)	0.0865(17)	0.9176(29)	1.34
C29	0.4098(24)	1.0759(17)	0.7886(28)	0.94
C30	0.4743(29)	0.9814(21)	0.7327(34)	2.56
C31	0.3556(30)	-0.0946(21)	0.5460(36)	2.79
C32	0.4453(33)	0.8172(23)	0.6718(39)	3.28

symmetrischen Yttrium-Sauerstoff-Bindungen scheinen mit 242(2) und 240(2) pm bzw. 241(2) und 242(2) pm relativ schwach, betrachtet man die Y-O-Abstände einiger vermessener Yttriumkomplexe, in denen anionischer Sauerstoff sowohl, u.a., terminal (z.B. $[\text{Y}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{Cl})(\text{THF})_5][\text{BPh}_4]$: 202.6(4) pm [30], $[\text{Y}_2(\text{O}^t\text{Bu})_4(\text{Cl})(\text{THF})_4][\text{BPh}_4]$: 197(2) pm [30], $\text{Y}_2(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-}2,6)_6(\text{THF})_2$: 207.5(6) und 204.6(6) pm [31]) als auch in verschiedenster Manier verbrückend (z.B. $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Y}(\mu\text{-OCHCH}_2)_2]$: 227.5(3) und 229.0(3) pm [32]; $\text{Cp}_5\text{Y}_5(\mu\text{-OMe})_4(\mu^3\text{-OMe})_4(\mu^5\text{-O})$: Mittelwerte von 222 über 233 bis 243 pm [33]; $[\text{Li}(\text{THF})_3]_2[[\text{Cp}_2\text{Y}(\mu\text{-OMe})]_3(\mu^3\text{-H})_3]$: 224(1) bis 230(1) pm [34]) auftritt. Zu bedenken ist in diesem Fall

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **3**^a (eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle)

Y1–C1	261(3)	O2–Y1–O1	54.4(7)
Y1–C2	268(3)	C11–O1–Y1	90(2)
Y1–C3	268(3)	C11–O2–Y1	95(2)
Y1–C4	260(3)	C15–N1–C14	109(3)
Y1–C5	266(3)	C16–N1–C14	110(3)
Y1–C6	268(3)	C16–N1–C15	109(3)
Y1–C7	267(3)	O1–C11–Y1	61(1)
Y1–C8	263(3)	O2–C11–Y1	60(2)
Y1–C9	263(3)	O2–C11–O1	121(3)
Y1–C10	263(3)	C12–C11–Y1	175(2)
Y1–C11	277(3)	C12–C11–O1	117(3)
Y1–O1	242(2)	C12–C11–O2	123(3)
Y1–O2	240(2)	C13–C12–C11	115(3)
C11–O1	134(3)	C14–C13–C12	114(3)
C11–O2	119(4)	C13–C14–N1	112(3)
C11–C12	156(4)	Cp ₁ –Y1–O1	113.4(5)
C12–C13	149(4)	Cp ₂ –Y1–O1	135.3(8)
C13–C14	152(4)	Cp ₁ –Y1–O2	102.3(5)
C14–N1	147(4)	Cp ₂ –Y1–O2	102.5(9)
Cp ₁ –Y1	236(2)	Cp ₁ –Y1–Cp ₂	129.4(1)
Cp ₂ –Y1	237(1)		

^a Cp₁ entspricht der Zentroidposition des Kohlenstoffringes C1–C5; Cp₂ entspricht der Zentroidposition des Kohlenstoffringes C6–C10.

allerdings, daß den beiden Carboxylatsauerstoffatomen von **3** formal nur eine halbe negative Ladung zukommt und so längere Y–O-Abstände plausibel erscheinen, obwohl sie in ihrer Größe faktisch Bindungen des Yttriums zu neutralen THF-Sauerstoffatomen (241 [30], 236.5 [30], 234.8(6) pm [31]) entsprechen.

Experimentelles

Bedingt durch die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der gehandhabten metallorganischen Verbindungen wurden sämtliche Arbeiten mit Hilfe der Schlenktechnik in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon durchgeführt. Bei allen Reaktionen wurden ausschließlich Solvenzien eingesetzt, die zuvor unter Argon nach gängigen Verfahren absolutiert wurden.

Bis(cyclopentadienyl)[(3-dimethylamino)propyl]lutetium(III) (1)

2.18 g (7.7 mmol) LuCl₃ werden in 100 ml THF suspendiert, tropfenweise mit 15.9 ml (15.4 mmol) einer 0.970 M NaCp-THF-Lösung versetzt und anschließend 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu der dann auf –30°C gekühlten, schmutzigweißen Suspension werden langsam 0.72 g (7.7 mmol) Li(CH₂)₃NMe₂ [35] in 35 ml THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird nach 3 h auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 48 h gerührt. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende weißgraue Schleim wird in 40 ml Et₂O aufgenommen und die fahlgelbe Lösung von dem gebildeten weißen Niederschlag dekantiert. Aus dieser etherischen Lösung lassen sich entweder durch Abkühlen auf –30°C oder bei Raumtemperatur durch Einengen auf ca. 10 ml Lösungsvolumen farblose Kristalle isolieren.

Ausbeute: 2.40 g (79%). Zersetzungspunkt: $\approx 109^\circ\text{C}$ (beginnt zu schmelzen), 128°C (Orangebraunfärbung). Analysen: Gef.: C, 46.09; H, 5.46; N, 3.75; Lu, 44.30; $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{LuN}$ (1) ber.: C, 46.04; H, 5.67; N, 3.58; Lu, 44.71%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz, 25°C): δ (ppm) 6.02 (s, C_5H_5), 1.8–2.0 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.60 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 0.35–0.45 (m, LuCH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , BB, 20.15 MHz, 25°C): δ (ppm) 110.63 (s, C_5H_5), 65.58 (s, CH_2N), 49.85 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 25.72 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 24.75 (s, LuCH_2). MS (EI, 100°C , m/z): wichtigste Peaks in Reihenfolge abnehmender Intensitäten): 305 [$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}$] $^+$, 58 [$\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$] $^+$, 306 [$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuH}$] $^+$, 66 [C_5H_6] $^+$, 391 [M] $^+$, 65 [C_5H_5] $^+$, 87 [$\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}(\text{CH}_3)_2$] $^+$, 240 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Lu}$] $^+$, 348 [$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuNC}_2\text{H}_5$] $^+$, 279, 175 [Lu] $^+$, 241 [$\text{C}_5\text{H}_5\text{LuH}$] $^+$, 363 [$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$] $^+$.

[(3-Dimethylamino)-2-methylpropyl]bis(methylcyclopentadienyl)lutetium(III) (2)

Zu 5.84 g (10.6 mmol) in 100 ml THF suspendiertem $\text{LuCl}_3 \cdot 3.76(\text{THF})$ wird langsam eine gelbliche Lösung von 2.27 g (21.2 mmol) $\text{LiCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (analog Lit. 35), ebenfalls in 100 ml THF vorgelegt, getropft. Die fahlgelbe, leicht trübe Reaktionslösung wird über Nacht gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 35 ml Et_2O aufgenommen. Die gelborange, klare Lösung wird von dem ausgefallenen weißen Niederschlag abgetrennt und um etwa 10 ml eingeeengt. Bei -30°C fällt **2a** aus ihr in Form winziger, kristalliner Partikel aus, die sich bei Erwärmen auf Raumtemperatur wieder lösen. Ausbeute: 2.77 g (62%). Analysen: Gef.: C, 27.98; H, 4.95; N, 2.99; $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{LuNO}$ (**2a**) ber.: C, 28.72; H, 5.30; N, 3.35%. $^1\text{H-NMR}$ (THF-d_8 , 80 MHz, 25°C): δ (ppm) 3.66 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.35 (s_{br} , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), $\approx 1.8\text{--}2.2$ (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}$), 1.73 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 0.73 (d_{br} , $\text{CH}(\text{CH}_3)$), $^3J(\text{H},\text{H})$ 5.4 Hz), 0.11 (pseudo- d_{br} , LuCHH , $J(\text{H},\text{H}) \approx 11.9$ Hz), -0.90 (pseudo-quart $_{\text{br}}$, LuCHH , $J(\text{H},\text{H}) \approx 11.9$ Hz). Die gesamte Menge an **2a** (6.6 mmol) wird in 100 ml THF aufgenommen und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 7.2 ml (13.2 mmol) einer 1.833 M $\text{NaMeC}_5\text{H}_4\text{-THF}$ -Lösung versetzt. Nach zweistündigem Rühren wird von der gelben Suspension das Lösungsmittel abgezogen und der dunkelgelbe Rückstand in 40 ml Et_2O aufgenommen. Die Lösung wird vom ausgefallenen Feststoff dekantiert, auf ca. ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt und auf -30°C gekühlt. Bei dieser Temperatur fallen über Nacht farblose Kristalle von **2** aus. Ausbeute: 1.62 g = (56%). Zersetzungspunkt: $\approx 80^\circ\text{C}$ (beginnt zu schmelzen), $\approx 144^\circ\text{C}$ (Orangefärbung). Analysen: Gef.: C, 49.49; H, 6.51; N, 3.38; $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NLu}$ (**2**) ber.: C, 49.88; H, 6.51; N, 3.23%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 80 MHz, 25°C ; siehe Fig. 6): δ (ppm) 5.7–6.0 (s_{br} , $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$), 2.18 (s, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$), 1.66 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.6–1.85 (m, $\text{CH}^x(\text{CH}_3)$), 1.49 (dtr, H^y , $^2J(\text{H}^y,\text{H}^z)$ 11.3, $^3J(\text{H}^y,\text{H}^x)$ 3.0, $^4J(\text{H}^y,\text{H}^z)$ 3.0 Hz), 1.35 (m, $\text{THF} + \text{H}^z$),

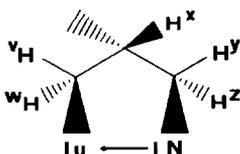


Fig. 6. Schematische Darstellung der aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** resultierenden Anordnung ausgewählter Protonen.

1.10 (d, $\text{CH}^x(\text{CH}_3)$, $^3J(\text{H},\text{H}^x)$ 6.3 Hz), 0.40 (ddd, H^v , $^2J(\text{H}^v,\text{H}^w)$ 12.8, $^3J(\text{H}^v,\text{H}^x)$ 5.8, $^4J(\text{H}^v,\text{H}^v)$ 3.0 Hz), 0.02 (dd, H^w , $^2J(\text{H}^w,\text{H}^v)$ 12.8, $^3J(\text{H}^w,\text{H}^x)$ 10.5 Hz); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , BB, 20.15 MHz, 25°C): $\delta(\text{ppm})$ 108.5–113.5 (m, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$), 72.14 (s, CH_2N), 50.43 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 37.84 (s, LuCH_2), 31.22 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 28.06 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 15.54 (s, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$). MS (EI, 100°C, m/z), wichtigste Peaks in Reihenfolge abnehmender Intensitäten): 58 $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+$, 333 $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{-Lu}]^+$, 42 $[\text{C}_3\text{H}_6]^+$, 253 $[\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{Lu}]^+$, 101 $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$, 433 $[\text{M}]^+$, 312 $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{LuC}_3\text{H}_6\text{NH}_2]^+$, 79 $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4]^+$, 296 $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{LuC}_3\text{H}_6]^+$, 175 $[\text{Lu}]^+$.

Bis(cyclopentadienyl)[(3-dimethylamino)butanoato]yttrium(III) (3)

3.25 g (16.6 mmol) YCl_3 werden in 150 ml THF suspendiert, auf -30°C gekühlt und langsam mit 33.0 ml (33.3 mmol) einer 1.007 M NaCp-THF-Lösung versetzt. Bei der gleichen Temperatur wird dann anschließend eine Lösung von 1.55 g (16.6 mmol) $\text{Li}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ [35] in 40 ml THF zugetropft. Die schmutzigweiße Suspension läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und 12 h rühren. Von der jetzt dunkelgelben Suspension wird das Lösungsmittel abgezogen und der schleimige Rückstand in 50 ml Et_2O aufgenommen. Diese etherische Lösung wird vom ausgefallenen Niederschlag abgetrennt und bei -78°C (Trockeneis-Dewar-Gefäß) zur Kristallisation stengelgelassen, wobei sich zunächst eine zweite ölige Phase ausbildet. Nach weiterem achttägigen Ruhen unter Trockeneiskühlung—in dem aufgrund eines (im nachhinein festgestellten) Haarrisses undichten Kristallisationskolbens—fallen darüberhinaus gelbliche Einkristalle von **3** aus. Ausbeute: 0.89 g (15%). Analysen: Gef.: C, 54.29; H, 5.96; N, 3.08; Y, 24.67; $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{Y}$ (**3**) ber.: C, 55.02; H, 6.35; N, 4.01; Y, 25.40%.

Tetrakis(cyclopentadienyl)bis(μ -trifluormethansulfonato)discandium(III) (4)

5.07 g (10.3 mmol) $\text{Sc}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ [36], gelöst in 130 ml THF, werden bei Raumtemperatur tropfenweise mit 23.3 ml (20.6 mmol) einer 0.886 M NaCp-THF-Lösung versetzt. Das fahlgelbe Reaktionsgemisch wird noch 4 h gerührt, das Solvens abgezogen, der zurückbleibende Schleim in 80 ml Et_2O aufgenommen und die Lösung vom ausgefallenen Niederschlag dekantiert. Aus der fahlgelben etherischen Lösung kristallisiert **4** in Form farbloser Nadeln, deren Ausbeute durch Abkühlen auf -30°C noch gesteigert werden kann. Die isolierten kristallinen Nadeln werden abschließend 10 min im Ölpumpenvakuum trockengezogen. Ausbeute: 2.33 g (70%). Analysen: Gef.: C, 39.44; H, 3.55; $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Sc}_2$ (**4**) ber.: C, 40.75; H, 3.11%. ^1H -NMR (THF- d_8 , 80 MHz, 25°C): $\delta(\text{ppm})$ 6.16 (s, C_5H_5); ^{13}C -NMR (THF- d_8 , BB, 20.15 MHz, 25°C): $\delta(\text{ppm})$ 120.6 (quart, CF_3 , $^1J(\text{C},\text{F})$ 318.0 Hz), 114.18 (s, C_5H_5); ^{19}F -NMR (THF- d_8 , 84.67 MHz, 25°C): $\delta(\text{ppm})$ -75.6 (s, CF_3). MS (EI, 270°C, m/z): wichtigste Peaks in Reihenfolge abnehmender Intensitäten): 129 $[\text{C}_5\text{H}_6\text{ScOH}_2]^+$, 175 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sc}]^+$, 66 $[\text{C}_5\text{H}_6]^+$, 65 $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$, 324 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ScOSO}_2\text{CF}_3]^+$, 583 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sc}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2\text{ScC}_5\text{H}_5]^+$, 259 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{ScOSO}_2\text{CF}_3]^+$, 584 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sc}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2\text{ScHC}_5\text{H}_5]^+$, 585 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sc}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2\text{ScH}_2\text{C}_5\text{H}_5]^+$, 193 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{ScOSO}_2\text{H}_3]^+$, 385 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Sc}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{O})\text{ScC}_5\text{H}_5]^+$, 453 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{ScH}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{OH}_2)\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, 648 $[\text{M}]^+$.

Tetrakis(cyclopentadienyl)bis(μ -trifluormethansulfonato)dilutetium(III) (5)

Entsprechend der Vorschrift zur Synthese von **4** (siehe auch [19]) werden 4.19 g (6.7 mmol) $\text{Lu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ [36] mit 8.8 ml (13.4 mmol) einer 1.522 M NaCp-THF-

Lösung zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. **5** kristallisiert schon bei Raumtemperatur aus der leicht gelblichen etherischen Lösung in Form langer, farbloser Nadeln. Auch hier läßt sich die Ausbeute durch Abkühlen auf -30°C noch merklich verbessern. Ausbeute: 2.06 g (68%). Analysen: Gef.: C, 28.54; H, 2.61; Lu, 38.09; $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{Lu}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (**5**): ber.: C, 29.09; H, 2.22; Lu, 38.52%. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 270 MHz, 25°C): $\delta(\text{ppm})$ 6.15 (s, C_5H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , BB, 20.15 MHz, 25°C): $\delta(\text{ppm})$ 120.8 (quart, CF_3 , $^1J(\text{C},\text{F})$ 318.0 Hz), 111.72 (s, C_5H_5). MS (EI, 210°C , m/z): wichtigste Peaks in Reihenfolge abnehmender Intensitäten): 305 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}]^+$, 843 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2\text{Lu}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$, 259 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{LuOH}_2]^+$, 66 $[\text{C}_5\text{H}_6]^+$, 65 $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$, 306 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuH}]^+$, 454 $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{LuOSO}_2\text{CF}_3]^+$, 389 $[\text{C}_5\text{H}_4\text{LuOSO}_2\text{CF}_3]^+$, 713 $[\text{C}_5\text{H}_3\text{Lu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2\text{Lu}]^+$, 119 $[\text{OSH}_2\text{CF}_3]^+$, 908 $[\text{M}]^+$.

Röntgenstrukturanalysen von **1** und **3**

Röntgenfähige Einkristalle von **1** konnten bei Raumtemperatur nach mehrmaligem Umkristallisieren aus extrem konzentrierten etherischen Lösungen gezüchtet werden, während Einkristalle von **3** aus einer mittels Trockeneis auf -78°C gekühlten etherischen Lösung gewonnen wurden. Unter Verwendung einer speziellen Tieftemperaturtechnik [37] wurde ein geeigneter Kristall von **1** bzw. **3** auf die Spitze eines Glasfadens geklebt und direkt in den von gekühltem Stickstoff umspülten Goniometerkopf ($-113(5)$ bzw. $-133(5)^{\circ}\text{C}$) eines Syntex $P2_1$ -Vierkreisdiffraktometers bzw. eines Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometers eingesetzt.

Die Gittermetrik von **1** konnte durch "Kleinste-Quadrate"-Anpassung an die 2θ -Werte von 20 Reflexen im Bereich $5.9^{\circ} \leq 2\theta \leq 20.6^{\circ}$ ermittelt werden. Während der Datensammlung (h -, k -, l -Grenzen: $0 \rightarrow 7$, $0 \rightarrow 15$, $-9 \rightarrow 9$) wurden alle 100 Scans 2 Kontrollreflexe gemessen. Dabei trat nur eine minimale Intensitätsschwankung auf. Eine entsprechende Korrektur des Datensatzes wurde nicht vorgenommen. Die Intensitätsmessungen wurden einer Lorentz- und einer Polarisationskorrektur unterzogen [38].

Die möglichen Raumgruppen für **1** wurden durch Betrachtung der systematischen Auslöschungen ($0k0$: $k = 2n$) und der normalisierten Strukturfaktorstatistik auf $P2_1$ und $P2_1/m$ eingegrenzt. $P2_1$ konnte durch erfolgreiche Lösung und Verfeinerung als einzig richtige Raumgruppe bestimmt werden.

Die Position des Lutetiums konnte durch eine dreidimensionale Patterson-Synthese [39] bestimmt werden. Die Lagen aller anderen Nicht-Wasserstoffatome wurde durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden und isotrop mittels "Kleinste-Quadrate"-Rechnungen verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen ($d_{\text{C-H}} = 95$ pm [40]) und mit festem Temperaturfaktor ($U_{\text{iso}} = 0.08 \text{ \AA}^2$) zugefügt. Nachdem alle Atome in das Strukturmodell eingegangen waren, wurde eine empirische Absorptionskorrektur [41] durchgeführt. Die daraus resultierende leichte Verschlechterung der Standardabweichungen, verbunden mit einer nur unwesentlichen Verbesserung der Residualwerte, führte zur Verfeinerung mit dem nicht absorptionskorrigierten Datensatz. Anschließend wurden Lutetium sowie die meisten Atome der Dimethylaminopropylgruppierung anisotrop verfeinert. Wegen der auftretenden hohen Temperaturfaktoren für die anderen Atome gingen diese isotrop in die Rechnung ein. Die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe wurden als starre Gruppe ($d_{\text{C-C}} = 142.0$ pm) behandelt.

Nach beendeter Verfeinerung ergaben sich Residualwerte von $R = 0.048$ und $R_w = 0.06$. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese, die aus den abschließenden Strukturformfaktoren berechnet wurde, zeigte eine abschließende Elektronendichte von $1.54 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$.

Die Gitterparameter von **3** wurden durch "Kleinste-Quadrate"-Anpassung der Werte von 114 Reflexen im Bereich $8^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$ erhalten. Drei Monitorreflexe wurden alle 200 Reflexe gemessen, um Kristallzersetzung zu erkennen. Eine Abnahme der Intensitäten um 11.1% wurde beobachtet. Eine entsprechende Korrektur des Datensatzes wurde daher vorgenommen. Alle Daten wurden im Quadranten $-h, +/ -k, +/ -l$ ($-12 \rightarrow 0, -18 \rightarrow 18, -12 \rightarrow 12$) gemessen. Die Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations- [42] und einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS [41], max. und min. Korrekturfaktor 1.61 und 0.57) unterzogen. Die Position der Y-Atome wurde aus einer Patterson-Synthese [39] berechnet. Die folgende Differenz-Fourier-Synthese zeigte alle fehlenden Nicht-Wasserstoffatome. Wasserstoffpositionen wurden bei einem fixierten C-H-Abstand von 95 pm [40] und einem isotropen Temperaturfaktor von $U_{\text{iso}} = 0.05 \text{ \AA}^2$ berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt. Die Verfeinerung aller Parameter durch "Kleinste-Fehlerquadrat"-Matrix Berechnung minimierte den Ausdruck $\Sigma(|F_o| - s|F_c|)^2$, wobei alle Strukturformfaktoren einheitlich gewichtet wurden.

Bei beiden Strukturuntersuchungen wurden die Formfaktoren der Neutralatome den Auflistungen von Cromer und Mann [43] entnommen. Korrekturfaktoren für den Real- und Imaginärteil der anomalen Dispersion wurden auf alle Atomformfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome angewendet [44]. Die Formfaktoren der Wasserstoffe stammen von Stewart, Davidson, und Simpson [45]. Alle Differenz-Fourier-Synthesen und Verfeinerungsrechnungen erfolgten mit Hilfe des Programms SHELX76 [46]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **1** und **3** können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56201, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde von Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium von J.A.M.-M.), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Bundesminister für Bildung und Forschung im Rahmen des Graduiertenkollegs "Synthese und Struktur niedermolekularer Verbindungen" finanziell unterstützt.

Literatur

- 1 H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 A.L. Wayda, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Organometallics*, 3 (1984) 939.
- 3 M.D. Rausch, D.F. Foust, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 241.
- 4 A.L. Wayda und R.D. Rogers, *Organometallics*, 4 (1985) 1440.
- 5 A. Shakoor, K. Jacob und K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 521 (1985) 57.
- 6 G.B. Deacon und D.L. Wilkinson, *Aust. J. Chem.*, 42 (1989) 845.
- 7 T.D. Tilley, R.A. Andersen, A. Zalkin und D.H. Templeton, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2644.
- 8 K.H. den Haan, G.A. Luinstra, A. Meetsma und J.H. Teuben, *Organometallics*, 6 (1987) 1509.

- 9 M.A. St. Clair und B.D. Santarsiero, *Acta Crystallogr.*, Sect. C, 45 (1989) 850.
- 10 W.E. Piers, P.J. Shapiro, E.E. Bunel und J.E. Bercaw, *Synlett*, 2 (1990) 74.
- 11 R.E. Maginn, S. Manastyrskij und M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 672.
- 12 R.S.P. Coutts und P.C. Wailes, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 117.
- 13 Z. Ye, H. Ma und Y. Yu, *J. Less-Common Met.*, 126 (1986) 405.
- 14 G.B. Deacon, G.D. Fallon, P.I. MacKinnon, R.H. Newnham, G.N. Pain, T.D. Tuong und D.L. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) C21.
- 15 B.K. Campion, R.H. Heyn und T.D. Tilley, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 4355.
- 16 J. Zhou, Y. Ge und C. Qian, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 14 (1984) 651.
- 17 R.D. Fischer und G. Bielang, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 61.
- 18 R.D. Fischer und G. Bielang, *Am. Chem. Soc. Symposium Series*, 131 (1980) 59.
- 19 H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) C5.
- 20 W.J. Evans, A.L. Wayda, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 292.
- 21 H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks und J. Pickardt, *Organometallics*, 1 (1982) 1194.
- 22 R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, Sect. A, 32 (1976) 751.
- 23 H. Schumann, E. Palamidis und J. Loebel, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 45.
- 24 H. Schumann, P.R. Lee und A. Dietrich, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1331.
- 25 S.J. Schuchart Wasson, D.E. Sands und W.F. Wagner, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 187.
- 26 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.
- 27 W.J. Evans, M.A. Hozbor, S.G. Bott, G.H. Robinson und J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1990.
- 28 W.J. Evans, J.H. Meadows, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1291.
- 29 W.J. Evans, J.H. Meadows, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Organometallics*, 2 (1983) 1252.
- 30 W.J. Evans, J.M. Olofson und J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2308.
- 31 W.J. Evans, J.M. Olofson und J.W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 4308.
- 32 W.J. Evans, R. Dominguez und T.P. Hanusa, *Organometallics*, 5 (1986) 1291.
- 33 W.J. Evans und M.S. Sollberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 6095.
- 34 W.J. Evans, M.S. Sollberger, S.I. Khan und R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 439.
- 35 K.-H. Thiele, E. Langguth und G.E. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 462 (1980) 152.
- 36 R.D. Howells und J.D. McCown, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 69.
- 37 M. Veith und H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, 30 (1974) 1806.
- 38 XTL, Datenreduktionsprogramm, Nicolet, Madison, USA (1987).
- 39 G.M. Sheldrick, *SHELXS 86*, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, Deutschland (1986).
- 40 M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1213.
- 41 N. Walker und D. Stuart, *DIFABS*, *Acta Crystallogr.*, Sect. A, 39 (1983) 158.
- 42 B.A. Frenz, *Enraf-Nonius, SDP-Plus Structure Determination Package*, Version 5.0, Enraf-Nonius, Delft, Niederlande (1988).
- 43 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, Sect. A, 24 (1968) 321.
- 44 D.T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 45 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 46 G.M. Sheldrick, *SHELX 76*, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England (1976).
- 47 C.K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1976).