

Preliminary Communication

Cyclooctatetraenyl-Komplexe der frühen Übergangsmetalle und Lanthanoide

III. * Cyclooctatetraenyl-Lanthanoidtriflate und -iodide: Neue Ausgangsmaterialien für die Organolanthanoid-Chemie

Ulrike Kilimann, Martina Schäfer,
Regine Herbst-Irmer und Frank T. Edelman

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Oktober 1993)

Abstract

The dimeric complexes $[(\text{COT})\text{Ln}(\mu\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{THF})_2]_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (1), Pr (2), Nd (3), Sm (4)) are easily prepared by treatment of anhydrous lanthanide(III) triflates with equimolar amounts of K_2COT ($\text{COT} = \eta^8\text{-cyclooctatetraenyl}(2-)$). The reaction of lanthanide triiodides with K_2COT affords monomeric complexes of the type $(\text{COT})\text{Ln}(\text{I})(\text{THF})_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (5), Sm (6)). Due to their increased solubility in polar organic solvents these new precursors offer preparative advantages over the previously used chloro derivatives $[(\text{COT})\text{Ln}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$. The molecular structures of 3 and 5 have been determined by X-ray diffraction.

Key words: Cerium; Praseodymium; Neodymium; Samarium; Early transition metals; Cyclooctatetraenyl

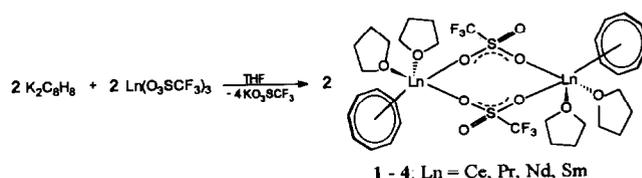
Bislang sind Cyclooctatetraenyl-Lanthanoid(III)-Komplexe immer noch wenig untersucht [2]. So gelang 1970 erstmals die Synthese von Zweikernkomplexen der Zusammensetzung $[(\text{COT})\text{Ln}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) [3–6]. Diese Verbindungen erhält man durch äquimolare Umsetzung der wasserfreien Lanthanoidtrichloride mit K_2COT . Hingegen erhält man die anionischen Sandwich-Komplexe $\text{K}[\text{Ln}(\text{COT})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$) durch Umsetzung der Reaktanden im Molverhältnis 1:2 [3–5,7,8]. Zu den wenigen Beispielen einkerniger Sandwich-Komplexe gehören $\text{CpLn}(\text{COT})$ [9,10], $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ln}(\text{COT})$ [10–15], $(\text{COT})\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2$ [16] und $(\text{COT})\text{Lu}[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2](\text{THF})$ [16,17]. Erst kürzlich gelang es uns, neue Mono(cyclooctatetra-

enyl)lanthanoid(III)-Komplexe der Zusammensetzung $(\text{COT})\text{Ln}(\text{HBpz}_3)$, $(\text{COT})\text{Ln}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$, $(\text{COT})\text{Ln}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2](\text{THF})$ und $(\text{COT})\text{Ln}[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2](\text{THF})$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) zu synthetisieren [18]. Aus jüngsten Arbeiten von Schumann *et al.* [19,20] gehen neue Cyclooctatetraenyl-Aryloxykomplexe von Yttrium und Lutetium, $[(\text{COT})\text{Ln}(\mu\text{-OR})(\text{THF})_2]_2$, sowie Cyclooctatetraenyl- σ -Alkylkomplexe der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{THF})_2\{\mu\text{-}(\eta^2:\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\}\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Lu}$), hervor. Allen diesen Cyclooctatetraenyl-Komplexen ist gemeinsam, daß sie hohe thermische Stabilitäten und eine ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit aufweisen.

1. Ergebnisse und Diskussion

1.1. Synthese der Organolanthanoidtriflate $[(\text{COT})\text{Ln}(\mu\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{THF})_2]_2$ (1–4, $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)

Die als Ausgangsstoffe benötigten wasserfreien Lanthanoidtriflate $\text{Ln}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ erhält man durch Umsetzung des jeweiligen Lanthanoidoxids mit Trifluormethansulfonsäure [21]. Die Triflate reagieren in THF-Lösung mit K_2COT in Molverhältnis 1:1 zu den gewünschten Verbindungen. Das bei der Reaktion gebildete KO_3SCF_3 läßt sich in einfacher Weise durch Soxhlet-Extraktion mit THF vollständig entfernen. Man erhält nach diesem Verfahren reine COT-Lanthanoidtriflate im 20–30 g-Maßstab.



Die Verbindungen 1–4 sind intensiv gefärbt und im Gegensatz zu den analogen Chlorokomplexen in THF löslich. Alle vier Verbindungen werden von Luftsauerstoff und Wasser schnell angegriffen und zeichnen sich durch sehr hohe Zersetzungstemperaturen aus. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet man die erwarteten Singulets für die η^8 -gebundenen COT-Liganden und Multipletts für die koordinierten THF-Moleküle. Die $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren zeigen jeweils ein Singulett für die CF_3 -Gruppen. Die C,H-Analysen lieferten bei allen Komplexen befriedigende Ergebnisse. Mittlerweile konnten wir zeigen, daß die COT-Lanthanoidtriflate

Correspondence to: Dr. F.T. Edelman.

* II. Mitteilung siehe Lit. [1].

bessere Edukte für Substitutionsreaktionen sind, als die herkömmlichen Chloride des Typs $[(COT)Ln(\mu-Cl)(THF)_2]_2$ [3–6]. Die Gründe hierfür liegen zum einen in der wesentlich besseren Löslichkeit der Verbindungen in THF. Außerdem besitzt die Trifluormethansulfonatgruppe aufgrund der guten Polarisierbarkeit eine hohe Abspaltungstendenz. Über präparative Vorteile der Lanthanoidtriflate bei der Synthese von Organolanthanoid-Komplexen berichteten kürzlich auch Schumann *et al.* [22–24].

1.2. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 3

Zur eindeutigen strukturellen Charakterisierung wurde an der Verbindung $[(COT)Nd(\mu-O_3SCF_3)(THF)_2]_2$ (**3**) eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Grüne Einkristalle wurden aus einer heiß gesättigten Lösung (THF/Toluol 1:1) durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten. Fig. 1 zeigt die Molekülstruktur; Tab. 1 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Der Komplex **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Es liegt ein dimeres Molekül vor, in dem zwei Triflat-Anionen als Brückenliganden zwischen den Neodym-Atomen fungieren. Dies führt zur Ausbildung eines nicht planaren achtgliedrigen $Nd_2O_4S_2$ -Ringsystems, wie es kürzlich auch im Dicyclopentadienyl-Lanthanoidtriflat $[(C_5H_5)_2Yb(\mu-O_3SCF_3)]_2$ röntgenographisch nachgewiesen wurde [24]. Vergleichbare achtgliedrige Metallacyklen ($Ti_2Mo_2O_4$ und $Yb_2C_2O_4$) finden sich auch in den Verbindungen $[(MeC_5H_4)_2Ti(\mu-MoO_4)]_2$ [25] und $[(C_5H_5)_2Yb(\mu-O_2CC_6F_5)]_2$ [26]. Die Koordinationssphäre am Neodym wird durch Koordination von je zwei THF-Liganden vervollständigt. Der mittlere O–Nd–O-Bindungswinkel beträgt nur $84.7(1)^\circ$. Dieses Zusammenrücken der Liganden wird

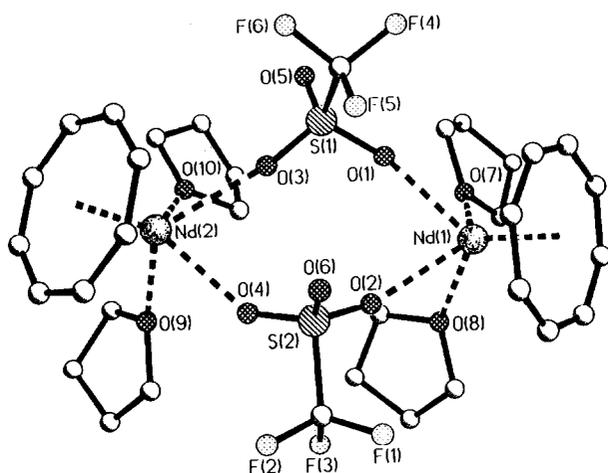


Fig. 1. Molekülstruktur von $[(COT)Nd(\mu-O_3SCF_3)(THF)_2]_2$ (**3**).

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ von **3** und **5**

3			
Nd(1)–COT(1) (Ringmittelpunkt)		193.5(2)	
Nd(2)–COT(2) (Ringmittelpunkt)		193.7(2)	
Nd(1)–O(1)	246.8(3)	Nd(1)–O(2)	248.6(3)
Nd(1)–O(7)	255.4(3)	Nd(1)–O(8)	252.6(3)
Nd(2)–O(3)	251.5(3)	Nd(2)–O(4)	247.4(3)
Nd(2)–O(9)	252.6(3)	Nd(2)–O(10)	250.9(3)
S(1)–O(1)	144.4(3)	S(1)–O(3)	144.1(3)
S(1)–O(5)	141.5(3)	S(2)–O(2)	144.7(3)
S(2)–O(4)	145.0(3)	S(2)–O(6)	141.7(3)
O(1)–Nd(1)–O(2)	75.0(1)	O(1)–Nd(1)–O(7)	73.5(1)
O(2)–Nd(1)–O(8)	69.0(1)	O(7)–Nd(1)–O(8)	68.5(1)
O(1)–Nd(1)–O(8)	107.1(1)	O(2)–Nd(1)–O(7)	115.1(1)
O(4)–Nd(2)–O(3)	71.8(1)	O(4)–Nd(2)–O(9)	70.9(1)
O(3)–Nd(2)–O(10)	72.4(1)	O(9)–Nd(2)–O(10)	70.9(1)
O(4)–Nd(2)–O(10)	102.0(1)	O(3)–Nd(2)–O(9)	119.5(1)
S(1)–O(1)–Nd(1)	161.7(2)	S(1)–O(3)–Nd(2)	161.9(2)
S(2)–O(2)–Nd(1)	149.7(2)	S(2)–O(4)–Nd(2)	138.0(9)
O(1)–S(1)–O(3)	112.4(2)	O(1)–S(1)–O(5)	115.1(2)
O(3)–S(1)–O(5)	116.5(2)	O(2)–S(2)–O(4)	111.7(2)
O(2)–S(2)–O(6)	116.1(2)	O(4)–S(2)–O(6)	116.4(2)
5			
Nd(1)–COT (Ringmittelpunkt)		201(1)	
Nd(1)–I(1)	328.7(1)	Nd(1)–O(1)	256.6(8)
Nd(1)–O(2)	260.0(8)	Nd(1)–O(3)	254.9(8)
O(1)–Nd(1)–O(2)	67.8(3)	O(1)–Nd(1)–O(3)	99.4(3)
O(2)–Nd(1)–O(3)	71.6(3)	I(1)–Nd(1)–O(1)	73.9(2)
I(1)–Nd(1)–O(2)	126.0(2)	I(1)–Nd(1)–O(3)	78.9(2)

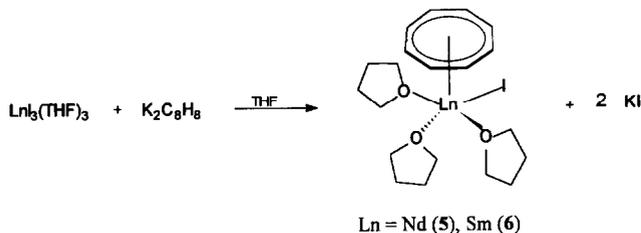
durch den hohen Raumbedarf des flachen COT-Liganden verursacht. Aufgrund der tetraedrischen Geometrie an den Schwefelatomen sind die Ebenen der COT-Ringe um $81.7(8)^\circ$ gegeneinander verdreht.

Die Nd–O–S-Winkel unterscheiden sich signifikant voneinander: Der mittlere S(1)–O–Nd-Winkel liegt bei $161.8(2)^\circ$, während der mittlere S(2)–O–Nd-Winkel lediglich $143.9(2)^\circ$ beträgt. Der mittlere Nd–O-Abstand zu den Triflat-Liganden wurde zu 248.6(3) pm bestimmt. Nach der Ytterbiumverbindung $[(C_5H_5)_2Yb(\mu-O_3SCF_3)]_2$ [24] ist **3** das zweite strukturell gesicherte Beispiel für einen Lanthanoid-Komplex mit verbrückenden Triflat-Liganden. Endständig koordinierte Triflat-Liganden findet man dagegen in den Verbindungen $(C_5H_5)Lu(O_3SCF_3)_2(THF)_3$ (Lu–O: 222.5(4) pm [22]) und $La(en)_4(MeCN)(O_3SCF_3)_3$ (La–O: 259.8(2) pm [27]).

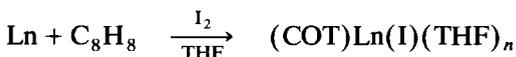
1.3. Synthese der Organolanthanoidiodide $(COT)Ln(I)(THF)_3$ (**5**, **6**, $Ln = Nd, Sm$)

Ausgehend von wasserfreien Lanthanoidtriodiden konnten in analoger Weise auch gut lösliche COT-Lanthanoidiodide synthetisiert werden. Die als Ausgangsverbindungen benötigten Lanthanoidtriodide erhielt man durch Umsetzung der jeweiligen Metallspäne

mit Jodethan und anschließender Reinigung durch Soxhlet-Extraktion mit THF [28]. Anschließend wurden die Lanthanoidtriiodide in äquimolaren Mengen mit K_2COT in THF umgesetzt und durch sorgfältige Filtration vom entstandenen KI befreit.



Die gleichen Verbindungen erhielten schon 1989 Mashima und Takaya auf einem anderen Syntheseweg. Dabei wurden Lanthanoid-Metallpulver mit Cyclooctatetraen und elementarem Iod in THF zu den Verbindungen $(COT)Ln(I)(THF)_n$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm; $n = 1-3$) umgesetzt [29].



Von diesen Verbindungen wurde allerdings nur das diamagnetische Lanthan-Derivat spektroskopisch charakterisiert. An der Cer-Verbindung $(COT)Ce(I)(THF)_3$ wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt [29].

Für die Verbindungen 5 und 6 gilt sinngemäß dasselbe wie für die Cyclooctatetraenyl-Lanthanoidtriflate. Sie sind sehr intensiv gefärbt, gut in THF löslich und sind gute Ausgangsverbindungen für eine Reihe verschiedener Mono(cyclooctatetraenyl)lanthanoid(III)-Komplexe. Die Iodid-Ionen sind durch ihre hohe Polarisierbarkeit, d.h. ihren hohen Grad an "Weichheit", leicht zu substituieren. Bemerkenswert ist außerdem, daß es sich hierbei um monomere Verbindungen handelt. Im 1H -NMR-Spektrum weisen beide Komplexe ein Singulett für die η^8 -gebundenen COT-Liganden und zwei Multipletts für die THF-Moleküle auf. Auch hier ergaben die C,H-Analysen zufriedenstellende Ergebnisse.

1.4. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 5

Man erhielt grüne, luftempfindliche Einkristalle durch langames Abkühlen einer gesättigten THF-Lösung auf $-20^\circ C$. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur ist in Fig. 2 gezeigt; Tab. 1 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Im Unterschied zu den μ -Chloro-Komplexen $[(COT)Ln(\mu-Cl)(THF)_2]_2$ ist die Verbindung 5 monomer. $(COT)Nd(I)(THF)_3$ ist isostrukturell mit der

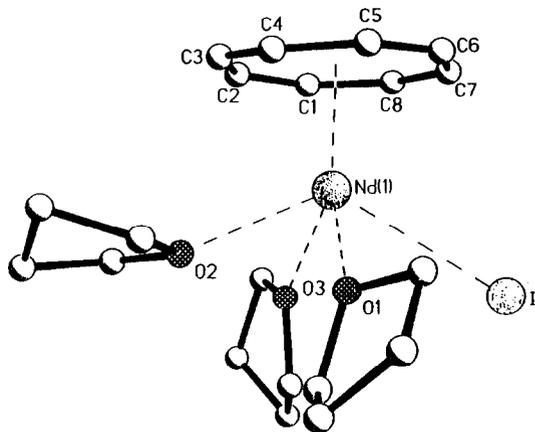


Fig. 2. Molekülstruktur von $(COT)Nd(I)(THF)_3$ (5).

ebenfalls röntgenographisch charakterisierten Cer-Verbindung $(COT)Ce(I)(THF)_3$ (Ce-I: 329.9(1) pm [29]). Der erstmals in einer Molekülverbindung bestimmte Nd-I-Abstand beträgt 328.7(1) pm. In den Organocer(III)-iodiden $(C_5Me_5)Ce(I)_2(THF)_3$ [28] und $(C_5Me_5)_2Ce(I)(MeCN)_2$ [30] wurden die Ce-I-Abstände zu 320.0(1) pm bzw. 323.1(2) pm bestimmt. Die Nd-O-Abstände unterscheiden sich geringfügig (Nd(1)-O(1) 256.6(8) pm, Nd(1)-O(2) 260.0(8) pm, Nd(1)-O(3) 254.9(8) pm), da der voluminöse Iodoligand den gegenüberliegenden THF-Liganden (O(2)) geringfügig aus der Koordinationssphäre hinausdrängt.

Die Darstellung der bisher unbekanntenen Halbsandwich-Komplexe des Typs $[(COT)Ln(\mu-O_3SCF_3)(THF)_2]_2$ (1-4, Ln = Ce, Pr, Nd, Sm) und der Einkernkomplexe $(COT)Ln(I)(THF)_3$ (5, 6, Ln = Nd, Sm) eröffnet neue Möglichkeiten, um zu Organolanthanoid-Komplexen mit Cyclooctatetraenyl-Liganden zu gelangen. Diese Verbindungen stellen eine wertvolle Alternative zu den bisher ausschließlich für Substitutionsreaktionen benutzten COT-Lanthanoidchloriden $[(COT)Ln(\mu-Cl)(THF)_2]_2$ dar.

2. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter trockenem, nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig über Na/Benzophenon getrocknet und vor Gebrauch unter N_2 frisch destilliert. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 180 und Bio-Rad FTS 7, Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten. 1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY und Bruker AM 250 (250 Mz, THF- d_6 , TMS extern). Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. Die Ausgangsverbindungen $Ln(O_3SCF_3)_3$ [21] und $LnI_3(THF)_3$ [28] wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert.

2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1–4

Zur Suspension von 80 mmol Kalium in 70 ml THF gibt man bei -20°C 40 mmol COT. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt anschließend noch 12 h. Die intensiv braun gefärbte Lösung von K_2COT wird zu einer Suspension von 40 mmol Lanthanoidtriflat in 200 ml THF bei -20°C langsam zuge- tropft. Man läßt noch 10 min bei -20°C reagieren und rührt dann 12 h bei Raumtemperatur. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel vollständig im Vakuum und überführt den Rückstand in eine Soxhlet-Apparatur, wobei als Lösungsmittel THF verwendet wird. Nach 24 h wird die Extraktion unterbrochen und die erhaltene Lösung zur Trockne eingengt.

2.1.1. Di- μ -trifluormethansulfonato-bis[η^8 -cyclooctatetraenyl-bis(tetrahydrofuran)cer(III)] (1)

Leuchtend gelbe, stark luftempfindliche Kristalle; Ausb. 26.8 g (62%), Fp.: 275°C (Zers.). Gef.: C, 36.3, H, 4.4. $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{Ce}_2\text{F}_6\text{O}_{10}\text{S}_2$ (1075.1) ber.: C, 38.0, H, 4.5%. IR: 2136 m, 1740 m, 1308 m, 1245 sst, 1230 sst, 1097 m, 1032 sst, 978 m, 918 m, 871 st, 761 m, 712 st, 638 st, 579 m, 519 st cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: δ 3.61 (m, 16 H, THF), 2.86 (s, $\nu_{1/2} = 56$ Hz, 16 H, C_8H_8), 1.74 (m, 16 H, THF) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$: δ -76.2 (s, $\nu_{1/2} = 36$ Hz) ppm.

2.1.2. Di- μ -trifluormethansulfonato-bis[η^8 -cyclooctatetraenyl-bis(tetrahydrofuran)praseodym(III)] (2)

Gelbe Kristalle; Ausb. 25.9 g (60%), Fp.: 291°C (Zers.). Gef.: C, 37.1, H, 4.4. $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{O}_{10}\text{Pr}_2\text{S}_2$ (1076.7) ber.: C, 37.9, H, 4.5%. IR: 1313 m, 1244 st, 1230 m, 1091 st, 1078 m, 1024 sst, 978 m, 917 m, 800 sst, 766 m, 745 m, 706 st, 660 m, 638 st, 625 m, 580 m, 514 st cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: δ 3.60 (m, 16 H, THF), 1.79 (m, 16 H, THF), -7.62 (s, $\nu_{1/2} = 25$ Hz, 16 H, C_8H_8) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$: δ -81.4 (s, $\nu_{1/2} = 230$ Hz) ppm.

2.1.3. Di- μ -trifluormethansulfonato-bis[η^8 -cyclooctatetraenyl-bis(tetrahydrofuran)neodym(III)] (3)

Grüne Kristalle; Ausb. 16.2 g (38%), Fp.: 330°C (Zers.). Gef.: C, 36.5, H, 4.4. $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{Nd}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ (1079.3) ber.: C, 37.8, H, 4.5%. IR: 1844 m, 1738 m, 1598 m, 1310 st, 1229 st, 1177 m, 1096 m, 1033 sst, 919 m, 893 m, 866 st, 764 m, 746 m, 706 sst, 659 m, 637 sst, 579 m, 513 sst, 475 m, 393 m, 367 m, 323 m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: δ 3.62 (m, 16 H, THF), 1.80 (m, 16 H, THF), -10.50 (s, $\nu_{1/2} = 53$ Hz, 16 H, C_8H_8) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$: δ -78.0 (s, $\nu_{1/2} = 85$ Hz) ppm.

2.1.4. Di- μ -trifluormethansulfonato-bis[η^8 -cyclooctatetraenyl-bis(tetrahydrofuran)samarium(III)] (4)

Violette Kristalle; Ausb. 36.5 g (83%), Fp.: 310°C (Zers.). Gef.: C, 36.3, H, 4.3. $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Sm}_2$

(1099.6) ber.: C, 37.1, H, 4.4%. IR: ν 1741 m, 1342 m, 1310 m, 1231 st, 1075 m, 1034 sst, 976 m, 918 m, 868 m, 801 sst, 768 m, 711 st, 638 st, 580 st, 519 st cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: δ 12.86 (s, $\nu_{1/2} = 22$ Hz, 16 H, C_8H_8), 3.56 (m, 16 H, THF), 1.75 (m, 16 H, THF) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$: δ -77.2 (s, $\nu_{1/2} = 32$ Hz) ppm.

2.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 5 und 6

Zu einer Lösung von 13.4 mmol Lanthanoidtriiodid in 50 ml THF werden bei -20°C 13.4 mmol K_2COT zuge- tropft. Nach 10 min wird die Kühlung entfernt, und man läßt anschließend 12 h bei Raumtemperatur rühren. Man filtriert die Lösung und zieht das Lösungsmittel im Vakuum vollständig ab. Die so erhaltenen Produkte sind meist schon analysenrein, können aber noch aus THF/Hexan umkristallisiert werden.

2.2.1. η^8 -Cyclooctatetraenyl-iodo-tris(tetrahydrofuran)neodym(III) (5)

Leuchtend grüne Kristalle; Ausb. 4.1 g (51%), Fp.: 255°C (Zers.). Gef.: C, 39.8, H, 5.3. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{INdO}_3$ (589.6) ber.: C, 40.7, H, 5.5%. IR: 1304 m, 1168 m, 1150 m, 1094 sst, 1017 sst, 975 m, 894 m, 874 m, 800 sst, 707 st, 631 m, 452 m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: δ 3.61 (m, 12 H, THF), 1.77 (m, 12 H, THF), -11.68 (s, $\nu_{1/2} = 51$ Hz, 8 H, C_8H_8) ppm.

2.2.2. η^8 -Cyclooctatetraenyl-iodo-tris(tetrahydrofuran)samarium(III) (6)

Violette Kristalle; Ausb. 5.3 g (66%), Fp.: 320°C (Zers.). Gef.: C, 39.4, H, 5.2. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{IO}_3\text{Sm}$ (599.8) ber.: C, 40.1, H, 5.4%. IR: 1859 m, 1755 m, 1617 m, 1345 m, 1308 st, 1218 m, 1091 sst, 1015 sst, 955 m, 894 st, 800 sst, 748 st, 704 sst, 676 m, 374 m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: δ 12.41 (s, $\nu_{1/2} = 22$ Hz, 8 H, C_8H_8), 3.61 (m, 12 H, THF), 1.75 (m, 12 H, THF) ppm.

2.3. Kristalldaten und Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen [31]

Stoe-Siemens-AED Vierkreiserdiffraktometer, graphitmonochromatisierte $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Meßtemperatur: -120°C , schockgekühlter Kristall im Öltropfen [32], semiempirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Patterson- und Fouriermethoden [33]. Verfeinerung [34] nach F^2 , alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Bei **3** ist ein Teil der Kohlenstoffatome in den THF-Ringen über zwei Positionen fehlgeordnet. Bei **5** ist der COT-Ring und ein Teil der Kohlenstoffatome in den THF-Ringen über jeweils zwei Positionen fehlgeordnet. Die Verfeinerung dieser Teile der Strukturen erfolgte mit Abstandsrestraints und Restraints

für die Auslenkungsparameter. $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)^{1/2}$; $R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$.

3: $C_{34}H_{48}F_6Nd_2O_{10}S_2$ (1083.3), Kristallgröße: $0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; Gitterkonstanten: $a = 925.0(3)$, $b = 1262.7(5)$, $c = 1857.2(11) \text{ pm}$, $\alpha = 97.72(3)^\circ$, $\beta = 100.88(3)^\circ$, $\gamma = 105.49(2)^\circ$; $V = 2.013 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.787 \text{ g/cm}^3$; linearer Absorptionskoeffizient: $\mu = 2.734 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 1076$; 9646 gesammelte Reflexe, davon 7455 unabhängig im Bereich von $8^\circ < 2\theta < 51^\circ$; 7454 zur Verfeinerung von 514 Parametern mit Hilfe von 402 Restraints benutzt; $wR2$ (alle Daten) = 0.0620, $R1$ ($F > 4\sigma(F)$) = 0.0278; Restelektronendichte max. 762, min. $-654 \text{ [e/nm}^3]$.

5: $C_{20}H_{32}INdO_3$ (591.6), Kristallgröße: $0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$; Gitterkonstanten: $a = 1300.2(3)$, $b = 1498.7(6)$, $c = 2217.0(5) \text{ pm}$, $V = 4.320(2) \text{ nm}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{ber.}} = 1.819 \text{ g/cm}^3$; linearer Absorptionskoeffizient: $\mu = 3.848 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 2312$; 3109 gesammelte Reflexe im Bereich von $8^\circ < 2\theta < 45^\circ$, davon 2798 unabhängig; 2796 zur Verfeinerung von 355 Parametern mit Hilfe von 969 Restraints benutzt; $wR2$ (alle Daten) = 0.1617, $R1$ ($F > 4\sigma(F)$) = 0.0613; Restelektronendichte max. 1598, min. $-1496 \text{ [e/nm}^3]$.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie in dankenswerter Weise finanziell unterstützt. Für eine großzügige Spende von Cyclooctatetraen sind wir der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, zu besonderem Dank verpflichtet.

Literatur

- U. Kilimann und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 469 (1994) C5.
- H. Schumann, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 475; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 474.
- F. Mares, K.O. Hodgson und A. Streitwieser, Jr., *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) C68.
- K.O. Hodgson, F. Mares, D.F. Starks und A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8650.
- A. Westerhoff und H.J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) 319.
- K.O. Hodgson und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 171.
- A.L. Wayda, *Organometallics*, 2 (1983) 565.
- K.O. Hodgson und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 3030.
- D. Jamerson, A.P. Masino und J. Takats, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C33.
- K. Wen, Z. Jin und W. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 680.
- P. Bruin, M. Booi, J.H. Teuben und A. Oskam, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 17.
- M. Booi, N.H. Kiers, H.J. Heeres und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 79.
- H. Schumann, C. Janiak, R.D. Köhn, J. Loebel und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 137.
- H. Schumann, R.D. Köhn, F.W. Reier, A. Dietrich und J. Pickardt, *Organometallics*, 8 (1989) 1388.
- H. Schumann, J. Sun und A. Dietrich, *Monatsh. Chem.*, 121 (1990) 747.
- A.L. Wayda, *Organometallics*, 2 (1983) 565.
- A.L. Wayda und R.D. Rogers, *Organometallics*, 4 (1985) 1440.
- U. Kilimann und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 444 (1993) C15.
- H. Schumann, J. Winterfeld, R.D. Köhn, L. Esser, J. Sun und A. Dietrich, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 907.
- H. Schumann, J. Winterfeld, F.H. Görlitz und J. Pickardt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 623.
- F.E. Hahn und J. Mohr, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 481.
- H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) C5.
- H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich und F.H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.*, 430 (1992) 299.
- J. Stehr und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 430 (1992) C1.
- T. Carofiglio, C. Floriani, M. Rosi, A. Chiesi-Villa und C. Rizzoli, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 3245.
- 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.
- P.H. Smith und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 34 (1985) 3469.
- P.N. Hazin, C. Lakshminarayan, L.S. Brinen, J.L. Knee, J.W. Bruno, W.E. Streib und K. Folting, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1393.
- K. Mashima und H. Takaya, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 3697.
- P.N. Hazin, J.C. Huffman und J.W. Bruno, *Organometallics*, 6 (1987) 23.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400530, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- T. Kottke und D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.*, 26 (1993) 615.
- G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, A46 (1990) 467.
- G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Strukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1993.