

Cyclopentadienylfreie Organolanthanoidchemie

Frank T. Edelmann*

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Organometallchemie der Lanthanoide hat in den letzten zehn Jahren einen ungeheuren Aufschwung erlebt. Grund dafür ist nicht zuletzt die Erkenntnis, daß Lanthanoidmetallocene katalytisch ungewöhnlich aktiv sind. Bedeutende Fortschritte gibt es aber auch bei der Erforschung von Organolanthanoidverbindungen, die nicht durch Cyclopenta-

dienylliganden stabilisiert werden. So gelang kürzlich die Synthese der ersten homoleptischen Trialkyllumanoide, $[\text{Ln}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$. Anionische Allylkomplexe der Lanthanoide weisen vielversprechende Katalysatoreigenschaften auf, und auch Cyclooctatetraenkomplexe dieser Elemente werden zur Zeit intensiv untersucht. Der vorliegen-

de Beitrag bietet einen Überblick über dieses in rascher Entwicklung begriffene Forschungsgebiet.

Stichworte: Cyclooctatetraenkomplexe · Homogenkatalyse · Lanthanoide · Organolanthanoidverbindungen

1. Einleitung

Kaum ein Teilgebiet der metallorganischen Chemie hat heute eine so stürmische Entwicklung zu verzeichnen wie die Organolanthanoidchemie. Dies ist um so erstaunlicher, als noch vor zwanzig Jahren in Lehrbüchern festgestellt wurde, daß die Lanthanoide keine nennenswerte metallorganische Chemie hätten. Inzwischen hat sich klar gezeigt, daß die Organolanthanoidchemie eigenen Gesetzen folgt und sich oft drastisch von der Organometallchemie der 3d-Übergangsmetalle unterscheidet. In neuerer Zeit wurden zahlreiche präzedenzlose Reaktionsweisen und neuartige Molekülstrukturen gefunden, die den eigenständigen Charakter der Organolanthanoidchemie demonstrieren. Der enorme Fortschritt auf diesem Gebiet wurde bereits in einer Reihe von Übersichtsartikeln dokumentiert^[1-6]. Besonders spannend ist die aktuelle Forschung auf dem Gebiet der Homogenkatalyse mit Organolanthanoidkomplexen. Man weiß heute, daß einige Lanthanoidmetallocene eine ungewöhnlich hohe katalytische Aktivität entfalten können. Dies gilt insbesondere für Olefintransformationen wie Hydrierungen, Cyclisierungen, Polymerisationen oder Additionsreaktionen. Traditionell lag das Hauptaugenmerk dabei auf Cyclopentadienylkomplexen der Lanthanoide; diese dürften etwa 90% aller bisher beschriebenen Organometallkomplexe der 4f-Elemente ausmachen^[4-6]. Anionische π -Liganden sind in idealer Weise geeignet, hochreaktive Lanthanoidalkyl- und -hydridokomplexe zu stabilisieren. In neuerer Zeit werden jedoch zunehmend auch andere Ligan-

den für die Organolanthanoidchemie nutzbar gemacht. Dazu gehören unter anderem sperrige σ -Alkylgruppen und Allylliganden, aber auch Pentadienyl-Anionen („offenes Cyclopentadienyl“), neutrale Arene und anionische Heterocyclen. Eine besonders große Verbindungsklasse bilden die η^8 -Cyclooctatetraenkomplexe der Lanthanoide. Der vorliegende Aufsatz soll einen Überblick über die aktuelle Entwicklung geben, wobei neben Synthese- und Strukturaspekten auch Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt werden. Es wurde nicht auf Vollständigkeit Wert gelegt; vielmehr sollen die interessantesten Ergebnisse vorgestellt und Ziele verdeutlicht werden.

Tabelle 1 gibt die Zuordnung der einzelnen Lanthanoidelemente bei der Numerierung der Verbindungen wieder. Wie allgemein üblich, wurden Scandium und Yttrium wegen ihrer chemischen Verwandtschaft mit den Lanthanoiden einbezogen. Ausgenommen wurde das radioaktive Promethium, für das noch keine metallorganische Verbindung ohne Cyclopentadienylliganden beschrieben wurde^[6]. Ebenfalls nicht berücksichtigt wurden Verbindungen, in der die Lanthanoide in der formalen Oxidationsstufe Null vorliegen.

Tabelle 1. Numerierung der Lanthanoidelemente in diesem Beitrag.

Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p

2. Carbonylkomplexe

Im krassen Gegensatz zur Organometallchemie der 3d-Übergangsmetalle sind binäre Carbonyllanthanoidverbindungen un-

[*] Prof. Dr. F. T. Edelmann
Chemisches Institut der Universität
Universitätsplatz 2, Gebäude M
D-39106 Magdeburg
Telefax: Int. + 391/67-12933

ter Normalbedingungen instabil^[5]. Ln^{3+} -Ionen sind zwar gute σ -Aczeptoren, aber schlechte π -Donatoren. Einfache Lanthanoidcarbonyle $[\text{Ln}(\text{CO})_n]$ ließen sich bislang nur bei Matrixuntersuchungen nachweisen^[1]. Die bislang einzige strukturell charakterisierte Verbindung, in der die Koordination eines CO-Liganden an ein Lanthanoidelement nachgewiesen werden konnte, ist der heteronukleare Erbiumkomplex $[\text{Er}(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)\}_3]$ **1m** (Abb. 1)^[7]. Schwache Metall-

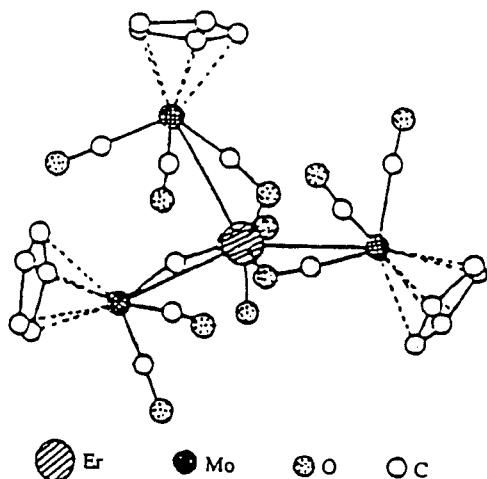


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Er}(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)\}_3]$ **1m** im Kristall.

Metall-Wechselwirkungen und halbverbrückende Carbonylliganden zwischen Molybdän und Erbium charakterisieren diese Verbindung, die den schon seit längerer Zeit bekannten Heterobimetallkomplexen mit Isocarbonylbrücken zwischen Lanthanoiden und Übergangsmetallen ähnelt^[8]. Von der Synthese „echter“ Carbonylkomplexe der Lanthanoide mit C-gebundenem CO ist man auch heute noch sehr weit entfernt.

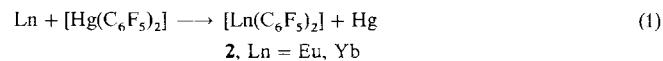
3. Alkyl- und Arylkomplexe

Wiederum im Unterschied zu den zahllosen π -Komplexen der 3d-Übergangsmetalle zeigen die Lanthanoidelemente wenig Neigung zur Komplexierung neutraler Alkene, Diene, Allene oder Alkine^[1-6]. Die Gründe dafür sind die begrenzte Radialausdehnung der 4f-Orbitale sowie die Tatsache, daß die $\text{Ln}-\text{C}$ -Bindung in Organolanthanoidkomplexen überwiegend ionisch

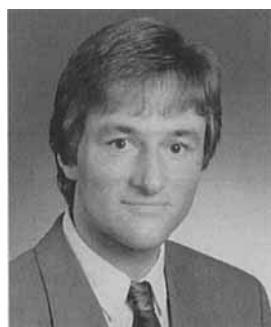
ist. Frühere Versuche zur Komplexbildung von Lanthanoiden mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen verliefen deshalb meist erfolglos. Auch die Synthese einfacher Organolanthanoidverbindungen mit ausschließlich σ -gebundenen Liganden ist sehr schwierig. Eine der größten Herausforderungen in der Organolanthanoidchemie war (und ist) daher die Synthese solvensfreier, homoleptischer Trialkyl- und Triaryllanthanoide LnR_3 . Hauptgrund für die Instabilität derartiger Verbindungen ist das Bestreben der Lanthanoide, hohe Koordinationszahlen zu erreichen. Wegen der großen Ionenradien der Ln^{3+} -Ionen sind dreifach koordinierte Verbindungen mit einfachen Alkyl- oder Arylliganden in hohem Maße „sterisch ungesättigt“. Dies führt dazu, daß sich in der Regel Solvensaddukte, „at-Komplexe“ oder Oligomere bilden. Erst in jüngster Zeit konnten hier durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Alkylliganden wie $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ entscheidende Erfolge verbucht werden.

3.1. Neutrale homoleptische Verbindungen

Neben neutralen, solvensfreien Verbindungen der Zusammensetzung LnR_2 und LnR_3 sollen hier auch deren Lösungsmitteladdukte behandelt werden, obwohl es sich dabei definitionsgemäß um heteroleptische Komplexe handelt. Die am besten untersuchte Lanthanoid(II)-Verbindung dieser Gruppe ist das von Deacon et al. beschriebene Bis(pentafluorphenyl)ytterbium(II), $[\text{Yb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ **2o**^[8-10]. Die Verbindung ist durch Transmetallierung zwischen metallischem Ytterbium und Bis(pentafluorphenyl)quecksilber leicht zugänglich. In analoger Weise läßt sich auch die Europium(II)-Verbindung **2h** gewinnen [Gl. (1)].

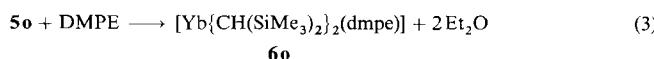
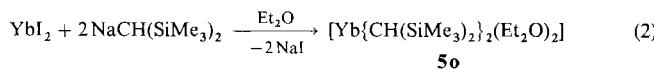


Als Ursachen der relativ hohen Beständigkeit der Pentafluorphenylderivate werden Metall-Fluor-Wechselwirkungen angenommen. Partiell fluorierte Derivate wie $[\text{Yb}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_2]$ **3o** oder $[\text{Yb}(p\text{-C}_6\text{F}_5\text{H})_2]$ **4o** sind deutlich weniger stabil als **2o**. Die besondere Bedeutung von **2h** und **2o** liegt in ihrer vielseitigen Verwendbarkeit als Synthesewischenprodukte. Beide Verbindungen sind interessante Ausgangsmaterialien für Lanthanoid(II)-amide und -phenoxide^[11]. Darüber hinaus lassen sich die σ -gebundenen Pentafluorphenylgruppen in **2o** auf Übergangsmetalle übertragen^[10, 12]. Lappert et al. berichteten kürzlich über einen interessanten neuen Vertreter dieser kleinen Sub-



Frank T. Edelmann, geboren 1954 in Hamburg, studierte 1974–1979 Chemie an der Universität Hamburg und promovierte 1983 bei U. Behrens über „Die Chemie der Tricarbonyl(fulven)chrom-Komplexe“. Es folgte eine zweijährige Postdoktorandenzeit als Feodor-Lynen-Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung bei J. Takats (University of Alberta, Edmonton, Kanada), J. W. Gilje (University of Hawaii, Honolulu, USA) und T. Chivers (University of Calgary, Calgary, Kanada). 1991 habilitierte er sich bei H. W. Roesky an der Universität Göttingen für das Fach Anorganische Chemie und folgte 1995 einem Ruf auf den Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Organometall- und Koordinationschemie der Lanthanoide, die Entwicklung neuer Metallocenkatalysatoren und metallorganischer Vorstufen für neue Materialien sowie die Fluorchemie.

stanzklasse^[13]. Die erste gut charakterisierte Dialkylanthano-
id(II)-Verbindung, $[Yb\{CH(SiMe_3)_2\}_2(Et_2O)_2]$ **50**, wurde ge-
mäß Gleichung (2) präpariert. Der koordinierte Diethylether
lässt sich durch den chelatisierenden Phosphanliganden 1,2-Bis-
(dimethylphosphino)ethan (DMPE) austauschen [Gl. (3)]. We-



tere Folgereaktionen mit Pivalonitril und anionischen Azaallyl-liganden deuten darauf hin, daß auch **5o** eine vielversprechende Ausgangsverbindung für neuartige Organolanthanoid(II)-Komplexe ist.

Mit dem noch sperrigeren Tris(trimethylsilyl)methyl-Liganden lässt sich sogar eine unsolvatisierte, homoleptische Dialkyl-lanthanoid(II)-Verbindung isolieren. Die Reaktion von YbI_2 mit zwei Äquivalenten $\text{KC}(\text{SiMe}_3)_3$ in Benzol liefert **70** in Form von



orangefarbenen, sublimierbaren Kristallen, die durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden (Abb. 2)^[14].

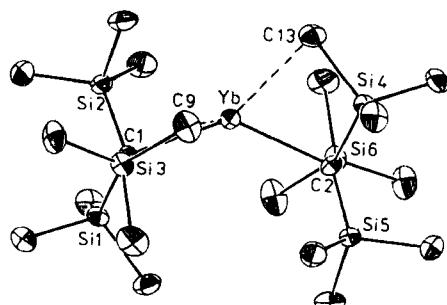
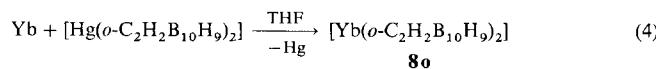


Abb. 2. Molekülstruktur von $[\text{Yb}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2] \text{7o}$ im Kristall.

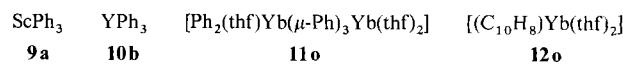
Ein besonders überraschendes und interessantes Strukturmerkmal ist der C-Yb-C-Winkel von 137°. Alle anderen Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]metall-Spezies, z.B. $[\text{Mg}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^{15}$ und $[\text{Na}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^{-16}$ sind dagegen linear gebaut. Noch vor wenigen Jahren galt eine unsolvatisierte Dialkyllanthano-
id(II)-Verbindung wie **7o** als nicht isolierbar.

Organolanthanoid(II)-Komplexe lassen sich auch durch σ -gebundene Carboranliganden stabilisieren^[17]. Die Verbindung **8a** wurde durch eine Transmetallierung synthetisiert [Gl. (4)], doch fehlt bislang eine eindeutige Strukturcharakterisierung.



Versuche zur Darstellung homoleptischer Trialkyllanthanoide wurden bereits vor rund 50 Jahren unternommen^[1]. Erste Hinweise auf die mögliche Bildung solcher Verbindungen lieferte die Beobachtung, daß Lanthan mit Methylradikalen reagiert^[18]. Ein Produkt der Zusammensetzung LaMe_3 konnte jedoch nicht isoliert werden. Auch frühe Berichte über die Synthese von ScEt_3 und YEt_3 wurden niemals verifiziert^[19]. Bei

den Triphenyllderivaten **ScPh**₃ **9a** und **YPh**₃ **10b** dürfte es sich um oligomere oder polymere Materialien handeln^[20, 21]. Der Grund für die Instabilität aller dieser Verbindungen ist, daß das Zentralatom bei der formalen Koordinationszahl 3 sterisch ungesättigt ist. Erst in jüngster Zeit konnte ein definiertes σ -Phenylderivat des Ytterbiums erhalten werden, bei dem jedoch die Koordinationszahl durch Bildung eines Zweikernkomplexes auf 6 erhöht ist. Die höchst bemerkenswerte gemischtvalente $\text{Yb}^{\text{II}}/\text{Yb}^{\text{III}}$ -Verbindung **11o** wurde durch Reaktion von „Naphthalinyytterbium“ **12o** mit Diphenylquecksilber oder Triphenylbis-



mut erhalten^[22, 23]. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab das Vorliegen eines asymmetrischen Komplexes, in dem beide Ytterbiumatome verzerrt oktaedrisch koordiniert sind (Abb. 3). Als Brückenliganden fungieren drei Phenylgruppen, welche zum ersten Ytterbium σ -Bindungen bilden und an das zweite Ytterbiumatom *dihapto*-koordiniert sind.

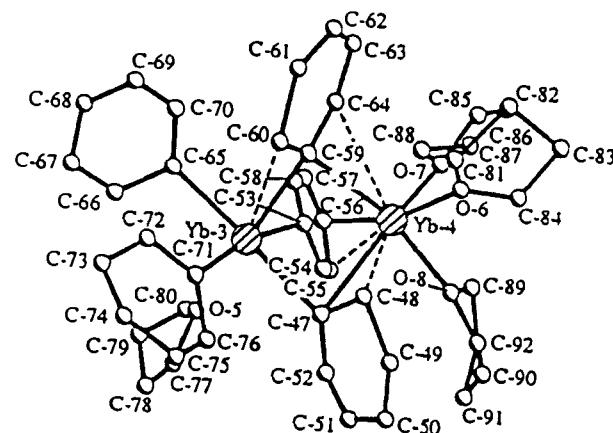
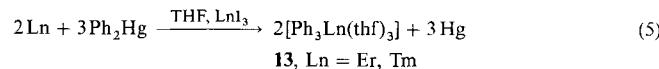


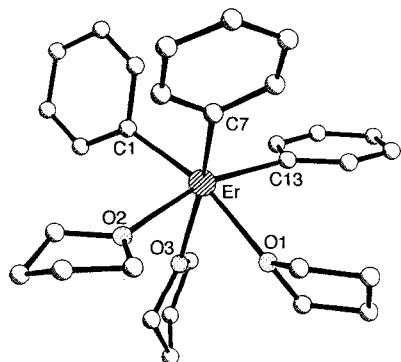
Abb. 3. Molekülstruktur von $[\text{Ph}_2(\text{thf})\text{Yb}(\mu\text{-Ph})_3\text{Yb}(\text{thf})_2]$ 11o im Kristall.

Kürzlich wurde von Bochkarev et al. über die erste Strukturbestimmung zweier Triphenyllanthanoide berichtet^[24]. Die THF-Addukte 13 wurden gemäß Gleichung (5) aus den Lantha-

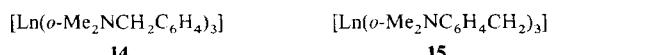


noidelementen und Diphenylquecksilber in Gegenwart kleiner Mengen LnI_3 erhalten. Nach Reaktionszeiten von etwa 120–150 h konnten rosafarbene (**13m**) bzw. farblose (**13n**), sehr luftempfindliche Kristalle isoliert werden. In der Erbiumverbindung **13m** liegen monomere, verzerrt oktaedrische Moleküle mit faciaaler Anordnung der Liganden vor (Abb. 4).

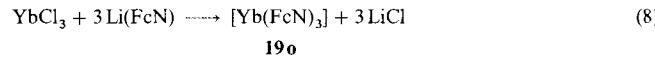
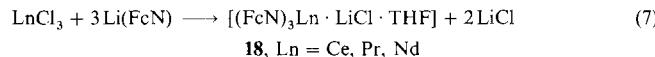
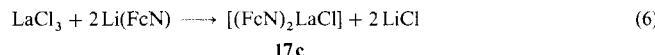
In der Regel sind aber niederkoordinierte Organolanthanoidkomplexe mit einfachen σ -gebundenen Alkyl- oder Arylliganden nicht beständig. Zu wesentlich stabileren Verbindungen gelangt man bei Verwendung von Chelatliganden. Besonders günstig ist die Situation bei Chelatliganden, die durch eine zusätzliche Donorfunktion das Zentralatom intramolekular koordinativ absättigen können. So konnten schon früh homoleptische Lanthanoidkomplexe mit dem chelatisierenden *o*-Dime-

Abb. 4. Molekülstruktur von $[\text{Ph}_3\text{Er}(\text{thf})_3]$ **13m** im Kristall.

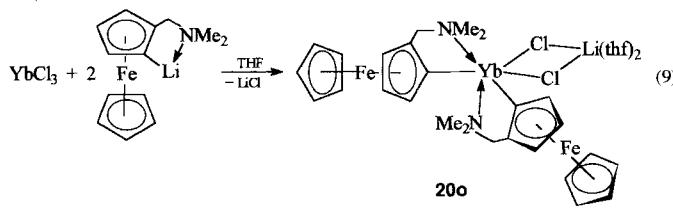
thylaminomethylphenyl-Substituenten und ähnlichen Liganden dargestellt werden. Die sechsfach koordinierten Komplexe **14** und **15** sind auch ohne zusätzliche Donorliganden wie THF isolierbar^[25–27]. In den Komplexen **16** erfüllen Methoxygruppen die zusätzliche Donorfunktion^[28]. Eine Neuentwicklung auf diesem Sektor ist die Verwendung von chelatisierenden 2-Dimethylaminomethylferrocenyl(FcN)-Liganden. Diese enthalten zwar Cyclopentadienylliganden, die aber nicht *pentahapto* an die Lanthanoidzentralatome koordiniert sind. Zu den bisher beschriebenen Organolanthanoidkomplexen mit σ -gebundenen FcN-Liganden gehören die Verbindungen **17c**, **18** und **19o**^[29], die durch Reaktion von wasserfreien Lanthanoidtrichloriden mit Li(FcN) erhalten werden [Gl. (6)–(8)].



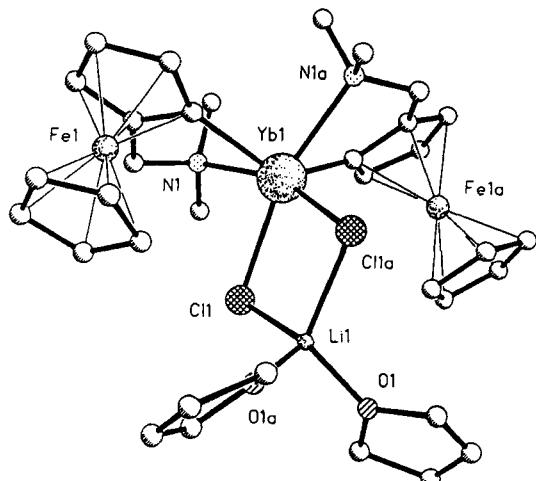
pen die zusätzliche Donorfunktion^[28]. Eine Neuentwicklung auf diesem Sektor ist die Verwendung von chelatisierenden 2-Dimethylaminomethylferrocenyl(FcN)-Liganden. Diese enthalten zwar Cyclopentadienylliganden, die aber nicht *pentahapto* an die Lanthanoidzentralatome koordiniert sind. Zu den bisher beschriebenen Organolanthanoidkomplexen mit σ -gebundenen FcN-Liganden gehören die Verbindungen **17c**, **18** und **19o**^[29], die durch Reaktion von wasserfreien Lanthanoidtrichloriden mit Li(FcN) erhalten werden [Gl. (6)–(8)].



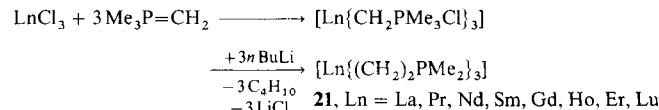
Der röntgenographisch charakterisierte Ytterbium-at-Komplex **20o** wurde durch Umsetzung von wasserfreiem Ytterbiumtrichlorid mit zwei Äquivalenten Li(FcN) erhalten [Gl. (9)]^[30]. Bei **20o** handelt es sich um das erste Bis(organo)-



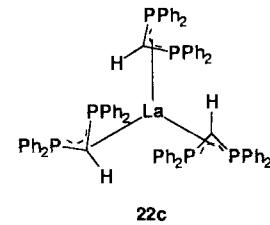
lanthanoid(III)-halogenid mit σ -gebundenen Liganden (Abb. 5, Yb-C 265.1, 237.2 pm). Die Verbindung ähnelt den Lanthanoidmetallocenen $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{thf})_2]$ ^[1–6] und lässt somit auch eine interessante Folgechemie erwarten.

Abb. 5. Molekülstruktur von $[(\text{FcN})_2\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{thf})_2]$ **20o** im Kristall.

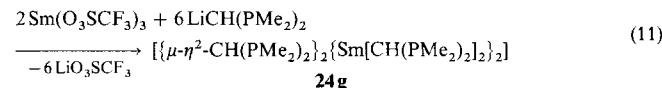
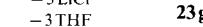
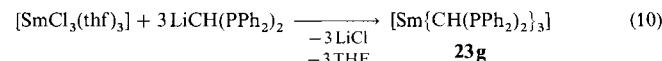
Auch chelatisierende Phosphor-Ylid-Anionen sollten sich zur Synthese sechsfach koordinierter Organolanthanoidkomplexe eignen. Die gemäß Schema 1 dargestellten Verbindungen erwiesen sich jedoch als polymer und ließen keine Strukturcharakterisierung zu. Selbst mit dem raumfüllenden Liganden $[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{Bu}_2)]^-$ wurden nur oligomere Produkte erhalten^[31].

Schema 1. Synthese von $[\text{Ln}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2]_3$ **21**.

Wesentlich besser für eine Synthese homoleptischer Organolanthanoidkomplexe eigneten sich allylartige Diphosphinomethanidliganden. Das Lanthanderivat **22c** konnte bereits 1986 strukturell charakterisiert werden^[32].



Mit Samarium als Zentralatom lassen sich je nach Art der Substituenten ein- oder zweikerige Diphosphinomethanidkomplexe isolieren [Gl. (10) bzw. (11)]^[33, 34]. Beide Produkte wurden durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert. Im zentrosymmetrischen Dimer **24g** sind die beiden Samariumatome über je ein Kohlenstoff- und Phosphoratom von zwei Diphosphinomethanidliganden verbrückt (Abb. 6).



Eine zweite Strategie zur Stabilisierung von Lanthanoidverbindungen mit niedrigen Koordinationszahlen (3–6) ist die Verwendung sterisch anspruchsvoller Alkylliganden. Dabei reichen sperrige Alkylgruppen wie *tert*-Butyl, Neopentyl oder Trime-

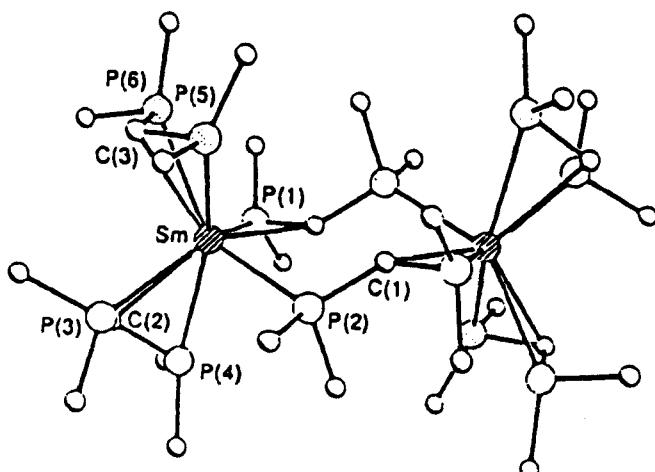
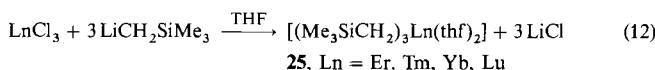


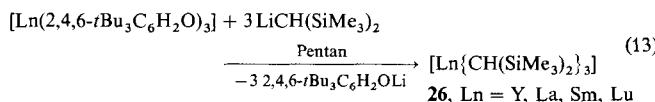
Abb. 6. Molekülstruktur von $\{[\mu-\eta^2\text{-CH}(\text{PMe}_2)_2]_2[\text{Sm}(\text{CH}(\text{PMe}_2)_2)_2]_2\}$ 24g im Kristall.

thiylsilylmethyl nicht zur Isolierung solvensfreier Trialkyllanthanoide aus^[11]. So erhält man beispielsweise bei der Reaktion von Lanthanoidtrichloriden mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in THF als Endprodukte die THF-Addukte 25 [Gl. (12)], aus denen das koordinierte



nierte Lösungsmittel nicht ohne Zersetzung entfernt werden kann^[35–39]. Die Produkte sind thermolabil und zersetzen sich beim Erwärmen unter Abspaltung von THF und Tetramethylsilanol. Dabei entstehen pyrophore, offenbar polymere Materialien, in denen möglicherweise Lanthanoid-Carbenkomplexe vorliegen. Schlüssige Hinweise auf die tatsächliche Struktur dieser Produkte gibt es jedoch nicht.

Die bisher präsentierten Ergebnisse machen deutlich, daß basisenfreie homoleptische Alkyllanthanoidverbindungen nur unter Verwendung sehr raumfüllender Alkylsubstituenten zugänglich sein sollten. Die Synthese der Trialkylverbindungen $[\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ 26 durch Lappert et al. gilt als Meilenstein in der Organolanthanoidchemie^[40–42]. Sie wurde durch die Kombination zweier günstiger Bedingungen ermöglicht: Zum einen wurde als besonders raumfüllender Alkylligand der Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituent eingesetzt. Mit den niederkоordinierten Phenoxiden $[\text{Ln}(2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_3]$ als Ausgangsmaterialien konnte die Bildung (und Anlagerung) von Alkalimetallhalogeniden umgangen werden. Werden die Reaktionen in Pentan als Lösungsmittel durchgeführt, dann fällt das entstandene Lithiumphenoxid quantitativ aus und lässt sich so problemlos vom leicht löslichen Trialkyllanthanoid 26 abtrennen [Gl. (13)].



Die Molekülstrukturen des Lanthan- (Abb. 7) und Samariumderivats wurden röntgenographisch bestimmt^[40–42]. Ähnlich wie die homoleptischen Silylamide $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ weisen auf die Trialkylverbindungen 26 eine abgeflachte pyramida-

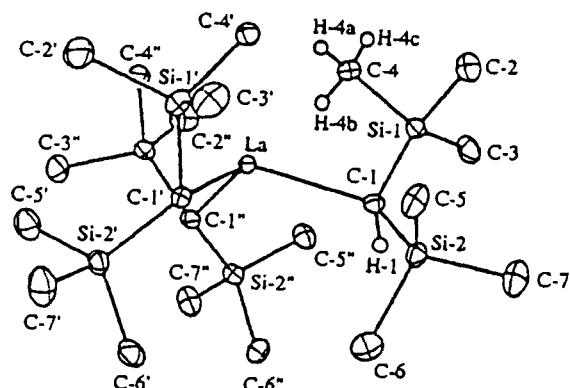
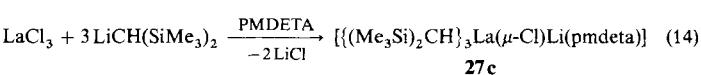


Abb. 7. Molekülstruktur von $[\text{La}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ 26c im Kristall.

le Koordinationsgeometrie auf. Die mittleren Metall-Kohlenstoff-Abstände für 26c und 26g betragen 251.5(9) (La-C) bzw. 233(2) (Sm-C) pm.

Erstaunlich ist die Abweichung von der trigonal-planaren Koordinationsgeometrie in den Komplexen 26. Für diese unerwartete Koordinationsgeometrie wurden mehrere Erklärungen gegeben. Zunächst nahm man an, daß Abstoßungskräfte zwischen den Liganden bei einer pyramidalen Geometrie minimiert würden. Von größerer Bedeutung ist aber die Möglichkeit zur Bildung agostischer Ln-H-C-Wechselwirkungen. Tatsächlich fand man in beiden strukturell charakterisierten Verbindungen kurze γ -agostische $\text{Ln} \cdots \text{Me}$ -Wechselwirkungen (La \cdots C 312.1 pm, Sm \cdots C 285 pm). Die extreme elektronische und koordinative Unsättigung der Lanthanoid-Zentralatome wird dadurch gemildert. Eine andere, ebenso plausible Erklärung wäre, daß mit der pyramidalen Geometrie ein Dipolmoment verbunden ist, welches zu einer erhöhten Gitterenergie im Kristall führen sollte.

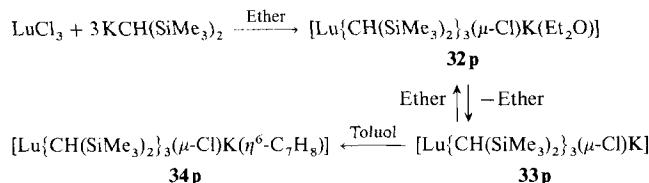
Bezeichnenderweise sind die Komplexe 26 nicht durch konventionelle Reaktionen aus Lanthanoidtrichloriden zugänglich. Anstelle der homoleptischen Trialkylverbindungen entstehen in diesem Fall Produkte, in denen Lithiumchlorid inkorporiert ist [Gl. (14), PMDETA = N,N,N',N'',N'' -Pentamethyldiethylenetriamin]^[40].



Das LiCl-Addukt 27c enthält eine annähernd lineare La-Cl-Li-Einheit (La-Cl-Li 165.1°, La-Cl 276.2 pm, Li-Cl 228 pm). Im Vergleich zur neutralen Verbindung 26c zeigt das $[\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ -Fragment in 27c keine signifikanten Strukturveränderungen. Eine analoge Reaktion mit Ytterbiumtrichlorid liefert das salzartige Produkt 28o, das im Festkörper aus separierten Ionen besteht^[35]. Die Bildung einzelner Komplextypen ist offensichtlich von subtilen Veränderungen bestimmter Faktoren abhängig. Dazu gehört die Art des verwendeten Alkalimetalls, die Anwesenheit von Halogenid-Ionen oder auch der Ionenradius des jeweiligen Lanthanoids. Ähnliche Verhältnisse wurden kürzlich auch bei niederkoordinierten Lanthanoid-alkoxiden und -amiden gefunden^[43]. So ähnelt das chloroverbrückte 27c den Neodymverbindungen 29f und 30f, während 28o der Verbindung 31f gleicht.

- [Li(thf)₄][YbCl₃(CH(SiMe₃)₂)₃] **28o**
 {[Me₃SiN]Cl₃}Nd(μ -Cl)Li(thf)₃] **29f**
 [(tBu₃CO)₃Nd(μ -Cl)Li(thf)₃] **30f**
 [Li(thf)₄][NdOSiMe₃(N(SiMe₃)₂)₃] **31f**

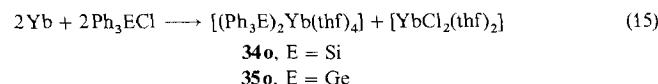
Neuere Arbeiten von Schaverien et al. machen ebenfalls deutlich, wie geringfügige Veränderungen der Reaktionsbedingungen oder der verwendeten Reagenzien die Bildung der Produkte entscheidend beeinflussen können^[44, 45]. In diesem Falle wurde das reaktivere $KCH(SiMe_3)_2$ anstelle von $LiCH(SiMe_3)_2$ mit Lanthanoidtrichloriden zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung mit Lutetiumtrichlorid kann wegen der besseren Löslichkeit der Kaliumverbindung in Diethylether anstatt in THF durchgeführt werden (Schema 2).



Schema 2. Umwandlung von Alkyltutetiumverbindungen.

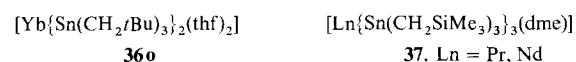
Im Unterschied zum analogen LiCl-Addukt **27c** kann der koordinierte Diethylether in **32p** leicht im Vakuum entfernt werden, wobei der Komplex **33p** entsteht. In dieser Verbindung ist Kalium koordinativ ungesättigt und addiert leicht Lösungsmittelmoleküle wie Diethylether oder sogar Toluol^[44, 45].

Nur sehr wenig weiß man über schwerere Homologe der Alkyllanthanoide wie beispielsweise homoleptische Silyl- oder Germynlderivate oder deren Solvensaddukte. Im Falle des zweiwertigen Ytterbiums konnten derartige Verbindungen durch Reaktion von Ytterbium mit Ph_3ECl ($\text{E} = \text{Si, Ge}$) gewonnen werden [G]. (15)[46]. In beiden Fällen zeigte die Kristallstruktur



turuntersuchung das Vorliegen von zentrosymmetrischen, oktaedrischen Molekülstrukturen, in denen die Ph_3E -Liganden axial angeordnet sind.

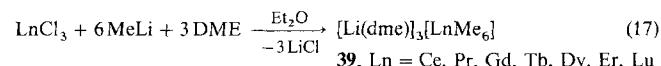
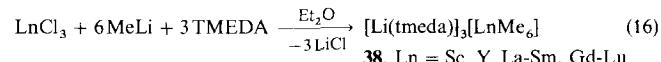
Auch σ -Stannylkomplexe sind in geringer Zahl bekannt. Die Ytterbium(II)-Verbindung **36o** wurde durch Reaktion von YbI_2 mit dem Stannylkalium-Reagens $\text{K}[\text{Sn}(\text{CH}_2t\text{Bu})_3]$ präpariert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Auch von den Lanthanoid(III)-Komplexen **37** ($\text{DME} = 1,2\text{-Dimethoxyethan}$) wurde die Struktur bestimmt^[48, 49]; eine Folgechemie dieser interessanten Produkte existiert jedoch bislang nicht.



3.2. Anionische homoleptische Verbindungen

Das Bestreben der Lanthanoid-Ionen, in Komplexverbindungen hohe Koordinationszahlen zu erreichen, führt dazu, daß einfache Alkyllanthanoid(III)-Komplexe außerordentlich leicht

Lösungsmittelmoleküle oder anionische Liganden addieren und sogenannte „at-Komplexe“ bilden. Solche anionischen Alkylkomplexe sind häufig die einzigen isolierbaren Produkte, wenn wasserfreie Lanthanoidtrichloride mit Alkyl- oder Aryllithium-Reagentien zur Reaktion gebracht werden. Oft ist die bevorzugte Bildung der anionischen at-Komplexe sogar unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis der Edukte. In einer Reihe von grundlegenden Arbeiten beschrieben Schumann et al. die einfachsten Verbindungen dieser Art, welche formal $[\text{LnMe}_6]^{3-}$ -Ionen enthalten^[50, 51]. Die oktaedrischen Komplexe **38** und **39** entstehen bei Umsetzungen wasserfreier Lanthanoidtrichloride mit jeweils sechs Äquivalenten Methylolithium in Gegenwart eines koordinierenden Lösungsmittels. Die Komplexe **38** konnten für die gesamte Lanthanoidreihe mit Ausnahme von Promethium und Europium isoliert werden. (Wegen der leicht erfolgenden Reduktion zu undefinierten Europium(II)-Spezies ist das Europiumderivat **38h** nicht isolierbar.) Die Chelatliganden TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-1,2-diamin) und DME dienen zur koordinativen Absättigung der Lithium-Ionen.



Die kristallinen Verbindungen sind äußerst luftröhrig und zeigen die charakteristischen Farben der jeweiligen Lanthanoid-Ionen. Kristallstrukturuntersuchungen wurden an den Komplexen **38l** (Abb. 8), **38m** und **39p** durchgeführt^[50, 51].

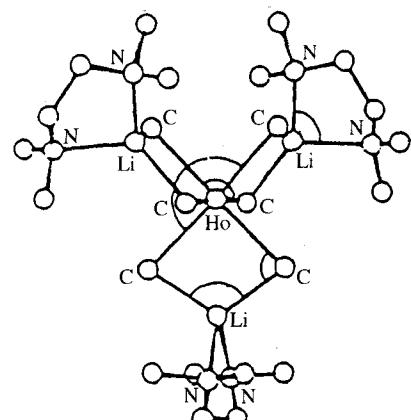
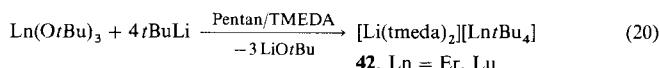
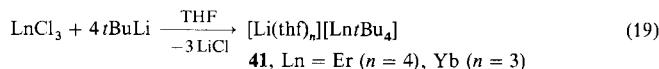
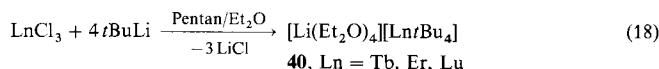


Abb. 8. Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2\text{HoMe}_4] \text{38}$ im Kristall

Sechs Methylgruppen umgeben das zentrale Lanthanoid-Ion in einer leicht verzerrten oktaedrischen Anordnung. Jeweils zwei Methylliganden verbrücken das Lanthanoid-Ion mit einem Lithium-Ion, welches seinerseits durch chelatisierendes TMEDA oder DME koordinativ abgesättigt wird. Alle Ln-C-Bindungen sind gleich lang.

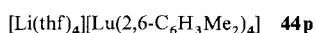
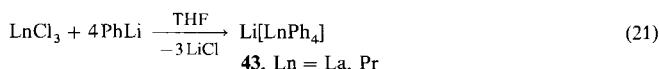
Die Reaktivität der Komplexe **38** und **39** ist noch wenig untersucht. Als erste Anwendungen in der organischen Synthese wurden Reaktionen mit α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen beschrieben. Die Reaktion des Samariumderivats $[\text{Li}(\text{tmeda})]_3[\text{SmMe}_6]$ **38g** mit *tert*-Butylalkohol in Diethylether lieferte das Alkoxid $[\text{Li}_5\text{Sm}(\text{OtBu})_6]$ ^[52].

Niedrigere Koordinationszahlen als in den $[\text{LnMe}_6]^{3-}$ -Ionen lassen sich mit raumerfüllenden Alkylgruppen wie *tert*-Butyl oder Trimethylsilylmethyl realisieren. Die Synthese anionischer Tetra-*tert*-butylkomplexe gelingt in konventioneller Weise durch Reaktion von LnCl_3 oder $\text{Ln}(\text{O}i\text{Bu})_3$ mit vier Äquivalenten $i\text{BuLi}$ [Gl. (18)–(20)]. Als koordinierende Lösungsmittel

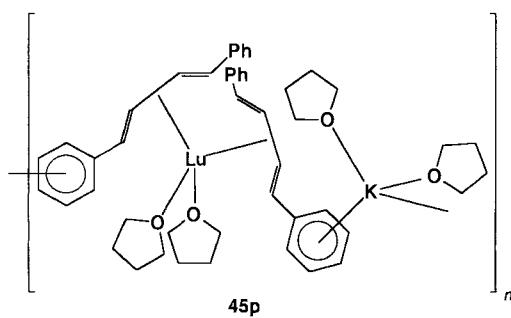


lassen sich Diethylether, THF oder TMEDA mit gleichem Erfolg verwenden^[50, 53, 54]. Die Strukturbestimmung der Lutetiumverbindung **40p** ergab das Vorliegen solvensseparierter Ionen im Kristall^[55].

Vierfach koordinierte, anionische Lanthanoid(III)-Komplexe lassen sich auch mit σ -Arylliganden erhalten^[21]. Als typisches Beispiel sei die Reaktion von wasserfreien Lanthanoidtrichloriden mit überschüssigem Phenyllithium angeführt, welche die Tetraphenylkomplexe **43** liefert [Gl. (21)]. Die vermutete tetraedrische Koordinationsgeometrie ließ sich bei der ringsubstituierten Verbindung **44p** durch eine Kristallstrukturanalyse zweifelsfrei nachweisen^[56].



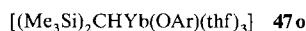
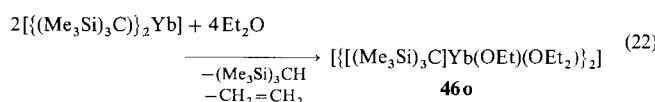
Mit der Lutetiumverbindung **45p** wurde kürzlich ein ungewöhnlicher anionischer Dienkomplex eines Lanthanoids beschrieben^[57]. In **45p** sind zwei η^4 -Diphenylbutadienliganden und zwei THF-Moleküle an das zentrale Lutetium-Ion koordiniert; Diphenylbutadien liegt in der *s-cis*-Konformation vor. Durch η^6 -Koordination zweier Phenylringe an Kalium resultiert im Kristall eine polymere Kettenstruktur.



3.3. Heteroleptische Verbindungen

Obwohl auch THF-Addukte von Alkyllanthanoidverbindungen formal heteroleptische Komplexe sind, sollen hier nur Organolanthanoidkomplexe mit zusätzlichen anionischen Liganden diskutiert werden. Bis vor wenigen Jahren war dies eine unbe-

deutende Substanzklasse. In jüngster Zeit wurde jedoch über eine ganze Reihe hochinteressanter Ergebnisse berichtet. Noch kaum bekannt sind allerdings wohldefinierte Lanthanoid(II)-Derivate. Das dimere Alkylytterbium(II)-ethoxid **46o** entstand bei der Umsetzung von Ytterbium(II)-iodid mit $\text{K}(\text{SiMe}_3)_3$ in Diethylether und konnte röntgenographisch charakterisiert werden^[13]. Alternativ ist **46o** auch aus **7o** durch Etherspaltung zugänglich [Gl. (22)]^[14].



Das monomere Phenoxid **47o** entsteht bei der Reaktion von $[\text{Yb}(\text{OAr})_2(\text{thf})_3]$ mit $\text{KCH}(\text{SiMe}_3)_2$. Hier verhindert der sehr raumfüllende ArO-Ligand die Bildung eines phenoxidverbrückten Zweikernkomplexes ($\text{Ar} = 2,6-i\text{Bu}_2\text{-}4\text{-MeC}_6\text{H}_2$)^[13].

Eine präparativ bedeutende, aber strukturell noch nicht vollständig verstandene Substanzklasse bilden „Grignard-analoga“ Organolanthanoidverbindungen. Grignard-Analoga des Typs RLnX ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}; \text{Ln} = \text{Sm, Eu, Yb}; \text{X} = \text{Halogen}$) werden bereits seit 1970 eingehend untersucht und finden heute weite Verwendung in der organischen Synthese^[5]. Insbesondere die Ytterbiumverbindungen RYbI sind aus RI und elementarem Ytterbium in THF leicht zugänglich. Die stark farbigen THF-Lösungen werden meist *in situ* für Folgereaktionen verwendet. Die Organolanthanoid(II)-Verbindungen verhalten sich zum Teil wie typische Grignard-Verbindungen; es gibt aber auch eine ganze Reihe interessanter Unterschiede. Bis vor kurzem waren Verbindungen des Typs RLnX weder in Substanz isoliert noch spektroskopisch oder röntgenographisch charakterisiert worden. In aktuellen Arbeiten von Eaborn et al. wurde erstmals über Synthese und Struktur derartiger Verbindungen berichtet^[14]. Der homoleptische Dialkylytterbium(II)-Komplex $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}\}_2\text{Yb}\}$ **7o** reagiert mit Iodmethan oder 1,2-Diodethan zur Ytterbium-Grignard-Verbindung **48o**, die in Form von gelbgrünen, äußerst luf tempsfindlichen Kristallen isoliert werden kann. Ganz analog zu normalen Grignard-Verbindungen erhält man **48o** auch durch direkte Reaktion von elementarem Ytterbium mit dem silylsubstituierten Alkyliodid [Gl. (23)]^[14, 58]. Die Kristallstrukturanalyse von **48o** zeigt, daß der zentrale Yb_2I_2 -Ring planar ist (Abb. 9).

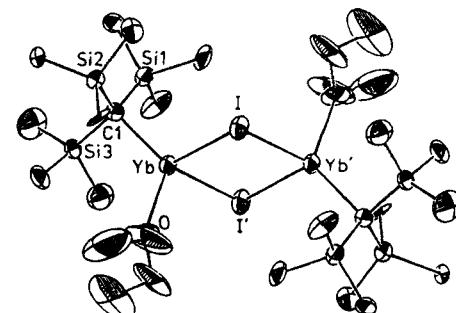
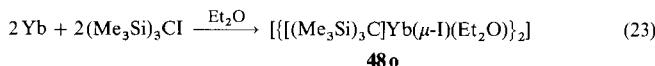


Abb. 9. Molekülstruktur von $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]\text{Yb}(\mu\text{-I})(\text{Et}_2\text{O})\}_2$ **48o** im Kristall.

Weitere Verbindungen dieser Klasse konnten durch Variation der Substituenten synthetisiert werden^[58]. Analog zu Gleichung (23) wurden die Ytterbiumkomplexe **49 o** präpariert. Abbildung 10 zeigt die ungewöhnliche Molekülstruktur von **49 o** ($X = \text{CH}=\text{CH}_2$), bei der die ganz seltene Lanthanoid-Vinyl- π -Wechselwirkung auftritt.

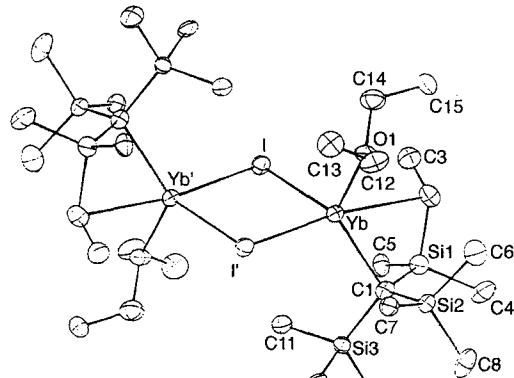
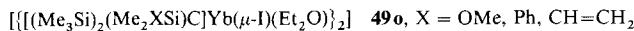
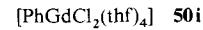


Abb. 10. Molekülstruktur von $[[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSiCH}=\text{CH}_2)\text{C}\}\text{Yb}(\mu\text{-I})(\text{Et}_2\text{O})\}_2]$ **49 o** ($X = \text{CH}=\text{CH}_2$) im Kristall.

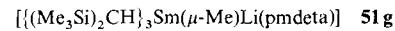
Für alle Grignard-analogen Ytterbium(II)-Komplexe konnte in unpolaren Lösungsmitteln, z.B. Toluol, ein typisches Schlenk-Gleichgewicht nachgewiesen werden [Gl. (24)].



Noch kaum charakterisiert waren bis vor kurzem auch Monoorganolanthanoid(III)-dihalogenide, RLnX_2 , die ebenfalls als Grignard-analoge Verbindungen aufgefaßt werden können. Diese Reagentien lassen sich einfach *in situ* durch Alkylierung von LnCl_3 oder LnI_3 mit Organolithiumverbindungen herstellen^[55]. Ein bemerkenswertes Resultat aus metallorganischer Sicht war die erste Kristallstrukturanalyse einer solchen „Lanthanoid(III)-Grignard-Verbindung“, über die Chen et al. berichteten^[59]. Wasserfreies Gadoliniumtrichlorid reagiert mit Phenyllithium im Molverhältnis 1:1 zum definierten, siebenfach koordinierten Phenylkomplex **50 i**. Die Länge der Gadolinium-Kohlenstoff- σ -Bindung wurde zu 242(2) pm bestimmt (Abb. 11).



Noch nahezu unbekannt sind Organolanthanoidkomplexe mit unterschiedlichen σ -Alkylliganden. Ein strukturell gesichertes Beispiel ist der heteroleptische, anionische Samariumkomplex **51 g** mit einer Methylbrücke zwischen Samarium und Lithium^[60]. Ebenfalls noch kaum untersucht sind Metallacyclen mit einem Lanthanoidatom im Ring. Fünfgliedrige „Lanthanole“ der Zusammensetzung **52** wurden beschrieben, aber nur



plex **51 g** mit einer Methylbrücke zwischen Samarium und Lithium^[60]. Ebenfalls noch kaum untersucht sind Metallacyclen mit einem Lanthanoidatom im Ring. Fünfgliedrige „Lanthanole“ der Zusammensetzung **52** wurden beschrieben, aber nur

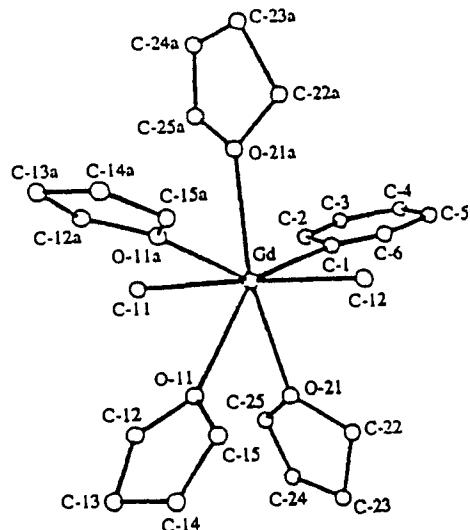
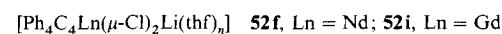
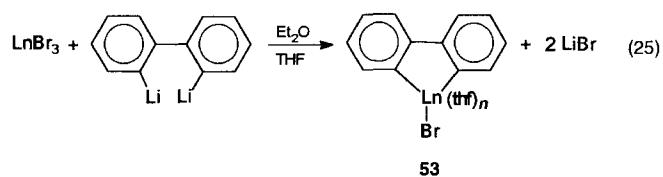


Abb. 11. Molekülstruktur von $[\text{PdGdCl}_2(\text{thf})_4]$ **50 i** im Kristall.

unzureichend charakterisiert^[61]. Gleiches galt bis vor kurzem auch für die metallacyclischen Produkte, die aus wasserfreien Lanthanoidtribromiden und *o*-Dilithiobiphenyl erhalten wurden. Die als THF-Addukte isolierten Verbindungen **53** wurden zunächst für fünfgliedrige Metallacyclen gehalten [Gl. (25)]^[62].



Die Reaktion von SmBr_3 mit *o*-Dilithiobiphenyl $\text{Li}_2\text{C}_{12}\text{H}_8$ wurde kürzlich erneut untersucht und die wahre Natur des Reaktionsprodukts **54 g** aufgeklärt^[63]. Entgegen der ursprünglichen Vermutung handelt es sich nicht um einen fünfgliedrigen Metallacylus. Stattdessen entsteht durch Dimerisierung ein dimetallierter *o*-Quaterphenylligand [Gl. (26), Abb. 12], der mit Samarium einen neungliedrigen Metallacyclus bildet. Über Bromidliganden erfolgt dann eine Dimerisierung zum Zweikernkomplex. In das Kristallgitter ist zusätzlich noch der ebenfalls

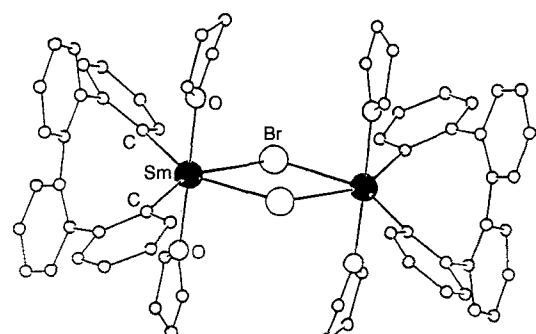
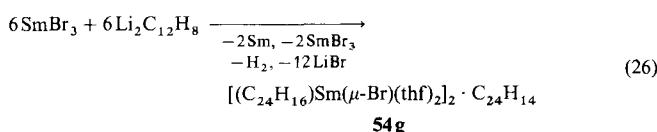
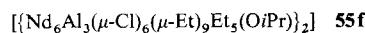


Abb. 12. Molekülstruktur von $[(\text{C}_{24}\text{H}_{16})\text{Sm}(\mu\text{-Br})(\text{thf})_2]_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{14}$ **54 g** im Kristall (ohne eingelagertes $\text{C}_{24}\text{H}_{14}$).

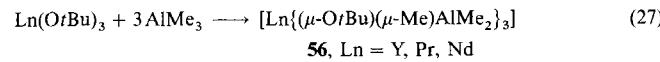
bei der Reaktion gebildete Kohlenwasserstoff Dibenzonaphthalen $C_{24}H_{14}$ eingelagert.



Alkyllanthanoid(III)-alkoxide bilden eine ebenfalls noch kleine, aber vielversprechende Substanzklasse. Solche Verbindungen sind von großem Interesse als Zwischenprodukte bei der lanthanoidkatalysierten Polymerisation von 1,3-Dienen. Ein typisches Mehrkomponenten-Katalysatorsystem für die Dienpolymerisation ist $\text{Nd}(\text{O}i\text{Pr})_3/\text{AlEt}_3/\text{Et}_2\text{AlCl}$. Hieraus konnte das Bimetall-Alkyllanthanoid(III)-alkoxid **55f** isoliert und rönt-

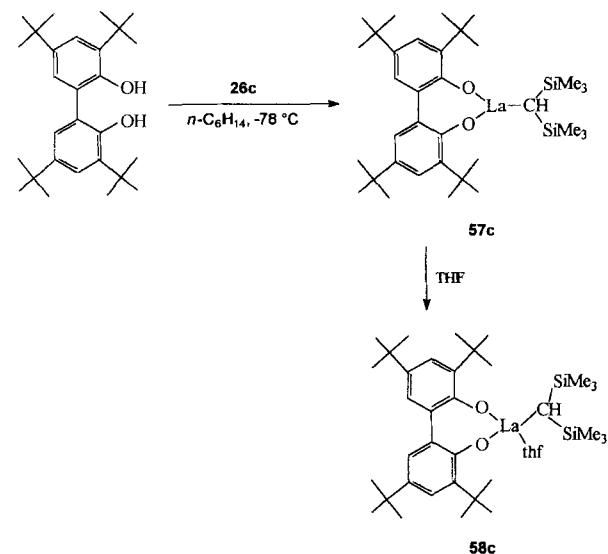


genographisch charakterisiert werden^[64]. Die komplexe Struktur dieses katalytisch aktiven Zwischenprodukts unterstreicht die Tatsache, daß Lanthanoidalkoxide zur Clusterbildung neigen und in den seltensten Fällen so einfach gebaut sind, wie es die Formel impliziert^[65]. Eine Reihe Bimetall-Alkyllanthanoid(III)-alkoxide konnte in einfacher Weise durch Alkylierung von Lanthanoidalkoxiden synthetisiert werden [Gl. (27)]^[66]. Zur Yttriumverbindung **56b** gelangt man auch durch Alkylierung des Alkoxidclusters $[\text{Y}_3(\text{O}i\text{Bu})_9(\text{thf})]$ mit AlMe_3 im Überschuß^[67].



Die Stabilisierung monomerer Alkyllanthanoid(III)-alkoxide gelang erstmals durch Einsatz des raumfüllenden Chelatliganden 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylbiphenyl-2,2'-diolat. Unsvolatisiertes $[\text{La}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ **26c** eignet sich gut als Startmaterial (Schema 3)^[68].

Spezielle Stickstoffliganden sind ebenfalls geeignet, heteroleptische Alkyllanthanoidverbindungen zu stabilisieren. Gute Erfolge wurden hier in jüngster Zeit mit Porphyrinliganden erzielt. So reagiert beispielsweise $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ mit $[\text{Li}(\text{thf})_4]$



Schema 3. Synthese von Alkyllanthan(III)-diolaten.

$[\text{Li}(\text{oep})]$ oder $[\text{Li}_2(\text{oep})(\text{thf})_2]$ zum Chlorokomplex $[\text{ScCl}(\text{oep})]$ **59a** ($\text{oep} = \text{Oktaethylporphyrin-Dianion}$). Durch Substitution des Chloroliganden lässt sich **59a** leicht in entsprechende Scandiumamide, -alkoxide oder σ -Alkylderivate überführen. Alkylierung lieferte die solvatfreien Alkylkomplexe $[\text{ScR}(\text{oep})]$ **60**^[69, 70]. Besonders günstig für die Synthese der Porphyrinderivate ist offenbar ein kleiner Ionenradius des verwendeten Lanthanoids. Porphyrinstabilisierte Alkyllanthanoidverbindungen lassen sich daher auch mit Yttrium und Lutetium als Zentralatom erhalten^[41]. Als eleganter und effektiver Zugang erwies sich die thermische Reaktion der homoleptischen Alkylkomplexe $[\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ mit H_2oep in Toluol [Gl. (28)]. Bei dieser Methode können Komplikationen durch Bildung von Solvensaddukten und/oder Inkorporierung von Halogenid-Ionen gar nicht erst auftreten. Das Lutetiumderivat **61p** wurde kristallstrukturanalytisch charakterisiert. Abbildung 13 verdeutlicht die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie.

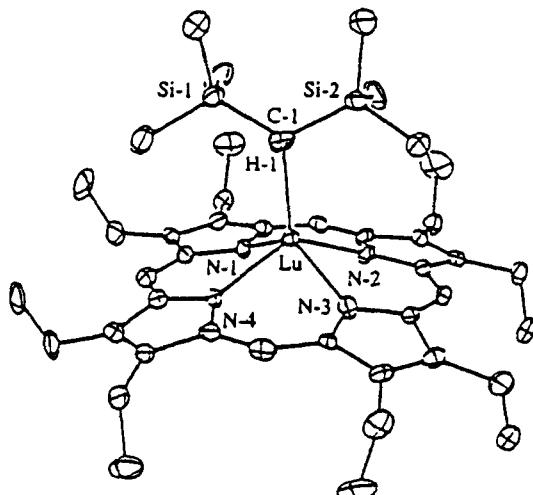
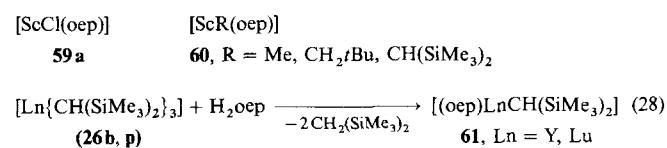
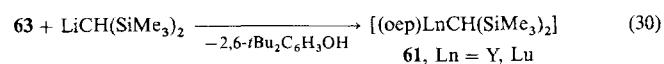
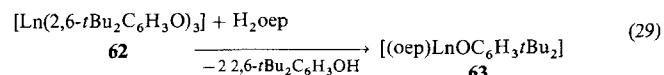
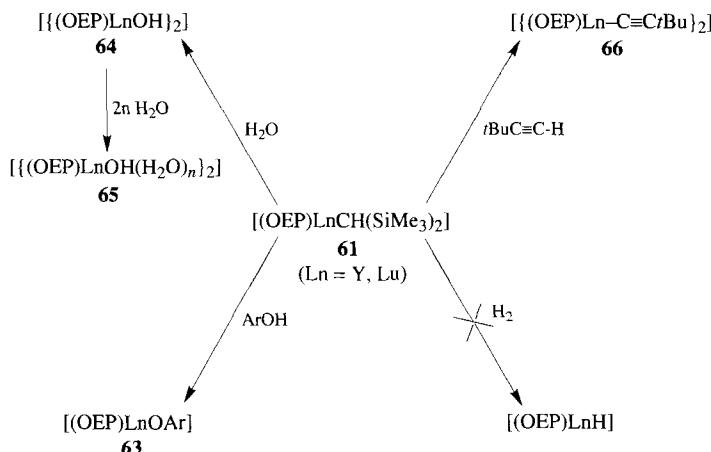


Abb. 13. Molekülstruktur von $[(\text{oep})\text{LuCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ **61p** im Kristall.

Die porphyrinstabilisierten Lanthanoid(III)-Verbindungen **61** sind auch über einen zweistufigen Syntheseweg zugänglich, bei dem sich die Anwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln oder Alkalimetallhalogeniden ebenfalls vermeiden lässt [Gl. (29) und (30)]^[41].



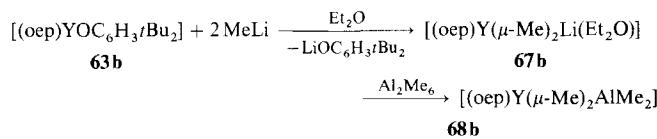
Ebenso wie andere hochreaktive Alkyllanthanoid(III)-Verbindungen sind auch die Komplexe **61** interessante Ausgangsmaterialien für Folgereaktionen, die in Schema 4 zusammengefaßt



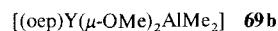
Schema 4. Folgereaktionen der Komplexe 61.

sind^[41]. Die sehr leicht erfolgende Hydrolyse führt zu den dimeren Hydroxokomplexen **64**, und durch Reaktion mit Phenolen oder terminalen Alkinen lassen sich die σ -Alkylgruppen leicht substituieren. Hydrogenolyse zu den entsprechenden Hydriden lässt sich hingegen auch bei einem Wasserstoffdruck von 20 bar nicht erreichen. Dieser unerwartete Befund steht im deutlichen Gegensatz zur Chemie der analogen Metallocene $[(C_5Me_5)_2LnCH(SiMe_3)_2]$, die mit Wasserstoff schon bei Normaldruck zu den dimeren Hydridokomplexen $[(C_5Me_5)_2Ln(\mu-H)_2]$ reagieren^[71–73].

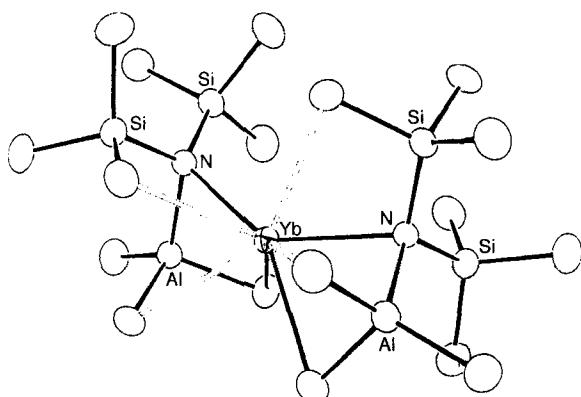
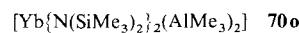
Aus dem Yttriumalkoxid **63b** lässt sich durch stufenweise Reaktion mit Methylolithium und Trimethylaluminium der heterodinucleare Alkykomplex **68b** gewinnen (Schema 5)^[41].

Schema 5. Synthese von $[(oep)Y(\mu\text{-Me})_2AlMe_2]$ **68b**.

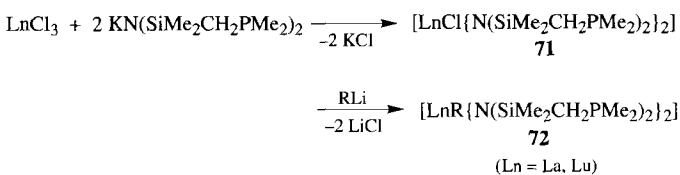
Die in Schema 5 gezeigte Reaktionssequenz verläuft analog zur mehrstufigen Synthese von $[(C_5Me_5)_2LuMe]$ ^[74], doch lässt sich der letzte Schritt, die Abspaltung von Trimethylaluminium mit Lewis-Basen, in der Reihe der Porphyrinkomplexe nicht reproduzieren. Die Behandlung von **68b** mit Lewis-Basen wie Pyridin führt lediglich zu Addukten und nicht zu solvensfreiem $[YMe(oep)]$. Mit O_2 reagiert **68b** selektiv an den verbrückenden Methylgruppen unter Bildung des YAl-Alkoxids **69b**.



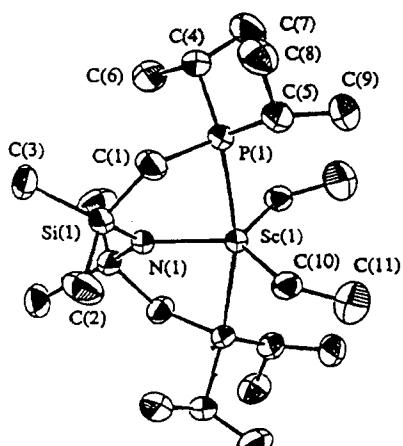
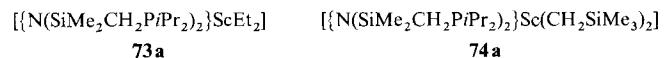
In neuerer Zeit wurde eine Reihe weiterer Hilfsliganden gefunden, die die Bildung stabiler σ -Alkyllanthanoid(III)-Komplexe unterstützen. Dazu gehören unter anderem sterisch anspruchsvolle Amidoliganden sowie Benzamidinat- und Pyrazolylborat-Ionen. Beispielsweise entsteht ein Alkyllanthanoid(III)-amid bei der Reaktion von $[Yb_2\{N(SiMe_3)_2\}_4]$ mit zwei Äquivalenten Al_2Me_6 ^[75]. Im Reaktionsprodukt **70o** liegen vier Yb-Me-Al- und zwei Yb-Me-Si-Brücken vor (Abb. 14).

Abb. 14. Molekülstruktur von $[Yb\{N(SiMe_3)_2\}_2(AlMe_3)_2]$ **70o** im Kristall.

Auch das von Fryzuk et al. entwickelte, potentiell dreizähnige Silylamid-Ion $[N(SiMe_2CH_2PMe_2)_2]^-$ leistet in der Organolanthanoidchemie gute Dienste^[76–78]. Die schrittweise Präparation heteroleptischer Alkyllanthanoid(III)-amide ist in Schema 6 gezeigt. Die σ -Alkylkomplexe **72** sind in Lösung fluktuiert und zersetzen sich beim Erwärmen unter Kohlenwasserstoff-Eliminierung.

Schema 6. Synthese von $[LnR\{N(SiMe_2CH_2PMe_2)_2\}]$ **72**.

Als schwieriger erwies sich die Synthese von Bis- σ -alkyllanthanoidkomplexen mit nur einem Chelatliganden. Solche Komplexe wurden erst durch Kombination des sehr raumfüllenden Silylamid-Ions $[N(SiMe_2CH_2PPr_2)_2]^-$ mit dem kleinen Sc^{3+} -Ion zugänglich^[79]. Analog Schema 6 konnten die Komplexe **73a** und **74a** dargestellt und röntgenographisch charakterisiert werden (Abb. 15). Diese 10-Elektronen-Komplexe lassen eine hohe Reaktivität und Katalyseaktivität erwarten.

Abb. 15. Molekülstruktur von $[(N(SiMe_2CH_2PPr_2)_2)ScEt_2]$ **73a** im Kristall.

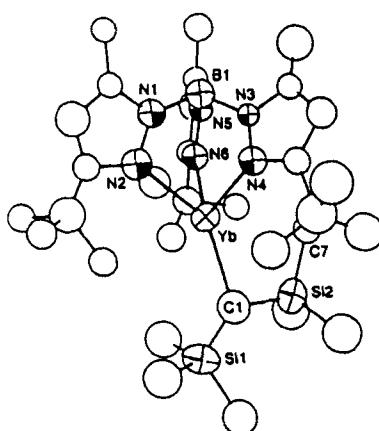
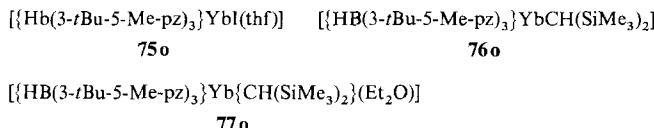
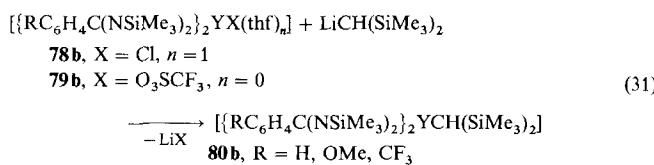


Abb. 16. Molekülstruktur von $[\{HB(3-tBu-5-Me-pz)_3\}YbCH(SiMe_3)_2]$ 76o im Kristall.

lithium-Reagentien konnten die Verbindungen 76o (Abb. 16) und 77o erhalten werden. Bei diesen Komplexen handelt es sich um seltene Beispiele für Organolanthanoid(II)-Komplexe mit σ -gebundenen Alkylliganden.



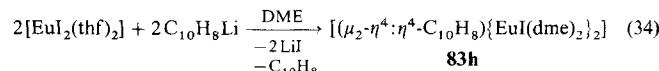
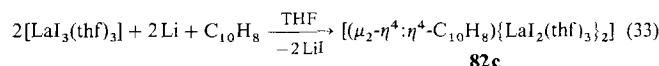
Raumfüllende Heteroallylliganden wie beispielsweise die Benzamidinat-Ionen $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ genießen zur Zeit eine steigende Popularität als Alternativen zu den allgegenwärtigen Cyclopentadienylliganden. So lassen sich die Yttrium(III)-benzamidinate 80b als Analoga des Metallocens $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ auffassen. Alle diese Verbindungen zeigen vergleichbare Katalysatoreigenschaften, z.B. in der Olefinpolymerisation. Präparativ sind die Alkylderivate 80b leicht durch Alkylierung der entsprechenden Chlorid- oder Triflatvorstufen zugänglich [Gl. (31)]^[81-83].



Im Gegensatz zur Organometallchemie der d-Übergangsmetalle sind Dienkomplexe bei den Lanthanoiden ausgesprochen selten^[1-6]. Das gilt ganz besonders für Komplexe ohne zusätzliche Cyclopentadienylliganden. In zwei Arbeiten wurde kürzlich über erste Erfolge in dieser Richtung berichtet: Der Dienverbrückte Dilanthan-Komplex 81c wurde erhalten, indem elementares Lanthan in fein verteilter Form mit 1,4-Diphenylbutadien und Iod in THF zur Reaktion gebracht wurde [Gl. (32)]^[84]. Auf ähnliche Weise konnte bereits früher der analoge Samarium-Komplex 81g dargestellt werden^[85].

Hydrotris(pyrazol-1-yl)borat-Liganden finden zunehmend Eingang in die Organometallchemie der Lanthanoide. Unter Verwendung des sterisch anspruchsvollen Anions $[\text{HB}(3-t\text{Bu}-5-\text{Me-pz})_3]^-$ gelang kürzlich Takats et al. die Darstellung löslicher, monosubstituierter Yb^{II}-Alkyllkomplexe^[80]. Durch Umsetzung der Vorstufe 75o mit Alkyllithium-Reagentien konnten die Verbindungen 76o (Abb. 16) und 77o erhalten werden. Bei diesen Komplexen handelt es sich um seltene Beispiele für Organolanthanoid(II)-Komplexe mit σ -gebundenen Alkylliganden.

Bei den isolierten roten Kristallen von 81c handelt es sich nach der Kristallstrukturanalyse um einen „inversen Sandwichkomplex“, bei dem die beiden Lanthanatome symmetrisch durch den $\eta^4:\eta^4$ -koordinierten Dienliganden verbrückt sind^[84]. Strukturell recht ähnlich sind die inversen Sandwichkomplexe, die gemäß den Gleichungen (33) und (34) aus Naphthalin (C_{10}H_8) dargestellt wurden^[86].



Die Komplexe 82c (Abb. 17) und 83h wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. In beiden Fällen werden die Lanthanoidatome dienartig durch nichtplanare Naphthalin-einheiten verbrückt.

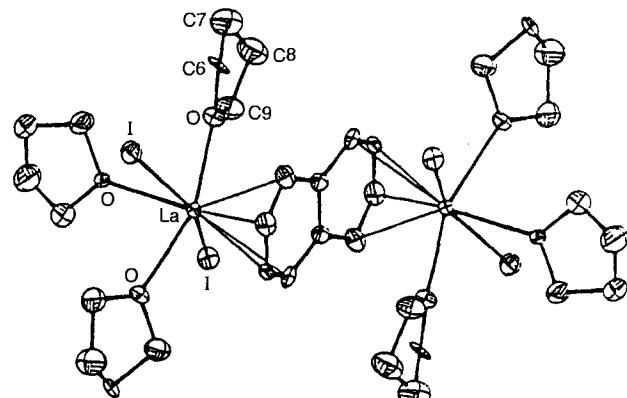
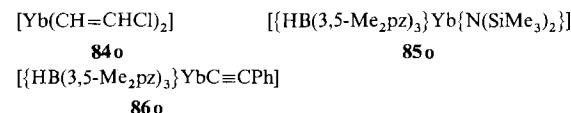


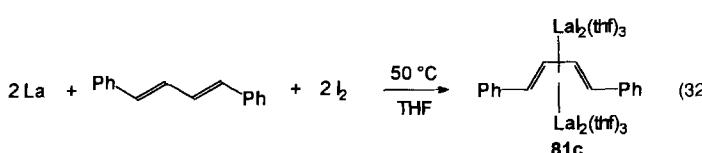
Abb. 17. Molekülstruktur von $[(\mu_2\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\{\text{LaI}_2(\text{thf})_3\}_2]$ 82c im Kristall.

4. Alkenyl- und Alkinylkomplexe

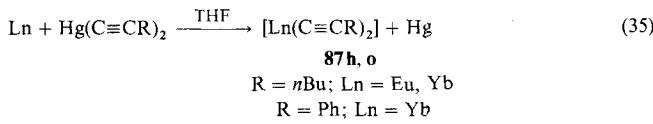
Gut charakterisierte Alkenyl- und Alkinyllanthanoidkomplexe bilden eine noch relativ unbedeutende Verbindungsklasse. Ytterbium reagiert mit $\text{Hg}(\text{CH}=\text{CHCl})_2$ zum unzureichend charakterisierten Bis(β -chlorvinyl)ytterbium 84o^[87]. Ein wohldefinierter Alkinylkomplex des zweiwertigen Ytterbiums konnte jedoch unter Verwendung des sterisch anspruchsvollen Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat-Liganden synthetisiert werden. Das dunkelrote Phenylacetylid 86o wurde in guter Ausbeute durch Umsetzung des Amids 85o mit Phenylacetylen erhalten^[80].



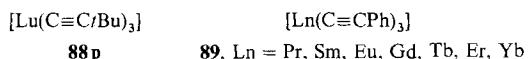
Es wurde auch berichtet, daß die blauen Lösungen von elementarem Europium oder Ytterbium in flüssigem Ammoniak mit Alkinen mit terminaler Dreifachbindung zu Bis(alkinyl)lanthanoid(II)-Komplexen reagieren. Alkinyl-derivate des zweiwertigen Europiums und Ytterbiums lassen sich ferner



durch Transmetallierung von $\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ mit den jeweiligen Metallen darstellen [Gl. (35)]^[88, 89].



Im Falle der dreiwertigen Lanthanoide wurden die Tris(alkinyl)komplexe **88p**^[27] und **89**^[90, 91] beschrieben. Über die Strukturen dieser Verbindungen ist praktisch nichts bekannt. Es ist jedoch anzunehmen, daß es sich bei den unsolvatisierten Komplexen $[\text{Ln}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ und $[\text{Ln}(\text{C}\equiv\text{CR})_3]$ um polymere Materialien mit verbrückenden Alkinylliganden handelt.



Ein definierter μ -Ethinykomplex des Ytriums entsteht bei der Protolyse des Alkylkomplexes **80b** ($\text{R} = \text{H}$) mit Ethin [Gl. (36)]. Abb. 18 zeigt die dimere Struktur von **90b** mit verbrückenden Ethinyliganden.

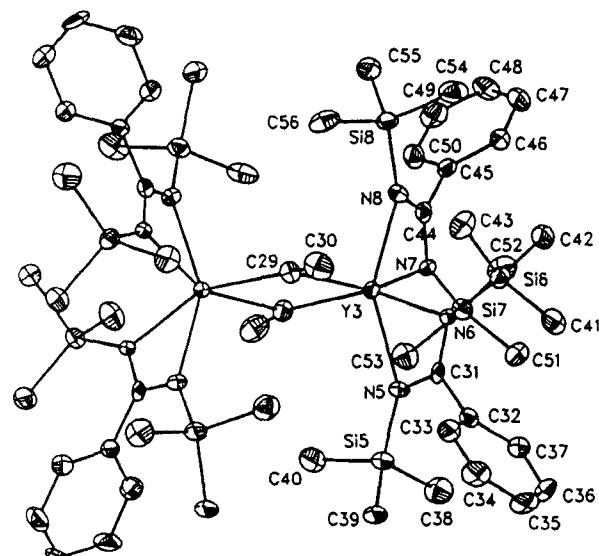
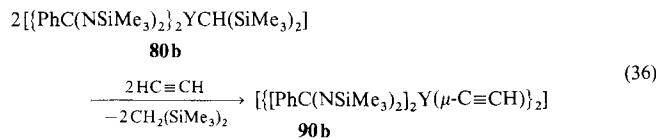
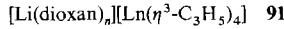


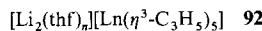
Abb. 18. Molekülstruktur von $\{[\{\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\}_2\text{Y}(\mu\text{-C}\equiv\text{CH})\}_2\} 90b$ im Kristall.

5. Allylkomplexe

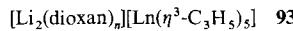
Homoleptische Tris(η^3 -allyl)lanthanoide sind unbekannt. Offenbar sind drei relativ kleine Allylliganden nicht ausreichend, um die großen Lanthanoid-Ionen koordinativ abzusättigen. Stattdessen liefern Reaktionen der wasserfreien Lanthanoidtrichloride mit Allyllithium eine Reihe interessanter anionischer Allylkomplexe. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und den verwendeten Lösungsmitteln wurden die Komplexe



$\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, n = 2; \text{Ln} = \text{Y}, n = 2.5; \text{Ln} = \text{La}, n = 3$

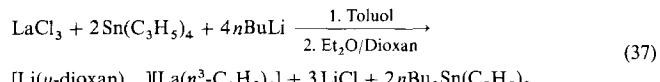


$\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, n = 2.5; \text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, n = 3$



$\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, n = 1, 3$

91–93 erhalten^[92–94]. Erst kürzlich konnte gezeigt werden, daß solche Komplexe auch durch eine Eintopfreaktion zugänglich sind, bei der das Allyllithium-Reagens *in situ* aus Tetraallylzinn und *n*-Butyllithium hergestellt wird [Gl. (37)]^[92].



In Verbindung **94c** ist das zentrale Lanthanatom verzerrt-tetraedrisch von den vier η^3 -Allylliganden umgeben (Abb. 19). Verbrückende Dioxanmoleküle bilden mit den Lithium-Ionen ein zweidimensionales Schichtgitter.

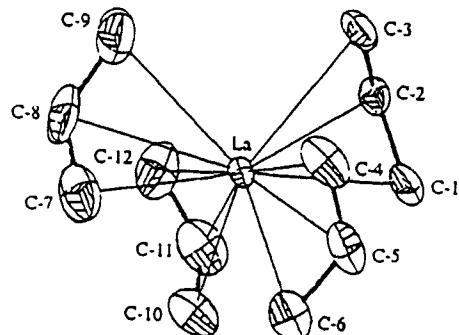
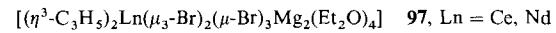
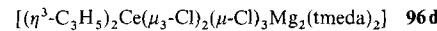


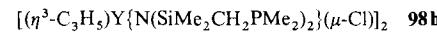
Abb. 19. Struktur des Anions in $[\text{Li}(\mu\text{-dioxan})_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ **94c** im Kristall.

Durch partielle Protolyse läßt sich ein Allylligand in **94c** selektiv gegen Cyclopentadienylderivate austauschen, wobei die $[\text{Li}(\text{dioxan})_2][\text{CpLa}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ **95c**, $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, C_5Me_5 , Indenyl, Fluorenyl

Komplexe isoliert werden können^[95]. Solche anionischen Allyllanthanoid(III)-Komplexe sind wertvolle Homogenkatalysatoren für Dienpolymerisationen^[15]. Kompliziertere Komplexverbindungen mit η^3 -Allylliganden wurden bei Reaktionen von wasserfreien Lanthanoidtrichloriden mit Allyl-Grignard-Reagentien in Gegenwart von TMEDA erhalten^[96]. Zu den röntgenographisch gesicherten Produkten gehören **96d** und **97**.



Mit Hilfe des dreizähnigen Amidoliganden $[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$ ließ sich auch ein heteroleptischer Allyllanthanoidkomplex synthetisieren^[77, 78]. Die Umsetzung von **71b** mit $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{MgCl}$ führte zur Abspaltung eines chelatisierenden Amidoliganden und Bildung des chloroverbrückten Zweikernkomplexes **98b**.

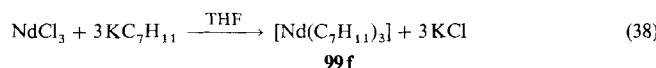


6. Komplexe mit Cyclopentadienyl-analogen Liganden

Cyclopentadienyl-analoge Liganden werden in verstärktem Maße auch in der Organolanthanoidchemie eingesetzt. Dazu zählen insbesondere die Pentadienyl-Anionen, aber auch fünfgliedrige anionische Heterocyclen mit Stickstoff, Phosphor oder Arsen im Ring. η^5 -Cyclohexadienylliganden, die mit Uran interessante Komplexverbindungen liefern^[97, 98], wurden in der Organolanthanoidchemie bislang nicht eingesetzt.

6.1. Pentadienylkomplexe

Übergangsmetallkomplexe mit Pentadienylliganden ähneln oft sehr stark den entsprechenden Cyclopentadienylkomplexen. Wegen dieser Verwandtschaft werden Bis(pentadienyl)metallkomplexe häufig als „offene Metallocene“ bezeichnet. Ein Lanthanoidderivat mit „offenen Cyclopentadienylliganden“ ist bereits seit längerer Zeit bekannt. Leuchtend grünes Tris(2,4-dimethylpentadienyl)neodym **99f** entsteht bei der Reaktion von wasserfreiem Neodymtrichlorid mit drei Äquivalenten Kalium-2,4-dimethylpentadienid (KC_7H_{11}) in THF [Gl. (38)]^[99].



Der homoleptische Komplex **99f** enthält nach einer Kristallstrukturanalyse drei äquivalente η^5 -koordinierte 2,4-Dimethylpentadienylliganden. Mittlerweile sind weitere Pentadienylanthanoidkomplexe dazugekommen^[100, 101].

$[Ln(C_7H_{11})_3]$ **99**, $Ln = La, Sm, Gd, Tb, Lu$

$[(C_7H_{11})LnCl_2(\text{thf})_3]$ **100**, $Ln = Nd, Sm, Gd$

$[(C_7H_{11})_2LnCl(\text{thf})]$ **101**, $Ln = Nd, Sm, Gd$

Strukturell charakterisiert wurden bislang die Tris(η^5 -2,4-dimethylpentadienyl)komplexe **99f**, **99i** und **99p**. Während die Gadoliniumstruktur der Neodymverbindung gleicht, findet man in **99p** einen interessanten Unterschied in der Koordinationsweise der drei Pentadienylliganden. Wegen des kleineren Ionenradius von Lutetium sind in diesem Molekül nur zwei 2,4-Dimethylpentadienylliganden η^5 -koordiniert, während der dritte Ligand η^3 -gebunden ist (Abb. 20). Dieses Beispiel zeigt

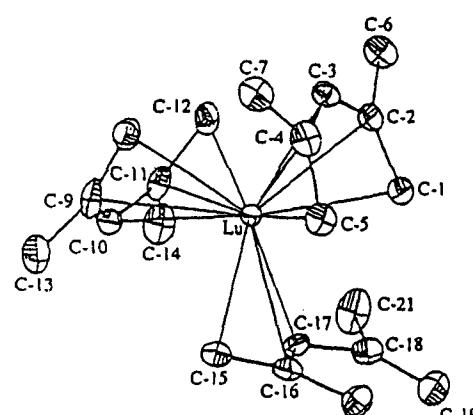


Abb. 20. Molekülstruktur von $[Lu(C_7H_{11})_3]$ **99p** im Kristall.

sehr schön, wie sich die flexiblen Pentadienylliganden den unterschiedlichen Ionenradien der Lanthanoide anzupassen vermögen^[101].

Pentadienylliganden lassen sich neuerdings auch in der Weise modifizieren, daß zwei dieser Anionen über eine Kohlenwasserstoffkette verbunden werden^[102]. Ein solches verbrücktes Bis(pentadienyl)-Dianion (bpd) konnte durch Deprotonierung zweier Methylgruppen in 2,4,7,9-Tetramethyl-1,3,7,9-decatetraen generiert werden. Nachfolgende Umsetzung des Kaliumsalzes mit Ytterbiumdiiodid lieferte das „offene“ Ytterbium(II)-Metallocen **102o** (Abb. 21), das als Pentadienyl-Analogon von $[(C_5Me_5)_2Yb(\text{thf})_2]$ anzusehen ist. Über die Reaktivität von **102o** wurde bislang noch nichts berichtet.

$[(bpd)Yb(\text{thf})_2]$ **102o**

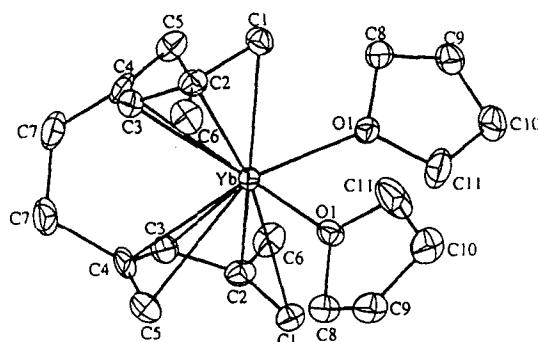
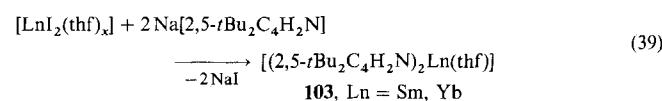


Abb. 21. Molekülstruktur von $[(bpd)Yb(\text{thf})_2]$ **102o** im Kristall.

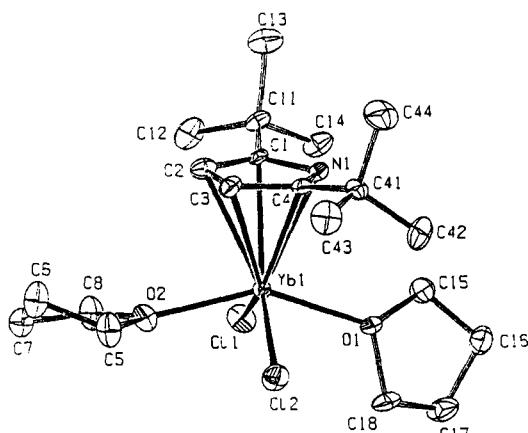
6.2. Komplexe mit fünfgliedrigen Heterocyclen

Eine ganz neue Entwicklung in der Organolanthanoidchemie ist die Verwendung anionischer Stickstoff-, Phosphor- oder Arsenheterocyclen als Liganden. Substituierte Pyrrolyl-, Phosphoryl- oder Arsolylliganden könnten sich als interessante Alternativen zum allgegenwärtigen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden erweisen. Durch die zusätzliche Donorfunktion sollten sich auch Möglichkeiten zum Aufbau heteronuclearer Komplexe ergeben.

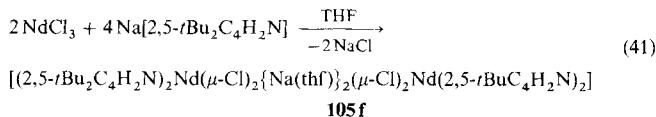
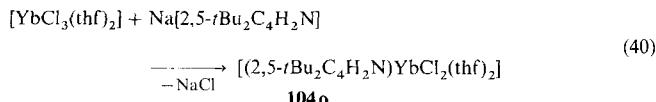
Stickstoffheterocyclen erscheinen zunächst recht ungeeignet als π -Liganden für Lanthanoidkomplexe. Da die Ln^{3+} -Ionen als sehr harte Lewis-Säuren bekannt sind, würde man zunächst eine bevorzugte σ -Koordination über den Stickstoff erwarten. Durch Einführung geeigneter Substituenten am Ring gelang Schumann et al. erstmals die Synthese von Organolanthanoidkomplexen mit π -gebundenen Pyrrolylliganden. Pyrrolylanaloga der bekannten Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanoid(II)-Komplexe sind leicht nach Gleichung (39) erhältlich^[103].



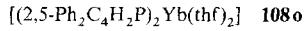
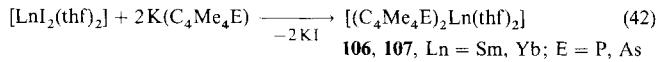
Ausgehend von wasserfreien Lanthanoidtrichloriden konnten sowohl Mono- als auch Bis(2,5-di-*tert*-butylpyrrolyl)komplexe synthetisiert werden [Gl. (40) bzw. (41)]^[103, 104]. **104o** liegt im Kristall monomer vor (Abb. 22); in **105f** sind zwei $[2,5-tBu_2C_4H_2N]_2NdCl$ -Einheiten über zwei $NaCl$ -„Moleküle“ miteinander verknüpft. Diese Arbeiten machen deutlich, daß sich

Abb. 22. Molekülstruktur von $[(2,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N})_2\text{YbCl}_2(\text{thf})_2]$ **104o** im Kristall.

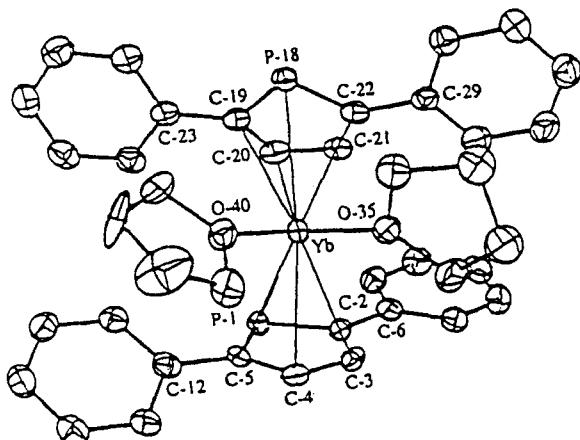
die N-Koordination von Pyrrolylliganden durch sperrige Substituenten unterdrücken lässt und man so zu η^5 -Azacyclopentadienylkomplexen der Lanthanoide gelangt.



Lanthanoid(II)-Komplexe mit tetrasubstituierten Phospholyl- und Arsolylliganden wurden durch Umsetzung von Lanthanoiddiiodiden mit zwei Äquivalenten $\text{K}(\text{C}_4\text{Me}_4\text{E})$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) erhalten [Gl. (42)]^[105, 106].

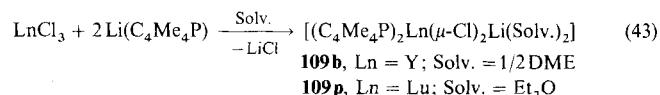


Reduktive Spaltung der E-E-Bindung in den entsprechenden Biphospholyl- oder Biarsolylderivaten durch Ytterbium führt zu den gleichen Produkten. Die röntgenographisch ermittelte Struktur von **108o** (Abb. 23) belegt die enge Ver-

Abb. 23. Molekülstruktur von $[(2,5\text{-Ph}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{P})_2\text{Yb}(\text{thf})_2]$ **108o** im Kristall.

wandschaft mit analogen Lanthanoid(II)-Metallocenen wie $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{thf})_2]$ ^[105].

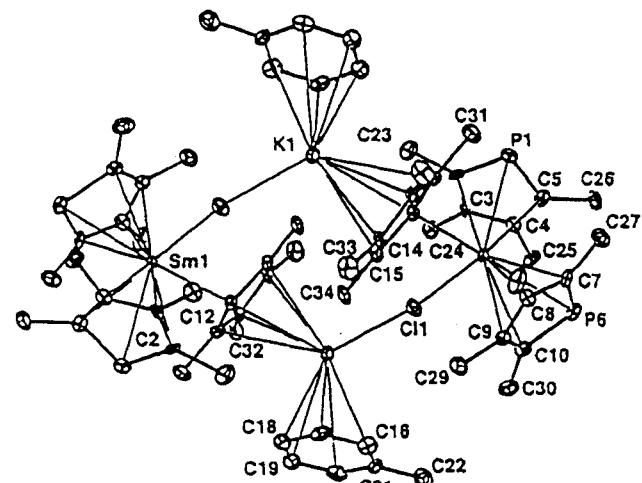
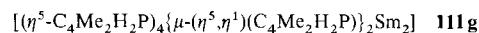
Von besonderem Interesse im Hinblick auf Folgereaktionen und mögliche Verwendung als Katalysatoren sind Phospholyl-analoga der bekannten Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanoid(III)-halogenide $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{Solv.})_2]$ (Solv. = Lösungsmittel). Erste Beispiele für solche Komplexe wurden bereits beschrieben^[107]. Dazu wurde $\text{Li}(\text{C}_4\text{Me}_4\text{P})$ in situ aus Bis(tetramethylphospholyl)butan erzeugt. Anschließende Reaktion mit LnCl_3 im Molverhältnis 2:1 lieferte die Disubstitutionsprodukte **109** in mäßigen Ausbeuten [Gl. (43)].



Solche Umsetzungen verlaufen aber keineswegs immer so übersichtlich wie in Gleichung (43) dargestellt. Dies zeigt die kürzlich beschriebene Reaktion von SmCl_3 mit drei Äquivalenten $\text{K}(\text{C}_4\text{Me}_4\text{P})$ in Toluol, die zum polymeren Produkt **110g**



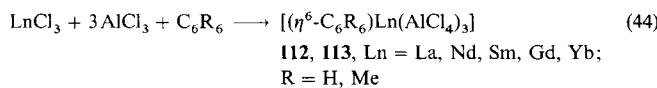
führte (Abb. 24)^[108]. Wiederum ein anderes Ergebnis erhält man beim Einsatz des sterisch weniger anspruchsvollen 3,4-Dimethylphospholyl-Liganden. Die Reaktion von SmCl_3 mit $\text{K}(\text{C}_4\text{Me}_2\text{H}_2\text{P})$ im Molverhältnis 1:3 liefert ein rotes, kristallines Material, bei dem es sich nach den Ergebnissen der Kristallstrukturuntersuchung um dimeres **111g** handelt^[108].

Abb. 24. Molekülstruktur von $[(\text{C}_4\text{Me}_4\text{P})_6\text{Sm}_2(\text{KCl})_2(\text{C}_7\text{H}_8)_3]_n$ **110g** im Kristall.

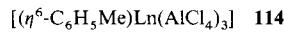
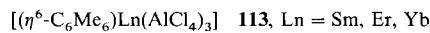
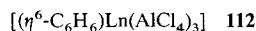
7. Arenkomplexe

Lanthanoid-Ionen können η^6 -Wechselwirkungen mit Benzol-derivaten eingehen, doch ist die Zahl gut charakterisierter Arenkomplexe noch recht klein. Bei den häufigsten und am längsten bekannten Verbindungen handelt es sich um heteronucleare Arenkomplexe des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ln}(\text{AlCl}_4)_3]$ **112**–**114**^[109–114]. Im Gegensatz zu den wasserfreien Lanthanoid-trichloriden sind diese Substanzen in Kohlenwasserstoffen

löslich. Präparativ sind sie durch Umsetzung wasserfreier Lanthanoidtrichloride mit AlCl_3 in Gegenwart des Arenliganden leicht zugänglich. Am einfachsten ist es, diese Reaktion in den betreffenden Benzolderivaten als Lösungsmittel durchzuführen [Gl. (44)].



Die Bindung in diesen Arenkomplexen läßt sich als eine Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Ln^{3+} -Kation und dem π -Elektronensystem des aromatischen Rings beschreiben. Bevorzugt wurden bisher elektronenreiche Arene wie Benzol, Toluol und Hexamethylbenzol verwendet. Zu den gut charakterisierten und teilweise auch kristallstrukturanalytisch untersuchten Beispielen gehören die Komplexe 112–114, die im Kristall zumeist monomer vorliegen^[111, 112]. Die Verbindungen 112f und 112g sind isostrukturell mit dem Uran(III)-Analogon $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{U}(\text{AlCl}_4)_3]$. Eine Ausnahme bildet das Tetramer $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Er}(\text{AlCl}_4)_3]\}_4$ 112m, bei dem die Erbium-Ionen über η^2 -Tetrachloroaluminatliganden verbrückt sind^[115].



Kürzlich wurde über erste Derivatisierungsreaktionen der Arenkomplexe berichtet. Zugabe von AlR_3 (R = Me, Et) zu einer Toluol-Suspension von 114 führt zu klaren Lösungen, aus

denen die am Aluminium monoalkylierten Produkte 115 und 116 in guten Ausbeuten isoliert werden können [Gl. (45)]. Analog gelingt die Synthese der Komplexe 117f^[116]. Am Neodymkomplex 115f konnte eine Kristallstrukturuntersuchung durchgeführt werden (Abb. 25).

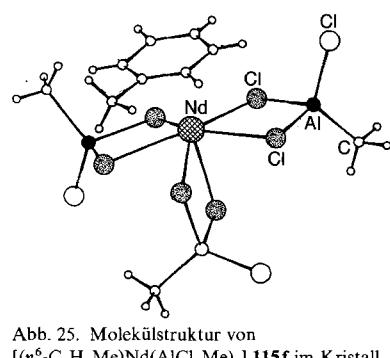
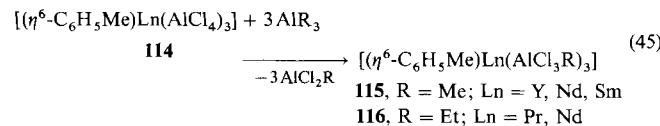


Abb. 25. Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Nd}(\text{AlCl}_3\text{Me})_3]$ 115f im Kristall.

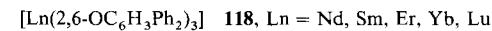
Orientierende Versuche ergaben, daß die Komplexe 115 und 116 die Polymerisation von Ethen und Butadien katalysieren.



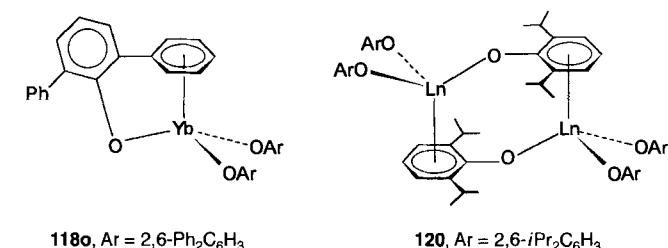
In neueren Arbeiten wurde auch über interessante Fälle von η^6 -Arenkoordination zwischen Lanthanoid-Ionen und Phenylgruppen von Phenoxidliganden berichtet. Bisher wurden zwei Varianten dieser neuartigen Bindungssituation beschrieben^[117, 118]. Durch Reaktion von Lanthanoid-Metallpulvern mit $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ und 2,6-Diphenylphenol in THF erhält man die Lanthanoid(III)-phenoxide 118 und deren THF-Addukte 119. Im röntgenographisch charakterisierten THF-Addukt 119o traten keinerlei Strukturbesonderheiten auf. In der unsolvatisierten Verbindung 118o befindet sich dagegen ein Phenylsubstituent in einer solchen Position, daß eine neuartige π -Wechselwirkung mit dem Ytterbium-Zentralatom möglich ist. Der Grund für diese zusätzliche η^6 -Arenkoordination ist im sterisch ungesättigten Charakter der dreifach koordinierten Spezies $[\text{Ln}(2,6\text{-OC}_6\text{H}_3\text{Ph}_2)_3]$ zu sehen.

$[\text{Yb}(2,6\text{-OC}_6\text{H}_3\text{Ph}_2)_3(\text{thf})_2] \quad 119\text{o}$

Eine weitere Variante wurde in den Lanthanoidderivaten 120, $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Er, Yb}$, des 2,6-Diisopropylphenols gefunden, die auf einem analogen Syntheseweg zugänglich sind^[118]. Im



Ein weiterer Typus von Lanthanoid-Arenkomplexen ist das 2,6-Diphenylphenolat-Lanthanoid(III)-phenoxid 118o, das eine η^6 -Arenkoordination aufweist. Die Struktur von 118o ist in Abb. 26 dargestellt.



Kristall liegen zentrosymmetrische Dimere vor, wobei zwei Aryloxid-Liganden über je eine $\text{Ln}-\text{O}$ -Bindung und eine η^6 -Arenkoordination verbrückend wirken. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Bildung von Lanthanoid-Arenkomplexen häufiger auftritt, als man früher annahm.

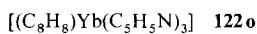
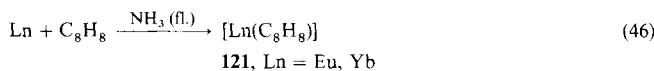
8. Cyclooctatetraenkomplexe

Die ersten Cyclooctatetraenlanthanoidkomplexe wurden schon 1969 beschrieben^[1–6]. Dabei handelte es sich um die Lanthanoid(II)-Komplexe $[\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ 121 (Ln = Eu, Yb). Nach weiteren anfänglichen Syntheserfolgen auf diesem Gebiet trat eine Periode der Stagnation ein, die aber in den letzten Jahren durch wesentlich verstärkte Forschungsaktivitäten beendet wurde. Heute hat man erkannt, daß gerade der große, flache Cyclooctatetraenligand eine besonders wertvolle Alternative zu den Cyclopentadienylliganden ist. Gerade in diesem Bereich ist noch mit einer Fülle interessanter Ergebnisse zu rechnen^[119].

8.1. Lanthanoid(II)-Komplexe

Wohldefinierte Lanthanoid(II)-Komplexe mit Cyclooctatetraenliganden sind selten. Cyclooctatetraen reagiert mit den dunkelblauen Lösungen von Europium oder Ytterbium in flüssigem Ammoniak zu $[\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ 121 [Gl. (46)]^[11]. Die orangefarbenen

farbenen Produkte sind extrem luftempfindlich und unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Daraus lässt sich auf einen polymeren Aufbau dieser Substanzen schließen. Das ebenfalls polymeren $[\text{Sm}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ **121g** ist noch einfacher aus $[\text{SmI}_2(\text{thf})_2]$ und $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$ zugänglich^[120].



Durch Behandlung von **121o** mit Pyridin lässt sich die polymeren Struktur aufbrechen, und es entsteht lösliches, monomeres **122o**, von dem eine Kristallstrukturanalyse vorliegt (Abb. 26)^[121]. Ebenfalls strukturell charakterisiert sind die anionischen Sandwichkomplexe **123o** und **124o**, in denen Cyclooctatetraen-Dianionen als Brückenliganden zwischen Ytterbium und Kalium fungieren^[122].

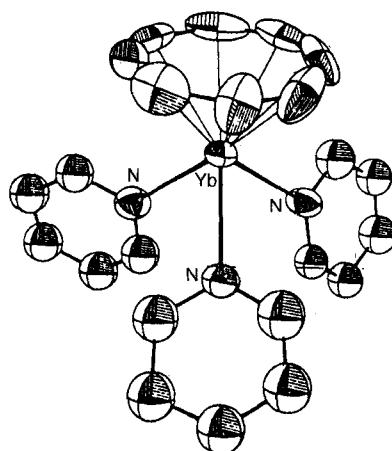
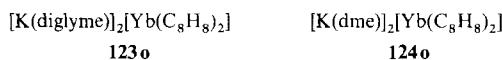
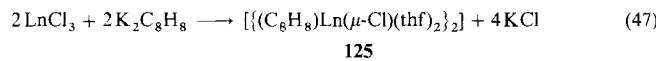


Abb. 26. Molekülstruktur von $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ **122o** im Kristall.

8.2. Lanthanoid(III)-Komplexe

Die ersten Mono(cyclooctatetraen)lanthanoid(III)-halogenide wurden bereits 1971 beschrieben^[119, 123, 124]. Sie gehören bis heute zu den wichtigsten Ausgangsmaterialien für andere Halbsandwichkomplexe der Lanthanoide mit Cyclooctatetraenliganden. Die Komplexe **125** sind durch Reaktion von wasserfreien Lanthanoidtrichloriden mit $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$ im Molverhältnis 1:1 leicht zugänglich [Gl. (47)]^[125].



Die Reindarstellung der kristallinen, intensiv farbigen Produkte erfolgt durch Soxhlet-Extraktion mit THF. Eine Kristallstrukturanalyse der Cerverbindung **125d** zeigte das Vorliegen von zentrosymmetrischen, Cl-verbrückten Dimeren mit η^8 -koordinierten Cyclooctatetraenliganden^[1, 2, 119, 123, 124]. Das koordinierte THF lässt sich nicht ohne Zersetzung aus den Verbindungen entfernen.

Eine interessante Änderung der Molekülstruktur tritt ein, wenn man den sterisch sehr anspruchsvollen 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenliganden verwendet^[126, 127]. Die THF-Addukte $[\text{LnCl}_3(\text{thf})_3]$ (Ln = Y, Sm, Ho, Lu) reagieren mit äquimolaren Mengen des Dilithiumsalzes $[\text{Li}(\text{thf})]_2[1,4\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6]$ zu den dimeren Mono(cyclooctatetraen)lanthanoid(III)-chloriden **126**, von denen das Holmiumderivat **126l** röntgenographisch charakterisiert werden konnte. Im Scandiumkomplex **127a** liegt nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ein ungewöhnlicher halbverbrückender THF-Ligand vor (Abb. 27).

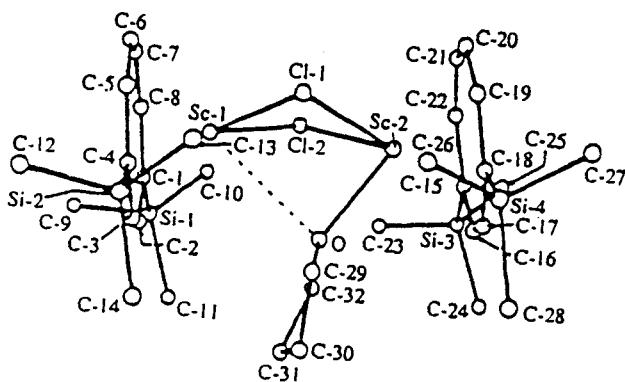
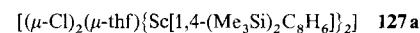
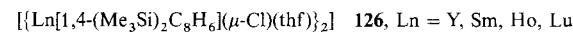
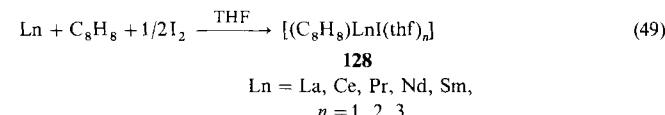
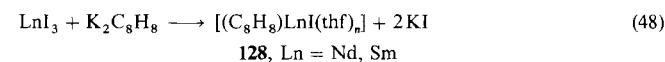


Abb. 27. Molekülstruktur von $\{(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-thf})\{\text{Sc}[1,4\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6]\}_2\}$ **127a** im Kristall.

Die Koordination nur eines THF-Moleküls wird offenbar durch den erhöhten Raumbedarf der substituierten Cyclooctatetraenliganden bewirkt^[126].

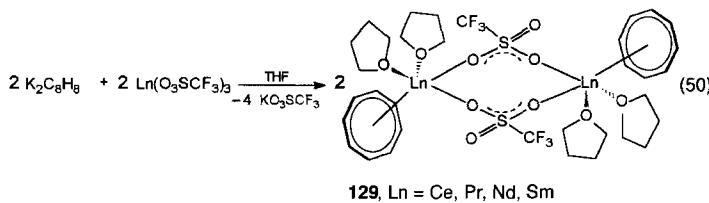


Da sich die verbrückenden Cl-Liganden sehr leicht gegen andere Anionen austauschen lassen, werden die Komplexe **125** häufig als Startmaterialien für Folgereaktionen verwendet^[119]. Ein gewisser Nachteil ist jedoch die ausgesprochen schlechte Löslichkeit der Verbindungen, die selbst in THF sehr gering ist. Auf der Suche nach besser löslichen Alternativen wurden Synthesen für Mono(cyclooctatetraen)lanthanoid(III)-iodide und -triflate ausgearbeitet. Einkernige Iodokomplexe **128** sind auf zwei Wegen gut zugänglich [Gl. (48) und (49)]^[128-130]. Das zweite Verfahren bietet den Vorteil, daß direkt von den Metallpulvern ausgegangen werden kann^[129, 130]. Je nach Ionenradius des Lanthanoids sind die Komplexe mit einer unterschiedlichen Zahl von THF-Molekülen koordiniert. Die Molekülstrukturen von **128d** und **128f** wurden röntgenographisch bestimmt.



Im Gegensatz zu den dimeren Chlorokomplexen **125** sind die Iodide **128** in THF hervorragend löslich. Gleches gilt auch für die kürzlich beschriebenen dimeren Triflate. Schumann et al. und Fischer et al. hatten bereits früher zeigen können, daß Tri-

flate in der Cyclopentadienylchemie der Lanthanoide wertvolle Alternativen zu den bis dahin verwendeten Chlorokomplexen darstellen^[131, 132]. Aus wasserfreien Lanthanoid(III)-triflaten und äquimolaren Mengen $K_2C_8H_8$ entstehen in glatter Reaktion und mit guten Ausbeuten die dimeren Organolanthanoid-triflate **129** [Gl. (50)]^[128, 133]. Die intensiv farbigen, gut kristal-



lisierten Produkte lösen sich ebenfalls leicht in THF. Mit Yttrium als Zentralatom wird aufgrund des kleineren Ionenradius der Bis(tetrahydrofuran)-Komplex **130b** isoliert^[133].



Die Molekülstrukturen von **129d** (Abb. 28) und **129f** wurden durch Kristallstrukturanalysen bestimmt. Durch Verbrückung der Lanthanoid-Ionen mit zweizähnigen Triflatliganden ent-

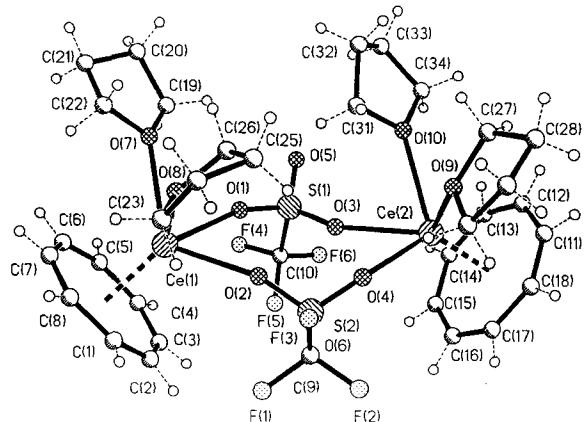
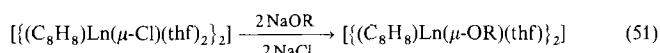


Abb. 28. Molekülstruktur von $[(C_8H_8)Ce(\mu-O_3SCF_3)(thf)_2]_2$ **129d** im Kristall.

steht ein zentraler, achtgliedriger $Ln_2O_4S_2$ -Ring. Strukturell sind die Verbindungen **129** damit den Bis(cyclopentadienyl)-lanthanoid(III)-triflaten $[(C_5H_5)_2Ln(\mu-O_3SCF_3)_2]$ ^[132] sehr ähnlich. Die Cyclooctatetraenliganden sind erwartungsgemäß η^8 -koordiniert. Neben der besseren Löslichkeit bieten die Triflatkomplexe **129** und **130b** noch weitere präparative Vorteile. Zum einen ist das Triflat-Ion eine gute Abgangsgruppe und erleichtert somit Substitutionsreaktionen mit anderen anionischen Liganden, zum anderen lassen sich LiO_3SCF_3 und NaO_3SCF_3 leichter durch Filtration entfernen als feinverteiltes $LiCl$ oder $NaCl$. Viele der nachstehend beschriebenen Folgereaktionen der Chlorokomplexe **125** wurden bereits mit den jeweiligen Triflaten durchgeführt, wobei häufig noch bessere Ausbeuten erzielt werden.

Durch eine Reihe neuerer Arbeiten konnte die Palette der Mono(cyclooctatetraen)lanthanoid(III)-Komplexe beträchtlich erweitert werden. So gelang gemäß Gleichung (51) die Synthese

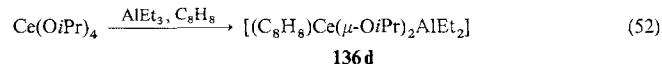


125 **131**, R = Ph; Ln = Y, Lu
132, R = 2,6-Me₂C₆H₃; Ln = Y, Lu
133k, R = (CH₂)₃CH=CH₂; Ln = Dy



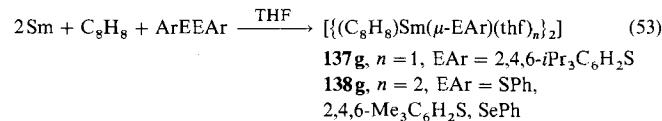
einiger zweikerniger Komplexe mit verbrückenden Alkoxidliganden, von denen **131b** und **133k** strukturanalytisch charakterisiert wurden^[134, 135]. Mit stärker raumfüllenden Alkoxid- und Siloxidliganden konnten die Verbindungen **134** bzw. **135** präpariert werden, die im Kristall monomer vorliegen^[134]. Ebenfalls monomer sind die 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenkomplexe $[(C_8H_8)_2Ln\{1,4-(Me_3Si)_2C_8H_6\}(2,6-tBu_2-4-MeOC_6H_2)(thf)]$ (Ln = Sc, Y)^[127].

Das heterodinukleare Alkoxid **136d** entsteht bei der Reaktion von $Ce(OiPr)_4$ mit Triethylaluminium in Gegenwart von Cyclooctatetraen [Gl. (52)]^[11]. Im Verlauf dieser Reaktion wird



Ce^{IV} zu Ce^{III} reduziert. Im Produkt fungieren die Isopropoxidliganden als Brücken zwischen Cer und Aluminium.

Erst in jüngster Zeit wurde über die Synthese von Mono(cyclooctatetraen)lanthanoid(III)-thiolaten und -selenolaten berichtet^[130]. Die Darstellung gelingt analog dem in Gleichung (49) gezeigten Verfahren, wobei anstelle von Iod Diaryl-disulfide und -diselenide als Oxidationsmittel eingesetzt werden [Gl. (53)]. Katalytische Mengen Iod beschleunigen den Reak-



tionsverlauf durch Aktivierung der Metalloberfläche. Die Röntgenstrukturanalyse von $[(C_8H_8)Sm(\mu-SePh)(thf)_2]_2$ ergab, daß ein Dimer mit Phenylselenolat-Brücken vorliegt (Abb. 29).

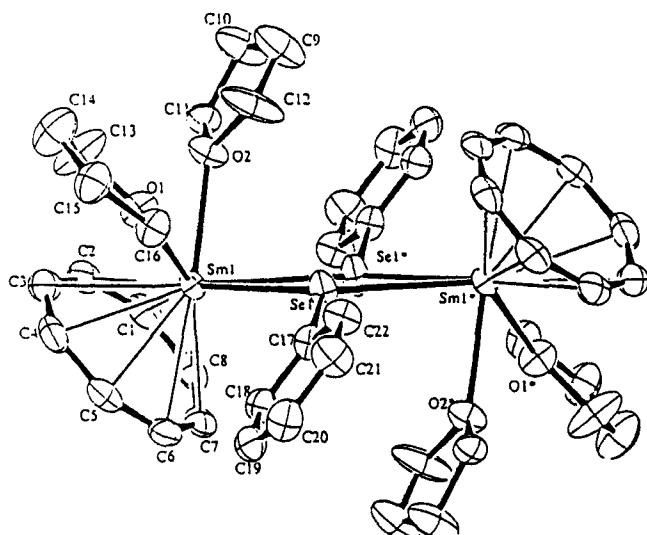
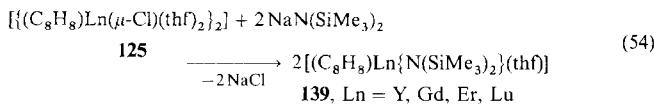
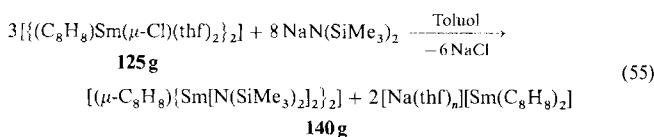


Abb. 29. Molekülstruktur von $[(C_8H_8)Sm(\mu-SePh)(thf)_2]_2$ **138g**, EAr = SePh im Kristall.

Auch Stickstoff-Donorliganden finden immer häufiger Verwendung bei Cyclooctatetraenlanthanoidkomplexen. Interessante Ergebnisse wurden beispielsweise mit dem raumfüllenden Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden erzielt. Im Falle von Yttrium und den „späten“ Lanthanoiden erhält man die monomeren Amidokomplexe **139** [Gl. (54)]^[136].



Führt man die gleiche Reaktion mit dem Samariumunderivat **125g** durch [Gl. (55)], so entsteht ein ungewöhnlicher „inverser



Sandwichkomplex“, in dem zwei $Sm\{N(SiMe_3)_2\}_2$ -Einheiten symmetrisch durch einen Cyclooctatetraenliganden verbrückt sind (Abb. 30)^[136].

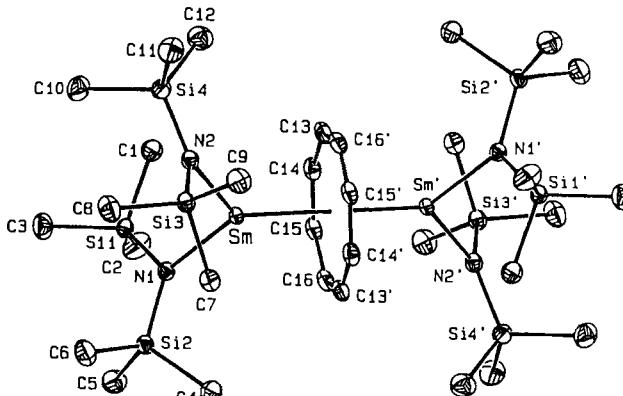
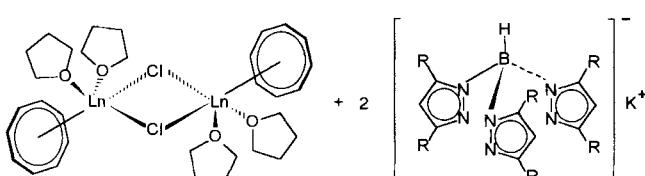
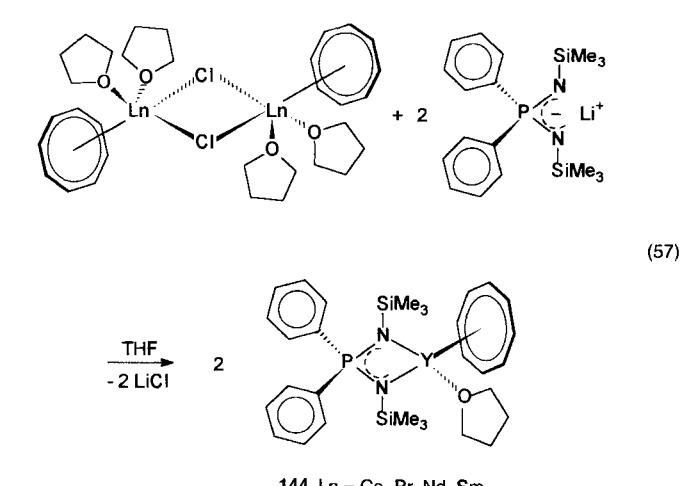
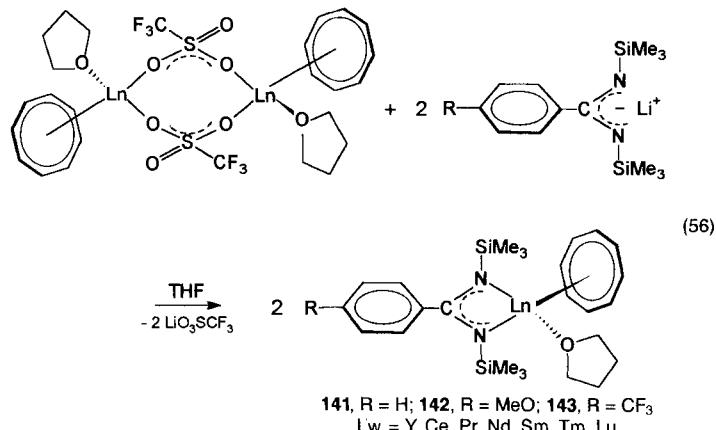


Abb. 30. Molekülstruktur von $[(\mu-C_8H_8)\{Sm\{N(SiMe_3)_2\}_2\}_2]$ **140g** im Kristall.

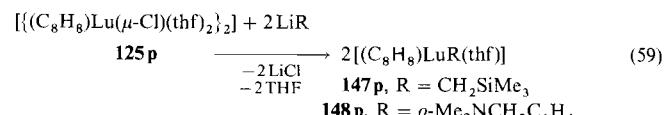
Eingehend untersucht werden zur Zeit auch Mono(cyclooctatetraen)lanthanoid(III)-Komplexe mit mehrzähligen Liganden, die über Stickstoff koordinieren. Dazu gehören unter anderem silylierte Benzamidinat- und Diiminophosphinat-Anionen sowie dreizähnige Pyrazolylboratliganden^[133, 137–140]. Typische Synthesen sind in den Gleichungen (56)–(58) gezeigt.

Die ersten Pyrazolylboratkomplexe des Typs **145** waren bereits vor längerer Zeit von Takats et al. synthetisiert worden^[138]. In Abhängigkeit vom Ionenradius des Lanthanoid-Elements liegen diese Verbindungen ohne oder mit einem koordinierten THF-Molekül vor. Bei den Komplexen **145** und **146** handelt es sich um gut kristallisierende, intensiv farbige Substanzen, von denen mehrere auch strukturanalytisch charakterisiert werden konnten^[140]. Abbildung 31 zeigt die Molekülstruktur des THF-Addukts der Cerverbindung **146d**.

Ausgehend von der Lutetiumverbindung **125p** konnten die ersten σ -Alkylkomplexe mit η^8 -Cyclooctatetraenliganden dar-



gestellt werden [Gl. (59)]^[141, 142]. Die Bildung einkerniger Komplexe wird durch den kleinen Ionenradius des Lutetiums sowie den hohen Raumbedarf der organischen Liganden begünstigt.



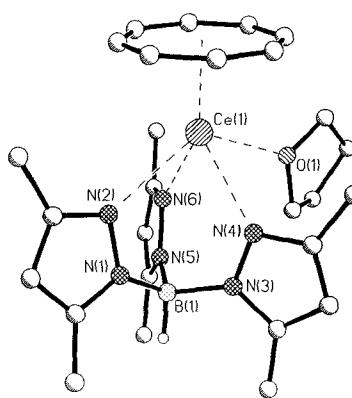


Abb. 31. Molekülstruktur von $[(C_8H_8)_3Ce(HB(3,5-Me_2pz)_3)(thf)]$ **146d** im Kristall.

octatetraenliganden, welcher η^2 an eine $Li(thf)_2$ -Einheit koordiniert ist. Noch gänzlich unbeantwortet ist die Frage, ob σ -Alkylkomplexe mit η^8 -Cyclooctatetraenliganden wie **147**, **148** und **149** katalytische Aktivität zeigen.

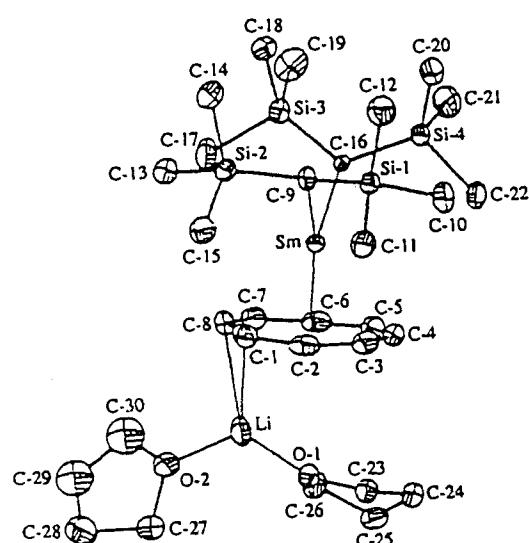
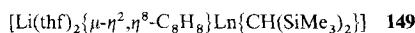
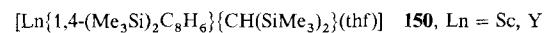


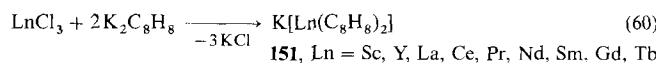
Abb. 32. Molekülstruktur von $[Li(thf)_2\{\mu-\eta^2,\eta^8-C_8H_8\}Sm\{CH(SiMe_3)_2\}]$ **149g** im Kristall.

Durch einen erhöhten Raumbedarf des Cyclooctatetraenliganden sollte sich die Bildung von neutralen σ -Alkylkomplexen günstig beeinflussen lassen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, konnten Cloke et al. kürzlich am Beispiel der 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraen-Komplexe zeigen. Alkylierung der dimeren Chlorokomplexe **126** mit $LiCH(SiMe_3)_2$ lieferte die monomeren σ -Alkylderivate **150**^[127].



Symmetrische Sandwichkomplexe mit $[Ln(C_8H_8)_2]^-$ -Anionen wurden bereits frühzeitig für eine ganze Reihe von Lanthanoiden beschrieben^[119, 123, 124]. Kaliumsalze dieser Anionen sind leicht durch Umsetzung wasserfreier Lanthanoidtrichloride mit zwei Äquivalenten $K_2C_8H_8$ zugänglich [Gl. (60)]. Die

Ähnlichen Alkylierungen von **125** ($Ln = Y, Sm, Lu$) mit $LiCH(SiMe_3)_2$ führten nicht zu den erwarteten neutralen σ -Alkylkomplexen^[143]. Stattdessen bildeten sich die „inversen Sandwichkomplexe“ **149**. Abbildung 32 zeigt am Beispiel der Samariumverbindung **149g** die ungewöhnliche zwitterionische Struktur mit einem verbrückenden Cyclo-



Produkte sind in THF leicht löslich und lassen sich durch Extraktion mit diesem Lösungsmittel isolieren. Die Kaliumsalze **151** sind thermisch sehr robust, zersetzen sich aber fast explosionsartig beim geringsten Kontakt mit Luftsauerstoff.

Strukturell charakterisierte Verbindungen dieser Reihe enthalten stets koordinierte Lösungsmittelmoleküle. Besonders gut untersucht ist die Strukturchemie des Cer(III)-Anions $[Ce(C_8H_8)_2]^-$. Das röntgenographisch charakterisierte Lithiumsalz dieses Anions (**152d**) wurde als Nebenprodukt bei der Reaktion von **125d** mit $LiCH(SiMe_3)_2$ in Form von nadelförmigen, leuchtend grünen Kristallen isoliert^[144]. Im Kristall liegen separierte Ionen vor, wobei das Li^+ -Ion von vier THF-Molekülen koordiniert ist (Abb. 33).

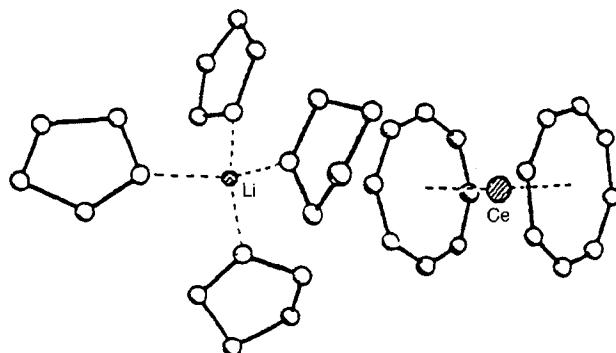
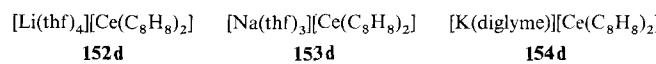


Abb. 33. Molekülstruktur von $[Li(thf)_4][Ce(C_8H_8)_2]$ **152d** im Kristall.

Eine Art Doppelsandwich bildet das Natriumsalz **153d** (Abb. 34)^[144]. Zwei Cyclooctatetraenliganden bilden mit den beiden Metall-Ionen eine lineare Einheit. Zur koordinativen Absättigung des Natriums reichen hier drei THF-Liganden aus. Einen ganz ähnlichen Aufbau zeigt auch das Kaliumsalz **154d**^[145].

Die Stapelung von Cyclooctatetraenliganden in Organolanthanoidkomplexen läßt sich noch weiter treiben, wie die Strukturuntersuchung des ungewöhnlichen Erbiumkomplexes **155m** (Abb. 35) verdeutlicht^[146]. Verbindungen dieser Art sind bisher nicht durch rationelle Synthesen zugänglich. Die Verbindung **155m** wurde als Zufallsprodukt bei der Reaktion von (Benzocyclopentadienyl)erbiumdichlorid mit $K_2C_8H_8$ erhalten.

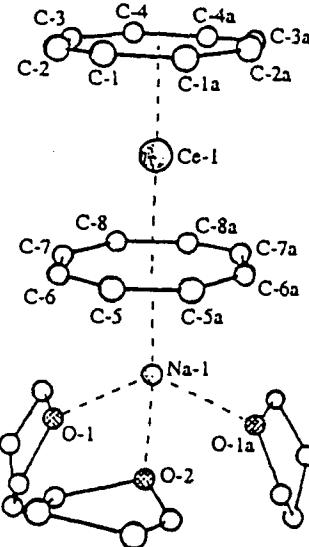
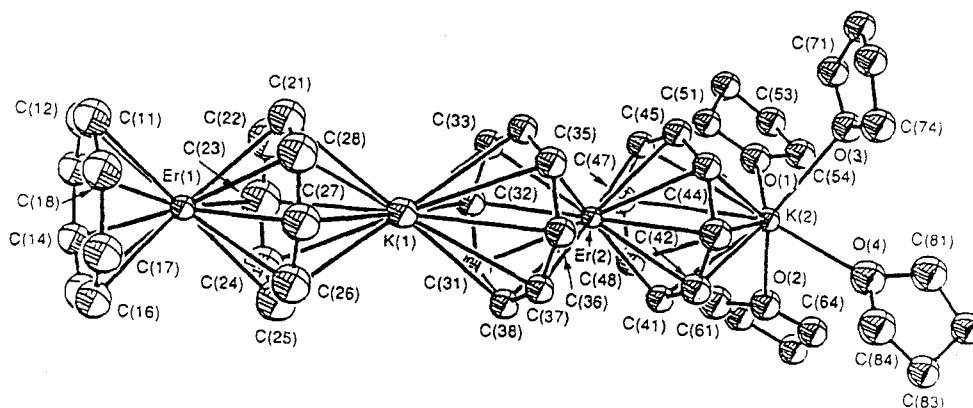
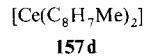
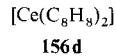


Abb. 34. Molekülstruktur von $[Na(thf)_3][Ce(C_8H_8)_2]$ **153d** im Kristall.

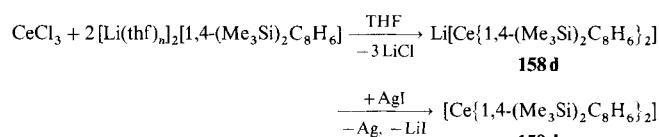
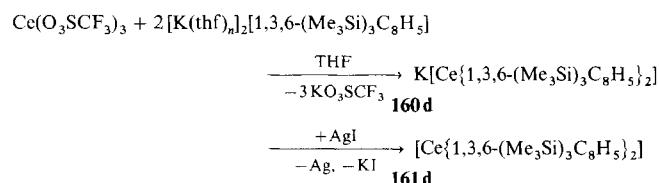
Abb. 35. Molekülstruktur von $[(C_8H_8)Er(\mu-C_8H_8)K(\mu-C_8H_8)Er(\mu-C_8H_8)K(\text{thf})_4]$ **155m** im Kristall.

8.3. Lanthanoid(IV)-Komplexe

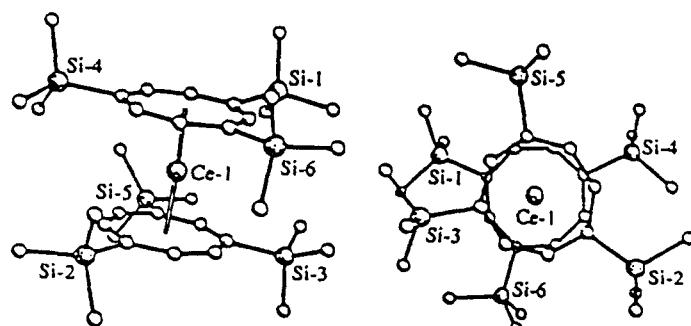
Cer ist das einzige Lanthanoid, von dem stabile Organometallkomplexe in der formalen Oxidationsstufe IV bekannt sind; allerdings sind auch wohldefinierte Organocer(IV)-Verbindungen sehr selten^[119, 123, 124]. Viele organische Liganden werden in Gegenwart von Ce^{IV}-Ionen einfach oxidiert. Am längsten bekannt ist das sogenannte Cerocen **156d**^[145–147]. Cerocen wurde zuerst durch Reaktion von $\text{Ce}(\text{O}i\text{Pr})_4$ mit Cyclooctatetraen in Gegenwart von Triethylaluminium als schwarzrotes, pyrophores Produkt erhalten^[1, 119]. Eine praktikablere Synthesemethode für Cerocen ist die kontrollierte Oxidation des



anionischen Sandwichkomplexes mit Silberiodid oder Allyliodid^[150]. Erschwert wird eine eingehendere Untersuchung dieses interessanten Komplexes durch seine schlechte Zugänglichkeit sowie geringe Löslichkeit und die pyrophore Natur. Außer der Reduktion mit Alkalimetallen, die zu bekannten Derivaten des Cer(III)-Anions $[\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]^-$ führt, wurden keine weiteren Folgereaktionen des Cerocens beschrieben. Neue Wege in der Organometallchemie des vierwertigen Cers wurden kürzlich mit der Verwendung substituierter Cyclooctatetraenliganden beschrieben. Durch Einführung von Substituenten lässt sich eine deutlich verbesserte Löslichkeit sowie eine wesentlich erhöhte Stabilität gegenüber Luftsauerstoff erzielen. Am 1,1'-Dimethyl-derivat **157d** gelang Streitwieser et al. erstmals eine Kristallstrukturanalyse eines Cerocenderivats, mit der die Sandwichstruktur definitiv nachgewiesen werden konnte^[145]. Der Winkel zwischen dem zentralen Ceratom und den Ringmittelpunkten beträgt 176.03° . Noch bessere Resultate erhält man mit dem sterisch anspruchsvollen Liganden 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraen sowie dem neuen 1,3,6-Tris(trimethylsilyl)-derivat^[151]. Die Schemata 7 und 8 illustrieren die Synthese der silylsubstituierten Cerocenderivate **159d** und **161d**. In beiden Fällen hat sich Silberiodid als mildes Oxidationsmittel bewährt. Während **159d** als tiefviolette Öl anfällt, bildet **161d** permanentfarbene Kristalle. In beiden Fällen bewirken die Trimethylsilylsubstituenten eine hervorragende Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln.

Schema 7. Synthese von $[\text{Ce}\{1,4-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_8\text{H}_6\}_2]$ **159d**.Schema 8. Synthese von $[\text{Ce}\{1,3,6-(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_8\text{H}_5\}_2]$ **161d**.

Das kristalline Hexakis(trimethylsilyl)cerocen **161d** wurde kristallstrukturanalytisch charakterisiert (Abb. 36)^[151]; der Winkel zwischen Cer und den Ringmittelpunkten beträgt 176.1° . Mit den Verbindungen **159d** und **161d** liegen erstmals Cerocenderivate vor, die reproduzierbar in präparativ brauchbaren Mengen zugänglich sind; sie lassen eine interessante Folgechemie erwarten^[152].

Abb. 36. Molekülstruktur von $[\text{Ce}\{1,3,6-(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_8\text{H}_5\}_2]$ **161d** im Kristall (Seitenansicht und Aufsicht).

9. Organolanthanoide in der Homogenkatalyse

Anwendungen von Organolanthanoidkomplexen in der Homogenkatalyse wurden durch die Beobachtung initiiert, daß einige dieser Komplexe hohe Katalysatoraktivitäten bei der Olefinpolymerisation zeigen^[5, 74, 153]. Bei den ersten Versuchen in dieser Richtung wurden die katalytisch aktiven Spezies erzeugt, indem man Lanthanoidoxide, -halogenide oder -alkoxide mit Cokatalysatoren wie Alkylolithium- oder Alkylaluminiumverbindungen aktivierte. Die intermedien gebildeten σ -Alkylkomplexe katalysierten sowohl das Cracken von Kohlenwasserstoffen als auch Oligo- und Polymerisationen von Olefinen. Als dann in der Folgezeit wohldefinierte Organolanthanoidkomplexe zugänglich wurden, fand man in vielen Fällen interessante Katalysatoreigenschaften. Es zeigte sich beispielsweise, daß (Cyclooctatetraen)cerkomplexe die Polymerisation von Ethylen und Butadien katalysieren^[153]. Auch anionische Tetrakis(η^3 -allyl)lanthanoidkomplexe sind bei der Bildung von Polybutadien katalytisch hochaktiv. In der Zwischenzeit hat sich aber gezeigt, daß katalytische Aktivität in ganz überwiegendem Maße bei Cyclopentadienylkomplexen der Lanthanoide gefunden wurde. Hier sind es besonders Mallocenderivate der dreiwertigen Lanthanoide wie $[(C_5Me_5)_2LnCH(SiMe_3)_2]$ oder $\{(C_5Me_5)_2Ln(\mu-H)\}_2$, die eine hohe Aktivität entfalten^[5]. Die Zahl katalytisch verwertbarer Organolanthanoidkomplexe ohne Cyclopentadienylliganden ist dagegen noch sehr gering.

Bei den meisten der bislang untersuchten Reaktionen, die durch Organolanthanoidkomplexe katalysiert werden, handelt es sich um Olefintransformationen wie Hydrierungen, Polymerisationen oder Additionsreaktionen. Ein Katalysator für die Hydrierung von Ethylen wurde aus einer Samarium/Magnesium-Legierung gewonnen^[11]. $SmMg_3$ reagiert in THF mit Anthracen zu einem Komplex unbekannter Struktur. Dieses Produkt absorbiert Wasserstoff und katalysiert dann die Hydrierung von Ethylen.

Hauptanwendungsgebiet für Organolanthanoidkatalysatoren ohne Cyclopentadienylliganden ist die Dienpolymerisation. In früheren Arbeiten zur Polymerisation von Butadien wurden Katalysatorsysteme wie „ $Ph_3Nd_2/Al_2Et_2Cl_3$ “^[154], Neodym-2-ethylhexanoat/ $AlEt_2Cl/AlEt_3$ ^[155] oder $LnCl_3/nBuLi$ ^[156] verwendet. Über die Natur der dabei gebildeten σ -Alkyllanthanoid-Spezies ist jedoch naturgemäß nur wenig bekannt. Lediglich in einem Fall, nämlich im System $Nd(OiPr)_3/AlEt_3/AlEt_2Cl$, konnte ein definiertes Intermediat „herausgefischt“ und strukturell charakterisiert werden^[64, 157]. Es handelt sich dabei um das heteronucleare Alkyllanthanoid(III)-alkoxid **55f** (siehe Abschnitt 3.3). Gute Ergebnisse wurden in den letzten Jahren mit anionischen Allylkomplexen des Typs $[Ln(\eta^3-C_3H_5)_4]^-$ erzielt^[155]. Lithiumsalze dieser Anionen katalysieren die Polymerisation von Butadien und Alkylbutadienen mit mäßiger bis hoher Aktivität und hoher *trans*-Selektivität. Hochaktive Katalysatoren für die Produktion von *cis*-1,4-Polybutadien wurden durch Kombination von Tris(2,4-dimethylpentadienyl)neodym **99f** mit Lewis-Säuren wie $AlEtCl_2$, $AlBr_3$, $SnCl_4$ oder Ph_2SnCl_2 gewonnen. Hier brachte die Röntgenstrukturanalyse einen wertvollen Einblick in den Aufbau eines aktiven Präkatalysators, da der sechskernige Komplex **162f** isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden konnte^[158]. Abbildung 37 zeigt die Molekülstruktur dieses ungewöhnlichen

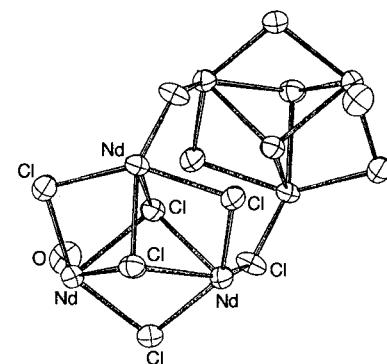


Abb. 37. Struktur der $Nd_6Cl_{12}O_2$ -Einheit in $[Nd_6Cl_{12}(C_7H_{11})_6(\text{thf})_2]$ **162f**.

Clusters, in dem zwei hexagonal-bipyramidale Nd_3Cl_5 -Einheiten über zwei Chlorbrücken verknüpft sind. Alle 2,4-Dimethylpentadienylliganden sind η^5 an Neodym koordiniert.

$[Nd_6Cl_{12}(C_7H_{11})_6(\text{thf})_2]$ **162f**, C_7H_{11} = 2,4-Dimethylpentadienyl

10. Ausblick

Anders als noch vor 10 bis 15 Jahren ist die Organolanthanoidchemie heute ein weltweit aktiv bearbeitetes Forschungsbereich, auf dem laufend faszinierende neue Resultate erzielt werden. Naturgemäß lag der Schwerpunkt der Forschungsarbeiten in der Vergangenheit hauptsächlich im Auffinden neuer Strukturtypen und Reaktionsweisen. Tatsächlich zeichnet sich gerade die Organolanthanoidchemie durch ihre große Vielfalt an ungewöhnlichen und neuartigen Molekülstrukturen aus, und auch die außerordentlich hohe Reaktivität mancher Organolanthanoidkomplexe ist in der Komplexchemie der d-Übergangsmetalle ohne Beispiel. Heute zeichnet sich ein immer stärker werdender Trend zu anwendungsbezogenen Arbeiten ab. Ein großes Potential liegt in der Verwendung von Organolanthanoidkomplexen in der Homogenkatalyse. Günstige Aspekte bei der Verwendung von Lanthanoidkatalysatoren sind die teilweise sehr hohen Aktivitäten bei hervorragender Umweltverträglichkeit und oft günstigem Preis. Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Materialwissenschaften liegen ebenfalls auf der Hand, und es sollte sich lohnen, Arbeiten in dieser Richtung durchzuführen. Denkbar wäre beispielsweise eine Verwendung von Organolanthanoidkomplexen bei der Dotierung von Halbleitermaterialien, wie sie mit Cyclopentadienylkomplexen der Lanthanoide bereits durchgeführt wird^[5]. Flüchtige Organocer-Verbindungen könnten als Vorstufen für die Gasphasenabscheidung von Cerdioxid in Frage kommen. Aber auch viele interessante Fragen von mehr akademischer Natur sind noch offen: In welchem Maße sind in (Cyclooctatetraen)lanthanoidkomplexen die f-Orbitale an der Bindung beteiligt? Lassen sich mit Cyclooctatetraenliganden gezielt Multidecker-Sandwichkomplexe aufbauen? Wird es je gelingen, Organometallkomplexe mit direkter Ln-Ln-Bindung zu synthetisieren? Lassen sich ungewöhnliche Oxidationsstufen (z.B. Nd^{II} , Pr^{IV} , Tb^{IV} , Tm^{II}) in Organolanthanoidkomplexen realisieren? Wie ist der Aufbau der „Grignard-analogen“ Komplexe $RLnX$ mit einfachen Alkylsubstituenten? Auf jeden Fall aber wird die Forschung auf dem Gebiet der „Lanthanoidchemie ohne Cyclopentadienyl“ spannend bleiben.

Die erwähnten eigenen Untersuchungen in Göttingen waren nicht möglich ohne den engagierten Einsatz meiner Mitarbeiter, die in den Literaturzitaten genannt sind. Ihnen gilt mein besonderer Dank. Herrn Prof. Dr. H. W. Roesky danke ich sehr herzlich für die mir stets gewährte großzügige Unterstützung. Ich habe viel von ihm gelernt. Herrn Prof. Dr. Josef Takats (University of Alberta, Edmonton, Kanada) verdanke ich mein Interesse an der Organo-f-Elementchemie. Für zahlreiche anregende Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. John W. Gilje (James Madison University, Harrisonburg, USA). Für finanzielle Unterstützung der eigenen Arbeiten gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Eingegangen am 16. Juni 1995 [A 120]

- [1] H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 474.
- [2] H. Schumann, *NATO ASI Ser. C* **1985**, *155*, 1.
- [3] R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, H. Schumann in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, 1994.
- [4] C. J. Schaverien, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 283.
- [5] F. T. Edelmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, 1995.
- [6] H. Schumann, J. A. Meese-Markschaffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865.
- [7] I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboinikov, E. B. Chuklanova, N. I. Kirillova, A. K. Shestakova, I. N. Parshina, A. I. Gusev, G. K.-I. Magomedov, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3156.
- [8] G. B. Deacon, D. G. Vince, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, C1.
- [9] G. B. Deacon, W. D. Raverty, D. G. Vince, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, 103.
- [10] G. B. Deacon, A. J. Koplick, W. D. Raverty, D. G. Vince, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 121.
- [11] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, R. H. Newnham, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1143.
- [12] G. B. Deacon, P. I. MacKinnon, T. D. Tuong, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 43.
- [13] P. B. Hitchcock, S. A. Holmes, M. F. Lappert, S. Tian, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2691.
- [14] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12071.
- [15] S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, M. Mallien, J. D. Smith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1268.
- [16] S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, C. A. McGeary, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 273.
- [17] G. Z. Suleimanov, V. I. Bregadze, N. A. Kovalchuk, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, C17.
- [18] F. O. Rice, K. K. Rice, *The Aliphatic Free Radicals*, John Hopkins, Baltimore, 1935, 58.
- [19] W. M. Plets, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1938**, *20*, 27; B. N. Afanasev, P. A. Tsyanova, *Zh. Obshch. Khim.* **1948**, *18*, 306.
- [20] F. A. Hart, M. S. Saran, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1614.
- [21] F. A. Hart, A. G. Massey, M. S. Saran, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 247.
- [22] M. N. Bochkarev, V. V. Khramenkov, Y. F. Rad'kov, L. N. Zakharov, Y. T. Struchkov, *Metalloorg. Khim.* **1990**, *3*, 1438.
- [23] M. N. Bochkarev, V. V. Khramenkov, Y. F. Rad'kov, L. N. Zakharov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, 27.
- [24] L. N. Bochkarev, T. A. Stepanseva, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *Organometallics* **1995**, *14*, 2127.
- [25] L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8068.
- [26] L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, C6.
- [27] A. L. Wayda, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1984**, *3*, 939.
- [28] Z. Huang, X. Wu, *Wuji Huaxue Xuebao* **1990**, *6*, 353.
- [29] K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele, H. Gornitzka, F. T. Edelmann, I. Pavlik, A. Lycka, J. Holecek, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 231.
- [30] H. Gornitzka, A. Steiner, D. Stalke, U. Kilimann, F. T. Edelmann, K. Jacob, K.-H. Thiele, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C6.
- [31] H. Schumann, F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 287.
- [32] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 823.
- [33] S. Hao, J.-I. Song, H. Aghabozorg, S. Gambarotta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 157.
- [34] H. H. Karsch, G. Ferazin, P. Bissinger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 505.
- [35] J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 140.
- [36] H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, C5.
- [37] H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, C1.
- [38] M. F. Lappert, R. J. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 126.
- [39] A. A. Trifonov, M. N. Bochkarev, G. A. Razuvaev, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 931.
- [40] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1007.
- [41] C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4968.
- [42] J. L. Atwood, M. F. Lappert, R. G. Smith, H. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1308.
- [43] F. T. Edelmann, A. Steiner, D. Stalke, J. W. Gilje, S. Jagner, M. Håkansson, *Polyhedron* **1994**, *13*, 539.
- [44] C. J. Schaverien, J. B. van Mechelen, *Organometallics* **1991**, *10*, 1704.
- [45] C. J. Schaverien, G. J. Nesbitt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 157.
- [46] L. N. Bochkarev, V. M. Makarov, Y. N. Hrzhannovskaya, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, A. L. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, C3.
- [47] F. G. N. Cloke, C. I. Dalby, P. B. Hitchcock, H. Karamallakis, G. A. Lawless, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 779.
- [48] E. A. Fedorova, G. S. Kalinina, M. N. Bochkarev, G. A. Razuvaev, *J. Gen. Chem. USSR* **1983**, *52*, 1041.
- [49] M. N. Bochkarev, E. A. Fedorova, Y. F. Rad'kov, S. Y. Khorshev, G. Kalinina, G. A. Razuvaev, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, C29.
- [50] H. Schumann, J. Müller, N. Brunck, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *Organometallics* **1984**, *3*, 69.
- [51] H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 29.
- [52] H. Schumann, G. Kociok-Köhn, A. Dietrich, F. H. Görlitz, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *46*, 896.
- [53] W. J. Evans, S. C. Engerer, P. A. Piliero, A. L. Wayda, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.* **1979**, *3*, 941.
- [54] A. L. Wayda, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7119.
- [55] H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schwarz, K. Eckart, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 215.
- [56] S. A. Cotton, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1225.
- [57] N. S. Emel'yanova, A. A. Trifonov, L. N. Zakharov, M. N. Bochkarev, A. F. Shestakov, Y. T. Struchkov, *Metalloorg. Khim.* **1993**, *6*, 363.
- [58] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, Z.-R. Lu, J. D. Smith, *3rd Int. Conf. Inorg. Chem.*, Brighton, **1995**, Poster 113 (Abstr. S. 113).
- [59] G. Lin, Z. Jin, Y. Zhang, W. Chen, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, 307.
- [60] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 369.
- [61] X. Bao, W. Chen, *Chin. Sci. Bull.* **1989**, *34*, 207.
- [62] O. P. Syutkina, L. F. Rybakova, E. N. Egorova, A. B. Sigalov, I. P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1983**, *648*; *Bull Acad. Sci. USSR* **1983**, 586.
- [63] B. Boje, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 703.
- [64] Z. Shen, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 7.
- [65] R. C. Mehrotra, A. Singh, U. M. Tripathi, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1287.
- [66] P. Biagini, G. Lugli, L. Abis, R. Milini, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, C16.
- [67] W. J. Evans, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 525.
- [68] C. J. Schaverien, N. Meijboom, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *124*.
- [69] J. Arnold, C. G. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8620.
- [70] J. Arnold, C. G. Hoffman, D. Y. Dawson, F. J. Hollander, *Organometallics* **1993**, *12*, 3645.
- [71] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, V. W. Day, S. H. Vollmer, C. S. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5393.
- [72] K. H. den Haan, J. L. De Boer, J. H. Teuben, A. L. Spek, B. Kojic-Prodic, G. R. Hays, R. Huis, *Organometallics* **1986**, *5*, 1726.
- [73] H. J. Heeres, J. Renkema, M. Booij, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1988**, *7*, 2495.
- [74] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51.
- [75] J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Organometallics* **1985**, *4*, 205.
- [76] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1088.
- [77] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *Organometallics* **1992**, *11*, 2967.
- [78] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, *10*, 2026.
- [79] M. D. Fryzuk, G. R. Giesbrecht, S. J. Rettig, *3rd Int. Conf. Inorg. Chem.*, Brighton, **1995**, Poster 12 (Abstr. S. 12).
- [80] L. Hasinoff, J. Takats, X. W. Zhang, A. H. Bond, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8833.
- [81] R. Duchateau, C. T. van Wee, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4931.
- [82] F. T. Edelmann, *J. Alloys Compd.* **1994**, *207/208*, 182.
- [83] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *137*, 403..
- [84] K. Mashima, H. Sugiyama, A. Nakamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1581.
- [85] K. Mashima, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3697.
- [86] I. L. Fedushkin, M. N. Bochkarev, H. Schumann, L. Esser, G. Kociok-Köhn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, 145.
- [87] G. Z. Suleimanov, Y. S. Bogachev, P. V. Petrovskii, Y. K. Grishin, I. L. Zhuravleva, I. P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1984**, 471.
- [88] G. B. Deacon, A. J. Koplick, T. D. Tuong, *Aust. J. Chem.* **1982**, *35*, 941.
- [89] G. B. Deacon, A. J. Koplick, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, C43.

- [90] L. N. Bochkarev, S. B. Shustov, T. V. Guseva, S. F. Zhil'tsov, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 923.
- [91] S. B. Shustov, L. N. Bochkarev, S. F. Zhil'tsov, *Metalloorg. Khim.* **1990**, *3*, 624.
- [92] R. Taube, H. Windisch, F. H. Görlitz, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 85.
- [93] M. Brunelli, S. Poggio, U. Pedretti, G. Lugli, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *131*, 281.
- [94] Z. Huang, M. Chen, W. Qiu, W. Wu, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 203.
- [95] R. Taube, H. Windisch, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 71.
- [96] W. Wu, M. Chen, P. Zhou, *Organometallics* **1991**, *10*, 98.
- [97] D. Baudry, E. Bulot, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1369.
- [98] D. Baudry, E. Bulot, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 169.
- [99] R. D. Ernst, T. H. Cymbaluk, *Organometallics* **1982**, *1*, 708.
- [100] X. Qiu, J. Liu, *Chin. J. Chem.* **1991**, *9*, 10.
- [101] H. Schumann, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, C33.
- [102] W. Weng, K. Kunze, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **1991**, *10*, 3643.
- [103] H. Schumann, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1994**, *126*, 1657.
- [104] H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, J. Winterfeld, G. Kociok-Köhn, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *495*, C12.
- [105] F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **1993**, *12*, 19.
- [106] F. Nief, F. Mathey, *Synlett* **1991**, 745.
- [107] F. Nief, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 800.
- [108] H.-J. Gosink, F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1306.
- [109] B. Fan, Q. Shen, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 51.
- [110] B. Fan, S. Jin, Q. Shen, Y. Lin, *Chin. Sci. Bull.* **1991**, *36*, 84.
- [111] H. Liang, Q. Shen, J. Guan, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 113.
- [112] F. A. Cotton, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4657.
- [113] B. Fan, Q. Shen, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 61.
- [114] F. A. Cotton and W. Schwotzer, *Organometallics* **1987**, *6*, 1275.
- [115] H. Liang, Q. Shen, S. Jin, Y. Lin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 480.
- [116] P. Biagini, G. Lugli, L. Abis, R. Millini, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 713.
- [117] G. B. Deacon, S. Nickel, P. MacKinnon, E. R. T. Tiekkink, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1245.
- [118] D. M. Barnhart, D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, R. L. Vincent, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3487.
- [119] F. T. Edelmann, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 535.
- [120] A. L. Wayda, S. Cheng, I. Mukerji, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, C17.
- [121] A. L. Wayda, I. Mukerji, J. L. Dye, R. D. Rogers, *Organometallics* **1987**, *6*, 1328.
- [122] S. A. Kinsley, A. Streitwieser, Jr., A. Zalkin, *Organometallics* **1985**, *4*, 52.
- [123] A. Streitwieser, Jr., *NATO ASI Ser. C* **1985**, *155*, 77.
- [124] A. Streitwieser, T. R. Boussie, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 399.
- [125] F. Mares, K. O. Hodgson, A. Streitwieser, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, C24.
- [126] N. C. Burton, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, H. C. de Lemos, A. A. Sameh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1462.
- [127] N. C. Burton, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, S. C. P. Joseph, H. de Lemos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [128] U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, C10.
- [129] K. Mashima, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3697.
- [130] K. Mashima, Y. Nakayama, A. Nakamura, N. Kanehisa, Y. Kai, H. Takaya, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *473*, 85.
- [131] H. Schumann, J. A. Meese-Markscheffel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, C5.
- [132] J. Stehr, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, C1.
- [133] U. Kilimann, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, C5.
- [134] H. Schumann, J. Winterfeld, R. D. Köhn, L. Esser, J. Sun, A. Dietrich, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 907.
- [135] S. Zhang, G. Wei, W. Chen, J. Liu, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1927.
- [136] H. Schumann, J. Winterfeld, L. Esser, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1208.
- [137] U. Kilimann, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, C15.
- [138] A. Masino, Dissertation, University of Alberta, 1978.
- [139] H. Schumann, J. Winterfeld, H. Hemling, F. E. Hahn, P. Reich, K.-W. Brzezinka, F. T. Edelmann, U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 395.
- [140] U. Kilimann, H.-D. Amberger, J. Takats, F. T. Edelmann, unveröffentlicht.
- [141] A. L. Wayda, *Organometallics* **1983**, *2*, 565.
- [142] A. L. Wayda, R. D. Rogers, *Organometallics* **1985**, *4*, 1440.
- [143] H. Schumann, J. Winterfeld, F. H. Görlitz, J. Pickardt, *Organometallics* **1987**, *6*, 1328.
- [144] U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, C15.
- [145] T. R. Boussie, D. C. Eisenberg, J. Rigsbee, A. Streitwieser, Jr., A. Zalkin, *Organometallics* **1991**, *10*, 1922.
- [146] J. Xia, Z. Jin, W. Chen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1214.
- [147] N. Rösch, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *94*, 297.
- [148] A. Streitwieser, Jr., S. A. Kinsley, J. T. Rigsbee, I. L. Fragalà, E. Ciliberto, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7786.
- [149] M. Dolg, P. Fulde, W. Küchle, C.-S. Neumann, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3011.
- [150] A. Streitwieser, Jr., S. A. Kinsley, J. T. Rigsbee, I. L. Fragalà, E. Ciliberto, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 641.
- [151] U. Kilimann, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1618.
- [152] R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2165.
- [153] M. Bruzzone, *NATO ASI Ser. C* **1985**, *155*, 387.
- [154] S. Qi, X. Gao, S. Xiao, W. Chen, *Yingyong Huaxue* **1986**, *3*, 63.
- [155] A. Oehme, U. Gebauer, K. Gehrke, *J. Mol. Catal.* **1993**, *82*, 83.
- [156] S. B. Gol'shtein, V. A. Yakovlev, G. N. Bondarenko, Y. P. Yampol'skii, B. A. Dolgoplosk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1986**, *289*, 657.
- [157] C. Shan, Y. Lin, J. Ouyang, Y. Fan, G. Yang, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 629.
- [158] J. Sieler, A. Simon, K. Peters, R. Taube, M. Geitner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 297.