

JOM 23535

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide

LXXVI *. Cyclooctatetraenyl(tetramethylcyclopentadienyl)-Komplexe der Lanthanoide

Herbert Schumann, Mario Glanz, Jörn Winterfeld und Holger Hemling

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

(Eingegangen den 18. Dezember 1992)

Abstract

The complexes $[(C_8H_8)Ln(\mu-Cl)(THF)_n]_2$ ($Ln = Y, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Lu$) react with $Na(C_5Me_4H)$ in THF to yield complexes $(C_8H_8)Ln(C_5Me_4H)(THF)_x$ ($Ln = Y, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Lu$). Crystals of $(C_8H_8)La(C_5Me_4H)(THF)_2$ (**2**) are monoclinic, space group $P2_1/n$ with $a = 850.80(15)$, $b = 1183.5(2)$, $c = 2290.1(5)$ pm, $\beta = 96.707(16)^\circ$, $V = 2273.8(8) \times 10^{-30}$ m³ and $Z = 4$. Least-squares refinement on the basis of 3070 reflections ($F_o > 6\sigma(F_o)$) led to a final R of 0.0305. Compound $(C_8H_8)Lu(C_5Me_4H)$ (**8**) crystallizes monoclinic, space group $P2_1/m$ with $a = 927.6(2)$, $b = 1431.3(4)$, $c = 1114.4(2)$ pm, $\beta = 90.41(1)^\circ$, $V = 1479.5(5) \times 10^{-30}$ m³ and $Z = 4$. Least-squares refinement on the basis of 2329 reflections ($F_o > 4\sigma(F_o)$) led to a final R of 0.0276.

1. Einleitung

Ein hoher Dampfdruck ist ein wesentliches Kriterium für die Anwendung metallorganischer Verbindungen in CVD-Prozessen (chemical vapour deposition). Organometallverbindungen der Lanthanoide, die dieses Kriterium erfüllen, sind neben den Tris(cyclopentadienyl)-Derivaten gemischte Sandwich-Komplexe des Typs (COT)LnCp (COT = C_8H_8) mit unsubstituierten [2,3] und substituierten Cyclopentadienyl-Liganden. So kennt man aus dieser Verbindungsklasse einfach methylierte [4], zweifach durch tert-Butylreste alkylierte [5] und fünffach methyl- [6–8] oder benzyl- [9] am Cyclopentadienylring substituierte (COT)LnCp-Sandwich-Komplexe.

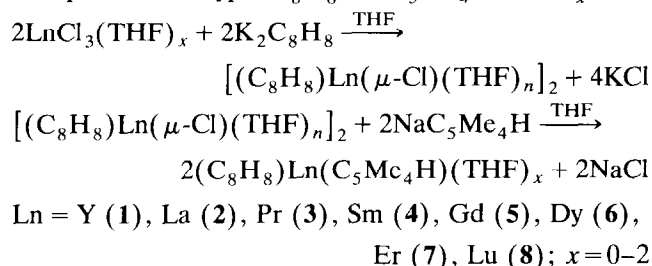
Um mehr über die physikalischen Eigenschaften dieser gemischten (COT)LnCp-Verbindungen zu erfahren, und um optimal gute Ln-Precursor für MOCVD-Prozesse zu finden, haben wir eine Reihe von Cyclooctatetraenyl(tetramethylcyclopentadienyl)-Komplexen der Seltenen Erden synthetisiert und die Struktur zweier dieser Verbindungen röntgenographisch aufgeklärt.

Correspondence to: Professor Dr. H. Schumann.

* LXXV. Mitteilung siehe Lit. 1.

2. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von Lanthanoidtrichloriden mit $K_2C_8H_8$ in THF erhält man die entsprechenden Cyclooctatetraenyllanthanoidchloride $[(C_8H_8)Ln(\mu-Cl)(THF)_x]_2$. Diese reagieren mit equimolaren Mengen von NaC_5Me_4H in THF zu gemischten Sandwich-Komplexen des Typs $(C_8H_8)Ln(C_5Me_4H)(THF)_x$.



Die Isolierung der Verbindungen 1–8 erfolgt auf Grund der stark differierenden Löslichkeit in unterschiedlichen Lösemitteln. Während die Erbium- und Lutetium-Komplexe **7** bzw. **8** in polaren Lösemitteln und aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Diethylether, THF, Benzol und Toluol hinreichend löslich sind, lösen sich die Derivate der Seltenen Erden mit dem größten Ionenradius **2** und **3** nur noch in THF. So ist der Samariumkomplex **4** in maximaler Ausbeute aus

TABELLE 1. Massenspektrometrische Fragmente (Intensitäten in % zum Basis-Peak B in Klammern) der Verbindungen 1–8

Nr.	Ln	Temp.	C ₈ H ₈	C ₉ H ₁₄	M – C ₉ H ₁₃	M – C ₈ H ₈	M – CH ₃	M ⁺ ^a
2	La	150°	104(10)	122(39)	243(B)	–	–	364(28)
3	Pr	150°	104(2)	122(4)	245(B)	262(2)	–	366(88)
4	Sm ¹⁵²	135°C	104(17)	122(21)	256(7)	273(B)	–	377(33)
5	Gd ¹⁵⁸	110°C	104(3)	122(79)	262(B)	279(6)	–	383(67)
6	Dy ¹⁶⁴	100°C	104(3)	122(3)	268(53)	285(5)	374(3)	389(B)
1	Y	100°C	104(30)	122(12)	193(97)	210(10)	299(8)	314(B)
7	Er ¹⁶⁶	70°C	104(23)	122(27)	270(91)	287(19)	376(11)	391(B)
8	Lu	40°C	104(14)	122(17)	279(39)	296(25)	385(6)	400(B)

^a Molpeak immer ohne koordiniertes THF.

einem THF/Toluol Gemisch zu erhalten; die geringe Löslichkeit von **1**, **5** und **5** in aromatischen Kohlenwasserstoffen erfordert dagegen eine mehrstündige Extraktion der Reaktionsmischungen mit Toluol.

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen **1–8** sind bei 118–225°C/0.1 mbar gut sublimierbar. Während **7** and **8** ohne koordiniertes Lösemittel sublimieren, enthalten die Komplexe **1–6** koordiniertes THF, das sie erst beim Trocknen im Vakuum im Verlauf von mehreren Stunden verlieren. Sowohl die farblosen Verbindungen **1**, **2**, **5**, und **8**, als auch die gelb (**3**, **6**), rosa (**7**) oder rot (**4**) gefärbten Homologen lassen unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation keinen Hinweis auf koordiniertes THF erkennen. Tabelle 1 stellt die massenspektroskopischen Fragmente der gemischten Sandwich-Komplexe **1–8** und deren Intensitäten im Vergleich zum Basis-

peak dar. Die Zunahme der Flüchtigkeit vom Lanthan-Derivat **2** zur Lutetium-Verbindung **8** ist vor allem daran zu erkennen, daß das Massenspektrum von **8** bereits bei 40°C, das von **2** dagegen erst bei 150°C aufgenommen werden kann. Auch die Verschiebung des Basispeaks vom Fragment [Ln(C₈H₈)]⁺ bei **2** zum Molpeak bei **8** deutet in die gleiche Richtung. Eine Ausnahme macht allerdings das Spektrum von **4**. Hier bewirkt die große Stabilität von Sm^{II} eine hohe Intensität des Fragmentes [Sm(C₅Me₄H)]⁺ [6].

Die in den ¹H-NMR Spektren auftretenden Signale der im Vakuum getrockneten Verbindungen **1**, **2**, **3**, **4**, und **8** (Tab. 2) zeigen bei **3** und **4** den Einfluß der paramagnetischen Lanthanoide Praseodym und Samarium auf die chemische Verschiebung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome der Liganden. Abbildung 1 zeigt das in THF-*d*₈ aufgenommene ¹H-NMR-

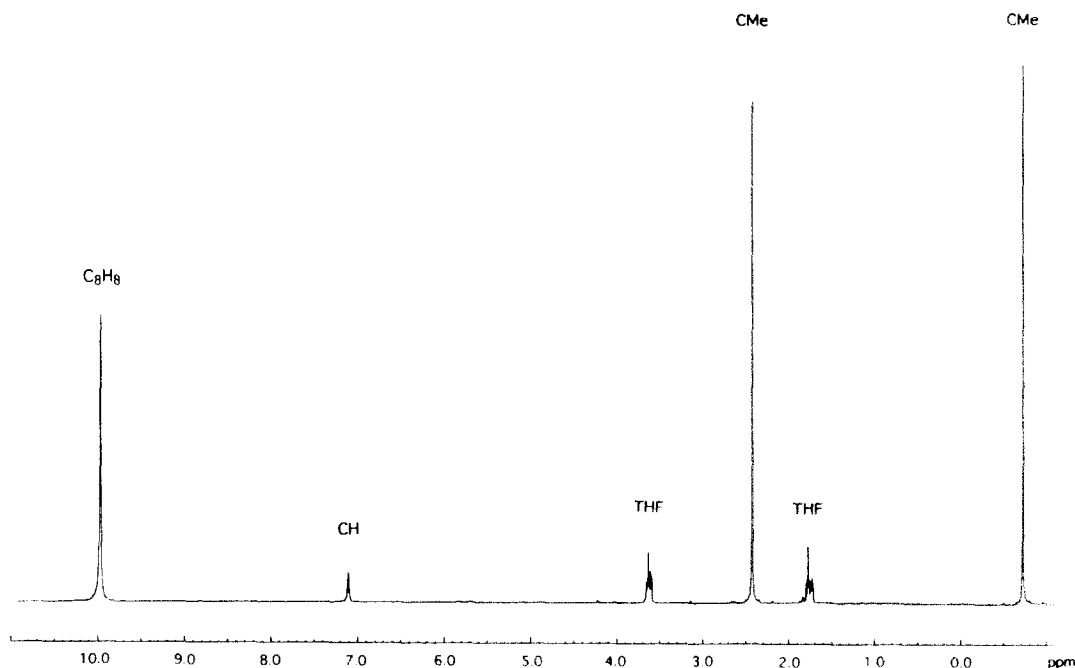


Abb. 1. ¹H-NMR Spektrum von (C₈H₈)Sm(C₅Me₄H)(THF) (**4**).

TABELLE 2. Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ Daten der Komplex 1–4 und 8 (δ in ppm)

Nr.	Ln	CH_3	CH_3	CH	C_8H_8
1 ^a	Y	1.74	1.88	4.78	6.01
2 ^a	La	1.79	1.90	4.80	6.00
3 ^a	Pr	3.05	10.97	36.83	–12.23
4 ^a	Sm	0.73	2.43	7.10	9.97
8 ^b	Lu	1.67	1.71	4.90	6.28

^a THF- d_8 , ^b C_6D_6 .

Spektrum des Samarium-Derivates 4, in dem auch das koordinierte THF zu erkennen ist. Lediglich 8 ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen so gut löslich, daß in C_6D_6 ein NMR-Spektrum aufgenommen werden kann. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von 1, 2, 4 und 8 findet man neben dem COT-Signal erwartungsgemäß die fünf Peaks des $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ -Liganden.

3. Molekülstruktur von 2 und 8

Die Röntgenstrukturanalyse von 8 zeigt zwei halbe, nicht kongruente Moleküle in einer asymmetrischen Einheit (Abb. 2). Der Komplex kristallisiert als gemischte Sandwichverbindung mit einem η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl- und einem η^8 -gebundenen Cyclooctatetraenyl-Ring. Beide Liganden sind mit einer maximalen Abweichung aus der Ringebene von 0.3 bzw. 0.9 pm beim Cyclopentadienyl und 1.8 bzw. 1.4 pm beim Cyclooctatetraenyl nahezu planar.

Der Winkel zwischen den beiden Ringzentren und dem Lanthanoid beträgt $176.3(4)^\circ$ am Molekül 1 und $175.4(5)^\circ$ am Molekül 2, wobei die Winkelöffnung zum Cyclooctatetraenyl-Ring des anderen Moleküls weist, wie die Darstellung einer Schicht von Molekülen des Lutetiumkomplexes 8 zeigt (Abb. 3). Eine Wechselwirkung der Elektronensysteme beider Einzelmoleküle

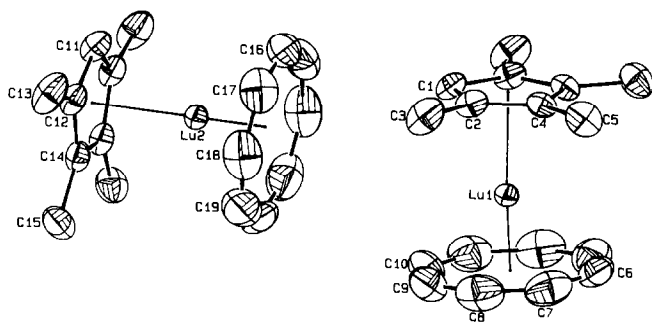


Abb. 2. ORTEP Darstellung [10] von 8 im Kristall (Schwingungselipsoids mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) (Standardabweichungen in Klammern; Cp und COT beschreiben die Mittelpunkte der Ringe): Lu1–Cp 221.2(3), Lu1–COT 162.2(3), Cp–Lu1–COT 176.3(4), Lu2–Cp 223.1(3), Lu2–COT 164.5(3), Cp–Lu2–COT 175.4 (5)

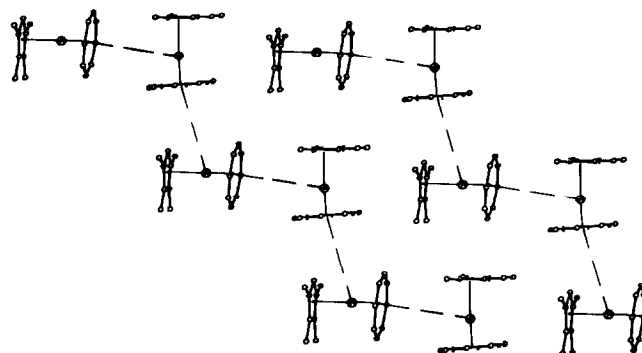


Abb. 3. Darstellung einer Schicht von Molekülen von 8 im Kristallverband.

kann jedoch ausgeschlossen werden, da der Abstand $\text{COT}_{2(\text{Zentr.})}\text{-Lu1}$ mit 526.4 pm deutlich über der Summe der Van-der-Waals Radien liegt.

Die intramolekularen C–Lu Abstände des Cyclooctatetraenyl-Ringes liegen beim Molekül 1 im Bereich von 242(1)–245.5(8) pm mit einem Mittelwert von 244.2 pm, während Molekül 2 deutlich aufgeweitete Bindungslängen zeigt (243.5(8)–247(1) pm, Mittelwert: 245.3 pm). Diese Abstände entsprechen den Bindungslängen in den Verbindungen COTLuCp^+ [6] und $\text{COTLu}(\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5)$ [9]. Die Bindungen vom Zentralatom zu den jeweiligen Ringzentren sind im Molekül 2 ca. 2 pm länger als im Molekül 1. Den kleinsten C–Lu Abstand des Cyclopentadienyl-Ringes (C1–Lu1 251.2, C11–Lu2 250.6 pm) bildet der Methinkohlenstoff, der 2 pm (Molekül 1) bzw. 3.9 pm (Molekül 2) kürzer als die größte Entfernung ist. Damit wird die senkrechte Projektion des Schweratoms auf die Cp-Ebene um 2.4 pm (Molekül 1) bzw. 3.8 pm (Molekül 2) gegenüber dem Ringzentrum verschoben. Die Methyleinheiten liegen maximal 5.6 pm (Molekül 1) bzw. 4.2 pm (Molekül 2) über der Ringebene und zeigen vom Lutetium weg.

Im Gegensatz zum Lutetium in 8 ist in 2 das Lanthanatom verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abb. 4), wobei der größte Winkel zwischen den Zentren der beiden Ringe (Cp, COT) und dem Lanthan auftritt. Berücksichtigt man, daß der Ionenradius von La^{3+} um 3.4 pm größer ist, als der des Pr^{3+} [11], dann liegen die Bindungen zwischen den Ringzentren und dem Lanthanoid mit $\text{La-COT} = 209.4(3)$ pm und $\text{La-Cp} = 257.3(2)$ pm im gleichen Bereich, wie die in $(\text{COT})\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{THF})_2$ [3]. Wie in 8 sind auch in 2 der Cyclooctatetraenyl-Ring η^8 und der Cyclopentadienyl-Ring η^5 an das Lanthanoid gebunden. Der Abstand COT-Lu ist gegenüber COT-La um 15 pm länger (unter Berücksichtigung, daß La^{3+} um 29.9 pm größer ist als Lu^{3+} [11]), was durch die zusätzlich an La koordinierten THF Moleküle verursacht wird.

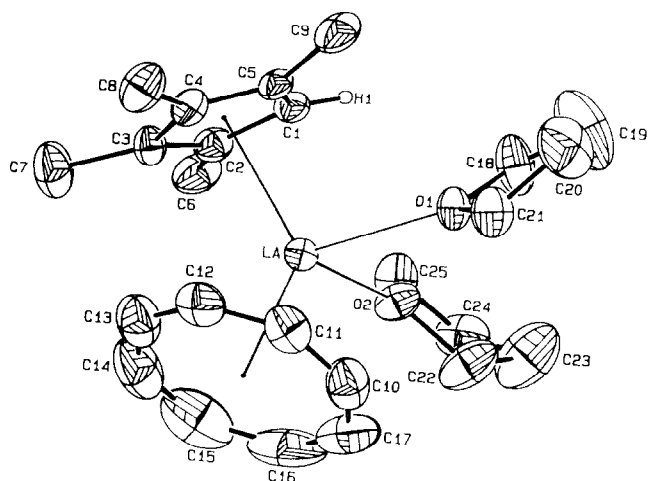


Abb. 4. ORTEP Darstellung [10] von **2** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) (Standardabweichungen in Klammern; Cp und COT beschreiben die Mittelpunkte der Ringe): La–Cp 257.3(2), La–COT 209.4(3), La–O1 268.2(3), La–O2 268.0(3), Cp–La–COT 135.66(19), O1–La–Cp 96.34(18), O2–La–Cp 101.05(18), O1–La–COT 117.5(2), O2–La–COT 116.43(19).

Auch in **2** ist der Abstand C1–La mit 277.9(5) pm deutlich kürzer (um 11.1 pm), als die längste C–La Bindung, die von den Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienylrings ausgeht. Als Folge davon steht das Lanthanatom nicht mehr über dem Mittelpunkt des Cyclopentadienylringes. Die Senkrechte vom Lanthan zum Mittelpunkt der Ringebene wird um 13.7 pm verschoben. Die Methylgruppen weisen wie bei **8** vom Zentralatom weg und liegen maximal 18.4 pm über der Cp-Ebene. Da in **2** sowohl der COT–Ln–Cp Öffnungswinkel als auch das Metallion bedeutend größer sind als in **8**, sollte bei Abwesenheit von Donormolekülen eine intermolekulare Wechselwirkung möglich sein. Das sollte über eine Koordination der Cyclooctatetraenylringe zum nächsten La^{3+} -Ion zur Ausbildung einer "treppenförmigen", polymeren Struktur führen, wie sie bereits für $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{La}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ postuliert wurde [7]. Obwohl es bei **2** noch nicht dazu kommt, deuten doch die geringe Löslichkeit und die schwierige Kristallisation dieses Komplexes darauf hin.

4. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig getrockneten und entgasteten Lösemitteln, sowie in reiner Argonatmosphäre durchgeführt. Die Synthese von $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ln}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ (Ln = Y, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Lu) erfolgte nach bekannten Literaturvorschriften [6,12–14]. Natriumtetramethylcyclopentadienid wurde durch Umsetzung von Natriumamid mit Tetramethylcyclopentadien in THF bei Raumtemperatur in 80–85%iger Ausbeute erhalten. Die Aufnahme der

NMR-Spektren erfolgte an einem Bruker AM 270 mit Meßfrequenzen von 270 MHz (^1H) und 67.89 MHz (^{13}C) bei 25°C. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem Varian MAT-311 mit 70 eV Elektronenstoßenergie durchgeführt. Die Ermittlung der Elementaranalysen erfolgte an einem Gerät des Typs Perkin-Elmer 240C CHN-Analysator.

4.1. Cyclooctatetraenyl(tetramethylcyclopentadienyl)yttrium(III) (**1**)

Zu einer Suspension von 0.77 g (1.3 mmol) $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{-Y}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ in 50 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0.39 g (2.6 mmol) $\text{NaC}_5\text{Me}_4\text{H}$ und läßt 12 h rühren. Der gebildete Niederschlag wird abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 35 ml Toluol extrahiert und die abgetrennte klare Lösung auf ca. 20 ml eingeeengt. Bei -25°C fällt **1** in farblosen Kristallen aus, die im Vakuum (0.05 mbar) getrocknet werden. Ausbeute: 0.55 g (68%). Subl.: $120^{\circ}\text{C}/0.1$ mbar. Analysen: gef.: C, 64.79, H, 6.69. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Y}$ (**1**) ber.: C, 64.97, H, 6.74%. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_6 , 270 MHz): δ : 6.01 (s, 8H, C_8H_8), 4.78 (s, 1H, CH), 1.88 (s, 6H, CH_3), 1.74 (s, 6H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_6 , 67.89 MHz): δ : 117.4 (CMe), 114.7 (CMe), $^1J(^{13}\text{C}, ^{89}\text{Y}) = 1.6$ Hz), 109.5 (CH, $^1J(^{13}\text{C}, ^{89}\text{Y}) = 1.2$ Hz), 93.0 (C_8H_8 , $^1J(^{13}\text{C}, ^{89}\text{Y}) = 2.7$ Hz), 12.7 (CCH_3), 11.5 (CCH_3).

4.2. Cyclooctatetraenyl(tetramethylcyclopentadienyl)lanthan(III) (**2**)

Zu einer Suspension von 0.68 g (0.8 mmol) $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{-La}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ in 50 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 0.25 g (1.7 mmol) $\text{NaC}_5\text{Me}_4\text{H}$ und läßt 12 h rühren. Der gebildete Niederschlag wird abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 20 ml Et_2O gewaschen, anschließend in 20 ml THF gelöst und die klare Lösung auf ca. 15 ml eingeeengt. Bei -25°C fällt **2** in farblosen Kristallen aus, die im Vakuum (0.05 mbar) getrocknet werden. Ausbeute: 0.34 g (54%). Subl.: $189^{\circ}\text{C}/0.1$ mbar. Analysen: gef.: C, 56.43, H, 5.98. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{La}$ (**2**) ber.: C, 56.06, H, 5.81%. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_6 , 270 MHz): δ : 6.00 (s, 8H, C_8H_8), 4.80 (s, 1H, CH), 1.90 (s, 6H, CH_3), 1.79 (s, 6H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_6 , 67.89 MHz): δ : 119.6 (CMe), 118.1 (CMe), 111.7 (CH), 96.2 (C_8H_8), 12.8 (CCH_3), 11.5 (CCH_3).

4.3. Cyclooctatetraenyl(tetramethylcyclopentadienyl)praseodymium(III) (**3**)

Analog zu **2** werden 0.77 g (0.9 mmol) $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Pr}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ und 0.28 g (1.9 mmol) $\text{NaC}_5\text{Me}_4\text{H}$ in 50 ml THF umgesetzt. Bei -25°C fällt **3** in gelben Kristallen aus, die im Vakuum (0.05 mbar) getrocknet werden. Ausbeute: 0.35 g (53%). Subl.: $225^{\circ}\text{C}/0.1$ mbar.

Analysen: gef.: C, 55.92, H, 5.68. $C_{17}H_{21}Pr$ (**3**) ber.: C, 55.75, H, 5.78%. 1H -NMR (THF- d_8 , 270 MHz): δ : 36.84 (s, 1H, CH, $\nu_{1/2} = 67$ Hz), 10.97 (s, 6H, CH_3), 3.05 (s, 6H, CH_3), -12.23 (s, 8H, C_8H_8 , $\nu_{1/2} = 35$ Hz).

4.4. Cyclooctatetraenyl(tetramethylcyclopentadienyl)-samarium(III) (**4**)

Analog zu **1** werden 0.85 g (1.2 mmol) $[(C_8H_8)_2Sm(\mu-Cl)(THF)]_2$ und 0.34 g (2.4 mmol) NaC_5Me_4H in 50 ml THF umgesetzt. Bei $-25^\circ C$ kristallisiert **4** aus einem Lösemittelgemisch THF/Toluol (1 : 9) in dunkelroten Kristallen aus, die im Vakuum (0.05 mbar) getrocknet werden. Ausbeute: 0.64 g (73%). Subl.: $147^\circ C/0.1$ mbar. Analysen: gef.: C, 54.18, H, 5.51. $C_{17}H_{21}Sm$ (**4**) ber.: C, 54.35, H, 5.63%. 1H -NMR (THF- d_8 , 270 MHz): δ : 9.97 (s, 8H, C_8H_8), 7.10 (s, 1H, CH), 3.53 (m, THF), 2.43 (s, 6H, CH_3), 1.70 (s, 6H, CH_3), -0.73 (m, THF); ^{13}C -NMR (THF- d_8 , 67.89

MHz): δ : 115.0 (CMe), 107.6 (CMe), 97.9 (CH), 80.2 (C_8H_8), 21.1 (CCH_3), 19.5 (CCH_3).

4.5. Cyclooctatetraenyl(tetramethylcyclopentadienyl)-gadolinium(III) (**5**)

Analog zu **1** werden 0.89 g (1.2 mmol) $[(C_8H_8)_2Gd(\mu-Cl)(THF)]_2$ und 0.35 g (2.4 mmol) NaC_5Me_4H in 50 ml THF umgesetzt. Bei $-25^\circ C$ fällt **5** in farblosen Kristallen aus, die im Vakuum (0.05 mbar) getrocknet werden. Ausbeute: 0.55 g (59%). Subl.: $145^\circ C/0.1$ mbar. Analysen: gef.: C, 53.48, H, 5.64. $C_{17}H_{21}Gd$ (**5**) ber.: C, 53.37, H, 5.53%.

4.6. Cyclooctatetraenyl(tetramethylcyclopentadienyl)dysprosium(III) (**6**)

Analog zu **1** werden 1.07 g (1.4 mmol) $[(C_8H_8)_2Dy(\mu-Cl)(THF)]_2$ und 0.41 g (2.8 mmol) NaC_5Me_4H in 50 ml THF umgesetzt. Bei $-25^\circ C$ fällt **6** in gelben Kristallen aus, die im Vakuum (0.05 mbar) getrocknet

TABELLE 3. Kristalldaten ^a und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $(C_8H_8)_2La(C_5Me_4H)(THF)_2$ (**2**) und $(C_8H_8)_2Lu(C_5Me_4H)$ (**8**)

	2	8
Summenformel	$C_{25}H_{37}O_2La$	$C_{17}H_{21}Lu$
Molmasse, g mol ⁻¹	508.479	400.325
Kristallgröße, mm	$0.25 \times 0.2 \times 0.25$	$0.15 \times 0.2 \times 0.2$
Gitterkonstanten, pm bzw. °	$a = 850.80(15)$ $b = 1183.5(2)$ $c = 2290.1(5)$ $\beta = 96.707(16)$	927.6(2) 1431.3(4) 1114.4(2) 90.41(1)
Zellvolumen, 10 ⁻³⁰ m ³	2273.8(8)	1479.5(5)
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	monoklin, $P2_1/m$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	1.485	1.797
linearer Absorptionskoeffizient, cm ⁻¹	19.0	66.6
$F(000)$	1040	776
Strahlung, pm		Mo-K α , $\lambda = 71.069$
Monochromator		Graphitkristall
Meßtemperatur, K	135(5)	110(5)
Meßbereich, °		$1 \leq 2\theta \leq 50$
h, k, l Grenzen	$0 \rightarrow 10, 0 \rightarrow 14, -27 \rightarrow 27$	$0 \rightarrow 11, 0 \rightarrow 17, -13 \rightarrow 13$
Abtastmodus	$\omega-2\theta$	
Abtastwinkel	$(0.66 + 0.35 \tan \theta)^\circ$	$(0.65 + 0.35 \tan \theta)^\circ$
Apertur, mm	2.0	
Zahl der gemessenen Reflexe	3958	2785
Zahl der unabhängigen Reflexe	3709 ($R_{int} = 0.1168$)	2628 ($R_{int} = 0.0244$)
Zahl der beobachteten Reflexe	3070 mit $F_o > 6\sigma(F_o)$	2329 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Verfeinerung	alle Nichtwasserstoffatome anisotrop	
max. shift/error (Δ/σ)	0.001	
Restelektronendichte, e Å ⁻³	max. 0.612, min. -0.806	max. 0.89, min. -0.81
Anzahl der verfeinerten Parameter	290	176
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.0305	0.0276

^a Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

werden. Ausbeute: 0.81 g (73%). Subl.: 138°C/0.1 mbar. Analysen: gef.: C, 52.57, H, 5.29. C₁₇H₂₁Dy (**6**) ber.: C, 52.65, H, 5.46%.

4.7. Cyclooctatetraenyl(tetramethylcyclopentadienyl)-erbium(III) (**7**)

Analog zu **1** werden 0.54 g (0.7 mmol) [(C₈H₈)Er(μ-Cl)(THF)]₂ und 0.22 g (1.5 mmol) NaC₅Me₄H in 50 ml THF umgesetzt. Bei -25°C fällt **7** in rosa Kristallen aus, die im Vakuum (0.05 mbar) getrocknet werden. Ausbeute: 0.39 g (70%). Subl.: 118°C/0.1 mbar. Analysen: gef.: C, 51.86, H, 5.31. C₁₇H₂₁Er (**7**) ber.: C, 52.01, H, 5.39%.

4.8. Cyclooctatetraenyl(tetramethylcyclopentadienyl)-lutetium(III) (**8**)

Analog zu **1** werden 2.28 g (2.9 mmol) [(C₈H₈)Lu(μ-Cl)(THF)]₂ und 0.85 g (5.9 mmol) NaC₅Me₄H in 50 ml THF umgesetzt. Bei -25°C fällt **8** in farblosen Kristallen aus, die im Vakuum (0.05 mbar) getrocknet werden. Ausbeute: 1.05 g (90%). Subl.: 145°C/0.1 mbar. Analysen: gef.: C, 51.65, H, 5.30. C₁₇H₂₁Lu (**8**) ber.: C, 51.01, H, 5.29%. ¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz): δ: 6.28 (s, 8H, C₈H₈), 4.90 (s, 1H, CH), 1.71 (s, 6H, CH₃),

TABELLE 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å) von (C₈H₈)La(C₅Me₄H)(THF)₂ (**2**) mit Standardabweichungen in Klammern ($B_{\text{eq}} = 8\pi^2/3 \sum_i U_{ij} a_i^* a_j^*$)

Atom	x	y	z	B _{eq}
La	0.0223(3)	0.2204(2)	0.1142(1)	1.73
O1	0.8849(4)	0.4212(3)	0.1296(2)	2.27
O2	0.7598(4)	0.2422(3)	0.0376(1)	2.68
C1	0.7876(6)	0.1626(5)	0.1840(2)	2.81
C2	0.8375(6)	0.0559(4)	0.1656(2)	2.47
C3	0.9888(6)	0.0352(4)	0.1945(2)	2.75
C4	1.0325(6)	0.1300(4)	0.2312(2)	2.75
C5	0.9093(6)	0.2073(4)	0.2245(2)	2.46
C6	0.7422(8)	-0.0263(5)	0.1259(3)	3.16
C7	1.0780(8)	-0.0748(5)	0.1942(4)	6.02
C8	1.1800(8)	0.1387(6)	0.2749(3)	4.28
C9	0.9013(9)	0.3142(5)	0.2605(2)	4.34
C10	1.2333(7)	0.3749(6)	0.0719(3)	5.30
C11	1.3062(6)	0.3384(6)	0.1250(3)	3.21
C12	1.3448(6)	0.2341(7)	0.1505(3)	4.11
C13	1.3229(8)	0.1237(7)	0.1343(4)	5.57
C14	1.2498(10)	0.0702(7)	0.0863(5)	7.19
C15	1.1656(10)	0.0992(9)	0.0334(5)	5.48
C16	1.1270(9)	0.2069(12)	0.0051(3)	6.12
C17	1.1590(8)	0.3219(8)	0.0214(3)	6.28
C18	0.7192(7)	0.4471(6)	0.1287(4)	3.86
C19	0.7066(10)	0.5583(8)	0.1535(6)	6.00
C20	0.8645(10)	0.6021(6)	0.1702(5)	6.63
C21	0.9743(8)	0.5231(5)	0.1447(3)	3.41
C22	0.7577(8)	0.3268(7)	-0.0080(3)	4.62
C23	0.5905(11)	0.3396(9)	-0.0328(4)	5.82
C24	0.5341(7)	0.2161(6)	-0.0314(3)	3.17
C25	0.6164(6)	0.1775(5)	0.0262(3)	3.11

TABELLE 5. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å) von (C₈H₈)Lu(C₅Me₄H) (**8**) mit Standardabweichungen in Klammern ($B_{\text{eq}} = 8\pi^2/3 \sum_i U_{ij} a_i^* a_j^*$)

Atom	x	y	z	B _{eq}
Lu1	0.45891(4)	0.2500(0)	0.61371(3)	1.99
Lu2	0.04506(4)	0.2500(0)	1.10918(3)	2.02
C1	0.5436(10)	0.2500(0)	0.8283(8)	2.80
C2	0.6070(7)	0.1701(4)	0.7736(6)	2.88
C3	0.5753(10)	0.0706(5)	0.8084(7)	4.63
C4	0.7067(6)	0.2000(4)	0.6857(6)	2.38
C5	0.8005(8)	0.1392(5)	0.6095(7)	3.73
C6	0.4869(13)	0.2500(0)	0.3976(10)	5.23
C7	0.4403(11)	0.1585(7)	0.4294(8)	4.87
C8	0.3380(12)	0.1224(6)	0.5074(9)	5.75
C9	0.2338(10)	0.1619(8)	0.5871(9)	6.20
C10	0.1945(12)	0.2500(0)	0.6160(12)	5.23
C11	-0.0136(12)	0.2500(0)	1.3283(8)	3.26
C12	-0.0832(7)	0.1686(4)	1.2810(5)	2.77
C13	-0.0451(10)	0.0708(5)	1.3119(6)	4.85
C14	-0.1921(7)	0.2000(4)	1.2029(5)	2.61
C15	-0.2945(7)	0.1388(6)	1.1331(7)	3.60
C16	0.3097(12)	0.2500(0)	1.0858(11)	5.10
C17	0.2625(10)	0.1606(7)	1.0583(9)	5.91
C18	0.1532(12)	0.1230(6)	0.9911(9)	5.45
C19	0.0373(11)	0.1591(9)	0.9245(9)	5.13
C20	-0.0119(15)	0.2500(0)	0.8948(11)	6.49

1.67 (s, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (THF-d₈, 67.89 MHz): δ: 117.1 (CMe), 115.9 (CMe), 106.8 (CH), 93.2 (C₈H₈), 12.1 (CCH₃), 10.4 (CCH₃).

4.9. Röntgenstrukturanalyse von **2** und **8**

Die Datensammlung wurde mit einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer, das durch einen Mikro-Vax II Computer kontrolliert und mit einer Tieftemperaturanlage ausgestattet ist, durchgeführt. Die Zellparameter wurden jeweils durch 25 Reflexe im Bereich 18° ≤ 2θ ≤ 22° bestimmt. Die Reflexe wurden mit variabler Abtastzeit (**2**: 50 s und **8**: 45 s) gemessen, die von der Intensität abhängig ist. 2/3 der Zeit wurden zum Abtasten des Peaks und 1/6 zum Messen des rechten und linken Hintergrundes verwendet. Die Überprüfung der Kristallorientierung erfolgte jeweils nach 200 Intensitätsmessungen durch die Winkelbestimmung von drei Kontrollreflexen. Dabei wird bei einer Abweichung von mehr als 0.1% eine neue Orientierungsmatrix aus den neu zentrierten 25 Reflexen bestimmt. Die Intensitäten von drei Reflexen wurden alle zwei Stunden auf Kristallzersetzung überprüft, wobei eine Intensitätsabnahme der drei Standardreflexe von 1.1% bei **2** und 2.4% bei **8** beobachtet wurde. Diese machte eine lineare Decay-Korrektur (min: 1.000, max: 1.011) für **8** nötig. Die Rohdatensätze wurden auf Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Eine dreidimensionale Pattersonsynthese ergab die Schweratompositionen, wobei **8** zwei Lu-Positionen auf einer Spiegelebene pro

asymmetrischer Einheit besitzt. Alle Sauerstoff- und Kohlenstoffatombestimmungen wurden mittels Differenz-Fourier Transformation berechnet. Die Kohlenstoffatome C1, C6, C10, C11, C16 und C20 der Verbindung **8** liegen, wie die dazugehörigen Schweratome, auf der Spiegelebene. Die Wasserstoffatome von **8** wurden, mit Ausnahme der in speziellen Lagen befindlichen, mit konstanten Bindungslängen (C–H = 95 pm) berechnet und mit gekoppelten isotropen Temperaturfaktoren ($U_{\text{iso,H}} = 0.130(11) \text{ \AA}^2$) dem Modell beigelegt. Bei **2** wurden alle Wasserstoffpositionen berechnet (C–H = 95 pm) und die Temperaturfaktoren isotrop verfeinert. Mehrere Least-squares Berechnungen minimierten den Wert für $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. Anschließend wurde jeweils eine Absorptionskorrektur (DIFABS; **2**: min: 0.798, max: 1.129, **8**: min: 0.858, max: 1.239) durchgeführt [15]. Die Atomstreuaktoren für Schweratome, Sauerstoff und Kohlenstoff wurden aus den Referenzen [16,17] und die des Wasserstoffs aus [18] entnommen. Die Datenreduktion erfolgte mit dem SDP-Software-Paket [19]. Alle anderen Berechnungen wurden mit SHELX 76 [20] vollzogen. Die Kristallparameter und weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 3 wiedergegeben, Atomlagen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in Tab. 4 und Tab. 5. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57412, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und

dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen" finanziell unterstützt.

Literatur

- 1 H. Schumann, J. Winterfeld, F.H. Görlitz und J. Pickardt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 623.
- 2 J.D. Jammerson, A.P. Masino und J. Takats, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C33.
- 3 K. Wen, Z. Jin und W. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 680.
- 4 H. Schumann, J. Sun und A. Dietrich, *Monatsh. Chem.*, 121 (1990) 747.
- 5 H. Schumann, J. Winterfeld, R. Köhn, L. Esser, J. Sun und A. Dietrich, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 907.
- 6 H. Schumann, R.D. Köhn, F.W. Reier, A. Dietrich und J. Pickardt, *Organometallics*, 8 (1989) 1388.
- 7 P. Bruin, M. Booji, J.H. Teuben und A. Oskam, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 17.
- 8 M. Booji, N.H. Kiers, H.J. Heeres und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 79.
- 9 H. Schumann, C. Janiak, R.D. Köhn, J. Loebel und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 137.
- 10 C.K. Johnson, ORTEP-II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1976.
- 11 R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 32 (1976) 751.
- 12 A.L. Wayda, *Organometallics*, 2 (1983) 565.
- 13 F. Mares, K.O. Hodgson und A. Streitwieser, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) C24.
- 14 K.O. Hodgson, F. Mares, D.F. Starks und A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8650.
- 15 D. Walker und D. Stewart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 159.
- 16 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 321.
- 17 D.T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 18 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 19 B.A. Frenz, Enraf-Nonius, *SDP-PLUS Structure Determination Package*, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, 1985.
- 20 G.M. Sheldrick, SHELX 76, *Programm for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England.