

## Neue Benzylkomplexe der Lanthanoiden. Darstellung und Kristallstrukturen von $[(C_5Me_5)_2Y(CH_2C_6H_5)(thf)]$ , $[(C_5Me_5)_2Sm(CH_2C_6H_5)_2K(thf)_2]_\infty$ und $[(C_5Me_5)Gd(CH_2C_6H_5)_2(thf)]$

A. Mandel und J. Magull\*

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 16. April 1996.

**Inhaltsübersicht.**  $YBr_3$  reagiert in Gegenwart von  $K(C_5Me_5)$  mit Kaliumbenzyl in THF unter Abspaltung von  $KBr$  zu der Monobenzylverbindung  $[(C_5Me_5)_2Y(CH_2C_6H_5)(thf)]$  **1**. Die entsprechende Umsetzung mit  $SmBr_3$  führt in THF zu der polymeren Verbindung  $[(C_5Me_5)_2Sm(CH_2C_6H_5)_2K(thf)_2]_\infty$  **2**, mit  $GdBr_3$  zu  $[(C_5Me_5)Gd(CH_2C_6H_5)_2(thf)]$  **3**. Die Strukturen von **1–3** wurden jeweils durch Anfertigen einer Einkristallstrukturanalyse geklärt:

**1:** Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 851,2(4)$  pm,  $b = 952,7(4)$  pm,  $c = 1858,6(8)$  pm,  $\alpha = 79,90(4)^\circ$ ,  $\beta = 77,35(4)^\circ$ ,  $\gamma = 73,30(3)^\circ$ .

**2:** Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 903,3(2)$  pm,  $b = 1375,9(3)$  pm,  $c = 1801,1(4)$  pm,  $\alpha = 100,92(3)^\circ$ ,  $\beta = 100,77^\circ$ ,  $\gamma = 98,25(3)^\circ$ .

**3:** Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 1458,2(5)$  pm,  $b = 927,8(3)$  pm,  $c = 3792,9(15)$  pm,  $\beta = 96,83(3)^\circ$ .

## New Benzyl Complexes of the Lanthanides. Synthesis and Crystal Structures of $[(C_5Me_5)_2Y(CH_2C_6H_5)(thf)]$ , $[(C_5Me_5)_2Sm(CH_2C_6H_5)_2K(thf)_2]_\infty$ , and $[(C_5Me_5)Gd(CH_2C_6H_5)_2(thf)]$

**Abstract.**  $YBr_3$  reacts with potassium benzyl and  $[K(C_5Me_5)]$  in THF to give  $KBr$  and the monobenzyl compound  $[(C_5Me_5)_2Y(CH_2C_6H_5)(thf)]$  **1**. The analogous reaction with  $SmBr_3$  in THF leads to the polymeric product  $[(C_5Me_5)_2Sm(CH_2C_6H_5)_2K(thf)_2]_\infty$  **2**, with  $GdBr_3$  to  $[(C_5Me_5)Gd(CH_2C_6H_5)_2(thf)]$  **3**.

The structures of **1–3** were determined by X-ray single crystal structure analysis:

**1:** Space group  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 851.2(4)$  pm,  $b = 952.7(4)$  pm,

$c = 1858.6(8)$  pm,  $\alpha = 79.90(4)^\circ$ ,  $\beta = 77.35(4)^\circ$ ,  $\gamma = 73.30(3)^\circ$ .

**2:** Space group  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 903.3(2)$  pm,  $b = 1375.9(3)$  pm,  $c = 1801.1(4)$  pm,  $\alpha = 100.92(3)^\circ$ ,  $\beta = 100.77^\circ$ ,  $\gamma = 98.25(3)^\circ$ .

**3:** Space group  $P2_1/n$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 1458.2(5)$  pm,  $b = 927.8(3)$  pm,  $c = 3792.9(15)$  pm,  $\beta = 96.83(3)^\circ$ .

**Keywords:**  $Y^{III}$ ;  $Sm^{III}$ ;  $Gd^{III}$ ; benzyl; complexes; synthesis; crystal structure

### 1 Einleitung

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Lanthanoidverbindungen mit  $\sigma$ -Kohlenstoffliganden wurden von uns Reaktionen von Lanthanoidhalogeniden mit Dilithiumbiphenyl [1] sowie Alkalibenzylverbindungen [2] durchgeführt. Dabei wurden mit  $SmBr_3$  Redoxreaktionen beobachtet, bei welchen C—C-Knüpfungsreaktionen unter Reduktion des Lanthanoidions stattfinden. So konnten die Verbindungen  $[(quaph)SmBr(thf)_2]_2$  und  $[(dme)_2SmBr_2]_2$  aus den Umsetzungen von  $SmBr_3$  mit  $[(biph)Li_2]$  bzw.  $[(Bz)Li(tmeda)_x]$  ( $Bz = (C_6H_5)CH_2$ ) isoliert und strukturell charakterisiert werden.

In Anwesenheit von TMEDA gelang desweiteren die Darstellung des Benzylkomplexes  $[(tmeda)(Bz)_2YBr_2 \cdot Li(tmeda)]$ , in dem erstmals zwei Benzyliganden am

Lanthanoidion gebunden sind [2]. Es konnten bislang noch keine Benzylkomplexe der Lanthanoiden ohne stabilisierende Liganden dargestellt werden.

Aufbauend auf den obigen Ergebnissen sollte untersucht werden, inwiefern durch Einführen des  $Cp^*$ -Liganden Komplexe mit mehr als einem Benzyliganden zu stabilisieren sind und ob dann die dreiwertige Stufe von Samariumverbindungen bei Umsetzungen mit Alkalibenzylverbindungen erhalten werden kann.

### 2 Ergebnisse der Untersuchungen

#### 2.1 Synthese und Struktur von $[(C_5Me_5)_2Y(CH_2C_6H_5)(thf)]$ **1**

Setzt man  $YBr_3$  in Gegenwart von  $[K(C_5Me_5)]$  mit Kaliumbenzyl in THF um, so können aus dem Heptan-Ex-

trakt der Reaktionsmischung durch langsames Abkühlen auf 0°C gelbe Kristalle der Verbindung  $[(C_5Me_5)_2Y(CH_2C_6H_5)(thf)]$  **1** isoliert werden.

Von **1** wurde eine Einkristall-Strukturanalyse angefertigt. **1** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **1** finden sich in Tab. 1<sup>1)</sup>.

$[(C_5Me_5)_2Y(CH_2C_6H_5)(thf)]$  **1** zeigt den typischen Aufbau von Biscyclopentadienylverbindungen der Seltenen Erden [3]. Die beiden Cp\*-Ringe stehen nicht parallel zueinander, sondern bilden einen Winkel von 46,9° zueinander. Desweiteren koordiniert an Yttrium ein Benzyl-Ligand ( $Y-C$  248 pm,  $Y-C-C_{ipso}$  118,3°). Die Koordinationssphäre wird vervollständigt durch ein THF-Molekül ( $Y-O$  240 pm). Somit besitzt Yttrium in **1** eine verzerrt tetraedrische Umgebung.

Bei einer weiteren Umsetzung gleichen Typs mit  $GdBr_3$  konnte auch die entsprechende Gadoliniumverbindung durch Bestimmung annähernd gleicher Gitterkonstanten identifiziert werden.

Die zu **1** isostrukturelle Samariumverbindung konnte bereits von *Evans* und Mitarbeitern röntgenographisch charakterisiert werden [4]. Hier liegen nahezu gleiche Gitterkonstanten wie bei **1** vor, und somit ist auch der

<sup>1)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen der Verbindungen **1**–**3** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59317, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

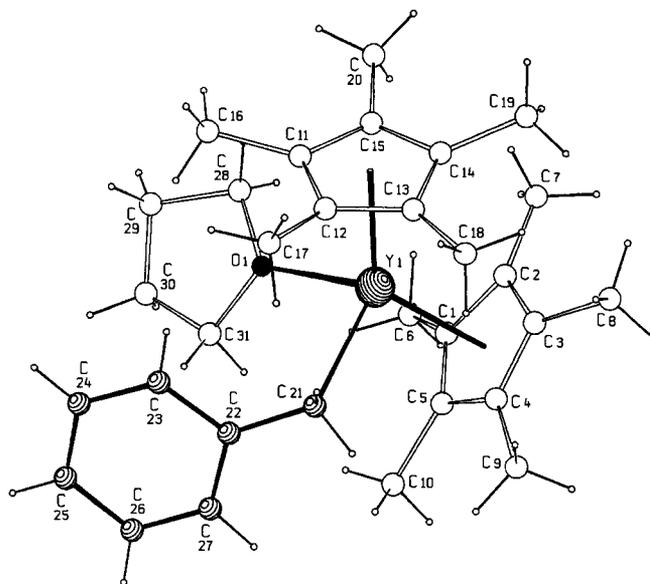


Abb. 1 Struktur von  $[(C_5Me_5)_2Y(CH_2C_6H_5)(thf)]$  **1** im Kristall

Aufbau ähnlich. Die Darstellung erfolgte jedoch durch Umsetzung von  $[Cp_2^*Sm(\mu-H)]_2$  mit Toluol in Anwesenheit von Cyclohexen, wobei sich neben Cyclohexan  $[Cp_2^*Sm(Bz)]$  bildete, welches dann aus THF umkristallisiert wurde.

Desweiteren wurde über NMR- und IR-Untersuchungen ähnlicher Yttrium- [5] und Lutetium-Verbindungen [6] berichtet. Es liegen von diesen Verbindungen allerdings keine Kristallstrukturuntersuchungen vor.

Tabelle 1 Daten zur Röntgenstrukturanalyse ( $\lambda = 71,069 \text{ \AA}$ ,  $T = 200 \text{ K}$ )

Verbindung	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Summenformel	$C_{31}H_{45}OY$	$C_{42}H_{60}KO_2Sm \cdot 0,5C_4H_8O$	$C_{28}H_{37}GdO$
Molekulargewicht [g/mol]	522,6	822,4	546,8
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a [Å], $\alpha$ [°]	8,512(4), 79,90(4)	9,033(2), 100,92(3)	14,582(5), 90
b [Å], $\beta$ [°]	9,527(4), 77,35(4)	13,759(3), 100,77(3)	9,278(3), 96,83(3)
c [Å], $\gamma$ [°]	18,586(8), 73,30(3)	18,011(4), 98,25(3)	37,929(15), 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1398,4(11)	2121,8(7)	5095(3)
Formeleinheiten	2	2	8
Röntgenogr. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,241	1,287	1,426
Absorptionskoeff. [mm <sup>-1</sup> ]	2,084	1,512	2,619
F(000)	556	818	2216
Meßbereich $2\theta$ [°]	4,5–50	3–50	3–52
Gemessene Reflexe	4438	6646	10965
Unabhängige Reflexe	4438	6646	10010
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2985	3761	6997
R1	0,058	0,032	0,043
wR2[ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,127	0,089	0,102

Strukturlösung: Ln und Br mit Pattersonmethode; K, N, O, C, Li aus Differenzfouriersynthese, H berechnet mit C—H 96 pm. Verfeinerung: Y, Sm, Br, O, C anisotrop, fehlgeordnete C sowie H isotrop. Verwendete Programme: SHELX86 [17] SHELXL92 [18], SCHAKAL [19].

In **2** liegt ein THF-Ligand am Kalium fast vollständig fehlgeordnet vor. In **3** liegen die Cp\*-Liganden fehlgeordnet vor. Sie wurden als starre Gruppe gerechnet und isotrop verfeinert.

In **3** findet man zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

**Tabelle 2** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ]  $\cdot 10^3$  für **1**

Atom	x/a	y/a	z/a	$U_{\text{eq}}$
Y(1)	996(1)	1862(1)	2165(1)	26(1)
O(1)	-1147(5)	2588(4)	3207(2)	38(1)
C(1)	-198(8)	-546(6)	2580(3)	33(1)
C(2)	-72(8)	-253(6)	1800(3)	34(1)
C(3)	1622(8)	-536(6)	1474(3)	39(2)
C(4)	2565(8)	-1007(6)	2068(4)	45(2)
C(5)	1396(9)	-995(6)	2741(4)	43(2)
C(6)	-1811(9)	-596(8)	3116(4)	58(2)
C(7)	-1533(9)	78(7)	1401(4)	49(2)
C(8)	2379(10)	-694(8)	665(4)	63(2)
C(9)	4423(9)	-1583(8)	1965(6)	80(3)
C(10)	1874(12)	-1588(8)	3500(5)	80(3)
C(11)	52(7)	4815(6)	1704(3)	31(1)
C(12)	1802(7)	4421(6)	1480(3)	33(1)
C(13)	2214(7)	3460(6)	930(3)	34(2)
C(14)	688(8)	3309(6)	797(3)	37(2)
C(15)	-636(7)	4108(6)	1285(3)	34(1)
C(16)	-887(9)	5954(7)	2229(4)	52(2)
C(17)	2982(8)	5169(7)	1654(4)	49(2)
C(18)	3938(8)	2874(8)	513(4)	56(2)
C(19)	464(9)	2757(8)	119(3)	52(2)
C(20)	-2440(8)	4388(8)	1228(4)	56(2)
C(21)	3431(8)	1744(7)	2727(3)	39(2)
C(22)	3116(7)	2222(6)	3474(3)	35(1)
C(23)	2329(8)	3679(7)	3606(4)	43(2)
C(24)	1937(9)	4104(8)	4314(4)	57(2)
C(25)	2310(9)	3093(9)	4925(4)	59(2)
C(26)	3099(8)	1653(8)	4806(4)	50(2)
C(27)	3508(8)	1231(7)	4105(4)	43(2)
C(28)	-2898(8)	3348(8)	3202(4)	47(2)
C(29)	-3520(10)	3949(10)	3936(5)	73(3)
C(30)	-2521(13)	2854(15)	4442(5)	122(5)
C(31)	-973(9)	2097(9)	3991(4)	53(2)

Die Struktur des lösemittelfreien  $[\text{Cp}^*_2\text{Ce}(\text{Bz})]$  ist bekannt [7]. Sie weist einen signifikanten Unterschied im Winkel  $\text{Ln}-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{ipso}}$  gegenüber **1** auf. Er beträgt für die Cerverbindung nur  $86,0^\circ$ , für **1** beträgt er  $118,3^\circ$ . Winkel um  $90^\circ$  findet man auch oft in Alkalibenzylverbindungen [8, 9]. Diese räumlichen Anordnungen werden auf Wechselwirkung der Zentralionen mit den Ipso-C-Atomen des Benzylliganden zurückgeführt [10].

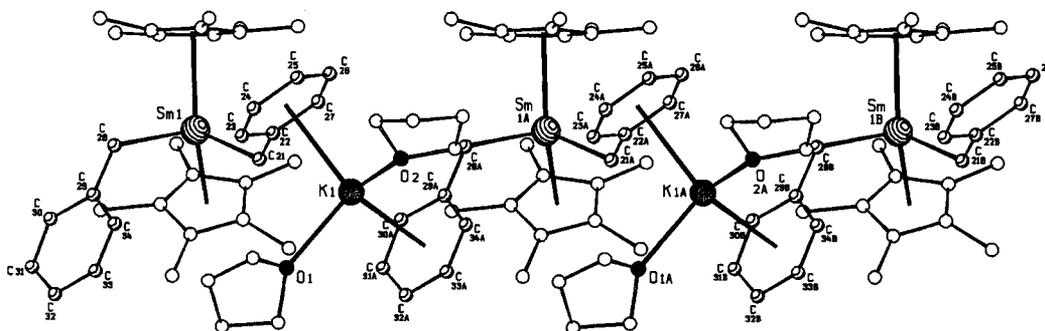
## 2.2 Synthese und Struktur von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{K}(\text{thf})_2]_\infty$ **2**

Setzt man  $\text{SmBr}_3$  unter Anwesenheit von  $\text{KCp}^*$  mit Kaliumbenzyl in THF um, so können durch Übersichten des Reaktionsfiltrates mit n-Heptan orangefarbene Nadeln der Verbindung  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{K}(\text{thf})_2]_\infty$  **2** isoliert werden.

Zur Beschreibung der genauen Bindungsverhältnisse wurde von **2** eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse angefertigt. **2** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können Tab. 1 entnommen werden.

Die Struktur der Verbindung **2** ist in Abb. 2 gezeigt. Man erkennt die Verkettung der monomeren  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{Bz})_2$ -Einheiten über  $\text{K}(\text{thf})_2$ -Fragmente. Die Kaliumatome werden hierbei von zwei Phenylgruppen zweier Benzyliganden verschiedener monomerer Komplexeinheiten  $\eta^6$ -koordiniert. Ähnliche Verknüpfungen kennt man auch von den Verbindungen  $[(\text{Bz})\text{K}(\text{PMDTA})]_\infty$  [11] sowie  $[\text{K}[\text{Nd}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{iPr}_2)_4]]$  [12], bei denen ebenfalls ein Kaliumion durch  $\pi$ -Koordination verschiedene Komplexe miteinander zu unendlichen Ketten verknüpft.

Die Samariumatome in **2** sind von zwei  $\text{Cp}^*$ -Liganden

**Abb. 2** Struktur von  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{K}(\text{thf})_2]_\infty$  **2** im Kristall**Tabelle 3** Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in **1**

Y(1)—O(1)	2,398(4)	Y(1)—C(21)	2,484(6)
Y(1)—Zentr( $\text{Cp}^*$ )	2,42—2,43	C(21)—C(22)	1,482(8)
C(Benzyl)—C(Benzyl)	1,37—1,40	C( $\text{Cp}^*$ )—C( $\text{Cp}^*$ )	1,40—1,43
C( $\text{Cp}^*$ )—C(Me)	1,50—1,52		
O(1)—Y(1)—C(21)	97,9(2)	O(1)—Y(1)—Zentr( $\text{Cp}^*(1)$ )	104,3
O(1)—Y(1)—Zentr( $\text{Cp}^*(2)$ )	106,3	C(21)—Y(1)—Zentr( $\text{Cp}^*(1)$ )	105,2
C(21)—Y(1)—Zentr( $\text{Cp}^*(2)$ )	105,1	Zentr( $\text{Cp}^*(1)$ )—Y(1)—Zentr( $\text{Cp}^*(2)$ )	133,1
Y(1)—C(21)—C(22)	118,3(4)		

**Tabelle 4** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ]  $\cdot 10^3$  für **2**

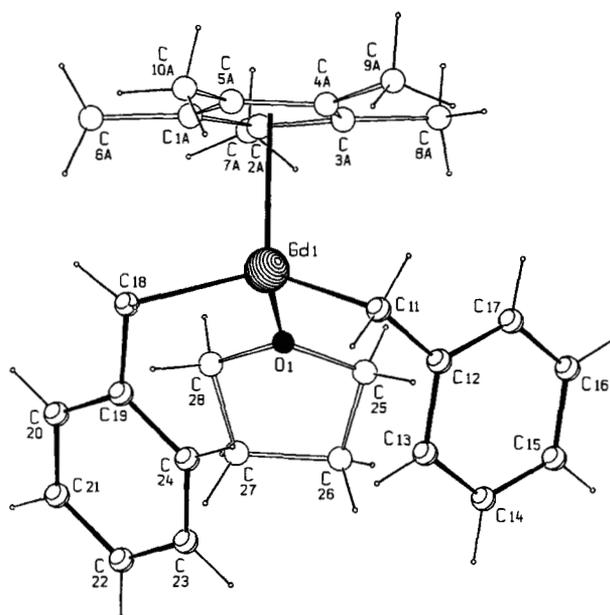
Atom	x/a	y/a	z/a	$U_{eq}$
Sm(1)	599(1)	1966(1)	2831(1)	31(1)
C(1)	203(6)	3224(4)	4163(2)	44(1)
C(2)	1759(6)	3514(3)	4126(2)	45(1)
C(3)	2545(5)	2714(4)	4262(2)	42(1)
C(4)	1468(5)	1943(3)	4392(2)	41(1)
C(5)	40(6)	2265(4)	4331(2)	45(1)
C(6)	-1011(7)	3866(5)	4134(3)	64(2)
C(7)	2564(7)	4560(4)	4130(3)	62(1)
C(8)	4226(6)	2758(5)	4331(3)	58(1)
C(9)	1776(7)	993(4)	4638(3)	55(1)
C(10)	-1343(6)	1741(5)	4556(3)	59(1)
C(11)	-257(6)	1864(3)	1246(2)	40(1)
C(12)	1330(6)	2225(4)	1421(2)	42(1)
C(13)	1648(6)	3187(4)	1898(3)	47(1)
C(14)	219(6)	3449(3)	2012(3)	46(1)
C(15)	-951(6)	2627(4)	1613(2)	44(1)
C(16)	-1075(6)	882(4)	694(2)	53(1)
C(17)	2464(7)	1707(5)	1045(3)	62(2)
C(18)	3193(7)	3861(5)	2153(4)	78(2)
C(19)	-76(8)	4475(4)	2365(3)	69(2)
C(20)	-2648(6)	2626(4)	1541(3)	58(1)
C(21)	2239(5)	644(4)	2513(3)	44(1)
C(22)	2821(5)	-34(3)	2984(2)	39(1)
C(23)	1911(6)	-938(4)	3026(3)	47(1)
C(24)	2458(7)	-1540(4)	3511(3)	59(1)
C(25)	3935(7)	-1275(5)	3967(3)	61(1)
C(26)	4850(6)	-421(4)	3928(3)	54(1)
C(27)	4330(5)	183(4)	3443(3)	45(1)
C(28)	-1789(5)	664(4)	2724(2)	43(1)
C(29)	-2727(5)	-17(3)	2025(2)	37(1)
C(30)	-4129(5)	180(4)	1640(3)	42(1)
C(31)	-4987(6)	-450(4)	946(3)	51(1)
C(32)	-4521(6)	-1306(4)	622(3)	57(1)
C(33)	-3185(6)	-1542(4)	1001(3)	54(1)
C(34)	-2304(5)	-914(4)	1684(3)	44(1)
K(1)	4662(1)	8320(1)	2248(1)	52(1)
O(1A)	2185(11)	7217(7)	1298(6)	71(2)
O(1B)	2532(12)	6928(8)	1117(6)	75(3)
C(35A)	1360(22)	7550(14)	637(10)	105(5)
C(35B)	1719(18)	7043(11)	361(9)	80(4)
C(36A)	225(21)	6619(13)	187(10)	95(5)
C(36B)	19(15)	7016(11)	413(8)	66(3)
C(37A)	-81(29)	6059(20)	763(14)	149(8)
C(37B)	-70(20)	6649(13)	1124(10)	92(4)
C(38)	1403(11)	6397(8)	1403(5)	117(3)
O(2)	6318(6)	7120(4)	2883(3)	92(2)
C(39A)	7968(16)	7376(10)	3200(8)	69(3)
C(39B)	7808(21)	7029(14)	2877(11)	95(5)
C(40)	8351(9)	6559(5)	3584(4)	87(2)
C(41)	6901(11)	5907(7)	3568(6)	107(3)
C(42A)	5819(13)	6552(8)	3468(6)	53(2)
C(42B)	5720(14)	6296(9)	2988(8)	118(6)
C(1L)	4528(14)	4370(9)	199(8)	213(7)
C(2L)	5576(14)	5170(9)	740(8)	258(9)
C(3L)	4026(14)	4170(9)	-619(8)	234(16)

(Sm-Zentr(Cp\*) 250 pm, Winkel zwischen den Cp\*-Ebenen:  $45,86^\circ$ ) und zwei Benzyliganden (Sm—C 255 pm, C—Sm—C  $93,9^\circ$ , Sm—C—C  $127-128^\circ$ ) verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Winkel und Abstände liegen sowohl für die Cp\*- als auch für die Benzyl-Liganden im üblichen Bereich. Die Kaliumionen werden jeweils von zwei Phenylgruppen  $\eta^6$ -koordiniert (K-Zentr( $C_6$ ) 288–290 pm, Winkel zwischen den  $C_6$ -Ebenen:  $55,18^\circ$ ). Die Ligandensphäre des Kaliums wird durch Koordination zweier THF-Moleküle (K—O 161–165 pm, O—K—O  $108,9^\circ$ ) vervollständigt.

Die Stabilität der Verbindung **2** ist überraschend, da hier zwei Benzyliganden am gleichen Metall koordinieren. Durch die beiden Cp\*-Liganden wird das Samarium offenbar in der dreiwertigen Stufe stabilisiert, denn bei der Reaktion mit Kaliumbenzyl war im Gegensatz zu der Reaktionsführung ohne Cp\*-Liganden keine Bildung von  $Sm^{II}$ -Verbindungen zu beobachten. Dagegen wird  $Sm^{III}$  durch Reaktion mit metallierten Benzyliganden ohne Anwesenheit von Cp\*-Liganden unter C—C-Knüpfung vollständig zu  $Sm^{II}$  reduziert [2].

### 2.3 Synthese und Struktur von $[(C_5Me_5)Gd(CH_2C_6H_5)_2(thf)]$ **3**

Wird  $GdBr_3$  mit einem Äquivalent  $KCp^*$  und zwei Äquivalenten Kaliumbenzyl in THF umgesetzt und die zur Trockne eingegangene Reaktionsmischung anschließend mit n-Heptan extrahiert, so erhält man eine intensiv gelb gefärbte Lösung. Durch langsames Abkühlen der Lösung auf  $0^\circ C$  können gelbe Kristalle der Verbindung  $[(C_5Me_5)Gd(CH_2C_6H_5)_2(thf)]$  **3** isoliert werden. Zur genauen Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **3** wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt.



**Abb. 3** Struktur von  $[(C_5Me_5)Gd(CH_2C_6H_5)_2(thf)]$  **3** im Kristall. Der Cp\*-Ligand ist nur in einer Splitlage gezeigt.

**3** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es liegen zwei unabhängige Moleküle in einer asymmetrischen Einheit vor. Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **3** sind in Tab. 1 zu finden.

Der Aufbau von **3** im Kristall ist in Abb. 3 zu sehen. Das Gadoliniumion ist von einem  $Cp^*$ -Liganden (Gd—Zentr.( $Cp^*$ ) 234–242 pm), zwei Benzyliganden (Gd—C 246–249 pm, Gd—C— $C_{ipso}$  92–99°) und einem THF-Liganden (Gd—O 239 pm) verzerrt tetraedrisch umgeben. Der  $Cp^*$ -Ligand liegt hierbei im Kristall zweifach fehlgeordnet vor.

Die Winkel Gd—C— $C_{ipso}$  sind in **3** gegenüber den Verbindungen **1** und **2** auffällig verkleinert. Dies weist auf eine Wechselwirkung des Gadoliniumions mit dem Ipso-C-Atom des Benzyliganden hin. Auch die Abstände Gd— $C_{ipso}$  (289–301 pm) deuten eine schwache Wechselwirkung des Zentralions mit den Ipso-C-Atomen an, die beispielsweise in  $[(C_5Me_5)_2Y(CH_2C_6H_5)(thf)]$  nicht beobachtet wird. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich lediglich durch den Austausch eines  $Cp^*$ -Liganden mit einer Benzylgruppe. Durch den geringeren sterischen Anspruch der Benzyliganden gegenüber den  $Cp^*$ -Liganden wird somit in **3** die beschriebene Wechselwirkung zu den Ipso-C-Atomen möglich.

Mit **3** liegt nun eine weitere Verbindung mit zwei Benzyliganden am Lanthanoidion vor. Demnach können auch durch die Anwesenheit nur eines  $Cp^*$ -Liganden solche Komplexe stabilisiert werden. Auch die zu **3** analoge Samariumverbindung konnte von uns in Form dunkelroter Kristalle isoliert werden. Jedoch war der gesammelte Datensatz zur vollständigen Strukturaufklärung nicht geeignet. Dennoch kann durch die annähernd gleichen Gitterkonstanten ( $a = 1469,1(3)$  pm,  $b = 924,2(2)$  pm,  $c = 3787,5(8)$  pm,  $\beta = 96,86(3)^\circ$ ) auf die zu **3** isostrukturelle Verbindung geschlossen werden.

### 3 Experimenteller Teil

Alle beschriebenen Umsetzungen wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit  $N_2$  als Schutzgas durch-

geführt. THF und n-Heptan wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet und destilliert.

Die wasserfreien Lanthanoidhalogenide wurden nach [13] dargestellt, indem die Oxide der Lanthanoide mit Halogenwasserstoffsäuren in Anwesenheit eines Überschusses Ammoniumhalogenid zu den Lanthanoidhalogeniden umgesetzt wurden. Anschließend wurden diese im Hochvakuum bei 80–350 °C getrocknet.

Die Darstellung von  $[K(C_5Me_5)]$  erfolgt in einer vierstufigen Synthese [14, 15]. Zunächst wird 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- $\gamma$ -pyron durch Umsetzung von Diethylketon mit Acetaldehyd in MeOH/KOH dargestellt. Dieses wird durch Umsetzung mit p-Toluolsulfonsäure in 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon überführt, aus dem durch Reaktion mit MeMgI das Pentamethylcyclopentadien dargestellt wird. Dieses wird mit Kalium in THF zu  $KCp^*$  umgesetzt.

Kaliumbenzyl wurde nach [16] durch Umsetzung von Toluol mit KOt-Bu und n-BuLi synthetisiert und als Feststoff eingesetzt.

**$[(C_5Me_5)_2Y(CH_2C_6H_5)(thf)]$** : 0,75 g (2,29 mmol)  $YBr_3$  werden in ca. 20 ml THF suspendiert. Dazu werden 0,80 g (4,58 mmol)  $KCp^*$  gegeben. Es bildet sich eine schwach gelb gefärbte Lösung mit viel Niederschlag von KBr. Zu diesem Reaktionsgemisch werden nach ca. 1 h 0,30 g (2,29 mmol) Kaliumbenzyl gegeben. Die Lösung ist anschließend gelb-orange.

Nach einem Tag wird die Lösung fast bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit n-Heptan ausgewaschen. Das Filtrat ist gelb gefärbt. Durch langsames Abkühlen des Filtrats können hellgelbe Kristalle der Verbindung  $[(C_5Me_5)_2Y(CH_2C_6H_5)(thf)]$  **1** erhalten werden.

Ausbeute: 29%

**$[(C_5Me_5)_2Sm(CH_2C_6H_5)_2K(thf)_2]$** : In 20 ml THF werden 0,65 g (1,66 mmol)  $SmBr_3$  suspendiert. Zu der Suspension werden bei Raumtemperatur 0,29 g (1,66 mmol)  $KCp^*$  gegeben. Die Lösung färbt sich orangerot, und es fällt KBr aus. Nach einigen Stunden gibt man zu der Reaktionsmischung 0,43 g (3,32 mmol)  $K(C_6H_5CH_2)$ . Die Lösung färbt sich sofort intensiv rot. Nach 24 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit n-Heptan extrahiert. Man filtriert eine gelbe Lösung von einem orangeroten Niederschlag von **2** ab. Der Rückstand wird wiederum in THF gelöst. Durch Überschichten mit n-Heptan erhält man bei Raumtemperatur große orangefarbene Nadeln der Verbindung  $[(C_5Me_5)_2Sm(CH_2C_6H_5)_2K(thf)_2]$  **2**.

Ausbeute: 54%

**Tabelle 5** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **2**

Sm(1)—C(28)	2,551(4)	Sm(1)—C(21)	2,555(4)
C(21)—C(22)	1,463(6)	C(28)—C(29)	1,452(6)
Sm(1)—Zentr( $Cp^*(1)$ )	2,50	Sm(1)—Zentr( $Cp^*(2)$ )	2,50
C( $Cp^*$ )—C( $Cp^*$ )	1,40–1,42	C( $Cp^*$ )—C(Me)	1,49–1,51
C(Benzyl)—C(Benzyl)	1,38–1,41	K(1)—O(1A)	2,617(10)
K(1)—O(2)	2,655(5)	K(1)—O(1B)	2,743(10)
K(1)—Zentr( $C_6(1)$ )	2,90	K(1)—Zentr( $C_6(2)$ )	2,88
C(21)—Sm(1)—Zentr( $Cp^*(1)$ )	111,0	C(21)—Sm(1)—Zentr( $Cp^*(2)$ )	100,0
C(28)—Sm(1)—Zentr( $Cp^*(1)$ )	100,3	C(28)—Sm(1)—Zentr( $Cp^*(2)$ )	110,4
O(1B)—K(1)—O(2)	100,5(3)	C(21)—Sm(1)—C(28)	93,9(2)
Zentr( $Cp^*(1)$ )—Sm(1)—Zentr( $Cp^*(2)$ )	134,1	C(22)—C(21)—Sm(1)	128,7(3)
C(29)—C(28)—Sm(1)	127,2(3)	O(1A)—K(1)—O(2)	108,9(3)
Zentr( $C_6(1)$ )—K(1)—Zentr( $C_6(2)$ )	124,8		

**Tabelle 6** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ]  $\cdot 10^3$  für 3

Atom	x/a	y/a	z/a	$U_{eq}$
Gd(1)	922(1)	681(1)	1134(1)	38(1)
Gd(2)	9094(1)	1514(1)	3896(1)	37(1)
C(1A)	427(6)	1981(8)	531(2)	52(3)
C(2A)	-399(6)	1403(10)	636(2)	42(3)
C(3A)	-349(6)	-120(9)	613(2)	41(3)
C(4A)	507(6)	-483(8)	495(2)	36(2)
C(5A)	987(5)	816(9)	444(2)	32(2)
C(6A)	666(11)	3558(14)	514(4)	105(7)
C(7A)	-1225(12)	2207(22)	707(5)	85(5)
C(8A)	-1115(13)	-1179(22)	669(5)	88(5)
C(9A)	839(13)	-1953(21)	389(5)	84(5)
C(10A)	1899(13)	898(24)	321(5)	91(6)
C(1B)	-47(6)	2119(8)	577(2)	50(3)
C(2B)	-554(6)	843(10)	625(2)	36(3)
C(3B)	-21(7)	-347(10)	533(3)	59(4)
C(4B)	815(7)	192(12)	428(3)	48(3)
C(5B)	799(6)	1716(11)	455(3)	53(3)
C(6B)	-354(11)	3636(14)	644(4)	105(7)
C(7B)	-1505(12)	940(21)	723(5)	82(5)
C(8B)	-353(18)	-1840(27)	496(6)	123(8)
C(9B)	1611(16)	-541(27)	281(6)	111(7)
C(10B)	1449(15)	2897(25)	342(5)	105(6)
C(11)	1675(5)	-1701(7)	1262(2)	56(2)
C(12)	1074(4)	-2175(7)	1518(2)	46(1)
C(13)	1240(5)	-1828(8)	1880(2)	56(2)
C(14)	636(6)	-2244(8)	2119(2)	65(2)
C(15)	-158(6)	-3009(8)	2011(2)	69(2)
C(16)	-339(5)	-3356(8)	1656(2)	63(2)
C(17)	255(5)	-2956(8)	1420(2)	55(2)
C(18)	2307(5)	2213(10)	1167(2)	75(2)
C(19)	2226(4)	2613(8)	1530(2)	53(2)
C(20)	1937(5)	3978(9)	1626(2)	67(2)
C(21)	1798(5)	4304(8)	1965(2)	68(2)
C(22)	1914(5)	3283(9)	2235(2)	64(2)
C(23)	2166(5)	1905(8)	2148(2)	56(2)
C(24)	2318(4)	1573(7)	1803(2)	47(2)
O(1)	-215(3)	1421(4)	1503(1)	42(1)
C(25)	-840(6)	545(8)	1675(2)	70(2)
C(26)	-879(8)	1252(12)	2029(2)	100(4)
C(27)	-637(5)	2850(11)	1975(2)	70(2)

**Tabelle 6** (Fortsetzung)

Atom	x/a	y/a	z/a	$U_{eq}$
C(28)	-428(5)	2898(8)	1595(2)	55(2)
C(29A)	9239(6)	388(10)	4564(2)	46(3)
C(30A)	9238(6)	1903(11)	4604(3)	45(3)
C(31A)	10065(7)	2443(10)	4495(3)	55(4)
C(32A)	10578(6)	1262(11)	4387(3)	36(3)
C(33A)	10067(6)	-8(9)	4430(3)	42(3)
C(34A)	8492(10)	-623(17)	4649(4)	118(8)
C(35A)	8554(13)	2846(22)	4760(5)	86(5)
C(36A)	10487(13)	3885(21)	4540(5)	80(5)
C(37A)	11555(11)	1216(19)	4288(4)	64(4)
C(38A)	10277(13)	-1577(18)	4373(5)	76(5)
C(29B)	9053(5)	1065(9)	4590(2)	33(2)
C(30B)	9419(6)	2476(8)	4566(2)	36(2)
C(31B)	10294(7)	2357(11)	4440(3)	51(4)
C(32B)	10469(7)	872(11)	4386(3)	53(4)
C(33B)	9702(7)	74(9)	4479(3)	54(3)
C(34B)	8135(8)	686(16)	4713(3)	81(5)
C(35B)	8950(11)	3813(19)	4696(4)	70(4)
C(36B)	10957(15)	3608(22)	4420(5)	91(6)
C(37B)	11388(13)	430(22)	4304(5)	79(5)
C(38B)	9625(17)	-1535(24)	4462(6)	111(7)
C(39)	8381(6)	3923(8)	3780(2)	66(2)
C(40)	8951(5)	4434(7)	3513(2)	52(2)
C(41)	9789(5)	5197(8)	3596(2)	60(2)
C(42)	10344(5)	5564(8)	3346(2)	68(2)
C(43)	10109(6)	5240(9)	2996(2)	74(2)
C(44)	9309(7)	4495(8)	2900(2)	72(2)
C(45)	8738(5)	4100(8)	3154(2)	56(2)
C(46)	7695(5)	10(10)	3854(2)	73(2)
C(47)	7774(4)	-349(8)	3491(2)	51(2)
C(48)	8063(5)	-1740(9)	3385(2)	68(2)
C(49)	8203(5)	-2010(9)	3045(3)	72(2)
C(50)	8081(5)	-991(9)	2780(2)	65(2)
C(51)	7824(5)	388(8)	2875(2)	58(2)
C(52)	7671(4)	688(7)	3218(2)	49(2)
O(2)	10205(3)	794(4)	3517(1)	42(1)
C(53)	10792(6)	1682(9)	3333(2)	77(2)
C(54A)	11020(12)	1205(19)	3020(4)	64(4)
C(54B)	10690(10)	783(16)	2961(3)	45(3)
C(55)	10619(5)	-622(9)	3043(2)	64(2)
C(56)	10427(5)	-671(7)	3426(2)	52(2)

**Tabelle 7** Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in 3

Gd(1)—O(1)	2,393(4)	Gd(2)—O(2)	2,388(4)
Gd(1)—C(11)	2,489(7)	Gd(1)—C(18)	2,460(7)
Gd(2)—C(39)	2,482(7)	Gd(2)—C(46)	2,461(7)
Gd(1)—Zentr(Cp*(1))	2,342	Gd(2)—Zentr(Cp*(2))	2,419
O(1)—Gd(1)—C(11)	117,5(2)	O(1)—Gd(1)—C(18)	115,2(2)
C(11)—Gd(1)—C(18)	99,4(3)	Zentr(Cp*(1))—Gd(1)—O(1)	107,9
Zentr(Cp*(1))—Gd(1)—C(11)	109,2	Zentr(Cp*(1))—Gd(1)—C(18)	107,2
Gd(1)—C(11)—C(12)	96,4(4)	Gd(1)—C(18)—C(19)	92,1(4)
O(2)—Gd(2)—C(39)	116,4(2)	O(2)—Gd(2)—C(46)	114,8(2)
C(39)—Gd(2)—C(46)	100,0(3)	Zentr(Cp*(2))—Gd(2)—O(2)	105,8
Zentr(Cp*(2))—Gd(2)—C(39)	114,0	Zentr(Cp*(2))—Gd(2)—C(46)	105,5
Gd(2)—C(39)—C(40)	98,9(4)	Gd(2)—C(46)—C(47)	91,9(4)

**$[(C_5Me_5)Gd(CH_2C_6H_5)_2(thf)]$ :** Bei  $-78^\circ C$  werden 0,91 g (2,29 mmol)  $GdBr_3$  zu 20 ml THF gegeben. Zu der Suspension werden weiterhin 0,40 g (2,29 mmol)  $KCp^*$  und 0,60 g (4,58 mmol)  $K(CH_2C_6H_5)$  gegeben. Man läßt die Mischung langsam auf Raumtemperatur auftauen. Dabei entsteht eine gelbe Reaktionslösung mit Niederschlag von KBr. Nach 2 h wird das Lösungsmittel vollständig abkondensiert. Der gelbe Rückstand, bestehend aus **3** und KBr, wird mit 20 ml n-Heptan unter Zusatz von 0,5 ml THF behandelt. Schließlich filtriert man von dem unlöslichen Rückstand ab. Das intensiv gelb gefärbte Filtrat wird langsam auf  $0^\circ C$  abgekühlt. Dabei erhält man gelbe Kristalle von  $[(C_5Me_5)Gd(CH_2C_6H_5)_2(thf)]$  **3**.

Ausbeute: 64%

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre großzügige Unterstützung.

### Literatur

- [1] B. Boje, J. Magull, Z. anorg. allg. Chem. **620** (1994) 703
- [2] A. Mandel, J. Magull, Z. anorg. allg. Chem. zur Veröffentlichung eingereicht
- [3] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, Chem. Rev. **95** (1995) 865
- [4] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, Organometallics **10** (1991) 134
- [5] K. H. den Haan, Y. Wielstra, J. H. Teuben, Organometallics **6** (1987) 2053
- [6] H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, J. Pickardt, Organometallics **1** (1982) 1194
- [7] M. Booij, A. Meetsma, J. H. Teuben, Organometallics **10** (1991) 3246
- [8] S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **92** (1970) 1150
- [9] M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, Organometallics **4** (1985) 2117
- [10] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, Chem. Ber. **122** (1989) 2303
- [11] D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von Ragué Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D. S. Wright, R. Snaith, J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 528
- [12] D. C. Clark, J. G. Watkin, J. C. Huffman, Inorg. Chem. **31** (1992) 1554
- [13] M. D. Taylor, C. P. Carter, J. Inorg. Nucl. Chem. **24** (1962) 387
- [14] F. Kohl, P. Jutzi, Organomet. Synth. **3** (1986) 489
- [15] D. Feitler, G. M. Whitesides, Inorg. Chem. **15** (1976) 466
- [16] M. Schlosser, J. Hartmann, Angew. Chem. **85** (1973) 544
- [17] G. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen 1986
- [18] G. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen 1993
- [19] E. Keller, Schakal-92, Freiburg 1992

Korrespondenzanschrift:

Priv. Doz. Dr. J. Magull  
Institut für Anorganische Chemie  
Engesserstr., Geb. 30.45  
D-76128 Karlsruhe