

JOM 23641

## Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide

## LXXVIII \*. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien-1-yl)butoxy](tetrahydrofuran)lanthanoide \*\*

Herbert Schumann, Mario Glanz, Holger Hemling und Frank H. Görlitz

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

(Eingegangen den 25. Februar 1993)

## Abstract

$\text{LnCl}_3$  (Ln = La, Nd, Tm, Lu) reacts with  $\text{NaCp}^*$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) in THF to yield the complexes  $\text{Cp}^*_2\text{Ln}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}^*](\text{THF})$  (1 = La, 2 = Nd, 3 = Tm, 4 = Lu). Crystals of 2 are monoclinic, space group  $C2/c$  with  $a$  2999.8(6),  $b$  1396.1(3),  $c$  1740.0(3) pm,  $\beta$  90.54(1)°,  $V$  7287(3)  $\times 10^{-30}$  m<sup>3</sup> and  $Z = 8$ . Least-squares refinement on the basis of 4680 reflections ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ) led to a final  $R$  value of 0.0268. 4 crystallizes monoclinic, space group  $C2/c$  with  $a$  2965.4(5),  $b$  1384.6(3),  $c$  1740.6(4) pm,  $\beta$  90.81(1)°,  $V$  7146(3)  $\times 10^{-30}$  m<sup>3</sup> and  $Z = 8$ . Least-squares refinement on the basis of 4097 reflections ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ) led to a final  $R$  value of 0.028.

## Zusammenfassung

$\text{LnCl}_3$  (Ln = La, Nd, Tm, Lu) reagiert mit  $\text{NaCp}^*$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) in THF unter Bildung der Komplexe  $\text{Cp}^*_2\text{Ln}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}^*](\text{THF})$  (1 = La, 2 = Nd, 3 = Tm, 4 = Lu). Die Kristalle von 2 sind monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  mit  $a$  2999.8(6),  $b$  1396.1(3),  $c$  1740.0(3) pm,  $\beta$  90.54(1)°,  $V$  7287(3)  $\times 10^{-30}$  m<sup>3</sup> und  $Z = 8$ . Eine Verfeinerung auf der Basis von 4680 Reflexen ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ) führt zu einem  $R$ -Wert von 0.0268. 4 kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  mit  $a$  2965.4(5),  $b$  1384.6(3),  $c$  1740.6(4) pm,  $\beta$  90.81(1)°,  $V$  7146(3)  $\times 10^{-30}$  m<sup>3</sup> und  $Z = 8$ . Eine Verfeinerung auf der Basis von 4097 Reflexen ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ) führt zu einem  $R$ -Wert von 0.028.

## 1. Einleitung

Einer der Vorteile, die man beim Einsatz von Ethern als Lösemittel in der metallorganischen Chemie nutzen kann, ist deren Fähigkeit, als Donormoleküle freie Koordinationsstellen von Reaktanden zu besetzen und damit beispielsweise Reaktionspartner in eine homogene Phase zu bringen oder instabile Zwischenstufen oder Endprodukte zu stabilisieren. Nachteilig wirkt sich dagegen aus, daß solche Lösemittel wie das bei der Synthese vieler metallorganischer Verbindungen eingesetzte Tetrahydrofuran dann sogar noch in-

tensiver am Reaktionsgeschehen teilnehmen, und von einigen Metallorganen, speziell von solchen der Alkalimetalle gespalten werden, was zur Bildung meist unerwünschter Nebenprodukte führt [2]. Es verwundert daher nicht, daß auch die als äußerst reaktiv bekannten Organolanthanoide das für ihre Chemie bevorzugt eingesetzte Tetrahydrofuran attackieren und mindestens eine seiner C–O-Bindungen spalten. So reagiert Trimethylchlorsilan mit  $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{THF})_2$  unter anderem auch unter Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}^*$  [3]. Wir konnten kürzlich zeigen, daß unter den nach der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{LuCH}_2\text{SiMe}_3(\text{THF})$  mit  $\text{Ph}_2\text{PH}$  isolierten Reaktionsprodukten das Nebenprodukt  $(\text{Cp}_2\text{Lu}(\mu\text{-O}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2))_2$  viel besser kristallisiert als das nur kernresonanzspektroskopisch zu charakterisierende  $\text{Cp}_2\text{LuPPh}_2(\text{THF})$  [4]. Beim Versuch, das inzwischen auf anderem Wege erhaltene

Correspondence to: Prof. Dr. H. Schumann.

\* LXXVII. Mitteilung siehe Lit. 1.

\*\* Herrn Prof. M.F. Lappert zum 65. Geburtstag gewidmet.

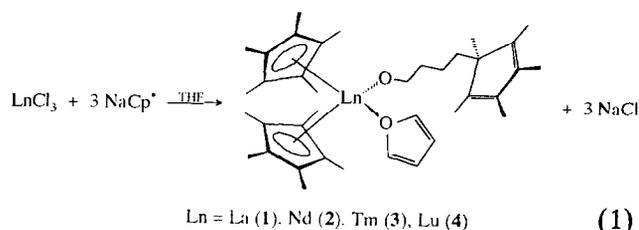
$\text{Cp}^*_3\text{Sm}$  [5] aus  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$  und  $\text{KCp}^*$  in Benzol zu erhalten, beobachteten Evans *et al.* ebenfalls eine Spaltung des im Ausgangskomplex gebundenen THF. Als stabiles Endprodukt konnten sie  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}^*](\text{THF})$  isolieren und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisieren [6].

Wir wollten im Zusammenhang mit unseren Arbeiten an Tricyclopentadienyllanthenoid-Komplexen mit hochsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden herausfinden, ob die Bildung von Tris(pentamethylcyclopentadienyl)lanthenoid-Komplexen aus  $\text{LnCl}_3$  und  $\text{NaCp}^*$  in THF unabhängig von der Größe des  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions generell aus sterischen Gründen nicht möglich ist oder ob sie nur dadurch verhindert wird, daß die durch Spaltung von im Reaktionsgemisch vorhandenem THF entstehenden stabilen Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthenoidalkoxide die Reaktion stoppen.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Setzt man die wasserfreien Trichloride von Lanthan, Neodym, Thulium und Lutetium in THF mit 3 Equi-

valenten Pentamethylcyclopentadienylnatrium in THF um, so erhält man zwar Organolanthanoid-Verbindungen mit formal drei Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden pro Lanthanoid; die Kernresonanzspektren und die Röntgenstrukturanalysen zeigen aber, daß nur zwei  $\text{Cp}^*$ -Liganden  $\eta^5$  an das Metall gebunden sind, während der dritte als Dien, und über eine Butoxygruppe vom Lanthanoid getrennt, in den Komplexen  $\text{Cp}^*_2\text{Ln}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}^*](\text{THF})$  (1–4) vorliegt (Gl. (1)).



Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen 1–4 sind in aprotischen, polaren Lösemitteln wie Diethylether, Tetrahydrofuran sowie in unpolaren, aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Toluol gut, in Pentan oder Hexan dagegen nur mäßig

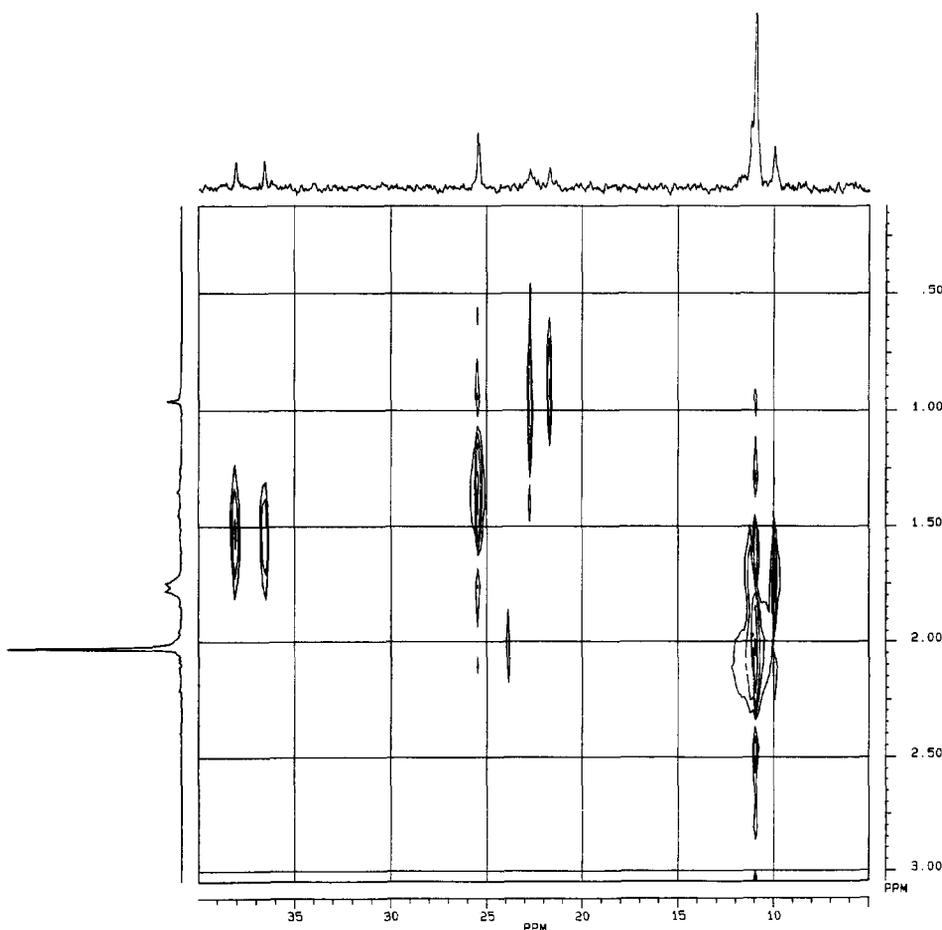


Abb. 1. Ausschnitt aus dem C,H-COSY-NMR-Spektrum von  $\text{Cp}^*_2\text{La}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}^*](\text{THF})$  (1).

TABELLE 1. Massenspektroskopische Fragmente (Intensitäten in % zum Basispeak B in Klammern) der Verbindungen 1–4

Nr.	Ln	T (°C)	Cp*Ln	Cp* <sub>2</sub> Ln	Cp* <sub>2</sub> LnOBu	M <sup>+</sup> <sup>a</sup>
1	La	200	274 (5)	409 (3)	481 (25)	–
2	Nd <sup>144</sup>	200	279 (17)	414 (12)	486 (B)	621 (2)
3	Tm	160	304 (5)	439 (23)	511 (45)	646 (3)
4	Lu	140	310 (8)	445 (37)	517 (98)	652 (5)

<sup>a</sup> Molpeak immer ohne koordiniertes THF.

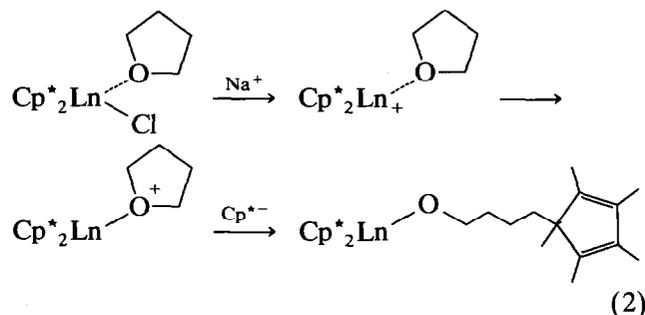
löslich. Alle vier Derivate schmelzen beim Erhitzen im Vakuum im Bereich zwischen 133 und 146°C/0.1 mbar. Die Isolierung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen gelingt am besten durch Extraktion mit Toluol direkt aus der Reaktionsmischung und anschließende Kristallisation bei –25°C. Die Einkristalle für die Röntgenstrukturanalysen von 2 und 4 konnten aus gesättigten Pentanlösungen bei –25°C erhalten werden.

Obgleich sowohl die farblosen Komplexe 1 und 4, als auch die blau bzw. gelb gefärbten Homologen 2 und 3 beim Trocknen im Vakuum kein THF verlieren, lassen ihre unter den Bedingungen der Elektronenstoßionisation aufgenommenen Massenspektren keinen Hinweis auf koordiniertes Lösemittel erkennen. In Tabelle 1 sind einige massenspektroskopische Fragmente der Derivate 1–4 und deren Intensitäten im Vergleich zum Basispeak aufgeführt. Alle Komplexe zeigen Signale mit den Massezahlen 121 (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H), 136 (Cp\*H) und 208 (Cp\*BuOH), wobei mit Ausnahme des Spektrums von 2 das Fragment 121 immer den Basispeak bildet.

Die in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen auftretenden Signale zeigen im Falle von 2 und 3 deutlich den Einfluß der paramagnetischen Lanthanoid-Ionen Nd<sup>3+</sup> und Tm<sup>3+</sup>. Aus diesem Grund ist dort die Zuordnung der Signale und damit eine sinnvolle Interpretation nicht mehr möglich. Dagegen sind in den Spektren von 1 und 4 neben dem Singulett-Signal für die beiden η<sup>5</sup>-gebundenen Cp\*-Liganden drei weitere Singulets (2/2/1) des alkoxy-gebundenen Pentamethylcyclopentadiens und ein charakteristisches Triplett der Oxymethylen-Protonen zu beobachten. Da eine Zuordnung der restlichen Methylen-Signale auf Grund der ungünstigen Resonanzlinienlage, der Integralverhältnisse und der Kopplung untereinander schwierig ist, wurde mit 1 ein C,H-COSY-NMR-Experiment durchgeführt. Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt dieses 2D-NMR-Spektrums. Abschließend erfolgte die Aufnahme des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von 4 im Bereich von –80 bis +20°C in Schritten von 10 K. Dabei sind jedoch keine signifikanten Signalverschiebungen zu beobachten gewesen. Die <sup>13</sup>C-NMR-

Untersuchungen der Komplexe 1 und 4 bestätigen die Ergebnisse. Die eindeutige Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von DEPT-2J- und DEPT-3J-Experimenten.

Über den Mechanismus der THF Spaltung im Zuge der Bildung von 1–4 konnten wir bisher keine genaueren Erkenntnisse gewinnen. Offensichtlich gelingt es aus sterischen Gründen nicht, mehr als zwei der drei Chlorid-Liganden im ursprünglich in der Reaktionslösung vorliegenden Komplex LnCl<sub>3</sub>(THF)<sub>x</sub> gegen Cp\*-Anionen auszutauschen. Wir nehmen an, daß auf Grund der bekannten Oxophilie der Lanthanoide, in diesem Fall des Zwischenproduktes Cp\*<sub>2</sub>LnCl(THF), die Bildung eines Oxoniumkations am koordinativ gebundenen THF initiiert wird [6], was zur Schwächung einer O–C-Bindung des koordinierten THF führt. Der nachfolgende nukleophile Angriff des dritten Cp\*- führt unter Spaltung dieser O–C-Bindung zur Bildung von 1–4 (Gl. (2)).



### 3. Molekülstruktur von 2 und 4

Die Röntgenstrukturanalysen von 2 (Abb. 2) und 4 zeigen monomere, verzerrt tetraedrisch koordinierte Moleküle mit zwei η<sup>5</sup>-gebundenen Cyclopentadienylringen und einem, über ein gespaltenes, "lineares THF-Molekül" gebundenen Cyclopentadienylring. Die als Mono-THF-Addukt kristallisierenden gewinkelten Metallocene lassen keine Wechselwirkung zwischen dem als Dien vorliegenden dritten Ring und dem Metallzentrum erkennen.

Der größte, in beiden Molekülen auftretende Winkel, liegt mit Cp\*-Nd–Cp\* (136.14(2)°) und Cp\*-Lu–Cp\* (136.10(9)°) zwischen den π-gebundenen Ringen und den Lanthanoiden, was den Winkeln in Cp\*<sub>2</sub>Nd[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (134.4°) [8] und Cp\*<sub>2</sub>LuCl(THF) (137°) [9] entspricht. Die jeweils kleinsten Winkel sind O1–Nd–O2 (89.23(10)°) und O1–Lu–O2 (88.21(12)°), womit die gleiche Abstufung, wie in der isostrukturellen Samariumverbindung auftritt [6]. Die Abstände zwischen den η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Ringmittelpunkten und dem Lanthanoid differieren untereinander nur geringfügig (250.18(6), 250.69(6)° bei 2 und 236.2(2), 236.3(2)° bei 4) und sind als typisch für Bis(pentamethylcyclopenta-

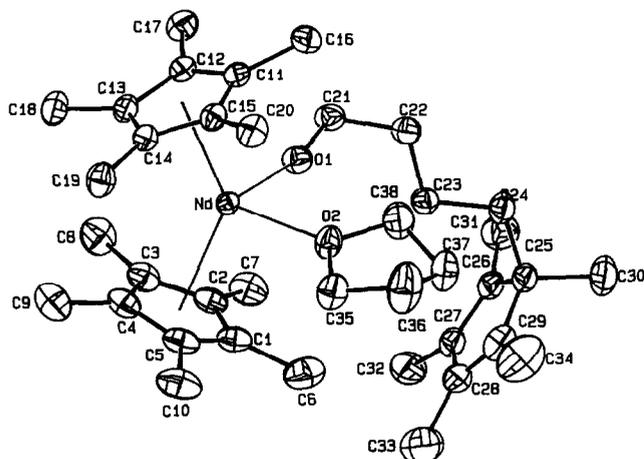


Abb. 2. ORTEP-Darstellung [7] von **2** im Kristall (Schwingungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) (Standardabweichungen in Klammern; Cp\* beschreibt die Mittelpunkte der Ringe): Nd–Cp\*1 250.18(19), Nd–Cp\*2 250.68(18), Nd–O1 211.4(3), Nd–O2 251.3(3), Cp\*1–Nd–Cp\*2 136.14(2), O1–Nd–Cp\*1 107.44(9), O2–Nd–Cp\*1 105.53(8), O1–Nd–Cp\*2 104.51(8), O2–Nd–Cp\*2 104.15(8), O1–Nd–O2 89.23(10). Für das isostrukturelle **4** gelten folgende Abstände und Winkel: Lu–Cp\*1 236.2(2), Lu–Cp\*2 236.3(2), Lu–O1 201.2(3), Lu–O2 234.1(3), Cp\*1–Lu–Cp\*2 136.10(9), O1–Lu–Cp\*1 107.03(12), O2–Lu–Cp\*1 105.20(11), O1–Lu–Cp\*2 105.67(11), O2–Lu–Cp\*2 104.30(10), O1–Lu–O2 88.21(12).

dienyl)lanthanoid-Verbindungen zu bezeichnen. Die Sauerstoffatome der Butoxy-Ketten binden mit O1–Nd (211.4(3) pm) und O1–Lu (201.2(3) pm) kovalent, während die mit O2–Nd (251.3(3) pm) und O2–Lu (234.1(3) pm) deutlich größeren Abstände auf koordinative Wechselwirkungen der THF-Moleküle schließen lassen.

Die drei Cp\*-Ringe sind mit maximalen Abweichungen von Cp\*1 (1.1(4) pm), Cp\*2 (0.3(4) pm) und Cp\*3 (0.9(5) pm) in **2** sowie von Cp\*1 (1.2(7) pm), Cp\*2 (0.8(6) pm) und Cp\*3 (1.5(5) pm) in **4** nahezu planar. Die Methylgruppen liegen um höchstens 22.5(12) pm in Cp\*1 und 19.0(14) pm in Cp\*2 bei der Neodymverbindung **2**, sowie 30.6(18) pm in Cp\*1 und 26.4(18) pm in Cp\*2 bei der Lutetiumverbindung **4** über den Ringebenen und zeigen vom entsprechenden Metallatom weg. Der dritte Ring ist in beiden Komplexen ebenso planar, jedoch sind die Bindungen C26–C27 (**2**: 132.7(6), **4**: 134.0(7) pm) und C28–C29 (**2**: 133.4(6), **4**: 134.7(8) pm) deutlich kürzer als alle übrigen C–C-Abstände, so daß die Doppelbindungen weitgehend lokalisiert sein müssen.

#### 4. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig getrockneten und entgasteten Lösemitteln, sowie in reiner Argonatmos-

phäre durchgeführt. Natriumpentamethylcyclopentadienid erhält man durch Umsetzung von Natriumamid mit Pentamethylcyclopentadien in THF bei Raumtemperatur in 80–85%iger Ausbeute. Die Aufnahme der Standard- und des Hochtemperatur-NMR-Spektrums erfolgte an einem Bruker AM 270 Gerät mit Meßfrequenzen von 270 ( $^1\text{H}$ ) und 67.89 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) bei 25 bzw. 30–80 $^{\circ}\text{C}$ . Die 2D- und Tieftemperatur-NMR-Experimente wurden an einem Bruker Wp 80 SY Gerät mit 80 ( $^1\text{H}$ ) oder 20.15 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) bei 25 $^{\circ}\text{C}$  bzw. bei –80 bis +20 $^{\circ}\text{C}$  aufgenommen und die massenspektroskopischen Untersuchungen an einem Varian MAT-311 Gerät mit 70 eV Elektronenstoßenergie durchgeführt. Die Ermittlung der Elementaranalysen erfolgte an einem Gerät des Typs Perkin–Elmer 240C CHN-Analysator.

#### 4.1. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien-1-yl)butoxy](tetrahydrofuran)lanthan(III) (**1**)

Zu einer Suspension von 1.21 g (3.8 mmol)  $\text{LaCl}_3(\text{THF})$  in 50 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 1.82 g (11.5 mmol)  $\text{NaCp}^*$  und läßt 12 h unter Rückfluß kochen. Der gebildete Niederschlag wird abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Den Rückstand suspendiert man in 40 ml Toluol und engt die klare Lösung auf ca. 20 ml ein. Bei –25 $^{\circ}\text{C}$  fällt **1** in farblosen Kristallen aus. Ausbeute: 1.33 g (51%). Fp.: 146 $^{\circ}\text{C}/0.1$  mbar. Analysen: Gef.: C, 66.58; H, 9.01.  $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{O}_2\text{La}$  (**1**) ber.: C, 66.26; H, 8.93%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 270 MHz):  $\delta$  4.04 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 3.47 (m, 4H, THF); 2.06 (s, 30H,  $\text{CH}_3$ ); 1.80 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.76 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.61 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.28 (m, 4H, THF); 0.98 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 0.93 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 67.89 MHz):  $\delta$  144.5 (CMe); 140.5 (CMe); 117.4 (Cp\*); 70.0 ( $\text{OCH}_2$ ); 68.4 (THF); 56.4 (C(Me) $\text{CH}_2$ ); 38.0 ( $\text{CH}_2$ ); 36.5 ( $\text{CH}_2$ ); 25.4 (THF); 22.7 (C $\text{CH}_3$ ); 21.6 ( $\text{CH}_2$ ); 11.1 (C $\text{CH}_3$ ); 10.9 (Cp\* $\text{CH}_3$ ); 9.9 (C $\text{CH}_3$ ).

#### 4.2. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien-1-yl)butoxy]-(tetrahydrofuran)neodym(III) (**2**)

Analog zu **1** werden 1.19 g (3.1 mmol)  $\text{NdCl}_3(\text{THF})_{1.88}$  und 1.50 g (9.5 mmol)  $\text{NaCp}^*$  in 50 ml THF umgesetzt. Bei –25 $^{\circ}\text{C}$  fällt **2** in blauen Kristallen aus. Ausbeute: 1.10 g (51%). Fp.: 133 $^{\circ}\text{C}/0.1$  mbar. Analysen: Gef.: C, 64.85; H, 8.89.  $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{O}_2\text{Nd}$  (**2**) ber.: C, 65.75; H, 8.86%.

#### 4.3. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien-1-yl)butoxy]-(tetrahydrofuran)thulium(III) (**3**)

Analog zu **1** werden 1.90 g (3.6 mmol)  $\text{TmCl}_3(\text{THF})_{3.40}$  und 1.73 g (10.9 mmol)  $\text{NaCp}^*$  in 50 ml THF

umgesetzt. Bei  $-25^{\circ}\text{C}$  fällt **3** in gelben Kristallen aus. Ausbeute: 1.18 g (45%). Fp.  $141^{\circ}\text{C}/0.1$  mbar. Analysen: Gef.: C, 63.28; H, 8.46.  $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{O}_2\text{Tm}$  (**3**) ber.: C, 63.49; H, 8.55%.

#### 4.4. Bis(pentamethylcyclopentadienyl)[4-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien-1-yl)butoxy](tetrahydrofuran)lutetium(III) (**4**)

Analog zu **1** werden 1.75 g (3.5 mmol)  $\text{LuCl}_3(\text{THF})_3$  und 1.67 g (10.6 mmol)  $\text{NaCp}^*$  in 50 ml THF umgesetzt. Bei  $-25^{\circ}\text{C}$  fällt **4** in farblosen Kristallen aus. Ausbeute: 1.21 g (48%). Fp.  $138^{\circ}\text{C}/0.1$  mbar. Analysen: Gef.: C, 62.96; H, 8.43.  $\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{O}_2\text{Lu}$  (**4**) ber.: C, 62.97; H, 8.48%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 270 MHz):  $\delta$  4.15 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 3.51 (m, 4H, THF); 2.03 (s, 30H,  $\text{CH}_3$ ); 1.80 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.77 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.64 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.27 (m, 4H, THF); 1.11 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 0.99 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 67.89 MHz):  $\delta$  140.5 (CMe); 133.8 (CMe); 115.2 (C $\text{Cp}^*$ ); 72.2 ( $\text{OCH}_2$ ); 68.4 (THF); 56.4 (C(Me) $\text{CH}_2$ ); 37.9 ( $\text{CH}_2$ ); 36.5 ( $\text{CH}_2$ );

25.7 (THF); 22.6 (C $\text{CH}_3$ ); 21. ( $\text{CH}_2$ ); 11.6 (C $\text{p}^*\text{CH}_3$ ); 11.2 (C $\text{CH}_3$ ); 10.0 (C $\text{CH}_3$ ).

#### 4.5. Röntgenstrukturanalyse von **2** und **4**

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  $18^{\circ} \leq 2\theta \leq 22^{\circ}$  bestimmt. Die Reflexe wurden mit variabler Abtastzeit (max. 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 Rohdatensätze wurden auf Lorentz- und Polarisationsf-

TABELLE 2. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Cp}^*_2\text{Nd}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}^*](\text{THF})$  (**2**) und  $\text{Cp}^*_2\text{Lu}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}^*](\text{THF})$  (**4**)<sup>a</sup>

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{O}_2\text{Nd}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{61}\text{O}_2\text{Lu}$
Molmasse (g/mol)	694.14	724.87
Kristallgröße (mm)	$0.2 \times 0.15 \times 0.3$	$0.23 \times 0.15 \times 0.18$
Gitterkonstanten (pm bzw. °)	$a = 2999.8(6)$ $b = 1396.1(3)$ $c = 1740.0(3)$ $\beta = 90.54(1)$	2965.4(5) 1384.6(3) 1740.6(4) 90.81(1)
Zellvolumen ( $10^{-30}$ m <sup>3</sup> )	7287(3)	7146(3)
Kristallsystem, Raumgruppe		monoklin, C2/c
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle		8
Dichte (ber.) (g/cm <sup>3</sup> )	1.265	1.347
linearer Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	14.6	26.5
$F(000)$	2920	3008
Strahlung (pm)		Mo K $\alpha$ , $\lambda = 71.069$
Monochromator		Graphitkristall
Meßtemperatur (K)	135(5)	160(5)
Meßbereich (°)	$1 \leq 2\theta \leq 45$	$2 \leq 2\theta \leq 54$
$h, k, l$ Grenzen	$-35 \rightarrow 35, 0 \rightarrow 16, 0 \rightarrow 20$	$-37 \rightarrow 37, 0 \rightarrow 17, 0 \rightarrow 22$
Abtastmodus		$\Omega$ - $2\theta$
Abtastgeschwindigkeit		variabel, max. Abtastzeit 45 s
Abtastwinkel (°)	$(0.62 + 0.35 \tan \theta)$	$(0.85 + 0.35 \tan \theta)$
Apertur (mm)	2.2	2.5
Zahl der gemessenen Reflexe	6042	6588
Zahl der unabhängigen Reflexe	5806 ( $R_{\text{int}} = 0.0129$ )	5360 ( $R_{\text{int}} = 0.0131$ )
Zahl der beobachteten Reflexe	4680 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4097 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Korrekturen		Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte
		DIFABS
min. und max. Korrekturfaktoren	0.935, 1.149	0.933, 1.148
Verfeinerung		alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffpositionen isotrop
max. shift/error ( $\Delta/\sigma$ )	0.000	$\leq 0.003$
Restelektronendichte ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	max. 0.489, min. -0.464	max. 0.523, min. -1.228
Anzahl der verfeinerten Parameter		370
$R = \Sigma \ F_o\  -  F_c  / \Sigma  F_o $	0.0268	0.0282

<sup>a</sup> Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

TABELLE 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å) mit Standardabweichungen in Klammern von  $\text{Cp}^*_2\text{Nd}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}^*](\text{THF})$  (2) ( $B_{\text{eq}} = (8\pi^2/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ )

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
Nd	0.1517(1)	0.0029(1)	0.1796(1)	1.63
C1	0.4363(1)	0.4481(3)	0.3121(2)	2.81
C2	0.4311(1)	0.4791(3)	0.3882(2)	2.59
C3	0.4243(1)	0.5793(3)	0.3872(2)	2.69
C4	0.4271(1)	0.6104(3)	0.3097(2)	2.91
C5	0.4341(1)	0.5289(3)	0.2638(2)	2.84
C6	0.4446(2)	0.3453(4)	0.2900(3)	4.44
C7	0.4345(2)	0.4182(4)	0.4596(3)	3.61
C8	0.4197(2)	0.6414(4)	0.4574(3)	3.83
C9	0.4297(2)	0.7125(4)	0.2819(3)	4.29
C10	0.4441(1)	0.5320(4)	0.1792(2)	4.18
C11	0.2578(1)	0.5377(3)	0.3124(2)	2.20
C12	0.2740(1)	0.6032(3)	0.3677(2)	2.21
C13	0.3000(1)	0.6729(3)	0.3293(2)	2.26
C14	0.2994(1)	0.6507(3)	0.2500(2)	2.13
C15	0.2734(1)	0.5672(3)	0.2395(2)	2.19
C16	0.2275(1)	0.4536(3)	0.3265(3)	3.05
C17	0.2641(1)	0.6028(3)	0.4523(2)	3.04
C18	0.3180(2)	0.7626(3)	0.3658(3)	3.21
C19	0.3198(1)	0.7083(3)	0.1864(2)	3.01
C20	0.2604(1)	0.5236(3)	0.1635(2)	3.08
O1	0.3297(1)	0.4071(2)	0.4085(1)	2.50
C21	0.3108(1)	0.3657(3)	0.4738(2)	2.56
C22	0.3080(1)	0.2578(3)	0.4691(2)	2.57
C23	0.3532(1)	0.2082(3)	0.4685(2)	2.42
C24	0.3478(1)	0.1005(3)	0.4695(3)	3.08
C25	0.3927(1)	1.0437(3)	0.4770(3)	2.76
C26	0.4183(1)	1.0740(3)	0.5474(2)	2.44
C27	0.5426(1)	0.8895(3)	0.4722(2)	2.61
C28	0.5380(1)	0.8939(3)	0.5561(3)	2.96
C29	0.4252(2)	1.0673(3)	0.4135(2)	3.35
C30	0.3811(2)	0.9365(3)	0.4799(4)	4.68
C31	0.3997(2)	1.0646(4)	0.6264(3)	4.01
C32	0.5072(2)	0.8487(4)	0.4193(3)	3.92
C33	0.5027(2)	1.1384(4)	0.4017(3)	5.19
C34	0.4142(2)	1.0481(5)	0.3313(3)	6.27
O2	0.3389(1)	0.3700(2)	0.2242(2)	2.73
C35	0.3532(1)	0.3626(3)	0.1451(2)	3.22
C36	0.3342(2)	0.2707(4)	0.1172(3)	5.40
C37	0.3335(2)	0.2089(3)	0.1871(3)	3.88
C38	0.3200(2)	0.2784(3)	0.2472(3)	3.79

fekte korrigiert. Eine dreidimensionale Pattersonsynthese ergab die Schweratompositionen. Alle Sauerstoff- und Kohlenstoffatompositionen wurden mittels Differenz-Fourier-Transformationen berechnet. Die Wasserstoffatome von **2** und **4** wurden mit konstanten Bindungslängen ( $\text{C-H} = 95 \text{ pm}$ ) berechnet und mit konstanten isotropen Temperaturfaktoren (**2**:  $U_{\text{iso,H}} = 0.05 \text{ \AA}^2$ , **4**:  $U_{\text{iso,H}} = 0.04 \text{ \AA}^2$ ) dem Modell beigelegt. Mehrere Least-squares-Berechnungen minimierten die Werte für  $\sum w (|F_o| - |F_c|)^2$ . Anschließend wurde jeweils eine Absorptionskorrektur (DIFABS) durchgeführt [10]. Die Atomstreufaktoren für Schweratome, Sauerstoff und Kohlenstoff wurden aus den Referen-

zen [11,12] und die des Wasserstoffs aus [13] entnommen. Die Datenreduktion erfolgte mit dem SDP-Software-Paket [14]. Alle anderen Berechnungen wurden mit SHELX-76 [15] vollzogen. Die Kristallparameter und weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 2 wiedergegeben, Atomlagen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in Tab. 3 und Tab. 4. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57407, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å) mit Standardabweichungen in Klammern von  $\text{Cp}^*_2\text{Lu}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}^*](\text{THF})$  (4) ( $B_{\text{eq}} = (8\pi^2/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ )

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
Lu	0.3486(1)	0.5001(1)	0.3186(1)	1.50
O1	0.3316(1)	0.4069(2)	0.4019(2)	2.19
O2	0.3403(1)	0.3739(2)	0.2300(2)	2.10
C1	0.4331(2)	0.4431(4)	0.3101(3)	2.77
C2	0.4279(2)	0.4744(4)	0.3861(4)	2.49
C3	0.4209(2)	0.5760(4)	0.3850(3)	2.19
C4	0.4232(2)	0.6073(4)	0.3085(3)	2.80
C5	0.4308(2)	0.5259(4)	0.2604(3)	2.54
C6	0.4431(2)	0.3382(4)	0.2876(4)	3.75
C7	0.4326(2)	0.4134(4)	0.4560(3)	3.32
C8	0.4172(2)	0.6368(4)	0.4553(3)	3.61
C9	0.4288(2)	0.7087(4)	0.2791(4)	4.26
C10	0.4436(2)	0.5289(5)	0.1780(4)	3.87
C11	0.2602(2)	0.5306(4)	0.3120(3)	1.94
C12	0.2786(2)	0.5977(3)	0.3658(3)	2.12
C13	0.3042(2)	0.6652(3)	0.3249(3)	1.99
C14	0.3030(2)	0.6406(4)	0.2468(3)	2.23
C15	0.2760(2)	0.5571(3)	0.2383(3)	1.88
C16	0.2283(2)	0.4500(4)	0.3272(3)	2.92
C17	0.2675(2)	0.6024(4)	0.4499(3)	3.22
C18	0.3214(2)	0.7582(3)	0.3605(3)	3.15
C19	0.3224(2)	0.6985(4)	0.1809(3)	2.96
C20	0.2608(2)	0.5141(3)	0.1627(4)	2.86
C21	0.3117(2)	0.3703(3)	0.4675(3)	2.17
C22	0.3077(1)	0.2610(3)	0.4676(3)	2.04
C23	0.3527(2)	0.2080(3)	0.4686(3)	2.18
C24	0.3474(2)	0.0987(3)	0.4729(3)	2.59
C25	0.3914(2)	0.0431(4)	0.4797(3)	2.38
C26	0.4182(2)	0.0741(3)	0.5496(3)	2.13
C27	0.4579(2)	0.1104(3)	0.5273(3)	2.34
C28	0.4607(2)	0.1022(4)	0.4441(3)	3.07
C29	0.4230(2)	0.0630(4)	0.4157(3)	2.75
C30	0.3788(2)	-0.0677(4)	0.4841(4)	4.02
C31	0.4010(2)	0.0666(4)	0.6284(3)	3.65
C32	0.4939(2)	0.1535(4)	0.5776(4)	3.96
C33	0.5012(2)	0.1352(5)	0.4001(4)	4.93
C34	0.4114(3)	0.0408(6)	0.3345(4)	5.47
C35	0.3534(2)	0.3685(4)	0.1512(3)	2.64
C36	0.3307(2)	0.2786(4)	0.1196(3)	3.37
C37	0.3303(2)	0.2138(4)	0.1869(3)	3.43
C38	0.3201(2)	0.2809(3)	0.2518(3)	2.99

## 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 J.E. Cosgriff, G.B. Deacon, B.M. Gatehouse, H. Hemling und H. Schumann, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 R.B. Bates, L.M. Kroposki und D.E. Potter, *J. Org. Chem.*, **37** (1972) 560.
- 3 H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota und A. Nakamura, *Chem. Lett.*, (1989) 1309.
- 4 H. Schumann, E. Palamidis und J. Loebel, *J. Organomet. Chem.*, **384** (1990) C49.
- 5 W.J. Evans, S.L. Gonzales und J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 7423.
- 6 W.J. Evans, T.A. Ulibarri, L.R. Chamberlain, J.W. Ziller und D. Alvarez, *Organometallics*, **9** (1990) 2124.
- 7 C.K. Johnson, *ORTEP-II, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1976.
- 8 G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 8091.
- 9 L. Gong, A. Streitweiser und A. Zalkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 460.
- 10 D. Walker und D. Stewart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 159.
- 11 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **24** (1968) 321.
- 12 D.T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1891.
- 13 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 3175.
- 14 B.A. Frenz, *Enraf-Nonius, SDP-PLUS Structure Determination Package*, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, 1985.
- 15 G.M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England.