

## Experimentelles

Cholesterylloxycarbonyl-adenosin-5'-triphosphat: Farbloses Pulver. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{D}_2\text{O}$ ) wies die charakteristischen Signale von Adenosin auf. Die Signale für die Protonen der Cholesterylseinheit lagen bei  $\delta = 2.05$  und  $0.57$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , protonenentkoppelt, pH 7.1):  $\delta = -10.35$  (d,  $\alpha$ -P,  $J_{\text{PP}} = 19.8$  Hz),  $-18.82$  (br.,  $\gamma$ -P),  $-21.51$  (br.,  $\beta$ -P); Elektrospray-Ionisations (ESI)-MS: ber. (gef.) für  $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{N}_5\text{O}_{15}\text{P}_3(\text{NBu}_3)_3$ : 919.33 (919.4); HPLC (Gradient: 5–70 % Acetonitril in 0.01 M Triethylammoniumacetat, pH 7):  $t_{\text{Ret.}} = 17.04$  min. Das HNBu $_3$ - und das Na-Salz von Chol-ATP sind gut löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Acetonitril, Alkohole).

Herstellung der Vesikel: SUVs definierter Größe wurden durch Umkehrphasenverdampfung unter Verwendung einer Mischung von Ei-Phosphatidylcholin und Phosphatidsäure (Molverhältnis 9:1) nach Rigaud und Pitard hergestellt.<sup>[10]</sup> Der im Text erwähnte Phosphatpuffer enthielt  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (20 mM),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (15 mM) und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (15 mM) bei einem pH-Wert von 5.0 in  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  (90/10). Nach dem Durchpressen durch eine 200-nm-Nucleopore-Membran betrug die Lipid-Endkonzentration etwa  $30 \text{ mg mL}^{-1}$ . Für den Einschluß von ATP in Liposomen wurde das gleiche Verfahren in Gegenwart von 50 mM ATP durchgeführt und nicht aufgenommenes ATP anschließend durch Filtrieren der SUVs über pD-10-Säulen (Pharmacia) sorgfältig abgetrennt.

$^{31}\text{P}$ -NMR-Experimente:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden auf einem DMX-300-Spektrometer (Bruker) bei 121.49 MHz aufgenommen (externer Standard: 85prozent.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Bei allen Experimenten wurde eine Zwei-Level-Protonen-Breitbandentkopplung angewendet. Die Proben wurden unmittelbar vor der Verwendung präpariert. In einem Glasgefäß wurde Chol-ATP (9 mg) direkt in 550  $\mu\text{L}$  einer SUV-Lösung (Lipidkonzentration  $30 \text{ mg mL}^{-1}$ , Phosphatpuffer in  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ , 90/10, pH 5.0) gelöst. Nach raschem Einbringen in das Spektrometer wurde ein erstes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $t = 0$ ) aufgenommen (90°-Puls, 6  $\mu\text{s}$ , Delay 5 s, 16 Scans). Im allgemeinen wurden zu Beginn der Inkubationszeit aufeinanderfolgende Spektren mit nur 16–64 Scans aufgenommen, um die Entwicklung des pH-Gradienten zu überwachen. Danach wurden Spektren mit besserem Signal-Rausch-Verhältnis (512 Scans) aufgenommen, um die langsame Kinetik der Aufnahme und Hydrolyse von Chol-ATP zu verfolgen. Eine sprunghafte Änderung des pH-Wertes wurde durch die Injektion einiger Mikroliter 1 N NaOH in das NMR-Röhrchen ausgelöst.

Eingegangen am 14. April 1998 [Z11718]

**Stichwörter:** Liposomen • Membranen • NMR-Spektroskopie • Nucleotide • Wirkstoff-Forschung

- [1] Übersichtsartikel: T. Huynh-Dinh, *Curr. Opin. Invest. Drugs* **1993**, 2, 905–915; R.-J. Jones, N. Bischofberger, *Antiviral Res.* **1995**, 27, 1–17.
- [2] T. Li, S. J. Krasne, B. Persson, H. R. Kaback, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 380–384; A. O. Goldring, I. H. Gilbert, N. Mahmood, J. Balzarini, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, 6, 2411–2416; I. Tabushi, Y. Kobuke, J. Imuta, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6152–6157.
- [3] G. M. T. van Wijk, K. Y. Hostetler, E. Kroneman, D. D. Richman, C. N. Sridhar, R. Kumar, H. van den Bosch, *Chem. Phys. Lipids* **1994**, 70, 213–222.
- [4] D. Bonnafe, B. Dupraz, J. Ughetto-Monfrin, A. Namane, Y. Henin, T. Huynh-Dinh, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 895–902.
- [5] A. Kreimeyer, J. Ughetto-Monfrin, A. Namane, T. Huynh-Dinh, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8739–8742.
- [6] J.-M. Neumann, M. Hervé, J.-C. Debouzy, F. I. Guerra, C. Gouyette, B. Dupraz, T. Huynh-Dinh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4270–4277; Y. Henin, C. Gouyette, O. Schwartz, J.-C. Debouzy, J.-M. Neumann, T. Huynh-Dinh, *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 1830–1837.
- [7] J. M. K. Roberts, O. Jardetzky, *Biochim. Biophys. Acta* **1981**, 639, 53–76; A. Kurkdjian, J. Guern, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1989**, 40, 271–303.
- [8] K. J. Hellingwerf, W. N. Konings, K. Nicolay, R. Kaptein, *Photobiochem. Photophys.* **1981**, 2, 311–319; H. Akutsu, H. Utsumi, Y. Koyama, Y. Kyogoku, *Photobiochem. Photophys.* **1986**, 11, 227–236.

- [9] Bei der Hydrolyse von Chol-ATP in wässriger Lösung trat eine selektive Spaltung der gemischten Anhydridbindung mit einer Halbwertszeit von 63 h ein, was lange genug war, um eine Diffusion der Chol-ATP-Moleküle in die Liposomen vor ihrer Hydrolyse zu ermöglichen.
- [10] „Liposomes as Tools for the Reconstitution of Biological Systems“: J.-L. Rigaud, B. Pitard in *Liposomes as Tools in Basic Research and Industry* (Hrsg.: J. R. Philpott, F. Schubert), CRC Press, Boca Raton, FL (USA), **1995**, S. 71–88.

## Herstellung und Eigenschaften von Lanthan-Pyren-Komplexen – Struktur von $[(\text{Cp}^*\text{La})_3(\mu\text{-Cl})_3(\text{thf})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_{16}\text{H}_{10})]$ , dem ersten Komplex mit einem Pyren-Trianion\*\*

Karl-Heinz Thiele,\* Sergio Bambirra, Joachim Sieler und Svea Yelonek

Die Reduktion von Polyarenen mit Alkalimetallen in Ethern führt zu Verbindungen, in denen etherstabilisierte Kontaktionenpaare,<sup>[1]</sup> -tripel<sup>[2]</sup> oder sogar -quintupel<sup>[3]</sup> vorliegen. Ähnlich aufgebaut sind das bekannte Magnesiumanthracen<sup>[4]</sup> und wahrscheinlich auch einige Naphthalinkomplexe des Europiums, Samariums und Ytterbiums.<sup>[5]</sup> Komplexe dreiwertiger Lanthanoide mit Naphthalin und Anthracen wurden in den letzten Jahren ebenfalls beschrieben.<sup>[6]</sup> Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die Reduktion von Benzanthracen, Pyren und Acenaphthylen durch Decamethylsamarocen zu zweikernigen Komplexen.<sup>[7]</sup> Bei diesen Verbindungen liegen zwischen dem Metallatom und dem Aren  $\eta^2$ -,  $\eta^3$ -,  $\eta^4$ - und  $\eta^6$ -Bindungen vor.

Bei den meisten bisher untersuchten Organolanthanoidverbindungen handelt es sich um solche mit  $\{(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ln}\}$ - und  $\{(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}\}$ -Einheiten. Weniger untersucht wurden Reaktionen von  $[\text{CpLnX}_2]$ -Derivaten, die auch im Hinblick auf Umsetzungen mit kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Alkalimetallen vielfältige Reaktionsmöglichkeiten erwarten lassen. Wir berichten über die Synthese sowie Struktur- und Bindungsverhältnisse von Lanthan-Pyren-Komplexen mit zum Teil neuartigem und völlig unerwartetem Koordinationsmuster.

Bei der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{LaCl}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{thf})_2]$  **1** in Toluol mit Pyren und Kalium unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wird eine rotviolette Lösung erhalten, aus der sich der Pyrenkomplex  $[(\text{Cp}^*\text{LaCl})_3(\text{C}_{16}\text{H}_{10})] \cdot \text{thf}$  **2** in Form rotvioletter, extrem luftempfindlicher Kristalle isolieren ließ ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ). In **2** liegen ungewöhnliche Bindungsverhältnisse mit zwei verschiedenen Koordinationsmustern der

[\*] Prof. Dr. K.-H. Thiele, Dr. S. Bambirra  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg  
Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle  
Fax: (+49) 345-55-27028

Prof. Dr. J. Sieler, Dipl.-Chem. S. Yelonek  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

enthaltenen La-Atome vor. Der Kristallstrukturuntersuchung<sup>[8]</sup> zufolge sind die Atome La1 und La2 jeweils über den gegenüberliegenden Ringen des Pyrenmoleküls in einer bei Polyarenkomplexen der Lanthanoide bisher unbekannten  $\eta^6$ -Koordination angeordnet, und die La-C-Abstände liegen zwischen 2.76 und 3.07 Å (Abb. 1). La3 ist mit einem der

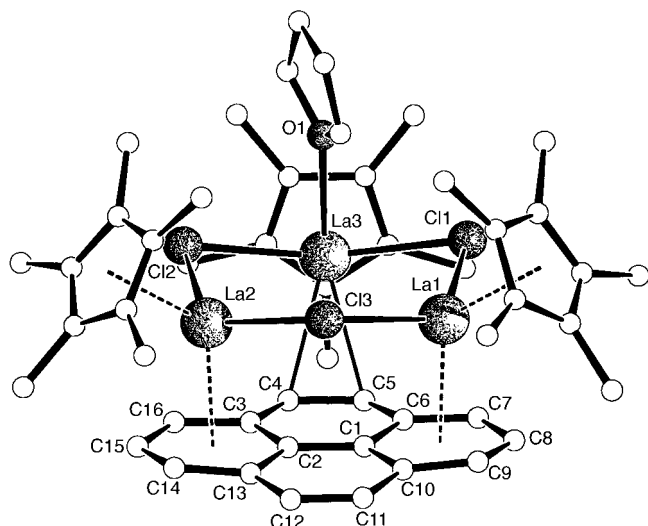


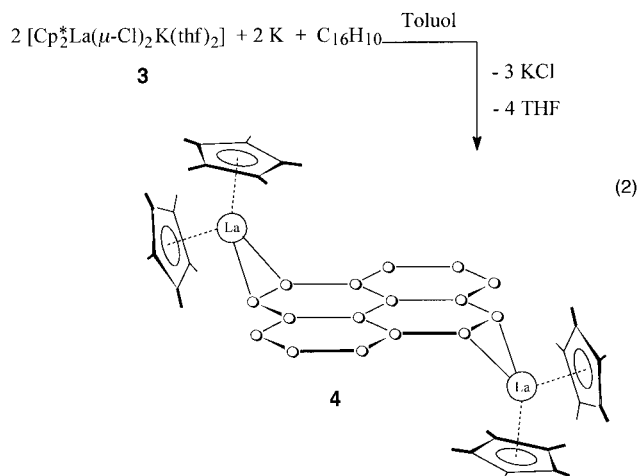
Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: La1-C1 3.047(9), La1-C6 3.072(8), La1-C7 2.951(8), La1-C8 2.843(8), La1-C9 2.766(8), La1-C10 2.936(9), La2-C2 3.014(8), La2-C3 3.061(8), La2-C16 2.951(9), La2-C15 2.872(11), La2-C14 2.903(10), La2-C13 2.959(9), La3-C4 2.823(9), La3-C5 2.841(8), La-Cl 2.810(3)–2.894(2), La3-O1 2.694(7), C11-C12 1.35(2), C4-C5 1.417(13); La3-Cl1-La1 93.96(8), La3-Cl2-La2 94.04(6), La1-Cl3-La2 102.10(6)

mittleren Ringe des Pyrenmoleküls  $\eta^2$ -artig verknüpft. Die Abstände La3-C4 und La3-C5 sind mit 2.82 bzw. 2.84 Å nahezu gleich. Damit ist La3 koordinativ ungesättigt und sterisch weniger abgeschildert, was durch die Anlagerung eines THF-Moleküls zumindest teilweise ausgeglichen wird. Somit bilden La1 und La2 bei Koordinationszahlen (KZ) von jeweils acht die Zentren verzerrter Tetraeder, während La3 mit KZ=7 innerhalb einer verzerrten trigonalen Bipyramide angeordnet ist. Das in freier Form planare Pyren ist in **2** etwas verdreht. Die Atome C9 und C14 liegen 0.115(9) bzw. 0.095(9) Å oberhalb und C11 sowie C12 um jeweils 0.095(10) Å unterhalb der ermittelten Ausgleichsebene des C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>-Systems. Dem {La<sub>3</sub>(Pyren)}-System entsprechend erhält damit die Pyreneinheit einen trianionischen Charakter.<sup>[9]</sup> Man kann **2** auch als einen Dreikernkomplex mit einer Phenanthrenbrücke auffassen, an die eine nichtkoordinierte Doppelbindung angegliedert ist; dafür sprechen die stark unterschiedlichen Bindungslängen C4-C5 und C11-C12 mit 1.41 bzw. 1.35 Å. Die Winkel der Normalen der Cp\*La- und LaC<sub>6</sub>-Fragmente betragen für La1 und La2 128.13° bzw. 128.56° und liegen damit zwischen denen von [{Cp<sub>3</sub>La}<sub>n</sub>]<sup>[10]</sup> und [Cp<sub>2</sub>\*La]-Systemen.<sup>[11]</sup>

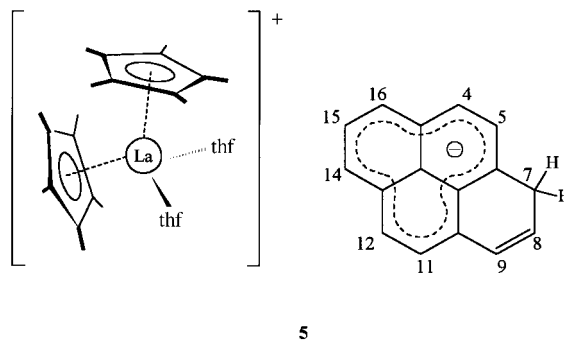
Diesen Ergebnissen zufolge kann die Bildung von **2**, einer Verbindung mit unterschiedlichen Koordinationsverhältnissen der im Komplex gebundenen La-Atome, durch Gleichung (1) beschrieben werden. Durch Umsetzung von [Cp<sub>2</sub>\*La(μ-Cl)<sub>2</sub>Li(thf)<sub>2</sub>] **3** mit Kalium und Pyren im Molver-



hältnis 2:2:1 in Toluol [Gl. (2)] erhält man den zweikernigen Lanthanpyrenkomplex **4**, der sich aus einer dunkelgrünen Lösung in Form schwarzgrüner Kristalle isolieren ließ. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gibt es ein Signal für die H-Atome 4, 5, 11



und 12 als verbreitertes Singulett bei  $\delta = 4.39$  (Numerierung der Atome entsprechend Abb. 1). Die Atome H7, H9, H14 und H16 ergeben ein Dublett bei  $\delta = 4.25$ , H8 und H15 ein Triplet bei  $\delta = 5.51$ . Die Signale der Cp\*-Gruppen sind als zwei intensitätsgleiche Singulets bei  $\delta = 2.18$  und 1.87 enthalten. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum gibt es ebenfalls nur ein Signal für die Atome C4, C5, C11 und C12 ( $\delta = 101.9$ ). Demnach ist **4** hochsymmetrisch. Eine freie Rotation der Cp<sub>2</sub>\*La-Einheiten kann ausgeschlossen werden. Daher kann **4** gemäß der in Gleichung (2) gezeigten Formel als [(Cp<sub>2</sub>\*La)<sub>2</sub>(μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>)] angesehen werden. Die Reaktion von **3** mit Dikaliumpyrendioid in THF führt nicht zu **4**. Als Produkt konnten aus tiefroten Reaktionslösungen stattdessen in geringer Ausbeute rote Kristalle des offensichtlich einkernigen Lanthan-Pyren-Komplexes [Cp<sub>2</sub>Ln(thf)<sub>2</sub>][C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>] **5** isoliert werden.



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthält zehn aufgespaltene Signale für die Pyreneinheit (siehe *Experimentelles*). Von diesen ist ein Dublett bei  $\delta = 4.12$  (H7) doppelt so intensiv wie die anderen Signale. Den Ergebnissen von Einstrahlexperimenten und den Kopplungskonstanten zufolge ist die Symmetrie der Pyreneinheit drastisch verringert, was durch eine Protonierung an C7 erklärt werden kann. Die Bildung von **5** ist danach wahrscheinlich von einer Etherspaltung begleitet, in deren Folge ein H-Atom auf das C7-Atom des Pyrengerüsts

übertragen wird, wobei sich ein substituiertes Phenalen-Anion bildet. Durch die gleichmäßige Verteilung der negativen Ladung innerhalb dieses Anions kommt es nicht zur Konzentration einer Teilladung an einer bestimmten Position, sondern offensichtlich zur Bildung eines solvensgetrennten Ionenpaares der Zusammensetzung  $[\text{Cp}_2^*\text{La}(\text{thf})_2]^+[\text{C}_{16}\text{H}_{11}]^-$  **5**. Der Reaktionsverlauf und die Eigenschaften von **5**, z. B. die auffallend geringe Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen, ähneln denen, die von Müllen et al. für die ebenfalls aus Ionenpaaren aufgebauten Alkalimetall-Hydropyren-Salze beschrieben wurden.<sup>[12]</sup>

## Experimentelles

**2:** Eine Suspension aus 1.8 g (4.00 mmol) **1**<sup>[13]</sup> und 150 mL Toluol wird mit 0.38 g (10.0 mmol) Kalium und 0.40 g (2.0 mmol) Pyren versetzt. Das Reaktionsgemisch wird im Ultraschallbad auf 65 °C erhitzt. Nach ca. 20 h wird die rotviolette Lösung filtriert, das Filtrat bis zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mit 100 mL *n*-Pentan extrahiert. Aus dem Extrakt lassen sich nach Abkühlen auf etwa –10 °C rotviolette Kristalle von **2** isolieren (Ausbeute 1.11 g, 28 %). Umkristallisieren aus *n*-Pentan liefert rotviolette, quaderförmige Einkristalle. Korrekte C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>-Analyse; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 3.81 (m; THF), 2.22 (br. s; C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.63 (m; THF).

**4:** Eine Suspension aus 11.9 g (16 mmol)  $[\text{Cp}_2^*\text{La}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}(\text{thf})_2]$  und 150 mL Toluol wird mit 0.62 g (16.00 mmol) Kalium und 1.61 g (8.00 mmol) Pyren (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>) bei Raumtemperatur versetzt. Das Gemisch läßt man 5–8 h bei 55–60 °C in einem Ultraschallbad reagieren. Dabei ändert sich die Farbe von Bläugelb nach Dunkelgrün. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel abgesaugt und der schwarzgrüne Rückstand von einer Umlauffritte mit *n*-Pentan extrahiert, bis das Lösungsmittel farblos abläuft. Aus dem dunkelgrünen Extrakt werden nach Abkühlen auf –10 °C schwarzgrüne Kristalle von **4** erhalten (Ausbeute 4.28 g, 26 %). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 5.51 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H; C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>), 4.39 (s, 4H; C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>), 4.25 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H; C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>), 2.18 (s, 30H; Cp\*), 1.87 (s, 30H; Cp\*); <sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 140.7, 139.6, 126.0, 125.2 (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>), 120.2, 119.3 (Cp\*), 101.9 (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>).

**5:** Zu einer auf –50 °C gekühlten Suspension aus 7.22 g (10 mmol)  $[\text{Cp}_2^*\text{La}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}(\text{dme})]$  und 100 mL THF wird unter Rühren eine Lösung von 5 mmol Dikaliumpyrendiä  $[\text{K}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{10})]$  tropfenweise zugegeben, hergestellt aus 1.01 g (5 mmol) Pyren (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>) und 0.39 g (10 mmol) Kalium in 100 mL THF, wobei eine Farbänderung zu einem leuchtenden Rot auftritt (dme = 1,2-Dimethoxyethan). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 12 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand auf eine Umlauffritte überführt, danach mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend mit ca. 60 mL Diethylether extrahiert. Aus dem bis zur Hälfte eingedunsteten Extrakt läßt sich nach Kühlen auf –5 °C **5** in Form roter Kristalle erhalten, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden (Ausbeute 0.98 g, 13 %). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25 °C): δ = [5.87 (t, *J* = 7.4 Hz), 5.69 (d, *J* = 7.5 Hz), 5.52 (d, *J* = 7.8 Hz), 5.50 (d, *J* = 7.8 Hz), 5.45 (d, *J* = 9.7 Hz), 5.25 (d, *J* = 7.7 Hz), 5.15 (d, *J* = 7.4 Hz), 4.90 (d, *J* = 7.5 Hz)] 4.33 (dt, *J* = 3.7, 9.4 Hz), 4.12 (d, *J* = 9.4 Hz) (C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>), 1.97 (s, 30H; Cp\*).

Eingegangen am 23. Oktober 1997,  
veränderte Fassung am 1. Juli 1998 [Z11072]

**Stichwörter:** Arenkomplexe • Lanthan • Metallocene • Strukturaufklärung

- [2] a) W. E. Rhine, J. Davis, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2079–2085; b) H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, W. Bensch, W. Hönl, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1197–1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1183–1186; c) H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3869–3870.
- [3] H. Bock, K. G.-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 720–722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *30*, 631–632.
- [4] a) B. Bogdanović, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 972–974; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 972–973; b) L. M. Engelhardt, S. Harvey, C. L. Raston, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 39–51.
- [5] a) M. N. Bochkarev, A. A. Trivonov, E. A. Federova, N. S. Emelyanova, T. A. Basalgina, G. S. Kalinina, G. A. Razuvaev, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 217–224; b) M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, H. Schumann, J. Loebel, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, 321–326.
- [6] a) D. M. Roitershtein, A. M. Ellen, M. Yu. Antipin, L. F. Rybakova, Yu. T. Struchkov, E. S. Petrov, *Mendeleev Commun.* **1992**, 118–120; b) A. V. Protchenko, L. N. Zakharov, M. N. Bachkarev, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 209–212; c) D. M. Roitershtein, L. F. Rybakova, E. S. Petrov, A. M. Ellen, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, 39–45; d) I. L. Fedushkin, M. N. Bochkarev, H. Schumann, L. Esser, G. Kociok-Köhn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 145–151.
- [7] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2600–2608.
- [8] Kristallstrukturbestimmung: C<sub>50</sub>H<sub>63</sub>Cl<sub>3</sub>La<sub>3</sub>O (*M*<sub>r</sub> = 1203.08), *a* = 12.299(3), *b* = 18.734(3), *c* = 23.954(5) Å, β = 101.11(2)°, *V* = 5416(2) Å<sup>3</sup> (*T* = 220 K), ρ<sub>ber.</sub> = 1.476 g cm<sup>–3</sup>, *F*(000) = 2372, λ = 0.71073 Å, monoklin, *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n*, *Z* = 4, Stoe-STADI-4-Vierkreisdiffraktometer, Kristallgröße: 0.30 × 0.28 × 0.22 mm<sup>3</sup>, ω-θ-Scans, 7409 gemessene Reflexe im Bereich von θ = 1.69–25.02°, davon 7409 unabhängig und zur Verfeinerung verwendet. Alle C-, O-, Cl- und La-Lagen wurden anisotrop, die H-Zentren in berechneten Positionen isotrop verfeinert, *R*-Werte: für [*F* > 2σ(*F*)] *R*<sub>1</sub> = 0.0397, *wR*<sub>2</sub> = 0.1413. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100445“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] H. Bock, Z. Havlas, D. Hess, C. Näther, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 518–520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 502–504.
- [10] S. H. Eggers, J. Kopf, R. D. Fischer, *Organometallics* **1986**, *5*, 383.
- [11] A. Scholz, A. Smola, J. Scholz, J. Loebel, M. Schumann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 444–445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 435–436.
- [12] C. Schnieders, K. Müllen, W. Huber, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1701–1711.
- [13] M. Booiij, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79–86.