

[Cp₂Lu{μ-PPPh₂}₂Li(tmeda)] · 1/2 C₆H₅CH₃,
die erste durch Röntgen-Strukturanalyse gesicherte
Organolanthanoid-Phosphan-Verbindung**

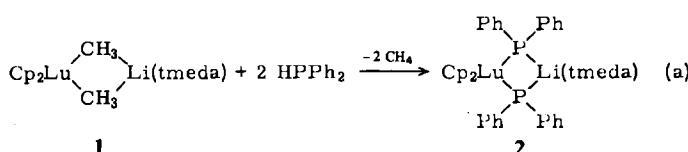
Von *Herbert Schumann*, Eftimios Palamidis,*
Günther Schmid und Roland Boese

Professor Georg Manecke zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Organolanthanoid-Phosphan-Verbindungen

[Cp₂LnPtBu₂]^[1,2], [Cp₂LnP(C₆H₁₁)₂]^[3], [Cp₂LnP(Ph)Bu]^[2] und [(H₃CC₅H₄)₂SmPPh₂]^[4] (Cp = Cyclopentadienyl) gehören mit zu den ersten Verbindungen, in denen Dicyclopentadienylanthanoidfragmente an andere Elemente als Kohlenstoff oder Halogen gebunden sind. Die Struktur dieser Verbindungen wurde bisher allein aus analytischen und spektroskopischen Daten abgeleitet, da alle Versuche, eine Röntgen-Strukturanalyse durchzuführen, scheiterten: Entweder waren die Verbindungen zu empfindlich, oder es konnten nur fehlgeordnete Kristalle erhalten werden. Daraus kamen immer wieder Zweifel an den Strukturvorschlägen auf. Eine endgültige Klärung der Bindungsverhältnisse war nicht nur theoretisch von Interesse, sondern auch im Hinblick auf Synthesen mit Organolanthanoid-Phosphan-Verbindungen als schonenden und spezifischen R₂P-Überträgern notwendig.

Aus dem Dicyclopentadienyllutetium-lithium-Komplex 1^[5] und Diorganophosphanen sind hervorragend kristallisierende Organolanthanoid-Phosphan-Verbindungen sehr bequem zugänglich. 1 reagiert mit HPPPh₂ in Toluol bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Methan zur Dicyclopentadienyllutetium-Phosphan-Verbindung 2 · 1/2 C₆H₅CH₃ [Gl. (a)]^[6].



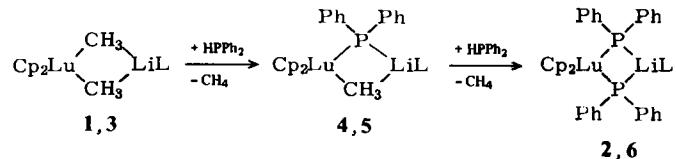
tmeda = *N, N, N', N'*-Tetramethylethylenediamin

Analog entsteht aus dem Tetrahydrofuran(thf)-Komplex 3^[7] und HPPPh₂ in Ether bei Raumtemperatur der Komplex 6^[6]. HPPtBu₂ reagiert selbst in siedendem Benzol nicht mit 1 oder 3, während mit HPMMe₂ nicht nur Methan freigesetzt wird, sondern darüber hinaus auch die Cyclopentadienyl-Liganden abgespalten werden. Verfolgt man diese Reaktionen NMR-spektroskopisch, so zeigt sich, daß zunächst nur eine CH₃-Brücke durch eine Ph₂P-Gruppe ersetzt wird: Das Singulett für die zehn Cyclopentadienyl-H-Atome (δ = 6.26 für 1, 6.31 für 3) wird zu einem Dublett (δ = 6.22, J (HP) = 0.45 Hz für 4, δ = 6.24, J (HP) = 0.45 Hz für 5), das nach weiterer Zugabe von HPPPh₂ schließlich in ein Triplet übergeht, was dem Austausch beider CH₃-Brücken entspricht^[6].

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. E. Palamidis
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Prof. Dr. G. Schmid, Dr. R. Boese
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 37. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch Sondermittel der TU Berlin gefördert. – 36. Mitteilung: H. Schumann, J. Albrecht, J. Löbel, E. Hahn, M. B. Hossain, D. van der Helm, *Organometallics*, im Druck.



1, 2, 4: L = (tmeda); 3, 5, 6: L = (thf)₂

Laut Röntgen-Strukturanalyse ist 2 ein Bis(diphenylphosphino)-verbrückter, zweikerniger Lutetium-Lithium-Komplex (Abb. 1)^[8]. Das Lutetiumatom ist verzerrt tetraedrisch von den Zentren der beiden Cyclopentadienylringe und den zwei Brücken-Phosphoratomen umgeben. Letztere koordinieren zugleich zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des tmeda-Liganden das Lithiumatom tetraedrisch. Der Kristall enthält außerdem (fehlgeordnet) auf zwei Moleküle 2 ein Molekül Toluol. Die Ebenen P1-Lu-P2 und P1-Li-P2 bilden einen Winkel von 148.7°, d. h. es

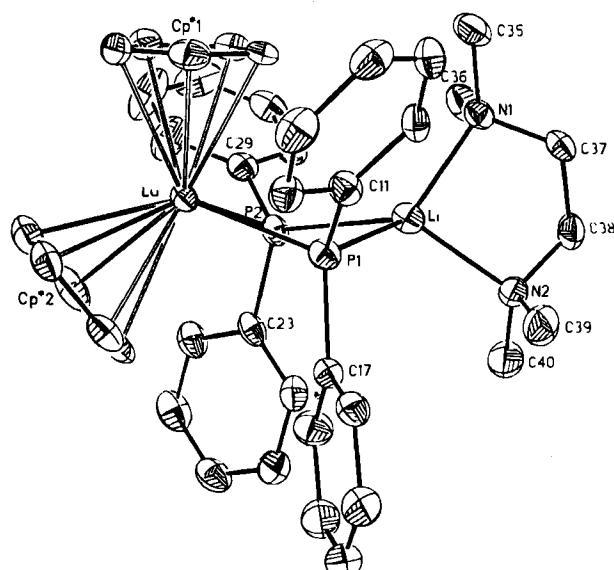


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall (H-Atome und Solvensmolekül aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Cp* bezeichnet die Mittelpunkte der Cyclopentadienyl-Liganden): Lu···Li 3.77(1), P1···P2 3.845(2), Lu-P1 2.782(1), Lu-P2 2.813(2), Lu-Cp*1 2.311, Lu-Cp*2 2.299, Mittelwert Lu-C(η^5) 2.602, P1-C11 1.844(3), P1-C17 1.851(4), P1-Li 2.692(14), P2-C23 1.857(3), P2-C29 1.859(4), P2-Li 2.691(8), Li-N1 2.098(12), Li-N2 2.124(12); Cp*1-Lu-Cp*2 131.2, P1-Lu-P2 86.8, Lu-P1-Li 87.1(2), Lu-P2-Li 86.5(3), P1-Li-P2 91.2(4), N1-Li-N2 87.8(5), Diederwinkel zwischen den Ebenen P1-Lu-P2 und P1-Li-P2 148.7.

entsteht ein abgeknickter Vierring, wie er auch beim Einbau von Schwefel^[9] oder Selen ([Cp₂Lu(μ-SePh)₂Li(thf)₂]^[10]) statt Phosphor erhalten wurde. Dagegen sind in den schon länger bekannten Komplexen 7 die Ln(μ-X)₂Li-Einheiten planar. Der Winkel Cp*1-Lu-Cp*2 und der Mittelwert der

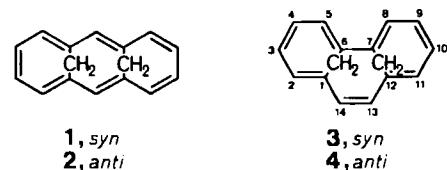
Ln	Cp'	X	L	Lit.
Yb	C ₅ Me ₅	Cl	(Et ₂ O) ₂	[11]
Yb	C ₅ Me ₅	I	(Et ₂ O) ₂	[11]
Er	C ₅ H ₅	CH ₃	tmeda	[7]
Lu	C ₅ H ₅	CH ₃	tmeda	[5]

zehn Lu-C(η^5)-Abstände liegen bei 2 im erwarteten Bereich; die Cyclopentadienylringe sind planar. Die Längen

der Organolutetium-Phosphor-Bindungen (erstmals gemessen) betragen 2.782 und 2.813 Å.

Eingegangen am 13. März [Z 1700]

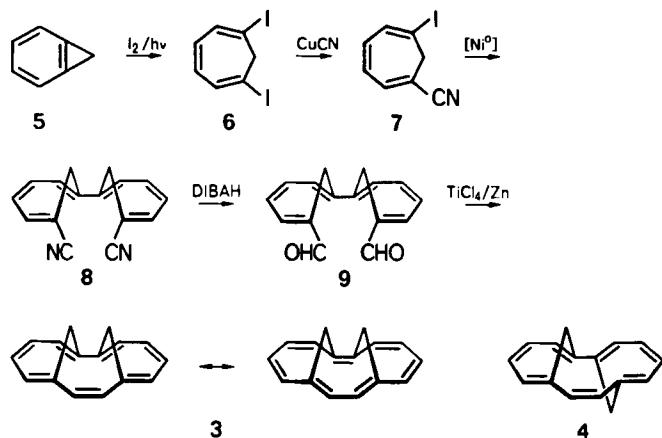
- [1] H. Schumann, H. Jarosch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 426 (1976) 127.
- [2] H. Schumann, G. M. Frisch, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1294.
- [3] G. Bielang, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 335.
- [4] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* 2 (1983) 709.
- [5] H. Schumann, F. W. Reier, E. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1289.
- [6] 2 und 6 ergaben korrekte Elementaranalysen; die NMR-Spektren wurden bei 25°C in C₆D₆ mit einem 80 MHz-Gerät gemessen (δ¹H, δ¹³C) relativ zu TMS, δ³¹P relativ zu 85proz. H₃PO₄. 2: Zersetzungspunkt = 163°C; ¹H-NMR: δ = 1.67 (s; NCH₃), 1.86 (s; NCH₃), 6.12 (t, J(HP) = 0.8 Hz; C₅H₅), 7.0–7.9 (m; C₆H₅); ¹³C-NMR: δ = 46.28 (s; NCH₃), 56.96 (s; NCH₂), 109.25 (s; C₅H₅), 130 (m; C₆H₅); ³¹P-NMR: δ = 9.46. 6: Zersetzungspunkt = 122°C; ¹H-NMR: δ = 1.31 und 3.52 (m; THF), 6.14 (t, J(HP) = 0.8 Hz; C₅H₅), 7.0–7.9 (m; C₆H₅); ¹³C-NMR: δ = 25.33 und 68.65 (THF), 109.54 (s; C₅H₅), 130 (m; C₆H₅); ³¹P-NMR: δ = 5.68.
- [7] H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, M. J. Heeg, D. van der Helm, *Organometallics* 4 (1985) 321.
- [8] 2 [(C₅H₅)₂Li][PC₆H₅]₂Li(CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂], 1/2 C₆H₅CH₃): C₂/c, a = 36.211(13), b = 11.843(3), c = 24.008(8) Å, α = γ = 90, β = 128.92(2)°, V = 8011(4) Å³, Z = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.40 g cm⁻³; Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, 0.8°-ω-Scans im 2θ-Bereich bis 50° bei –150°C, 7003 unabhängige Reflexe, davon 5744 beobachtet ($F_0 \geq 3.5\sigma(F)$), empirische Absorptionskorrektur (min/max-Transmission = 0.48/0.94). Lösung mit direkten Methoden und anschließenden Differenz-Fourier-Techniken, die Strukturverfeinerungen nach Block-Kaskaden-Methoden mit idealisierter Geometrie für C₅H₅- und C₆H₅-Ringe sowie CH₃- und CH₂-Gruppen mit 1.2-fachen isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome, die dem U_{ij} -Tensor des zugehörigen C-Atoms entsprechen (391 Parameter). Alle Berechnungen erfolgten mit dem SHELXTL-Programmpaket; R = 0.0382, R_w = 0.0378 ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00037 F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51847, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] H. Schumann, I. Albrecht, E. Hahn, *Angew. Chem.* 97 (1985) 991; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 985.
- [10] H. Schumann, M. Gallagher, C. Kolax, noch unveröffentlicht.
- [11] P. L. Watson, J. F. Whitney, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3271.



Ein ähnlicher geometriebedingter Aromatizitätsverlust wie bei 1/2 sollte nach Modellbetrachtungen bei den von Phenanthren abgeleiteten *syn/anti*-isomeren 1,6:7,12-Bismethano[14]annulen 3 bzw. 4 auftreten. Der Annulering von 3 erscheint zwar stärker deformiert als der seines Gegenstückes 1, doch ist bei 3 aromatischer Charakter noch wahrscheinlich, da die Torsionswinkel der CC-Bindungen Werte von 40–50° nicht übersteigen dürfen^[5]. Bei 4 weist der Annulering eine ähnliche Wellung wie bei 2 auf, was die sichere Aussage zuläßt, daß 4 olefinischer Natur ist^[6]. Die experimentelle Verifizierung dieser Vorstellungen ist Gegenstand dieser und der folgenden^[7] Zuschrift.

Einen relativ einfachen Zugang zu 3 und/oder 4 versprach die schrittweise Kupplung terminal geeignet substituierter Cycloheptatriene, vorzugsweise von – bisher unbekannten – 6-Halogen-1,3,5-cycloheptatrien-1-carbonsäure-Derivaten (vgl. 7). Durch dieses Konzept gelang es zunächst, das wegen nichtbindender Wechselwirkungen der inneren Brückenwasserstoffatome sterisch sehr anspruchsvolle *syn*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen 3 zu synthetisieren.

Cycloheptatrien-Synthesebaustein der Wahl war 6-Iod-cycloheptatrien-1-carbonitril 7. Als Quelle für 7 diente das Cyclopropabenzol 5^[8], das mit Iod unter normalen Bedingungen in maximal 5% Ausbeute 1,6-Diodocycloheptatrien 6 liefert^[8a]. Es bedurfte jedoch der ergiebigen Cyclopropabenzol-Synthese von Billups^[8b] sowie der Erkenntnis, daß die Iodierung von 5 zu 6 eine radikalische, durch UV-Bestrahlung optimierbare Reaktion ist^[9], um 6 in präparativem Maßstab verfügbar zu machen.



Das Diiodid 6 ergibt beim Erhitzen mit wasserfreiem Kupfer(I)-cyanid (Molverhältnis 1:1) in Dimethylformamid (DMF) auf 120°C (6 h) ein Gemisch von 7 und 1,6-Cycloheptatrien-1,3-dicarbonitril^[9], aus dem sich 7 durch Chromatographie an Silicagel (Pentan/Ether 3:1) bequem abtrennen läßt [Fp = 73°C; farblose Rhomben (aus Pentan/Ether 1:1); Ausb. 28%]. Trägt man 7 langsam in vorgelegtes Ni⁰-Agens ein [bereitet aus Bis(triphenylphosphor)nickel(II)-dichlorid, Triphenylphosphor und aktiviertem Zink in DMF^[10]], so erfolgt glatte reduktive CC-Kupp-

Überbrückte [14]Annulene mit Phenanthren-Perimeter: *syn*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen**

Von Emanuel Vogel*, Wilhelm Püttmann, Walter Duchatsch, Thomas Schieb, Hans Schmickler und Johann Lex

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Die *syn/anti*-isomeren 1,6:8,13-Bismethano[14]annulene 1^[1] bzw. 2^[2] mit Anthracen-Perimeter sind Musterbeispiele für die Geometrieabhängigkeit der Aromatizität^[3]. Das *syn*-Isomer 1 qualifiziert sich aufgrund spektraler^[4] und strukturchemischer Kriterien eindeutig als aromatische Verbindung, obwohl der Annulering – hauptsächlich infolge sterischer Abstoßung der inneren Brückenwasserstoffatome – merklich abgebeugt ist. Im *anti*-Isomer 2 ist der Annulering hingegen stark gewellt, so daß die cyclische π-Elektronendelokalisation „zusammenbricht“ und es sich bei 2 um ein hochreaktives olefinisches Molekül handelt.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W. Püttmann, Dr. W. Duchatsch, Dr. T. Schieb, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.