

Synthese und Charakterisierung von $Cp_2^* M(DAD)$ -Komplexen ($M = Y$ oder La): Molekülstruktur von $Cp_2^* Y[N(C_6H_4-4-Me)=C(Ph)C(Ph)=N(C_6H_4-4-Me)]^*$

Annett Scholz^a, Karl-Heinz Thiele^{a,*}, Joachim Scholz^a, Roman Weimann^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Geusaer Straße, D-06217 Merseburg, Deutschland

^b Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Deutschland

Eingegangen den 19. April 1995

Abstract

The treatment of $(\eta^5-C_5Me_5)_2La(\mu-Cl)_2K(dme)_2$ (**3**) with an equimolar amount of $Na_2(DAD)$ [$DAD = (Ph)N=C(Ph)C(Ph)=N(Ph)$] in the presence of DAD or with two equivalents of $Na(DAD)$ results in the formation of the ionic complex $[Na(DAD)][(\eta^5-C_5Me_5)_2La(DAD)]$ (**4**), which has been characterized by IR and NMR spectroscopy. Complex **4** exhibits dynamic NMR spectra indicating rapid migration of the $(\eta^5-C_5Me_5)_2La$ unit from one side of the reduced DAD ligand to the other. $(\eta^5-C_5Me_5)_2Y(\mu-Cl)_2Li(OEt)_2$ (**5**) reacts with $Na(DAD)$ [$DAD = (Me-4-C_6H_4)-N=C(Ph)C(Ph)=N(Me-4-C_6H_4)$] to yield dark-red crystals of the complex $(\eta^5-C_5Me_5)_2Y(DAD)$ (**6**). Complex **6** is monoclinic, of space group $C2/c$ (No. 15), with $Z = 4$, with $a = 1345.2(3)$, $b = 1702.9(2)$ and $c = 1811.3(2)$ pm and with $\beta = 106.73(1)^\circ$. The structure was refined to $R = 0.040$ for 2399 observed reflections ($F_0 > 4\sigma(F_0)$). The DAD ligand in **6** is reduced to the radical anion and forms a planar five-membered $Y(N-C-C-N)$ ring.

Keywords: Organoyttrium compounds; Diazadiene complexes; X-ray structure investigation

1. Einleitung

1,4-Diazadiene (DAD) sind ausgeprägte π -Akzeptorliganden und bilden deshalb mit elektronenreichen Übergangsmetallen eine Vielzahl von Komplexen [1,2]. Das Interesse an derartigen Eisen-, Nickel- oder Palladium(DAD)-Komplexen, in denen die Metalle häufig in niedrigen Oxidationsstufen vorliegen, resultiert vorwiegend aus der Tatsache, daß sich diese bei verschiedenen C–C-Verknüpfungsreaktionen von Alkenen oder Alkinen als katalytisch aktiv erwiesen haben [3].

DAD-Komplexe elektronarmer Übergangsmetalle sind erst seit wenigen Jahren bekannt. Unterschiedliche Darstellungsmethoden (z.B. Metaldampftechnik [4a], Reduktion der Metallhalogenide in Gegenwart von DAD [4b], Reaktion der Metallhalogenide mit Alkalimetall-(DAD)-Verbindungen [4e], intramolekulare C–C-Verknüpfungen von Iminoacyl-Komplexen [4i] oder Dien-DAD-Austauschreaktionen [4q]) haben aber den-

noch bereits zu einer beachtlichen Anzahl dieser Verbindungen geführt. Röntgenkristallstrukturanalysen und NMR-Untersuchungen haben außerdem gezeigt, daß in den meisten dieser Komplexe das Heterodien als Chelatligand und Dianion gebunden ist und demzufolge Endiamide mit gefalteten 1,3-Diaza-2-metalla-4-cyclopenten-Ringen vorliegen.

Über DAD-Komplexe der Lanthanoidelemente ist bisher nur sehr wenig bekannt. Homoleptische Lanthanoid(DAD)-Verbindungen der Zusammensetzung $Ln[(N(^tBu)=CHCH=N(^tBu))]_3$ ($Ln = Y, Nd, Sm$ oder Yb) wurden von Cloke et al. durch Cokondensation der Metalle mit Bis(*tert*-butyl)glyoxaldiimin $(^tBu)N=CHCH=N(^tBu)$ [4a] und inzwischen im Fall der Yb -Verbindung auch durch die Reaktion von $YbCl_3$ mit $K[(N(^tBu)=CHCH=N(^tBu))]$ hergestellt. Erst kürzlich wurden die Strukturen der Sm - und der Yb -Verbindung durch Kristallstrukturanalysen aufgeklärt [5]. Danach sind die DAD-Liganden in diesen Verbindungen zumindest bei Raumtemperatur als Radikal anionen an das Ln^{3+} -Ion gebunden. Die gleichen Bindungsverhältnisse liegen im $Sm(III)$ -Komplex $Cp_2^*Sm[N(^tBu)=CHCH$

* Herrn Professor H. Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

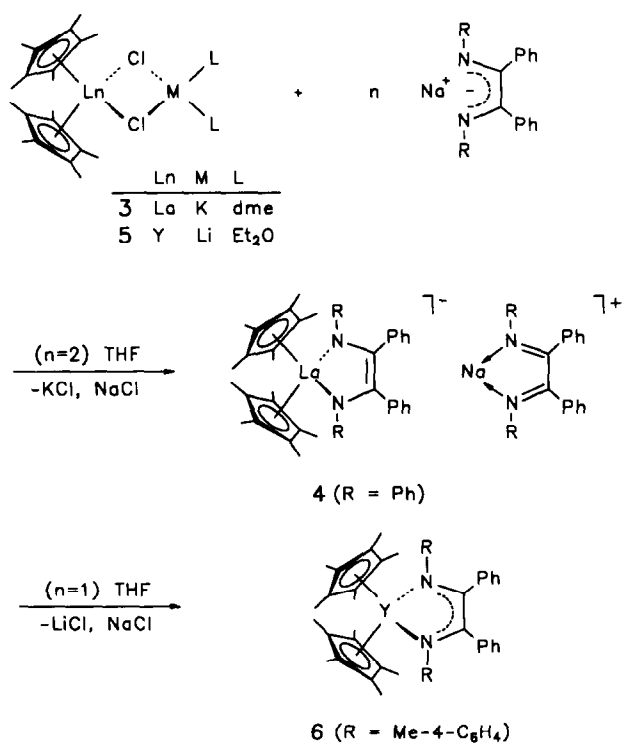
* Corresponding author.

=N(^tBu)] vor [6]. Nicht in allen der bisher bekannten Lanthanoid(DAD)-Komplexe sind die DAD-Liganden als Radikalanion, also als Einlektronenakzeptor, gebunden. Sowohl im Yb(III)-Komplex $\text{Cp}_2\text{Yb}[\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-[N}(\text{tBu})\text{CH=CHN}(\text{tBu})]\text{Li}(\text{dme})]$ [7a] als auch in den Komplexen des Typs $\{(\text{L})\text{Li}[\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}(\text{tBu})\text{CH=CHN}(\text{tBu})]\}_2\text{LnX}$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Sm}$ oder Lu ; $\text{X} = \text{Cl}$ oder I ; $\text{L} = \text{tetrahydrofuran (THF)}$ oder Et_2O) [7b] werden die Ln^{3+} - und die Li^+ -Kationen durch DAD-Dianionen überbrückt.

In den bisher synthetisierten Lanthanoid(DAD)-Komplexen wurde ausnahmslos das Bis(*tert*-butyl)glyoxaldiimin (^tBu)N=CHCH=N(^tBu) als Ligand verwendet, dessen stabilisierende Funktion durch die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen bei der Synthese der Lanthanoidverbindungen von Vorteil ist [8]. Wir berichten im folgenden über neue DAD-Komplexe des Yttriums und Lanthans, in denen erstmals arylsubstituierte DAD-Liganden vom Benzildianil-Typ diese Rolle übernehmen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Zur Übertragung der DAD-Liganden auf die Lanthanoid-Ionen eignen sich die Natrium(DAD)-Verbindungen **2a** und **2b**. Diese entstehen nahezu quantitativ, wenn die 1,4-Diazadiene $\text{RN}=\text{CPh}=\text{CPh}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, **1a**, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, **1b**) mit jeweils einem Moläquivalent Natrium in THF als Lösungsmittel unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß umgesetzt werden (Gl. 1).



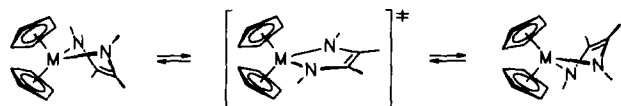
Der rasche Beginn der Reaktion ist an einer unmittelbar einsetzenden Rotfärbung der Reaktionslösung erkennbar und nach wenigen Stunden ist das Alkalimetall vollständig umgesetzt. Im allgemeinen wurden diese Lösungen ohne weitere Behandlung für die folgenden Reaktionsschritte verwendet.

Setzt man 1,4-Diazadiene mit einem großen Überschuß Natrium um, dann wird die Stufe der DAD-Radikalanionen rasch überschritten und es bilden sich orangefarbene Lösungen der Dinatrium(DAD)-Verbindungen Na_2DAD . Da bisher keine NMR-Daten von Natrium(DAD)-Verbindungen veröffentlicht wurden, anhand derer ein Strukturvergleich mit den besser charakterisierten Lithium(DAD)- [8a,9] und neuen Lanthanoid(DAD)-Verbindungen möglich wäre, wurde das Dinatriumbenzildianil $[\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2[\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})]$ (**2c**) als Etherkomplex in Form roter, extrem empfindlicher Kristalle isoliert und NMR-spektroskopisch in THF-*d*₈ als Lösungsmittel untersucht. Das Azomethinkohlenstoffsignal des Heterodiens—geeignet als Sonde für die Bindungssituation des DAD-Liganden [4e]—erscheint im ¹³C-NMR-Spektrum von **2c** bei $\delta = 125.3$ ppm. Es ist damit gegenüber dem vergleichbaren Signal des Benzildianils **1a** ebenso nach hohem Feld verschoben wie die entsprechenden Signale der Lithium(DAD)-Komplexe $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2[\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})]$ ($\delta = 120.2$ ppm [9b]) und $[\text{Li}(\text{THF})_2]_2[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})]$ ($\delta = 122.5$ ppm [9a]). Ein Vergleich der NMR-Daten beider Li_2DAD -Verbindungen mit denen von **2c** macht deutlich, daß diese DAD-Verbindungen einen ähnlichen Aufbau besitzen und das Benzildianil sowohl in den Lithium- als auch den Natriumverbindungen weitgehend als Dianion vorliegt.

Setzt man $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{La}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}(\text{dme})_2$ (**3**) in THF bei einer Temperatur von -50°C mit **2c** in Gegenwart von überschüssigem **1a** oder mit zwei Moläquivalenten **2a** entsprechend Gl. (1) um, dann bildet sich eine hellrote Reaktionslösung. Aus dieser lassen sich orangefarbene Kristalle des Lanthanocen-Komplexes **4** abtrennen. Dieser ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und in THF oder Diethylether gut löslich. Hinweise auf die Konstitution von **4** liefern die bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H- und ¹³C-NM-Spektren. Ein scharfes Singulett der Methylprotonen der $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Gruppen erscheint im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 1.78$ ppm und ist damit gegenüber dem entsprechenden Signal von **3** ($\delta = 1.97$ ppm) geringfügig hochfeldverschoben. Aus dem Intensitätsverhältnis der Signale der Phenylprotonen ($\delta = 7.5\text{--}5.8$ ppm, 40H) und dem der Methylprotonen (30H) folgt, daß in **4** zwei DAD-Liganden gebunden sein müssen, was dem Ergebnis der Elementaranalyse entspricht. Ein Azomethinkohlenstoffsignal bei $\delta = 174.70$ ppm im ¹³C-NMR-Spektrum von **4** weist darauf hin, daß ein DAD-Ligand als Donorligand an ein lewis-saures Zen-

trum—das Na^+ -Ion—gebunden ist. Ein weiteres Azomethinkohlenstoffsignal bei $\delta = 111.66$ ppm zeigt aber auch, daß der zweite DAD-Ligand in der Endimid-Form in **4** enthalten ist. Neben zahlreichen Signalen der Phenylkohlenstoffatome der DAD-Liganden ($\delta = 152.5$ – 116.6 ppm) absorbiert der $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{La}$ -Komplexrumpf bei $\delta = 117.59$ ppm ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) und $\delta = 11.74$ ppm ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$). Diese ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen sind charakteristisch für alle bisher bekannten $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{La(III)}$ -Komplexe. In Übereinstimmung mit den chemischen Eigenschaften läßt sich somit für den neuen La(DAD) -Komplex **4** entsprechend Gl. (1) ein ionischer Aufbau formulieren: Ein DAD-Dianion ist an den $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{La(III)}$ -Rumpf unter Bildung des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{La(DAD)}]^-$ -Anions koordiniert, während der zweite neutrale DAD-Ligand das für den Ladungsausgleich notwendige Na^+ -Ion komplexiert. Eine vergleichbares Strukturmotiv wurde kürzlich für den Yb-Komplex $\text{Cp}_2\text{Yb}[\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}(\text{tBu})\text{CH}=\text{CHN}(\text{tBu})]\text{Li}(\text{dme})$ beobachtet [7a].

Da die Struktur des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{La(DAD)}]^-$ -Anions von **4** nach Ausweis der NMR-Spektren denen der Metallocen(DAD)-Komplexe der Metalle der 4. Gruppe entspricht, ist für diesen Komplex eine charakteristische Moleküldynamik zu erwarten [4b,10]. Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocen(DAD)-Komplexe zeichnen sich dadurch aus, daß bei Raumtemperatur die Metalloceneinheit Cp_2M rasch von der einen DAD-Seite zur anderen "wandert", bei ausreichend tiefer Temperatur die gefaltete Struktur des metallacyclischen Fünfrings jedoch "eingefroren" ist (Gl. 2).



Das bei Raumtemperatur zu beobachtende Singulett der $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Gruppen in **4** dient als "Sonde" zur Beobachtung dieser intramolekularen Moleküldynamik. Bei Erniedrigung der Meßtemperatur unterliegt dieses Signal tatsächlich einem Koaleszenzphänomen und spaltet unterhalb einer Temperatur von -20°C in zwei intensitätsgleiche Singuletts bei $\delta = 1.79$ und 1.73 ppm auf, die zwei $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Gruppen in unterschiedlicher chemischer Umgebung zuzuordnen sind. Die aus der Koaleszenz der $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Signale abgeschätzte Aktivierungsbarriere der Ringinversion beträgt $56(\pm 1)$ kJ mol^{-1} und gleicht damit denen der Metallocen(DAD)-Komplexe des Titans, Zirconiums und Hafniums mit 50 – 60 kJ mol^{-1} [4b,10]. Für die Festkörperstruktur von **4** ist folglich eine Faltung des metallacyclischen Fünfringes $\text{La}(\text{NC}=\text{CN})$ an der $\text{N,N}'$ -Achse zu erwarten.

Läßt man $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li} \cdot (\text{OEt}_2)_2$ (**5**) mit **2b** in Gegenwart von überschüssigem **1b** reagieren,

Tabelle 1
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **6**

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}^a (\AA^2)
Y	0.0000	0.1421	0.2500	1.54
N(1)	0.0057(2)	0.2557(2)	0.1765(2)	1.77
C(1)	0.2058(3)	0.1540(3)	0.2712(2)	2.22
C(2)	0.1965(3)	0.1322(2)	0.3443(2)	2.04
C(3)	0.1559(3)	0.0546(2)	0.3377(2)	2.35
C(4)	0.1426(3)	0.0293(2)	0.2613(2)	2.41
C(5)	0.1734(3)	0.0902(3)	0.2204(2)	2.53
C(6)	0.2580(4)	0.2285(3)	0.2580(3)	3.26
C(7)	0.2444(3)	0.1789(3)	0.4162(3)	3.02
C(8)	0.1439(4)	0.0041(3)	0.4033(3)	3.36
C(9)	0.1218(4)	-0.0548(3)	0.2325(3)	3.60
C(10)	0.1886(4)	0.0812(3)	0.1412(3)	3.85
C(11)	0.0302(3)	0.2512(2)	0.1053(2)	1.79
C(12)	0.1015(3)	0.3001(2)	0.0841(2)	2.19
C(13)	0.1205(3)	0.2905(2)	0.0137(2)	2.58
C(14)	0.0695(3)	0.2343(3)	-0.0396(2)	2.61
C(15)	0.0033(3)	0.1848(3)	-0.0170(2)	2.73
C(16)	-0.0159(3)	0.1920(2)	0.0538(2)	2.36
C(17)	0.0874(4)	0.2293(3)	-0.1179(3)	3.76
C(18)	0.0041(3)	0.3249(2)	0.2118(2)	1.62
C(19)	0.0034(3)	0.4018(2)	0.1716(2)	1.83
C(20)	0.0797(3)	0.4574(2)	0.1998(2)	2.31
C(21)	0.0772(4)	0.5286(3)	0.1623(3)	2.95
C(22)	-0.0006(4)	0.5439(3)	0.0964(3)	3.47
C(23)	-0.0744(4)	0.4888(3)	0.0676(3)	3.27
C(24)	-0.0752(3)	0.4181(3)	0.1051(2)	2.41

$$^a B_{\text{eq}} = (8\pi/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

dann bildet sich bereits bei tiefer Temperatur eine dunkelrote Lösung, aus welcher der Y(III)-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Y}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})=\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})]$ (**6**) in Form großer, tief dunkelroter Kristalle abgetrennt werden kann. Der Komplex **6** ist erwartungsgemäß stark luft und feuchtigkeitsempfindlich und in Ethern sowie aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich.

Aus einer gesättigten Lösung von **6** in Diethylether waren für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle erhältlich. Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 und die Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **6** in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Wie Abb. 1 zeigt wird das Y-Atom pseudotetraedrisch von den beiden η^5 -gebundenen (C_5Me_5) -Gruppen und den N-Atomen des cis-konfigurierten 1,4-Diazadiens umgeben. Die Y– Cp^* -Abstände (Cp^* = Zentroidposition der $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Ringe) betragen $2.408(4)$ \AA und liegen somit wie auch der $\text{Cp}^*\text{-Y-Cp}^*$ -Winkel mit $138.6(2)^\circ$ im Erwartungsbereich für $\text{Cp}_2\text{Y(III)}$ -Komplexe [11]. Das Gerüst des DAD-Liganden liegt in der Ebene, die die Cp_2Y -Einheit halbiert und senkrecht zur Ebene, die durch das Y-Atom und die Zentroidpositionen der beiden $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Ringe aufgespannt wird. Prinzipiell gleicht damit die Struktur von **6** derjenigen des von Edlmann und Mitarbeitern beschriebenen Samarium(DAD)-Komplexes

$\text{Cp}_2^* \text{Sm}[\text{N}(\text{t-Bu})=\text{CHCH}=\text{N}(\text{t-Bu})]$ [6]. Die N–C- und C–C-Bindungsängen des N–C–C–N-Gerüsts von **6** sind gegenüber denen des Benzildianils **1a** [12] weitgehend angeglichen und liegen jeweils zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Ein Vergleich der C–N- und C–C-Bindungsabstände des Heterodiengerüsts mit denen der Metallocen(DAD)-Komplexe des Titans, Zirconiums und Hafniums [4b,10] schließt deshalb das Vorliegen einer Endiamid-Struktur aus. Ursache der weitgehenden Bindungsangleichung in **6** ist die Aufnahme eines Elektrons, das über das gesamte DAD-Gerüst delokalisiert ist. Der DAD-Ligand wirkt somit als Einelektronenakzeptor und liegt deshalb als Radikalanion vor. In Übereinstimmung mit dieser Ladungsdelokalisation ist der Metallacyclus $\text{Y}(\text{N–C–}$

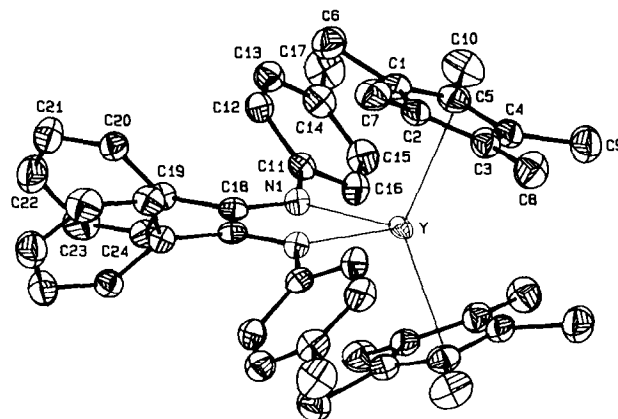


Abb. 1. Molekülstruktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Y}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})=\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})]$ (**6**). Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel (Cp^* = Zentroidpositionen der (C_5Me_5) -Ringe): Y–N, 2.362(6) Å; N–C(11), 1.420(5) Å; N–(18), 1.344(5) Å; C(18)–C(18'), 1.419(7) Å; C(18)–C(19), 1.497(5) Å; Y–Cp*, 2.408(4) Å; N–Y–N', 70.1(1)°; Cp*–Y–Cp*, 138.6(2)°; Y–N–C(18), 116.2(2)°; Y–N–C(11), 121.4(2)°.

Tabelle 2
Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **6**

Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Y}$
Molmasse (g mol^{-1})	747.87
Kristallgröße (mm)	$0.35 \times 0.30 \times 0.30$
Gitterkonstanten	
<i>a</i> (pm)	1345.2(3)
<i>b</i> (pm)	1702.9(2)
<i>c</i> (pm)	1811.3(2)
β (°)	106.73(1)
Zellvolumen ($\times 10^{-30} \text{ m}^3$)	3973(1)
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; $C2/c$ (No. 15)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet) (g cm^{-3})	1.251
linearer Absorptionskoeffizient (cm^{-1})	14.5
<i>F</i> (000)	1432
Strahlung (pm)	Mo $K\alpha$, $\lambda = 71.069$
Monochromator	Graphitkristall
Meßtemperatur (K)	240
Meßbereich (°)	$1 \leq 2\theta \leq 30$
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> -Grenzen	$-16 \rightarrow 16, 0 \rightarrow 20, 0 \rightarrow 21$
Abtastmodus	$\omega-2\theta$
Abtastwinkel (°)	$(0.75 + 0.35 \tan \theta)$
Apertur (mm)	2.5
Zahl der gemessenen Reflexe	4145
Zahl der unabhängigen Reflexe	3122 ($R_{\text{int}} = 0.0682$)
Zahl der beobachteten Reflexe	2399 ($F_0 > 4\sigma(F_0)$)
Korrekturen	Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte
Verfeinerung	alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Positionen isotrop mit konstantem Abstand ($d_{\text{C-H}} = 95 \text{ pm}$)
maximum shift/error, Δ/σ	–0.003
Restelektronendichte (electrons \AA^{-3})	maximum 0.42; minimum –0.28
Anzahl der verfeinerten Parameter	252
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.040
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2]^{1/2} / \sum w F_o^2$	0.044
Gewichtung	$w = 1/\sigma^2(F_o)$

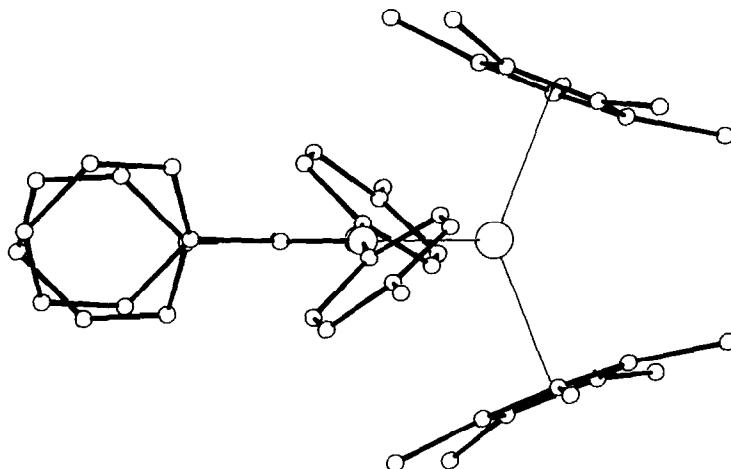
C–N) vollkommen planar, was durch Abb. 2 veranschaulicht wird.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durchgeführt (Schlenk-Technik). Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach den üblichen Verfahren getrocknet und mit Schutzgas gesättigt. NMR, Bruker WP 200 SY, Varian Gemini 300; IR: "Fourier transform" IR-Spektrometer Nicolet 5 DXC; Elementaranalysen, Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Die 1,4-Diazadiene **1a** und **1b** [9a], $\text{C}_5\text{Me}_5\text{K}(\text{dme})$ und **3** [13] sowie **5** [14] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

3.1. Röntgenstrukturanalyse von **6** [15]

Die Datensammlung wurde mit einem Enraf–Nonius CAD-4 Diffraktometer, das durch einen Mikro-Vax II Computer kontrolliert und mit einer Tieftemperaturanlage ausgestattet ist, bei variabler Abtastzeit (maximum 55 s) durchgeführt. Die Gittermetrik wurde durch Kleinst-Quadrat-Anpassung an die 2θ -Werte von 25 hochinduzierten Reflexen bestimmt. Die gemessenen Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations- (SDP-Software-Package) [16] und Absorptionskorrektur (DIFABS) unterzogen. Alle Schweratompositionen wurden durch Patterson-Synthesen und alle Nichtwasserstoffatompositionen durch Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt [17]. Die Wasserstoffatome sind auf berechneten Positionen mit $d_{\text{C-H}} = 95 \text{ pm}$ und fixiertem $U_{\text{iso,H}} = 0.05 \text{ \AA}^2$ [18] dem Modell beigelegt.

Abb. 2. Ansicht der Molekülstruktur von 6 entlang der N,N' -Achse.

3.2. (1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-diaza-but-2-en-1,4-diyl)-tetrakis(diethylether)-dinatrium ($[Na(Et_2O)_2]_2[N(Ph)C(Ph)=C(Ph)NPh]$) (2c)

2.0 g (5.55 mmol) Benzildianil **1a** werden in 100 ml THF gelöst und mit 0.26 g (11.3 mmol) Natriumgrieß versetzt. Die Reaktion setzt sofort ein, was durch eine oberflächliche Rotfärbung des Natriums angezeigt wird. Nach wenigen Minuten färbt sich das gesamte Reaktionsgemisch rot. Man rührt bis zur vollständigen Auflösung des Natriums und engt dann die Lösung auf ein Volumen von ungefähr 30 ml ein. Anschließend werden in die restliche Reaktionslösung bei einer Temperatur von -30°C ungefähr 5 ml Diethylether getropft, wobei das Natriumdiazadienid als Etherkomplex in Form roter, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle anfällt (Ausbeute, 2.81 g (72%)). Anal. Gef.: C, 71.16; H, 8.51; N, 4.11. $C_{42}H_{60}O_4N_2Na_2$ (**2c**) ber.: C, 71.77; H, 8.60; N, 3.99%. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 20°C): δ 7.53–6.40 (m, 20H, C_6H_5); 3.38 (q, 16H, CH_2); 1.12 (t, 24H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 25°C): δ 141.2, 130.9, 129.1, 128.8, 128.6, 128.0, 126.5 (C_6H_5), 125.3 (=CN), 66.29 (OCH_2), 15.67 (CH_3) ppm.

3.3. [Natrium(1,2,3,4-tetraphenyl-1,4-diaza-buta-1,3-dien)]-bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-(1,2,3,4-tetraphenyl-1,4-diaza-but-2-en-1,4-diyl)-lanthanat, ($[Na\{N(Ph)=C(Ph)C(Ph)=NPh\}][(\eta^5-C_5Me_5)_2La\{N(Ph)C(Ph)=C(Ph)NPh\}]$) (**4**)

Zu einer Suspension von 8.15 mmol ($\eta^5-C_5Me_5$) $_2$ - $La(\mu-Cl)_2K(dme)_2$ (**3**), hergestellt aus 2.0 g (8.15 mmol) $LaCl_3$ und 4.31 g (16.31 mmol) $C_5Me_5K(dme)$, wird bei einer Temperatur von -50°C eine aus 5.86 g (16.31 mmol) Benzildianil **1a** und 0.38 g (16.31 mmol) Natriumgrieß in 150 ml THF erhaltene Lösung von $[Na(Et_2O)_2]_2[N(Ph)C(Ph)=C(Ph)N(Ph)]$ getropft. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur,

wobei eine Farbänderung von Dunkelrot nach Orange eintritt. Nach 2–3 tägigem Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand mehrmals mit 50 ml *n*-Pentan gewaschen und anschließend mit 100 ml Diethylether extrahiert. Aus dem orangefarbenen Extrakt fallen beim Abkühlen auf eine Temperatur von -30°C kleine orangefarbene Kristalle von **4** aus (Ausbeute, 3.29 g (35%)). Anal. Gef.: C, 73.45; H, 6.24; N, 5.12; La, 12.12. $C_{72}H_{70}N_4LaNa$ (**4**) ber.: C, 74.99; H, 6.12; N, 4.86; La, 12.04%. IR (KBr): ν 2915(m), 2855(m), 1598(vs), 1496(vs), 1428(m), 1346(m), 1319(s), 1306(s), 1288(m), 1248(m), 1276(m), 750(m), 694(s) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 20°C): δ 7.5–5.8 (m, 40H, C_6H_5); 1.78 (s, 30H, C_5Me_5) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 25°C): δ 174.7 (NaNC), 152.5, 143.9, 137.9, 135.0, 132.6, 130.9, 129.3, 129.2, 128.8, 128.6, 128.0, 126.7 (C_6H_5), 122.7 (=NC), 117.6 (C_5Me_5), 111.7 (NC=CN), 11.7 (C_5Me_5) ppm.

3.4 Bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-1,4-bis(4-methylphenyl)-2,3-diphenyl-1,4-diaza-buta-1,3-dien)yttrium ($(\eta^5-C_5Me_5)_2Y\{N(C_6H_4-4-Me)=C(Ph)C(Ph)=N(C_6H_4-4-Me)\}$) (**6**)

4.52 g (7.72 mmol) ($\eta^5-C_5Me_5$) $_2Y(\mu-Cl)_2Li(OEt)_2$ (**5**) werden in 150 ml THF gelöst bei einer Temperatur von -50°C tropfenweise mit einer aus 3.0 g (7.72 mmol) $(C_6H_4-4-Me)N=C(Ph)C(Ph)=N(C_6H_4-4-Me)$ (**1b**) und 0.177 g (7.70 mmol) Natrium in 150 ml THF gewonnenen Lösung versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und anschließendem 2–3 tägigem Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mehrmals mit je 50 ml *n*-Pentan gewaschen und danach mit 100 ml Diethylether extrahiert. Aus dem Extrakt wurden durch Abkühlen auf eine Temperatur von -30°C tief dunkelrote Kristalle von **6** isoliert (Ausbeute, 1.33 g (23%)). Anal. Gef.: C, 76.13; H, 7.12; N, 4.56; Y, 12.56.

$C_{48}H_{54}N_2Y$ (6) ber.: C, 77.09; H, 7.28; N, 3.75; Y, 11.89%.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Literatur und Bemerkungen

- [1] (a) G. van Koten und K. Vrieze, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 100 (1981) 129; (b) G. van Koten und K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.*, 21 (1982) 151; (c) K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 307.
- [2] (a) J. Reinhold, R. Bendix, P. Birner und H. Hennig, *Inorg. Chim. Acta*, 33 (1979) 209; (b) J. Reinhold, R. Bendix, P. Birner und H. Hennig, *Z. Chem.*, 17 (1977) 115; (c) H. tom Dieck, K.-D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 163.
- [3] (a) H. tom Dieck, C. Munz und J. Ehlers, in *Organometallics in Organic Synthesis*, Bd. 2, Springer, Berlin, 1990, S. 21–43; (b) H. tom Dieck, A.-M. Lauer, L. Stamp und R. Diercks, *J. Mol. Catal.*, 35 (1986) 317; (c) H. tom Dieck und R. Diercks, *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1138; (d) H. tom Dieck und J. Dietrich, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 694; (e) H. tom Dieck und J. Dietrich, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 795; (f) H. tom Dieck, M. Mallien und R. Diercks, *J. Mol. Catal.*, 51 (1989) 53.
- [4] Metall dampftechnik: (a) F.G.N. Cloke, H.C. de Lemos und A.A. Sameh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1344; (b) Reduktion von Metallhalogeniden in Gegenwart von DAD: J. Scholz, M. Dlikan, D. Ströhl, A. Dietrich, H. Schumann und K.-H. Thiele, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 2279; (c) R. Goddard, C. Krüger, G.A. Hadi, K.-H. Thiele und J. Scholz, *Z. Naturforsch.*, 49b (1994) 519; (d) B. Richter und K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 620 (1994) 1627; (e) Reaktion der Metallhalogenide mit Alkalimetall(DAD)-Verbindungen: J. Scholz, A. Dietrich, H. Schumann und K.-H. Thiele, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1035; (f) Chr. Trompke, *Dissertation*, Universität Hamburg, 1992; (g) H. tom Dieck, J. Rieger und G. Fendesak, *Inorg. Chim. Acta*, 177 (1990) 191; (h) W.A. Herrmann, M. Denk, W. Scherer und F.-R. Klingan, *J. Organomet. Chem.*, 444 (1993) C21; (i) intramolekulare C–C-Verknüpfungen in Iminoacyl-Komplexen: St.L. Latetsky, A.K. McMullen, G.P. Niccolai und I.P. Rothwell, *Organometallics*, 4 (1985) 1896; (j) J.R. Bocarsly, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Organometallics*, 5 (1986) 2380; (k) L.R. Chamberlain, L.D. Durfee, P.E. Fanwick, L.M. Kobriger, A.K. McMullen, St.L. Latetsky, B.D. Steffey, I.P. Rothwell, K. Folting und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6068; (l) L.D. Durfee und I.P. Rothwell, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1059; (m) F.J. Berg und J.L. Petersen, *Organometallics*, 8 (1989) 2461; (n) B. Hessen, J. Blenkins, J.H. Teuben, G. Helgesson und S. Jagner, *Organometallics*, 8 (1989) 830; (o) F.J. Berg und J.L. Petersen, *Organometallics*, 10 (1991) 1599; (p) F.J. Berg und J.L. Petersen, *Organometallics*, 12 (1993) 3890; (q) Dien-DAD-Ligandaustausch: B. Hessen, J.E. Bol, A. Meetsma und J.H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 1276; (r) F.G.N. Cloke, P.B. Hitchcock und A. McCamley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 248.
- [5] (a) F.G.N. Cloke, *Chem. Soc. Rev.*, (1993) 17; (b) M.N. Bochkarev, A.A. Trifonov, F.G.N. Cloke, Ch.I. Dalby, Ph.T. Matsunaga, R.A. Andersen, H. Schumann, J. Loebel und H. Hemling, *J. Organomet. Chem.*, 486 (1995) 177.
- [6] A. Recknagel, M. Noltemeyer und F.T. Edlmann, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 53.
- [7] (a) A.A. Trifonov, L.N. Zakharov, M.N. Bochkarev und Yu.T. Struchkov, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, (1994) 148; (b) H. Görls, B. Neumüller, A. Scholz und J. Scholz, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 732; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 34 (1995) 673.
- [8] Mit dem Bis(*tert*-butyl)glyoxaldimin gelang beispielsweise die Stabilisierung von (a) Li^+ : M.G. Gardiner, G.R. Hanson, M.J. Henderson, F. Chin Lee und C.L. Raston, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 2456; (b) Si^{2+} : M. Denk, R.K. Hayashi und R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 33 oder (c) Ge^{2+} : W.A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-J. Klingan, H. Bock, B. Solouki und M. Wagner, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 1489; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 31 (1992) 1485.
- [9] (a) J. Scholz, B. Richter, R. Goddard und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 57; (b) J. Scholz, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, unveröffentlichte Ergebnisse, 1995.
- [10] J. Scholz, J. Sieler, Chr. Trompke, G. Fendesak und H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [11] W.J. Evans und S.E. Forster, *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 79.
- [12] $PhN=C(Ph)C(Ph)=NPh$: $N=C$, 1.280(3) Å, 1.271(3) Å; $C-C$, 1.528(3) Å; $N-C-C$, 123.2(2)°, 124.9(2)°; $N-C-C-N$, –75.13°; J. Wunderle, J. Scholz und G. Fröhlich, *Z. Kristallogr.*, 208 (1993) 277.
- [13] $(C_5Me_5)K(dme)$ und $(\eta^5-C_5Me_5)_2La(\mu-Cl)_2K(dme)_2$ (3): H. Schumann, I. Albrecht, J. Loebel, E. Hahn, M.B. Hossain und D. van der Helm, *Organometallics*, 5 (1986) 1296.
- [14] $(\eta^5-C_5Me_5)_2Y(\mu-Cl)_2Li \cdot (OEt)_2$ (5): K.H. den Haan und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 321.
- [15] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, CSD 58998 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58220 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] B.A. Frenz, *Enraf, SDP-PLUS Structure Determination Package, Version 3.0*, Enraf-Nonius, Delft, 1985.
- [17] G.M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Cambridge, Cambs., 1976; *SHELX 86, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, Göttingen, 1986.
- [18] R.F. Stuart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.