

JOM 23078

Umlagerung von Tetrahydrofuran im Lanthanoid-Organyl: Die Kristall- und Molekülstrukturen von Bis(cyclopentadienyl)ytterbium(III) (μ -n-buten-2-olat) und Bis(methylcyclopentadienyl)ytterbium(III) (μ - η^2 : η^1 -tetrahydrofuran-2-olat)

Gassan Massarweh und R. Dieter Fischer

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 2. Juli 1992)

Abstract

The two new complexes $[(C_5H_5)_2Yb^{III}(C_2H_2(N^tBu)_2)]_n$ (1) and $[(C_5H_4CH_3)_2Yb^{III}OC_{10}H_{19}]_n$ (3), respectively ($n \geq 1$; $(C_{10}H_{19}O)^- = (-)$ -mentholate), react with tetrahydrofuran to give the modified alkoxide systems $[(C_5H_5)_2Yb^{III}(\mu-OCH_2CH=CHCH_3)]_2$ (2) and $[(C_5H_4CH_3)_2Yb^{III}(\mu-OCH(CH_2)_3O)]_2$ (4). Both 2 and 4 have been subjected to single-crystal X-ray analyses. 2: Triclinic, $P\bar{1}$; a 807.8(2), b 846.7(2), c 1086.1(4) pm; α 111.9(2), β 91.03(2), γ 113.15(2)°; $R = 0.090$ ($R_w = 0.091$). 4: Monoclinic, $P2_1/n$; a 1016.9(4), b 1256.6(5), c 1201.9(4) pm; β 90.52(31)°; $R = 0.044$ ($R_w = 0.041$).

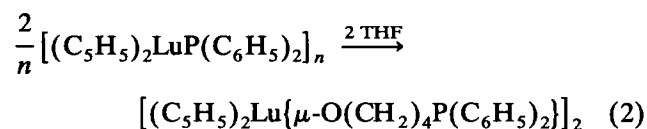
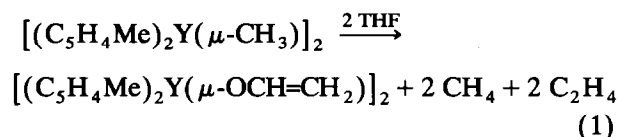
Zusammenfassung

Die zwei neuen Komplexe $[(C_5H_5)_2Yb^{III}(C_2H_2(N^tBu)_2)]_n$ (1) und $[(C_5H_4CH_3)_2Yb^{III}OC_{10}H_{19}]_n$ (3) ($n \geq 1$; $(C_{10}H_{19}O)^- = (-)$ -Mentholat) reagieren mit Tetrahydrofuran zu den modifizierten Alkoxidsystemen $[(C_5H_5)_2Yb^{III}(\mu-OCH_2CH=CHCH_3)]_2$ (2) bzw. $[(C_5H_4CH_3)_2Yb^{III}(\mu-OCH(CH_2)_3O)]_2$ (4). Sowohl 2 als auch 4 wurde einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterzogen. 2: Triklin, $P\bar{1}$; a 807.8(2), b 846.7(2), c 1086.1(4) pm; α 111.9(2), β 91.03(2), γ 113.15(2)°; $R = 0.090$ ($R_w = 0.091$). 4: Monoklin, $P2_1/n$; a 1016.9(4), b 1256.6(5), c 1201.9(4) pm; β 90.52(31)°; $R = 0.044$ ($R_w = 0.041$).

1. Einleitung

Zahlreiche — in aller Regel ungeplante — Fälle der Spaltung eines Tetrahydrofuranmoleküls (THF) in der Koordinationssphäre von Lanthanoid- bzw. Actinoidionen sind bis heute bekanntgeworden [1–5]. Die Gln. (1) und (2) geben exemplarisch zwei Reaktionen [1,2] wieder, die nicht nur zu verschiedenartigen Produkten führen, sondern wohl auch unterschiedlichen

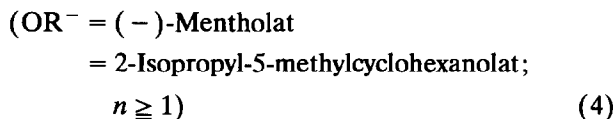
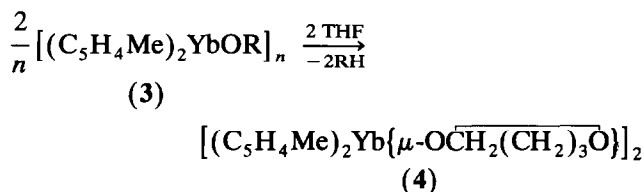
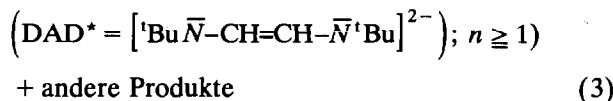
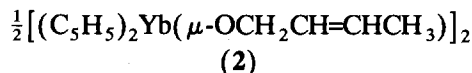
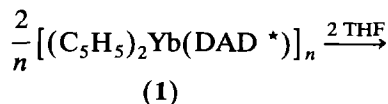
Mechanismen (vgl. Diskussion) folgen:



Wir berichten hier über zwei neue Varianten der Lanthanoidorganyl-assistierten THF-Umwandlung, von denen eine (Gl. (4)) sogar ohne die sonst allgemein

Correspondence to: Dr. R.D. Fischer.

beobachtbare Spaltung einer C–O-Bindung des zyklischen Ethers abläuft:



2. Darstellung und Molekülstruktur von 2

Umsetzung von $(C_5H_5)_2YbCl_2(THF)_3$ [6] mit $K_2[DAD^*]$ [7] in THF führt in guter Ausbeute zu dem neuen, gelbgrünen Gemischtligandenkomplex $[CpYb(DAD^*)]_n$ ($n \geq 1$; 1). Dessen drei, auf Grund seines Paramagnetismus isotrop verschobene 1H NMR-Signale (Lsgsm.: THF- d_6) erscheinen in für Yb^{III} -Organyle nicht untypischen Bereichen und unterscheiden sich somit deutlich von den extrem verschobenen 1H -Resonanzen von Lanthanoidkomplexen mit dem selbst paramagnetischen $[DAD^*]^-$ -Radikalanion als Ligand (vgl. Tab. 1). Das NIR/VIS-Absorptionsspektrum von 1 zeigt mehrere relativ breite Absorptionen in dem für f–f-Ligandenfeldübergänge von Yb^{III} charakteristischen Bereich zwischen 900 und 1000 nm (Abb. 1).

Unter Lichtausschluß kristallisiert 1 aus THF bei $-30^\circ C$ innerhalb weniger Stunden in Form wohl ausgebildeter gelblichgrüner Kristalle. Allerdings gelang es

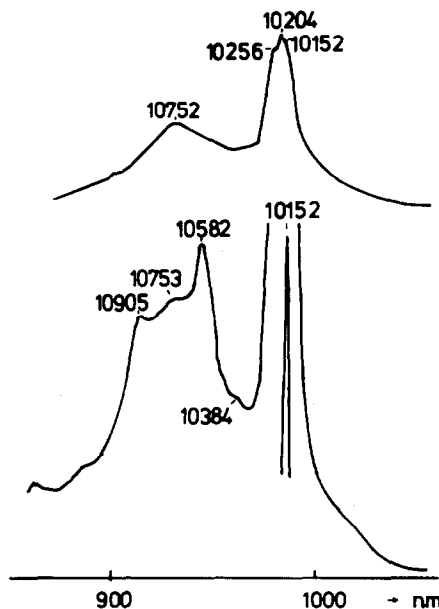


Abb. 1. Absorptionsspektren im NIR/VIS-Bereich von 1 (oben) und 2 (unten).

bislang trotz intensiver Bemühungen nicht, einen der durchweg schon im Schutz/Kühlgas-Strom (N_2 bzw. auch Ar) extrem empfindlichen Kristalle von 1 unverändert für eine erfolgreiche Röntgenstrukturanalyse zu präparieren (vgl. Exper. Teil). Am Licht und bei Raumtemperatur verfärbten sich THF-Lösungen von 1 indessen mehr oder weniger schnell von gelbgrün nach orange, und bei $-30^\circ C$ entstehen allmählich orangerote Kristalle eines N-freien Folgeprodukts 2. Die an einem sorgfältig ausgesuchten Kristall bei $-100^\circ C$ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab, daß in 2 jedes Yb^{III} -Ion überraschenderweise zwei C_5H_5 - und keinen DAD^* -Liganden mehr trägt. Die Koordination eines Butenolatliganden deutet an, daß die Umwandlung: $1 \rightarrow 2$ offensichtlich von der Spaltung je eines THF-Moleküls pro Yb^{III} -Ion begleitet wird.

Abbildung 2 gibt die Molekülstruktur von 2 wieder, und Tab. 2 die Werte zahlreicher Bindungsabstände und Winkel. 2 ist ein weiterer Vertreter des in letzter Zeit zunehmend häufiger untersuchten Lanthanoid

TABELLE 1. $\delta(^1H)$ -Werte (in ppm) verschiedener Komplexe mit dem Liganden $DAD^* = {}^tBuNCHCHN{}^tBu$

	Cp'	H(tBu)	H(Methin)	Ref.
$[CpYb(DAD^*)]_n$ ^a	-23	+44	-58; -60	diese Arbeit
$CpYbCl_2(THF)_3$ ^a	-32.8			6b
$[Yb(DAD^*)_3]$		+54	-220	8
$[Nd(DAD^*)_3]$		-8.6	-171.6	9
$[Sm(DAD^*)_3]$		-6.7	-222.3	9
$Cp'_2Sm(DAD^*)$ ^b	3.75	-20.66	-375	10

^a Cp' = C_5H_5 . ^b Cp' = C_5Me_5 .

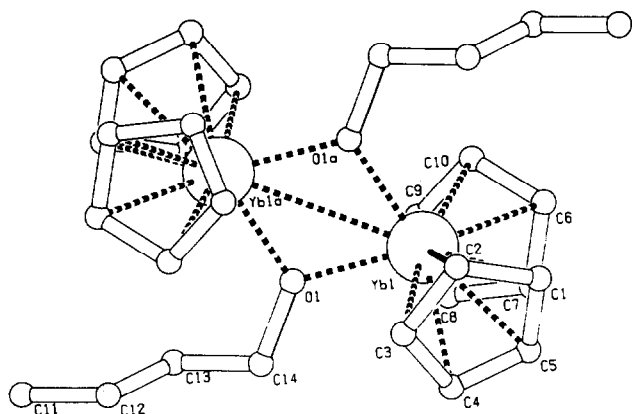


Abb. 2. PLUTON-Plot der Molekülstruktur von 2.

TABELLE 2. Ausgewählte interatomare Abstände (pm) bzw. Bindungswinkel (°) von 2

Yb1-C1	265.4(17)	Yb1-C6	261.4(19)
Yb1-C2	265.8(17)	Yb1-C7	266.2(15)
Yb1-C3	262.6(18)	Yb1-C8	265.0(18)
Yb1-C4	264.5(16)	Yb1-C9	261.2(18)
Yb1-C5	266.6(16)	Yb1-C10	264.4(17)
Yb1-O1	222.0(11)	Yb1-O1a	219.7(11)
Yb1-Yb2	353.24(15)	C12-C13	133.0(2)
O1-C14	141.0(2)	C11-C12	148.0(3)
C13-C14	153.0(2)	Yb1-Z2	234.9(4)
Yb1-Z1	235.0(5)		
O1-Yb1-Z1	107.1(3)	O1-Yb1-Z2	110.0(3)
O1a-Yb1-Z1	113.9(3)	O1a-Yb1-Z2	111.76(3)
O1-Yb1-O1a	73.7(4)	Z1-Yb1-Z2	127.11(4)
O1-C14-C13	112(1)	C14-C13-C12	124(2)
		C13-C12-C11	124(2)

(III)organyltyps: $[\text{Cp}'_2\text{Ln}(\mu\text{-OR})_2]$ ([11] ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$; vgl. auch Gln. (1) und (2)). Als einzige $\text{Cp}'_2\text{Yb}^{\text{III}}$ -Alkoxide sind bislang zwei Vertreter des einkernigen Komplexstyps: $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{OR})(\text{NH}_3)$ ($\text{R} = \text{CMe}_3, \text{SiMe}_3$ [11d]) beschrieben worden.

Wie die C-C-Bindungsabstände und Winkel im OC_4H_7 -Liganden (Tab. 2) belegen, liegt die hier grundsätzlich zu erwartende Doppelbindung mittel- und nicht endständig. Die praktisch einheitlichen Yb-O-Abstände im planaren $\text{Yb}_2(\mu\text{-O})_2$ -Fragment sind am besten mit denen in $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}(\mu\text{-OSO}_2\text{CF}_3)]_2$ (222.5–225.0 pm [12]) vergleichbar. Der relativ kurze Yb...Yb-Abstand von 353.2 pm wird nur von dem in $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}(\mu\text{-Me})_2]$ (348.4 pm [13]), den Lu...Lu-Abständen in mehreren entsprechenden Lu-Organen [2,14] sowie dem $\text{Yb}^{\text{III}} \cdots \text{Yb}^{\text{II}}$ -Abstand in $[\text{Ph}_2(\text{THF})\text{Yb}(\mu\text{-Ph})_3\text{Yb}(\text{THF})_3]$ (331.7 bzw. 333.6 pm [15a]) unterboten. Die Yb-C(Ring)-Abstände und Z1-Yb-Z2-Winkel (Z: Ringzentrum) liegen in den für $[\text{Cp}'_2\text{Yb}(\mu\text{-X})_2]$ -Systeme charakteristischen Bereichen.

3. Darstellung und Molekülstruktur von 4

In Toluol reagiert grünes $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{Yb}^{\text{III}}$ mit (-)-Menthol im Molverhältnis 1:1 spontan zu dem rotorangenen, angesichts des beträchtlichen Raumbedarfs eines Mentholatrestes möglicherweise sogar einkernigen Komplex: Bis(methylcyclopentadienyl)ytterbium (III)mentholat, 3, und freiem Methylcyclopentadien. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von paramagnetischem 3 (Abb. 3) zeigt bei Raumtemperatur eine große Vielzahl von relativ scharfen, stark isotrop verschobenen Signalen, welche nicht zuletzt auch auf die Chiralität des Mentholatliganden zurückzuführen sein dürfte. So sollte pro Metallion nicht nur ein diastereotopes $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ -Ligandenpaar vorliegen, sondern auch die zur Me-Gruppe α - bzw. β -ständigen H-Atome jedes einzelnen $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ -Liganden für sich lassen Diastereotopie erwarten. Günstigere Voraussetzungen für eine erfolgreiche Zuordnung sämtlicher $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen bieten die gleichfalls paramagnetischen Pr^{III} -Homologen von 3 mit $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$, die an anderer Stelle beschrieben werden sollen [16]. — Ähnlich wie auf das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3 wirkt

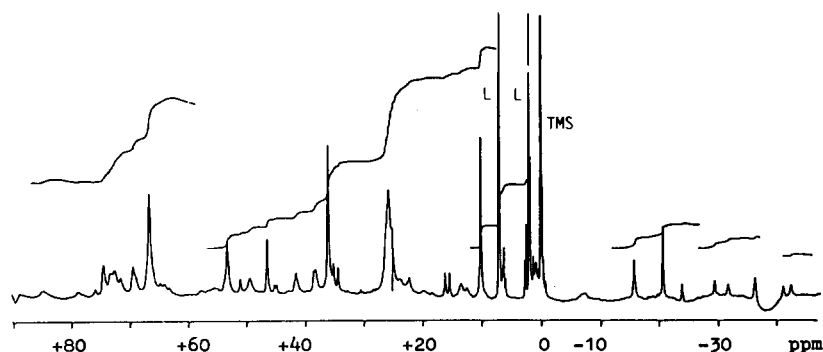
Abb. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3 (Lsgsm.: Toluol- d_8).

TABELLE 3. Circulardichroismus der f-f-Kristallfeldübergänge von 3 sowie f-f-Absorptionsmaxima (in cm^{-1}) von 3 und 4

CD-Maxima ^a	Absorpt.-Maxima ^b	
		9615
		9872
+2.41(9990)	<i>10000</i>	<i>10050</i>
+3.62(10122)	10163	
-5.75(10215)		10204
		10309
-3.01(10449)	<i>10438</i>	10341
+1.01(10526)		
+1.36(10605)	10638	10593
-1.61(10834)	10788	10764
		10846

^a $10^3 \cdot \Delta\epsilon$ von 3 (Lsgsm. Toluol), in Klammern korrespondierende Wellenzahlen. ^b links von 3 in Toluol-, rechts von 4 in THF-Lsg. (jeweils intensivste Banden sind kursiv).

sich die Chiralität des (-)-Mentholatliganden auch auf die 4f-„Leucht“elektronen aus: So zeigen zahlreiche f-f-Kristallfeldübergänge des Yb^{III}-Ions von 3 auch ausgeprägten Circulardichroismus (CD [17]; vgl. Tab. 3).

Die eher gelb- statt rotorangen Lösungen von 3 in THF-*d*₈ bzw. THF (sowie auch in 2-Me-THF) liefern ¹H-NMR-Spektren ohne nennenswert isotrop verschobene Signale. Mit dem in Toluol erhaltenen NIR/VIS-Spektrum von 3 sind die in THF-Lösung aufgenommenen Spektren nicht mehr identisch; zugleich zeigen sich im Bereich der in THF-Lösung auftretenden f-f-Kristallfeldübergänge keine mit unserem Dichrographen auch nur andeutungsweise wahrnehmbaren CD-Effekte. Entsprechend verhält sich auch das orange Produkt 4 der direkten Umsetzung von (C₅H₄-CH₃)₃Yb mit (-)-Menthol (1:1) in THF anstelle von Toluol. Da sich die Konstitution von 4 weder IR-spektroskopisch noch elementaranalytisch befriedigend aufklären ließ, wurde die Röntgenstrukturanalyse eines aus einer konzentrierten THF-Lösung von 4 gewonnenen Einkristalls durchgeführt.

Die Molekülstruktur von 4 (Abb. 4; Tab. 4) deutet an, daß im Zuge der Reaktion von 3 mit THF der chirale, 2-Isopropyl-5-methylcyclohexylrest vom metallgebundenen Alkoholat-O-Atom abgespalten wird. Offensichtlich lagert sich dieses dabei an ein α -C-Atom eines bereits koordinierten THF-Moleküls an und verbrückt zugleich zwei (C₅H₄Me)₂Yb-Einheiten. Die Koordinationssphäre jedes Yb-Ions von 4 umfaßt somit drei Sauerstoffatome, wodurch der Yb...Yb-Abstand in 4 gegenüber dem in 2 (353.2 pm) auf 372.2 pm anwächst. Entsprechend verlängern sich die Yb-O-Abstände im wiederum planaren Yb₂(μ -O)₂-Fragment auf 225.8 bzw. 228.1 pm. Der Yb-O₂-Wechselwirkung in 4 kommt — vermutlich sterisch bedingt — mit 245.5 pm einer der bislang längsten Yb-O (THF)-Abstände zu

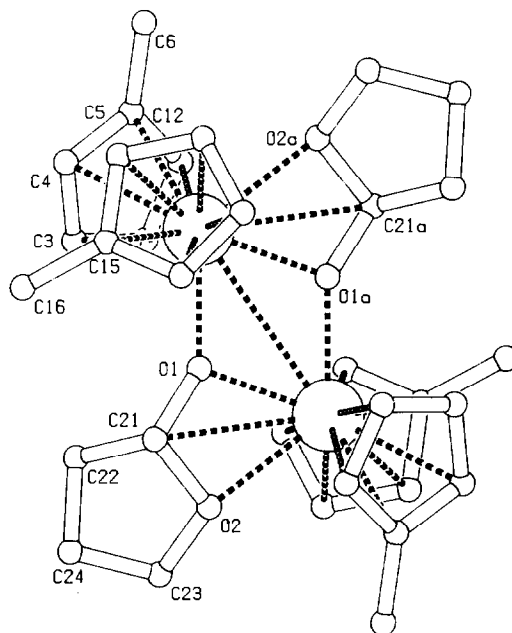
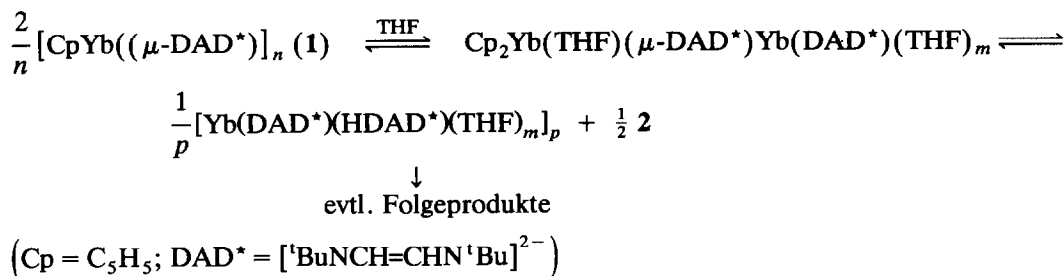


Abb. 4. PLUTON-Plot der Molekülstruktur von 4.

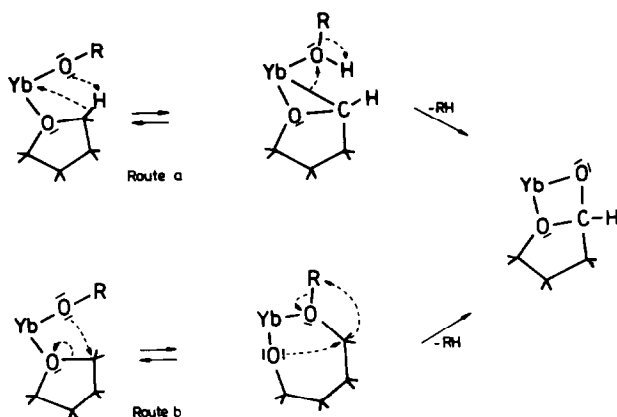
(vergleichbar lange Yb-O-Abstände in [Ph₂(THF)Yb(μ -Ph)₃Yb(THF)₃]: 252.6, 250.2, 243.9 pm [15a]). Die Abstände: Yb-Z und Winkel Z1-Yb-Z2 etc. unterscheiden sich praktisch nicht von denen in 2. Der Abstand Yb-C21 ist mit 294.6(9) pm deutlich kürzer als die jeweils kürzesten intermolekularen Ln-C'-Abstände in polymeren [(C₅H₅)₃Ln]_n-Systemen mit Ln = Y (310.8 pm [18]), Er (313.7 pm [19]) und Tm (324.3 pm [19]). Das zu C21 gehörende, kristallographisch sogar lokalisierte H-Atom H100 liegt allerdings vom Metallion abgewandt, so daß hier keine agostische Wechselwirkung zustandekommen kann.

TABELLE 4. Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) bzw. Bindungswinkel von 4

Yb-C1	266.4(1)	Yb1-Yb2	372.23(7)
Yb-C2	263.8(1)	Yb-C11	267.1(1)
Yb-C3	264.8(12)	Yb-C12	265.5(1)
Yb-C4	266.3(1)	Yb-C13	267.6(9)
Yb-C5	268.1(1)	Yb-C14	266.0(9)
Yb-O1a	224.2(5)	Yb-C15	267.7(1)
Yb-O1	228.2(5)	C15-C16	153.0(1)
C5-C6	150.5(13)	O1-C21	137.5(1)
Yb-C21	294.6(9)	C21-O2	147.0(1)
Yb-O2	246.2(6)	C21-C22	151.3(13)
C23-O2	144.6(11)	C23-C24	150.6(15)
C22-C24	152.4(12)	Yb-Z2	238.5(1)
Yb-Z1	237.5(1)		
O1-Yb1-Z1	115.06(12)	O1-Yb1-Z2	116.99(12)
O1a-Yb-Z1	105.00(13)	O1a-Yb1-Z2	104.31(12)
O1-Yb-O1a	69.26(18)	Yb1-O1-Yb1a	110.7(2)
Z1-Yb-Z2	126.48(2)		



Schema 1.



Schema 2.

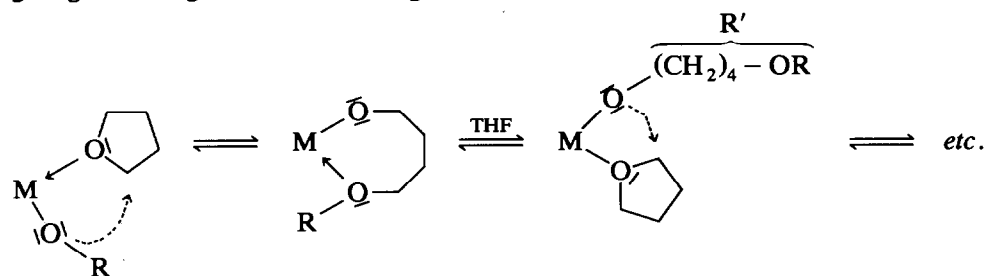
Obwohl das Yb₂(μ-O)₂-Fragment von 4 zwei unterschiedlich lange Yb–O-Abstände enthält, liegt im Molekülschwerpunkt eindeutig ein Inversionszentrum; mithin bilden die zwei metallverbrückenden, chiralen Tetrahydrofuran-2-olat-Liganden jeweils ein Enantiomerenpaar. Dieser Befund erklärt zwanglos das Ausbleiben chiroptischer Effekte (CD) im NIR/VIS-Bereich. Freies Tetrahydrofuran-2-ol ist erstmals 1924 dargestellt worden [20], unseres Wissens ist dieser überwiegend zyklisierte Oxyalkohol CHO(CH₂)₃OH bis heute nicht gezielt als Ligand in Metallkomplexen eingesetzt worden. Ausgehend von THF und entsprechenden Alkoholen (u.a. auch von Menthol) gelingt allerdings unter Mitwirkung des Oxidationsmit-

tels (Et₃NH)₃[Ce^{IV}(NO₃)₆] die Synthese verschiedener 2-Tetrahydrofuranylether [21].

4. Diskussion

Die hier nachgewiesene Bildung von 2 aus 1 (Gl. (4)) muß drei unterschiedliche Schritte umfassen, deren Reihenfolge vorerst offenbleibt: (a) den Übergang vom *Mono-* in einen *Bis*(cyclopentadienyl)ytterbium-Komplex, (b) die vollständige DAD*-Ablösung von einem Teil (wahrscheinlich der Hälfte) aller Yb^{III}-Ionen und (c) die eigentliche Spaltung der C–O-Bindung eines bereits koordinierten THF-Moleküls. Intramolekulare Ligandenumgruppierungen in mehrkernigen Lanthanoidorganyle sind keineswegs ungewöhnlich; im vorliegenden Fall könnte konzertiert mit der Umlagerung: DAD*(verbrückend) → DAD*(nichtverbrückend) der Platzwechsel eines η⁵-Cp-Liganden erfolgen (Schema 1).

Die Bildung eines n-Butenolatliganden mit *mittelständiger* Doppelbindung legt eine Variante der nach Gl. (1) ablaufenden THF-Spaltung nahe, deren mögliche Ursache die besondere Nähe eines β-H-Atoms des THF-Liganden zu einem N-Atom eines DAD*-Liganden sein könnte. An Übergangsmetalle koordinierte DAD*-Dianionen sind als Endiamid-Liganden erwartungsgemäß starke Protonenakzeptoren [8]. Interessant erscheint in diesem Zusammenhang auch, daß aus (C₅H₄CH₃)₃Yb und ungeladenem DAD in THF nicht das zweikernige Addukt:



Schema 3.

TABELLE 5. Für die Röntgenstrukturanalysen von **2** und **4** relevante Kristallparameter

Komplex	$[(C_5H_5)_2YbOC_4H_7]_2$ (2)	$[(C_5H_4CH_3)_2YbOC_4H_7O]_2$ (4)
Formel	$C_{28}H_{34}O_2Yb_2$	$C_{32}H_{42}O_4Yb_2$
Molmasse	748.4	836.4
Kristalldimension (mm)	^a	$0.18 \times 0.006 \times 0.005$
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Gitterkonstanten (pm bzw. °)	a 807.8(2) b 846.7(2) c 1086.1(4) α 111.9(2) β 91.03(2) γ 113.15(2)	1016.9(4) 1256.6(5) 1201.9(4) 90.52(31)
Zellvolumen ($\times 10^6$ pm ³)	619.56	1535.8
Z	2	4
μ (cm ⁻¹)	129.2	60.6
$F(000)$	360	980
$2\theta(\min)/2\theta(\max)$ (°)	2.5/60	4.5/55
Ber. Dichte (g cm ⁻³)	2.01	1.70
Symmetrieunabh. Reflexe	2440	3272
Signifik. Reflexe	2298	2589
Gewichtungsschema w	mit $ F_o \geq 6\sigma(F_o)$ $[\sigma^2(F_o) + 0.00003 F_o^2]^{-1}$	mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$ $[\sigma^2(F_o) + 0.0003 F_o^2]^{-1}$
R	0.0912	0.044
R _w	0.0912	0.041
Zahl der variierten Parameter	146	176
Meßtemperatur (K)	170	300
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4 (Cu K α)	Syntex P2 ₁ (Mo K α)

^a Nicht ermittelt ("Ölmethode").

(Cp'₃Yb)₂(μ -DAD), sondern in relativ hoher Ausbeute nur das "Oxid": $[(C_5H_4CH_3)_2Yb(THF)]_2(\mu-O)$ entsteht [22]. Nicht völlig auszuschließen ist, daß auch hier das verbrückende O-Atom aus einem THF-Molekül stammt.

Die Bildung von **4** aus **3** und THF (Gl. (4)) könnte grundsätzlich durch einen Protonenübergang (Schema 2, Route a) oder durch einen nukleophilen Angriff des Mentholat-O-Atoms am α -THF-C-Atom (Schema 2, Route b) eingeleitet werden. Entsprechend modifiziert starten wahrscheinlich auch die in Gl. (1) bzw. Gl. (2) wiedergegebenen Reaktionen. Beide Routen von Schema II durchlaufen Intermediäre, die sich u.a. durch RH-Abspaltung endgültig stabilisieren könnten. Route b ähnelt im übrigen dem Mechanismus der (Lewis-) säurekatalysierten Polymerisation von THF [23] (Schema 3).

Die Dissymmetrie des (-)-Mentholatliganden vermag die Reaktion am α -C-Atom des THF-Liganden offenbar nicht enantioselektiv zu steuern. Vermutlich aus sterischen Gründen tritt jeweils ein racemisches Einkernkomplex-Paar zum dimeren Endprodukt **4** zusammen. Der Ersatz von **3** in Gl. (4) durch entsprechende Pr^{III}-Homologe (Cp' = C₅H₅ bzw. C₅H₄Me) führte bislang nicht zu Pr-Homologen von **4**

[16]. Mit 2-Methyltetrahydrofuran reagiert **3** hingegen zu einem komplizierten isomerenmisch.

5. Experimentelles

Sämtliche Operationen wurden unter strikter Schutzgasatmosphäre (N₂; Schlenk-Technik) durchgeführt. FT-IR-Spektrometer: Perkin-Elmer Mod. 1720; NMR-Spektrometer: Bruker WP 80, NIR/VIS-Spektralphotometer: Cary Mod. 17; Circular dichrometer: Jasco Mod. J 200-D mit Datenprozessor DP-500 N. $[C_5H_5Yb(C_2H_2(N^tBu)_2)]$ (**1**): 127 mg (0.75 mmol) C₂H₂(N^tBu)₂ (DAD) wurden mit 60 mg (1.5 mmol) Kalium in 70 ml THF bis zur vollständigen Abreaktion des Kaliums bei Raumtemperatur (RT) verrührt. Zur erhaltenen Lösung wurden 428 mg (0.75 mmol) (C₅H₅)YbCl₂ · 3THF [6a] gegeben. Nach 12stündigem Rühren bei RT, Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein gelbgrüner Feststoff (**1**). Ausbeute: ca. 80%, Fp. unter Zers.: 225–235°C. Elementaranalysen. Gef.: C, 44.6; H, 5.6; N, 5.0. C₁₅H₂₅N₂Yb ber.: C, 44.30; H, 6.15; N, 6.8%. IR: 1462 s, 1475 s, 1600 (C=C), 1630 (N=C) cm⁻¹. Ein olivgrüner Kristall von **1** aus einer THF-Lösung (-30°C) konnte lediglich soweit präpariert werden, daß die Ermittlung

seiner Gitterkonstanten (in pm bzw. °) gelang: a 806.8, b 815.9, c 1106.1; α 70.452, β 81.129, γ 75.602.

$[(C_5H_5)_2YbOC_4H_7]_2$ (**2**): Die Farbe konzentrierter Lösungen von **1** in THF veränderte sich bei $-30^\circ C$ innerhalb von ca. 5 Tagen gelegentlich von gelbgrün nach gelborange. Nach weiteren 7 Tagen ließen sich aus solchen etwas eingeeengten Lösungen für röntgenographische Untersuchungen taugliche Kristalle gewinnen.

$(C_5H_4CH_3)_2YbOC_{10}H_{19}$ (**3**): Zu einer klaren Lösung von 442 mg (1.1 mmol) $(C_5H_4CH_3)_3Yb$ in 10 ml Toluol wurde bei RT eine Lösung von 168 mg (1.1 mmol) (–)-Menthol (Aldrich 99.8%) in 3 ml Toluol hinzugegropft. Die anfangs grüne Farbe schlug dabei spontan nach orange um. Nach 2 Stunden Rühren, Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein rotoranger Feststoff (**3**) in Ausbeuten von über 90%. Fp: 110–115°C. Elementaranalysen. Gef.: C, 52.34; H, 6.70. $C_{22}H_{33}OYb$ ber.: C, 54.21; H, 6.98%.

$(C_5H_4CH_3)_2YbOC_4H_7O_2$ (**4**): Zu einer Lösung von 540 mg (1.3 mmol) $(C_5H_4CH_3)_3Yb$ in 10 ml THF wurde bei RT eine Lösung von 206 mg (1.3 mmol) (–)-Menthol in 4 ml THF hinzugegropft. Nach 2stündigem Rühren der so erhaltenen orangen Lösung, Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels wurde in Ausbeuten von über 90% festes, gelboranges **4** erhalten. Zers.-Temp.: $\geq 180^\circ C$. Elementaranalysen. Gef.: C, 48.6; H, 6.6. $C_{16}H_{21}O_2Yb$ ber.: C, 49.16; H, 5.30%.

Einkristalle von **4**: Für die Röntgenstrukturanalyse optimale Kristalle bildeten sich nach ca. 7 Tagen aus gekühlten ($-30^\circ C$), gesättigten Lösungen (THF) von direkt in THF dargestelltem **4**. Kristalle von **4** wurden in zuvor konditionierte Lindemann-Kapillaren eingeführt, und diese unter Schutzgas zugeschmolzen. Kristalle von **2** wurden mittels der sog. "Ölmethode" für die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse präpariert.

Röntgenstrukturanalysen [24*]: Die wichtigsten Kristalldaten von **2** und **4** sind in Tab. 5 zusammengestellt. Mittels dreidimensionaler Patterson-Synthesen wurden jeweils die Positionen der Yb-Atome bestimmt; anschließende Differenz-Fourier- und LSQ-Rechnungen ergaben die Lagen der C- bzw. O-Atome. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert; die Verfeinerung der H-Atome (Ausnahme: H100 von **4**) erfolgte mit einem auf 96 pm fixierten C–H-Abstand und einem gemeinsamen Temperaturfaktor. Das Wasserstoffatom H100 des chiralen C-Atoms C21 konnte direkt lokalisiert werden. Angesichts der hohen Absorptionskoeffizienten wurden für **2** eine nu-

TABELLE 6. Atomkoordinaten von **2**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb(1)	0.47345(8)	0.34377(8)	0.33069(7)	0.0135(3)
O(1)	0.646(1)	0.630(1)	0.484(1)	0.019(3)
C(1)	0.689(2)	0.183(2)	0.220(1)	0.024(4)
C(2)	0.749(2)	0.259(2)	0.368(1)	0.025(5)
C(3)	0.599(2)	0.154(2)	0.419(1)	0.026(4)
C(4)	0.457(2)	0.012(1)	0.302(1)	0.022(4)
C(5)	0.513(2)	0.032(1)	0.185(1)	0.021(4)
C(6)	0.400(2)	0.363(2)	0.102(1)	0.029(5)
C(7)	0.259(2)	0.191(2)	0.090(1)	0.023(4)
C(8)	0.151(2)	0.235(2)	0.185(2)	0.034(5)
C(9)	0.225(2)	0.431(2)	0.256(1)	0.030(5)
C(10)	0.379(2)	0.516(2)	0.203(1)	0.025(4)
C(11)	0.956(3)	0.674(3)	0.125(2)	0.042(6)
C(12)	0.866(2)	0.741(2)	0.238(1)	0.027(4)
C(13)	0.877(1)	0.715(2)	0.351(1)	0.025(4)
C(14)	0.784(2)	0.783(2)	0.467(1)	0.034(5)

merische bzw. für **4** empirische und numerische Absorptionskorrekturen durchgeführt. Für **4** wurde erst der letzte Verfeinerungslauf unter Berücksichtigung einer Sauerstoff-Streukurve für das — zunächst als ein C-Atom angesehene — Sauerstoffatom O2 wiederholt. Die hierdurch erreichte Verbesserung des R_w -Werts (von 4.7 nach 4.3%) ist signifikant. Die Resteлектронendichten betragen 3.08 (**2**) bzw. 0.86 e \AA^{-3} . Alle Peaks mit hoher Elektronendichte liegen nah am Yb-Atom. Die Tabellen 6 und 7 enthalten die Ortskoordinaten von **2** und **4**. In Ref. 25 sind die hier insgesamt verwendeten Rechenprogramme zusammengestellt.

TABELLE 7. Atomkoordinaten von **4**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Yb(1)	0.10302(3)	0.11903(2)	0.47086(3)	0.0349(1)
O(1)	0.1019(5)	–0.0589(4)	0.4856(4)	0.038(1)
O(2)	0.0860(6)	–0.2370(4)	0.4962(5)	0.051(2)
C(1)	0.134(6)	0.2066(8)	0.6714(7)	0.060(4)
C(2)	0.190(1)	0.1063(8)	0.6775(8)	0.063(4)
C(3)	0.304(1)	0.1054(8)	0.612(1)	0.074(4)
C(4)	0.316(1)	0.2070(8)	0.5629(9)	0.067(4)
C(5)	0.213(1)	0.2708(7)	0.5981(9)	0.061(4)
C(6)	0.191(1)	0.3861(7)	0.569(1)	0.100(6)
C(11)	0.229(1)	0.2148(8)	0.3042(8)	0.066(4)
C(12)	0.094(1)	0.2363(9)	0.2868(8)	0.066(4)
C(13)	0.031(1)	0.1411(9)	0.2575(7)	0.065(4)
C(14)	0.128(1)	0.0607(8)	0.2596(7)	0.061(4)
C(15)	0.249(1)	0.1038(8)	0.2873(8)	0.057(3)
C(16)	0.382(1)	0.046(1)	0.293(1)	0.099(6)
C(21)	0.1725(9)	–0.1493(6)	0.4624(7)	0.041(3)
C(22)	0.299(1)	–0.1732(7)	0.5240(8)	0.057(3)
C(23)	0.166(1)	–0.3236(7)	0.5383(9)	0.057(3)
C(24)	0.3081(9)	–0.2941(7)	0.5211(7)	0.053(3)
H(100)	0.19(1)	–0.142(8)	0.379(9)	0.093(8)

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Friedrich-Naumann-Stiftung für finanzielle Hilfe. Die Herren Dr. H. Viebrock und Prof. Dr. U. Behrens trugen mit hilfreichen Ratschlägen zum Lösen der Röntgenstrukturen bei.

Literatur und Bemerkungen

- 1 W. J. Evans, R. Dominguez und T. P. Hanusa, *Organometallics*, **7** (1986) 1291.
- 2 H. Schumann, E. Palamidis und J. Loebel, *J. Organomet. Chem.*, **384** (1990) C49.
- 3 W. J. Evans, T. A. Ulibarri, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller und D. Alvarez Jr., *Organometallics*, **9** (1990) 2124.
- 4 H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota und A. Nakamura, *Chem. Lett.*, (1989) 1309.
- 5 (a) A. B. McLaren, B. Kanellakopulos und E. Dornberger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **16** (1980) 223; (b) G. L. TerHaar und M. Dubeck, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 1648.
- 6 (a) S. Manastyrskij, R. E. Maginn und M. Dubeck, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 904; (b) M. Adam, X.-F. Li, W. Oroschin und R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **296** (1985) C 19.
- 7 (a) G. van Koten und K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.*, **21** (1982) 151; (b) H. tom Dieck und K.-D. Franz, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 244; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 249.
- 8 J. Rieger, *Dissertation*, Universität Hamburg, 1992.
- 9 F. G. N. Cloke, H. C. de Lemos und A. A. Sameh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1344.
- 10 A. Recknagel, M. Noltemeyer und F. T. Edelman, *J. Organomet. Chem.*, **410** (1991) 53.
- 11 (a) R. Mehrotra, A. Singh und U. M. Tripathi, *Chem. Rev.*, **91** (1991) 1321 sowie weitere dort angegebene Literatur; (b) W. J. Evans, T. A. Ulibarri und J. W. Ziller, *Organometallics*, **10** (1991) 134; (c) J. H. Heeres, J. H. Teuben und R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, **364** (1989) 87; (d) D. J. Berg, R. A. Andersen und A. Zalkin, *Organometallics*, **7** (1988) 1858.
- 12 J. Stehr und R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **430** (1992) C1.
- 13 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.
- 14 D. Stern, M. Sabat und T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 9558.
- 15 (a) M. N. Bochkarev, V. V. Khramenkov, Y. F. Rad'kov und L.-N. Zakharov, *J. Organomet. Chem.*, **429** (1992) 27; (b) Hinsichtlich eines Lu-Organyls mit dem extrem langen Lu-O-Abstand von 266.7(7) pm vgl. H. Schumann, J. Loebel, J. Pickardt, C. Qian und Z. Xie, *Organometallics*, **10** (1991) 215.
- 16 J. Stehr und R. D. Fischer, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17 G. Massarweh, *Dissertation*, Universität Hamburg 1992.
- 18 M. Adam, U. Behrens und R. D. Fischer, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47** (1991) 968.
- 19 S. H. Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, W. Jahn und R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **311** (1986) 313.
- 20 (a) B. Helferich und W. Schäfer, *Chem. Ber.*, **57** (1924) 1911; (b) R. Paul, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **8** (1941) 911.
- 21 A.M. Maione und A. Romeo, *Synth. Commun.*, **17** (1987) 250.
- 22 M. Adam, G. Massarweh und R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **405** (1991) C33.
- 23 (a) S. Penczek, P. Kubisa und K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.*, **37** (1980) 1; (b) M. E. Woodhouse, F. D. Lewis und T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 5586.
- 24 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56455, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 25 (a) SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Programs for crystal structure solution*, Universität Göttingen, 1986; (b) PLUTON: A. L. Spek, *Program for the display and analysis of crystal and molecular structures*, University of Utrecht, 1988–1990; (c) PLATO 90: A. L. Spek, *An integrated tool for the analysis, and results of a single crystal structure determination*, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **46** (1990) C31; (d) DIFABS: N. Walker und D. Stuart, *An empirical method of correcting diffractometer data for absorption effects*, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158; überarbeitet von H. Maelger, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, 1990.