

ZUR REAKTION VON TRICYCLOPENTADIENYL-LANTHANOID-KOMPLEXEN MIT 1-ALKINEN *

R. DIETER FISCHER ** und GUDRUN BIELANG

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 5. November 1979)

Summary

Contrary to the prediction based on published pK_s -data (for cyclopentadiene and phenylethyne), Cp_3Ln^{III} -complexes react readily with various 1-alkynes, HCCR, by liberating cyclopentadiene. While for $Ln = Yb$ and $R = n$ -alkyl the formation of the novel metallacycles $[Cp_2YbCCR]_3$ involving $\geq C \equiv CR$ bridges and quite exceptional 1H NMR spectroscopic features is preferred, the "lighter" Ln -element Nd apparently avoids the formation of corresponding $\{Cp_2NdCCR\}$ moieties with still intact μ -($C \equiv CR$) ligands in favour of a partial regeneration of Cp_3Nd .

Zusammenfassung

Entgegen der Voraussage aufgrund von bekannten pK_s -Werten (für Cyclopentadien und Phenylethin) reagieren Cp_3Ln^{III} -Komplexe überraschend leicht mit verschiedenen 1-Alkinen HCCR unter Freisetzung von Cyclopentadien. Während im Fall $Ln = Yb$ und $R = n$ -Alkyl bevorzugt die neuartigen Metallacyklen $[Cp_2YbCCR]_3$ mit verbrückenden $\geq C \equiv CR$ -Liganden und ungewöhnlich stark "paramagnetisch aufgefächerten" 1H -NMR-Spektren entstehen, weicht das leichtere Ln -Element Nd unter partieller Rückbildung von Cp_3Nd einer endgültigen Stabilisierung von $\{Cp_2NdCCR\}$ -Einheiten aus.

Einleitung

Lanthanoid-Organyle des allgemeinen Typs $[Cp_2LnX]_n$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$; $Ln = Sm-Lu$ [1]; $n = 1-2$) sind bereits für eine grosse Zahl von Anionliganden X bekannt [2,3]. Besonderes Interesse verdienen Komplexe, in denen auch X über

* Herrn Prof. Dr.-Ing. Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

mindestens ein C-Atom an das Ln-Ion koordiniert vorliegt, da die Anwesenheit von Cp-Liganden häufig erst eine ausreichende Stabilität der Ln—C Bindung(en) bewirkt. Während Cp_2LnX -Systeme mit X = Cyclopentadienyl, Allyl und auch Methyl bereits recht ausführlich beschrieben worden sind, fehlen insbesondere zur Natur der 1974 gemäss Gl. 1 dargestellten Phenylethynyl-Komplexe (Ln = Gd, Ho, Er und Yb) [4–6], nicht zuletzt wegen ihrer Schwerlöslichkeit in weni-



ger polaren Solventien, noch zahlreiche Informationen.

Der vorliegende Beitrag befasst sich, als Teil einer grösseren Studie zur Reaktivität von Cp_3Ln -Komplexen mit O—H, N—H- und C—H-aciden Verbindungen [7], mit der Reaktivität der Ln-Organyle Cp_3Yb und Cp_3Nd gegenüber verschiedenen 1-Alkinen und den spezifischen Eigenschaften mehrerer auf diesem Wege erstmals zugänglich gewordener Alkynylkomplexe $[\text{Cp}_2\text{YbCCR}]_x$. Durch die gezielte Einführung auch grösserer aliphatischer Substituenten R (z.B. n- C_4H_9 und n- C_6H_{13}) wurde hierbei zugleich auch mit Erfolg die Darstellung von in Toluol ausreichend löslichen Komplexen angestrebt.

Reaktion von Cp_3Ln -Verbindungen mit 1-Alkinen

Obwohl Cyclopentadien mit einem $\text{p}K_s$ -Wert von 15.5 ± 0.5 [8] eine weitaus stärkere Protonensäure als praktisch jedes 1-Alkin darstellt (z.B. HCCC_6H_5 : $\text{p}K_s$ in $\text{H}_2\text{O} = 21$ [9], in $(\text{CH}_3)_2\text{SO} = 28.7$ [10]) reagieren alle in Tab. 1 aufgeführten 1-Alkine mit Cp_3Yb glatt nach Gl. 2 unter Freisetzung von Cyclopentadien:



Diese von einem deutlichen Farbwechsel (von grün nach orange) begleitete Reaktion läuft um so rascher vollständig ab, je höher die Konzentration an 1-Alkin im Reaktionsmedium ist; in keinem Fall wurde dabei jedoch die Substitution von mehr als nur einem Cp-Liganden beobachtet. Unter ähnlichen Bedingungen wie Cp_3Yb , sowie gleichfalls nur zu Monosubstitutionsprodukten $[\text{R}_2\text{MCCC}_6\text{H}_5]$, reagieren bekanntlich auch verschiedene Hauptgruppenmetall-trialkyle R_3M (M = Al, Ga, In) [11,12] mit Phenylacetylen, obwohl in diesem Fall das Alkin die stärkere Protonensäure als der Kohlenwasserstoff RH ist. Demgegenüber gelingt am Lanthanoid-System $\text{Li}[\text{LnR}_4 \cdot \text{THF}]$ die vollständige Substitution von Alkyl- durch Alkynyl-Liganden [13].

Die Reaktionsbedingungen für Gl. 2 unterscheiden sich nicht nennenswert für R = Alkyl (z.B. n- C_4H_9 oder n- C_6H_{13}) oder Aryl (z.B. Phenyl oder Ferrocenyl); eine überraschende Ausnahme bildet allerdings Cyclohexylacetylen, das in Toluol bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Sekunden, und in Abwesenheit des Lösungsmittels bei 0°C unter Rauchentwicklung reagiert. Eine Korrelation verschiedener spektroskopischer Daten der einzelnen 1-Alkine (vgl. Tab. 1) mit ihrer Reaktivität gegenüber Cp_3Yb gelingt nicht.

Cp_3Nd reagiert mit den genannten 1-Alkinen trotz seiner schlechten Löslichkeit in Toluol bereits bei Raumtemperatur. Das schwach blaue, zunächst in Toluol überwiegend suspendierte Cp_3Nd wandelt sich dabei rasch in ein gleich-

TABELLE 1
 CHARAKTERISTISCHE EIGENSCHAFTEN DER MIT Cp_3Ln UMGESETZTEN 1-ALKINE HCCR SOWIE DER FÜR $Ln = Yb$ ERHALTENEN KOMPLEXE
 $[Cp_2YbCCR]_x$

R	Eigenschaften des 1-Alkyls HCCR			Eigenschaften von $[Cp_2YbCCR]_x$						
	$\nu(C\equiv C)$ (cm^{-1})	$\nu(CH)$ (cm^{-1})	$\delta(H)$ (ppm)	Reaktivität ^a gegenüber Cp_3Yb	$\Delta\nu(C\equiv C)$ (cm^{-1})	Zers.-Temp. ($^{\circ}C$)	x (C_6H_6)	Löslichkeit ^b		
								in Pentan	in Toluol	in THF
$n-C_6H_{13}$	2120	3313	2,03	90	20	180	3,0	+	++	++
$n-C_4H_9$	2120	3310	2,47	90	20	150	2,5	-	++	++
C_6H_{11}	2111	3293	2,31	20	0	150	-	-	+	+
C_6H_5	2105	3297	2,92	80	-	180	-	-	-	+
Fe^c	2104	3280	2,72	100	60	130 ^d	-	+	++	++

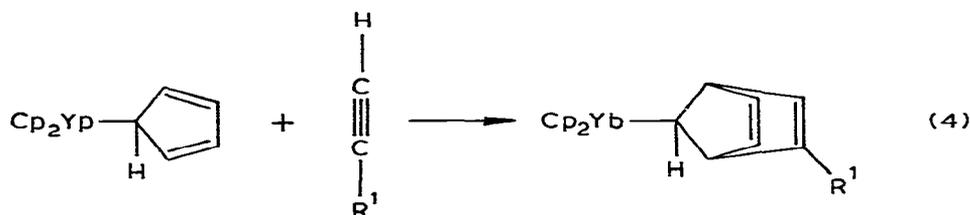
^a Optimale Reaktionstemp. ($^{\circ}C$). ^b ++: gut; +: mäßig; -: schlecht. ^c Fe = Ferrocenyl. ^d Verfärbung nach braun.

falls schwerlösliches, überraschenderweise jedoch leuchtend rosafarbenes Produkt um. Lediglich mit HCCFc entsteht ein Niederschlag von orangegelber Farbe. Nach abgeschlossener Reaktion lässt sich im Lösungsmittel wieder Cyclopentadien nachweisen.

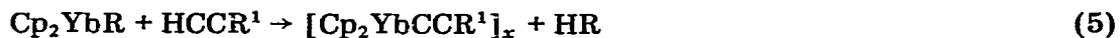
Die eindeutige und ausschliessliche Bildung von Cyclopentadien neben dem Metallorganyl schliesst eine unmittelbare Beteiligung der C≡C-Dreifachbindung des Alkins an der Reaktion aus. Somit dürfte als einleitender Schritt weder eine



Addition von $\overset{\delta+}{\text{Cp}_2\text{Yb}}-\overset{\delta-}{\text{Cp}}$ an das Alkin [12] noch, nach vorangegangener $\eta^5 \rightarrow \eta^1$ -Umlagerung eines Cp-Liganden, eine [4 + 2]-Cycloaddition in Frage kommen, da der einzig isolierbare Ln-Komplex $[\text{Cp}_2\text{YbCCR}^1]_x$ dann erst nach



Umsetzung des gemäss Gl. 3 oder 4 entstandenen Yb-Organyls Cp_2YbR mit einem zweiten 1-Alkin-Molekül unter Bildung des Kohlenwasserstoffs $\text{HR} \neq \text{HCp}$ entstehen würde:



In guter Übereinstimmung mit dieser Vorstellung befinden sich auch gezielte Untersuchungen im Fall $\text{Ln} = \text{Yb}$ bzw. Nd und $\text{R}^1 = \text{Fc}$. Nach Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ethanol liess sich hier dünnschichtchromatographisch als einziges Ferrocenderivat jeweils nur wieder HCCFc nachweisen.

Als Zwischenstufe bei der Bildung des Alkinylnkomplexes $[\text{Cp}_2\text{YbCCR}^1]_x$ ist somit am ehesten ein, allerdings nicht isolierbares, Addukt $\{\text{Cp}_3\text{Yb} \cdot \text{HCCR}\}$ zu postulieren, in dem das Alkinproton vermutlich erst die für den Transfer auf einen Cp-Liganden erforderliche Aktivierung erfährt. Auch das Ausbleiben einer Reaktion von Cp_3Yb mit den Protonensäuren Inden oder Fluoren in siedendem Toluol [7] ($\text{p}K_s \leq 22.6$ [14]) macht die Vorstellung einer im wesentlichen $\text{p}K_s$ -kontrollierten, direkten Metallierung des Alkins sehr fragwürdig.

Allgemeine Eigenschaften der Produkte $[\text{Cp}_2\text{YbCCR}^1]_x$

Alle Yb-Komplexe (Tab. 1) weisen die analytische Zusammensetzung "Cp₂-YbCCR" auf, sind von oranger bis gelber Farbe, luftempfindlich und weder unzersetzt schmelzbar noch im Hochvakuum flüchtig. Obwohl die Löslichkeit in unpolaren Medien z.B. im Fall $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ bzw. $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ die Durchführung von ¹H-NMR- und Molekulargewichts-Messungen zulässt, konnten in bislang keinem Fall deutlich kristalline Produkte isoliert werden. Während sich für $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ kryoskopisch (C_6H_6) ein mittlerer Assoziationsgrad x von 2.5 ergab, legt der für $\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ erhaltene Wert $x = 3.0$ die Annahme eines singulären Dreikernkomplexes nahe.

In den IR-Spektren tritt ausser den für die Cp-Liganden und den jeweiligen Rest R spezifischen Banden stets eine mittelstarke $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorption auf, während die $\nu(\text{C}-\text{H})$ -Schwingung des Alkins ausbleibt. Die durch den Übergang des freien Alkins in den Alkinylo-Komplex bewirkte Frequenzerniedrigung $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ liegt, ausser für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$, zwischen -54 und -56 cm^{-1} . $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Werte dieser Grössenordnung sind bereits vielfach für dimere bzw. oligomere Alkinylo-Komplexe von Haupt- und Nebengruppenelementen gefunden worden, während *f*- und *d*-Metall-Komplexe mit eindeutig nicht-verbrückenden Alkynyl-Liganden vergleichsweise schwächere Frequenzerniedrigungen ($\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: -35 bis -22 cm^{-1}) aufweisen (vgl. Tab. 2).

Der nach Gl. 2 erhaltene Komplex $[\text{Cp}_2\text{YbCCC}_6\text{H}_5]_x$ ist aufgrund von Vergleichen mit publizierten Daten für das nach Gl. 1 erhaltene Produkt gleicher analytischer Zusammensetzung [4,5] mit diesem identisch. Die Verbindung $[\text{Cp}_2\text{YbCC}_6\text{H}_{11}]_x$ weicht in der Leichtigkeit ihrer Bildung, ihrer Löslichkeit in Toluol und Pentan sowie auch in ihrem $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Wert deutlich von den "Homologen" mit $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ und $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ab. Weitere Besonderheiten ergeben sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. weiter unten). Als einzige der in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen lässt sich $[\text{Cp}_2\text{YbCCF}_c]_x$ nach Gl. 2 nicht völlig frei von HCCF_c isolieren. Vergleichende IR-Untersuchungen in verschiedenen Phasen der Bildungsreaktion sowie auch der Aufarbeitung lassen vielmehr den Schluss zu, dass der Komplex $[\text{Cp}_2\text{YbCCF}_c]_x$ sowohl in Lösung (ab ca. 50°C) als auch in fester Form am Hochvakuum allmählich wieder Ferrocenylethin zurückbildet. Untersuchungen zur Natur des hierbei entstehenden Ytterbiumorganyls sind noch im Gange.

Im Fall der aus Cp_3Nd und 1-Alkinen erhaltenen Nd-haltigen Produkte sind die Elementaranalysen grundsätzlich zwar auch mit der Zusammensetzung $[\text{Cp}_2\text{NdCCR}]_x$ vereinbar; eine Reihe von Befunden deutet hier allerdings auf das Vorliegen komplizierterer Verhältnisse hin. Während die Löslichkeit der Yb-Komplexe $[\text{Cp}_2\text{YbCCR}]_x$ in unpolaren Medien durch die Einführung grosser aliphatischer Reste R beträchtlich gesteigert werden kann, sind die erhaltenen Nd-Verbindungen selbst im Fall $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ bzw. $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ noch nicht nennenswert in Toluol löslich. In CH_2Cl_2 ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$) bzw. THF ($\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$) gehen die zwei hellroten Substanzen anfangs überraschenderweise mit blassblauer und erst mit zunehmender Konzentration wieder mit rötlicher Farbe in Lösung.

Die IR-Spektren aller Nd-haltigen Produkte enthalten die jeweils für Cp-Liganden charakteristischen Absorptionen; darüber hinaus unterscheiden sie

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -WERTE VERSCHIEDENER ALKYNYLKOMPLEXE VON UNTERSCHIEDLICHEM ASSOZIATIONSGRAD

Komplex	$\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	Assoz.-Grad	Ref.
$\text{Cp}_2\text{ScCCC}_6\text{H}_5$	-60	oligomer	6
$\text{Me}_2\text{Al}(\text{Ga})\text{CCC}_6\text{H}_5$	-55	dimer	12
Me_2AlCCMe	-54	dimer	21
$\text{Cp}_3\text{UCCC}_6\text{H}_5$	-35	monomer	22
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CCC}_6\text{H}_5)_2$	-35	monomer	23
$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CCC}_6\text{H}_5)_2$	-22	monomer	23

TABELLE 3

ÜBERBLICK ÜBER DIE IR-SPEKTREN (BEREICH ZWISCHEN 400 UND 2850 cm^{-1}) VERSCHIEDENER AUSGANGSKOMPLEXE UND PRODUKTE

Cp_3Nd		Reaktionsprodukt von $\text{HCC}(\eta\text{-C}_6\text{H}_{13})$	
sublimiert	extrahiert mit Toluol	mit Cp_3Nd	mit Cp_3Yb
—	—	2850	2850
—	—	—	2050
1430, 1439	—	—	—
1346	1338	1338	—
1004	1012	1012	1008
878, 891	—	—	—
—	857	856	—
836	835	834	—
790	776	773	774
765	748	747	—

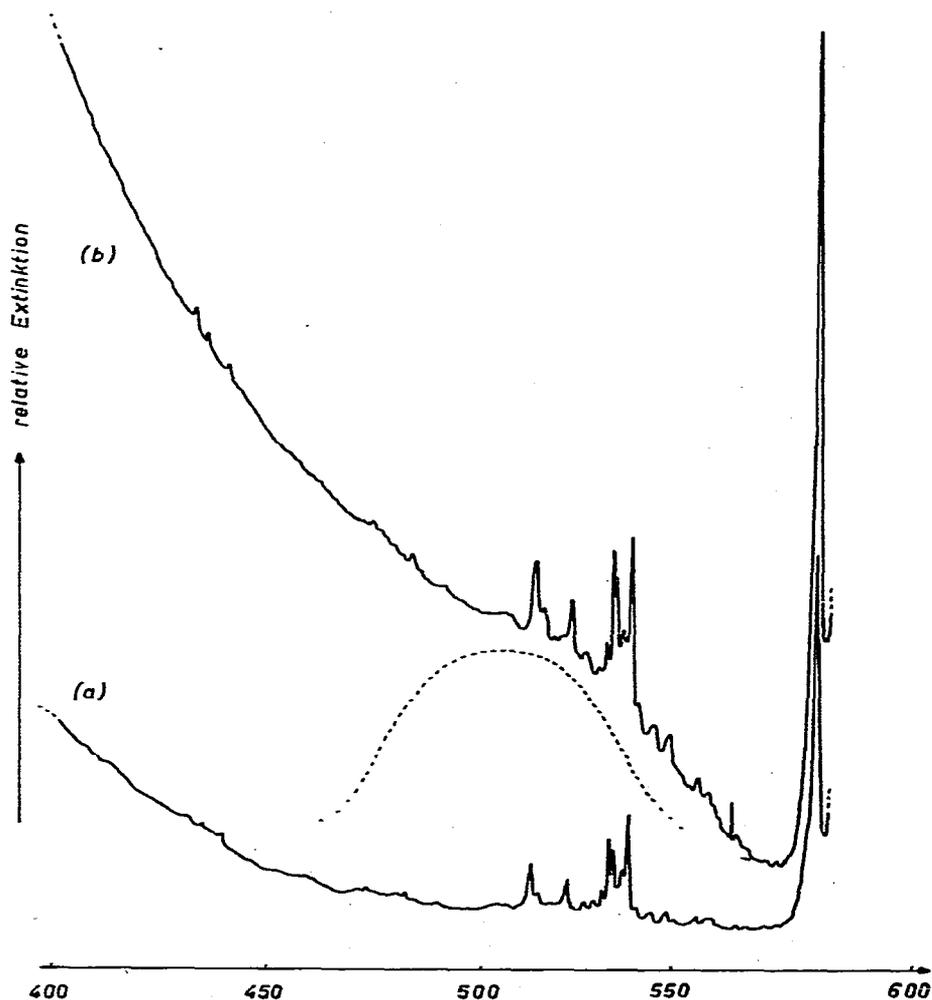


Fig. 1. Vergleich der optischen Spektren (Bereich zwischen 400 und 600 nm) von Cp_3Nd (a) und " $\text{Cp}_2\text{Nd-CC}(\eta\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (b)" (Lösungsmittel jeweils THF).

sich jedoch von den Spektren der entsprechenden Yb-Komplexe (vgl. Tab. 3). So fehlt in den IR-Spektren aller Nd-Verbindungen oberhalb 1900 cm^{-1} eine der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung zuordbare Absorption, während überraschenderweise sämtliche für reines Cp_3Nd typischen Banden auftreten.

Auch das optische Spektrum des Produkts mit $\text{R} = \text{n-C}_6\text{H}_{13}$ deutet sowohl für die Lösung (THF) als auch für polykristalline Proben (Teflon-Pressling) das Vorliegen von Cp_3Nd an. Einen besonders deutlichen Hinweis liefert das Erscheinungsbild des Spektrums im Bereich der sog. hypersensitiven $f-f$ -Übergänge zwischen Kristallfeld-Zuständen der Ionenterme ${}^4I_{9/2}$ und ${}^4G_{5/2}$, wo hinsichtlich der $f-f$ -Übergänge nahezu völlige Deckungsgleichheit mit authentischen Cp_3Nd -Spektren zustande kommt. Ähnliche Beobachtungen konnten kürzlich auch an einigen weiteren Vertretern des, offenbar ungewöhnlich labilen, Verbindungstyps " $[\text{Cp}_2\text{NdL}]_x$ " gemacht werden: Obwohl Cp_3Nd eindeutig mit H-aciden β -Diketonen und β -Ketoiminen (1/1) reagiert [15], sind die Lösungs- und Festkörperspektren der letztlich erhaltenen Produkte von entsprechenden Cp_3Nd -Spektren praktisch nicht unterscheidbar [7]. Im Gegensatz zum authentischen Cp_3Nd -Spektrum ist allerdings im Spektrum des Produkts " $\text{Cp}_2\text{NdCC-n-C}_6\text{H}_{13}$ " schon oberhalb von ca. 550 nm ein sehr ausgeprägter Anstieg der Absorption mit deutlichen Anzeichen für eine noch relativ intensitätsschwache, doch für einen $f-f$ -Übergang zu breite "Vorbande" bei ca. 500 nm zu erkennen (Fig. 1). Dieses für Nd^{III} -Verbindungen sehr ungewöhnliche Absorptionsverhalten liegt auch der rosa bis hellroten Farbe der Produkte zugrunde.

${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Yb-Alkinyl-Komplexe

Mit Ausnahme des Komplexes $[\text{Cp}_2\text{YbCCC}_6\text{H}_5]_x$ sind die in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen für Untersuchungen ihrer ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Toluol- d_6 ausreichend löslich. Für die Verbindung mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$ ergibt sich ein sehr übersichtliches und leicht interpretierbares Spektrum von sieben weit auseinanderliegenden Singulettis mit (in Richtung zunehmender Magnetfeldstärke) den relativen Intensitäten 2/2/2/2/2/3/10*. Die Signalzuordnung gelingt problemlos und eindeutig anhand der relativen "paramagnetischen Verschiebungen" und Intensitäten. Fig. 2 veranschaulicht die Lage der einzelnen Signale zusammen mit ihrer Temperaturabhängigkeit. Die δ vs. T^{-1} -Kurven verlaufen für alle Protonen des Komplexes in sehr guter Näherung linear, so dass hier indirekt auch auf eine Temperaturcharakteristik der magnetischen Suszeptibilität im Sinne der Curie-Weiss-Beziehung zu schliessen ist.

Das Spektrum der Verbindung mit $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$ weist erwartungsgemäss fünf Singulettis (2/2/2/3/10) auf, deren δ vs. T^{-1} -Kurven mit den in Fig. 2 gezeigten Geraden a bis d und g praktisch deckungsgleich verlaufen. Die ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen mithin für die zwei Verbindungen mit $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$ und $\text{n-C}_6\text{H}_{13}$ völlig analoge Molekül- und Elektronenstrukturen erwarten.

Wie ein Vergleich mit den ${}^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung $[\text{Cp}_2\text{YbO}_2\text{C-n-C}_4\text{H}_9]_2$ (Fig. 3) darlegt, sind die durch den Paramagnetismus des Yb^{III} -Ions in

* Das Cp-Ringprotonensignal ist für $\text{R} = \text{n-C}_6\text{H}_{13}$ und $\text{n-C}_4\text{H}_9$ stets von einem deutlich schwächeren Signal bei etwas höherem Feld ($\Delta\delta \approx 2\text{ ppm}$) flankiert.

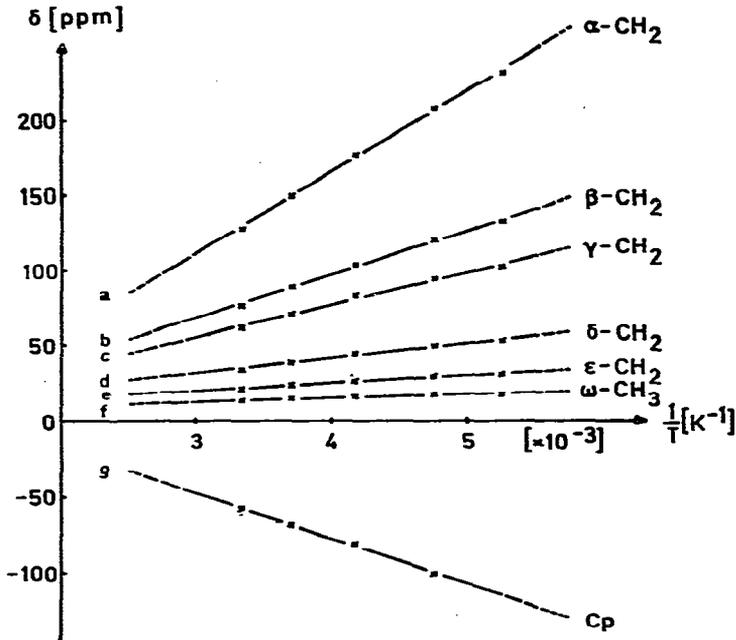


Fig. 2. Darstellung der ^1H -NMR-Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{YbCC}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3]$ (Lösungsmittel: Toluol- d_8 ; Standard: externes TMS) als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.

$[\text{Cp}_2\text{YbCCR}]_3$ bewirkten Signalauffächerungen ungewöhnlich gross. Es lässt sich unschwer zeigen, dass z.B. das α -C-atom der $\text{n-C}_4\text{H}_9$ -Gruppe im dimeren Valeriato-Komplex ähnlich weit von den zwei nächsten Yb-Atomen entfernt liegen sollte wie in einem hypothetischen Assoziat $[\text{Cp}_2\text{YbCC-n-C}_4\text{H}_9]_x$ mit $x =$

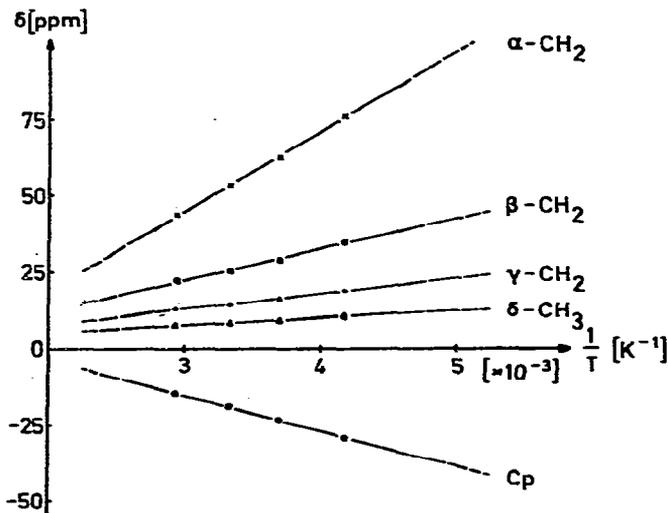


Fig. 3. Darstellung der ^1H -NMR-Verschiebungen von $[\text{Cp}_2\text{YbO}_2\text{C}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2]$ (Lösungsmittel: Toluol- d_8 ; Standard: TMS) als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.

TABELLE 4

¹H-NMR-VERSCHIEBUNGEN (IN ppm, BEZOGEN AUF TMS; LÖSUNGSMITTEL: TOLUOL-*d*₈) VON [Cp₂YbCCC₆H₁₁]_x IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR

T(K)	C ₅ H ₅	α-CH	β-CH	γ-CH	δ-CH
300	-56.6	82.7	73.9	61.8	47.6
	-59.6		79.0	66.0	56.4
230	-82.5	113.7	105.1	84.2	66.0
	-86.2		109.4	93.0	78.3
210	-92.7	134.6	117.3	92.5	73.6
	-95.8		125.3	102.4	86.6

2 oder 3 und symmetrischen $\text{>C}\equiv\text{C}-\text{R}$ -Brücken. Angesichts der bekannten Abhängigkeit der dipolaren NMR-Verschiebungen eines Kerns von seiner Lage relativ zum paramagnetischen Zentrum liegt daher der Gedanke nahe, dass sich in den Alkinylkomplexen der Einfluss mehrerer paramagnetischer Zentren auf jeweils einen Kern in optimaler Weise addiert. Ein nennenswerter "kumulativer Effekt" ist auf Grund rein geometrischer Betrachtungen eher im Fall von asymmetrischen als von symmetrischen Alkinyl-Brücken zu erwarten. Da kürzlich am Beispiel der Verbindung [(CH₃)₂AlCCCH₃]₂ die Existenz von Brücken des Typs (CH₃)₂Al—C≡C—CH₃ mit einer noch annähernd linearen Al—C≡C—C-An-



ordnung belegt werden konnte [16], erscheint die Diskussion einer entsprechenden nicht symmetrischen Verbrückung auch im vorliegenden Fall berechtigt.

Nach Zugabe von Pyridin-*d*₅ zu einer Lösung von [Cp₂YbCC-n-C₄H₉]₃ in Toluol-*d*₈ verschiebt sich das Cp-Protonensignal (bei 300 K) von -57.6 nach -31.5 ppm. Ein völlig analoges Verhalten zeigt auch die Verbindung [Cp₂YbCl]₂ (Toluol-*d*₈: -61.6 ppm, Toluol-*d*₈/Pyridin-*d*₅: -33.1 ppm). Die Ursache dürfte in beiden Fällen ein Aufbrechen der Cl- bzw. CCR-Brücken zugunsten der Ausbildung einkerniger Pyridin-Addukte sein. Weitere Anzeichen für grundlegende Veränderungen im Alkinylkomplex sind das Verschwinden der Alkylprotonen-Signale aus dem Tieffeldbereich des NMR-Spektrums * sowie gewisse Veränderungen in den *f-f*-Ligandenfeld-Spektren.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [Cp₂YbCCC₆H₁₁]_x zeigt zwischen 300 und 210 K das für eine fluktuierende Cyclohexylgruppe bzw. für nur eine starre Konformation zu erwartende [17] Siebenlinien-Spektrum sowie zwei weitere Signale im Bereich der Cp-Ringprotonen (Tab. 4). Das Ausbleiben einer "Verdoppelung" des C₆H₁₁-Spektrums unterhalb ca. 230 K deutet auf eine mögliche "sterische Einengung" des Aufenthaltsbereiches der C₆H₁₁-Gruppe hin und erinnert somit an das für die ebenfalls paramagnetische Verbindung Cp₃-UOC₆H₁₁ bekannte Verhalten [18] **.

Der Alkinylkomplexe mit R = Fc liefert ausser einem Cp-Protonensignal bei

* Stattdessen treten hier mehrere schwache Signale in der Nähe des Cp-Protonensignals auf.

** Das Auftreten mehrerer weiterer, allerdings sehr schwacher Signale bei hohem Feld schliesst die Ausbildung mehrerer konfigurationsstabiler Isomere (in sehr ungleichem Mengenverhältnis) nicht vollständig aus.

TABELLE 5

¹H-NMR-VERSCHIEBUNGEN (IN ppm, BEZOGEN AUF TMS; LÖSUNGSMITTEL: TOLUOL-d₈) VON [Cp₂YbCCF₃]_x IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR

T(K)	C ₅ H ₅ (Yb)		C ₅ H ₄ (Fe) ^a	C ₅ H ₅ (Fe) ^b			
300	-56.3	60.9	43.0 43.5	18.5	16.0	13.4	10.0
270	-67.4	71.2	49.5 50.5	20.9	18.0	14.9	10.7
240	-79.1	83.9	56.8 58.5	24.1	20.5	16.8	12.6
210	-92.9	98.4 100.0	65.5 67.7	28.1	24.1	19.0	14.9
190	-103.0	110.0 113.3	72.3 75.0	31.7	26.1	20.7	16.3

^a Rel. Int. 2/1/1. ^b Rel. Int. 1/2/1/1.

hohem Feld jeweils 3–4 Signale im Tieffeld-Bereich, die den vier Ringprotonen des monosubstituierten Cp-Liganden der Fc-Gruppe zuzuordnen sind (Tab. 5). Darüber hinaus erscheinen bei $\delta \sim 10$ bis 30 ppm überraschenderweise bis zu vier weitere Singulets von unterschiedlicher relativer Intensität, die grundsätzlich H-Atomen des unsubstituierten Cp-Liganden der Fc-Gruppe zuzuschreiben sein sollten. Auch diese Befunde lassen sich vorerst am ehesten im Sinne eines besonderen "sterischen Gedränges" im Bereich der Fc-Reste interpretieren.

Experimentelles

Sämtliche Operationen erfolgten unter strikter N₂-Schutzgasatmosphäre unter Verwendung frisch absolutierter, N₂-gesättigter Lösungsmittel. Die verschiedenen spektroskopischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt: PE 325 (IR-Spektren), Cary 17 (NIR/VIS-Spektren) und Bruker WH 90 (¹H-NMR-Spektren). Die Präparation der Teflon-Presslinge geschah nach Ref. 22. Zum Nachweis von Cyclopentadien diente der Gaschromatograph Fractovap 2400 T von C. Erber, Molmassebestimmungen (kryoskopisch in Benzol unter Ar) wurden von der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim (Ruhr) ausgeführt. Die Darstellung von Ferrocenylethin geschah nach bekannten Methoden r23t, alle übrigen 1-Alkine waren kommerzielle Präparate der Firma Merck-Schuchardt.

Zur Darstellung der einzelnen Produkte "Cp₂LnCCR" wird reines Cp₃Ln in jeweils 30 ml Toluol gelöst bzw. suspendiert und mit dem 1-Alkin im Überschuss versetzt. Nach kurzem Erwärmen (s. Tab. 6) am Rückfluss wird das Lösungsmittel zusammen mit dem überschüssigen Alkin entfernt und das zurückbleibende feste Produkt mehrmals mit Pentan gewaschen. Alternativ kann die Ausgangsverbindung Cp₃Ln auch mit dem Alkin überschichtet werden. Nach etwa zweistündigem Rühren bei ca. 60°C wird die überstehende Flüssigkeit abgezogen und das zurückbleibende Produkt nach mehrmaligem Waschen mit Pentan am HV getrocknet (Analysen s. Tab. 7).

TABELLE 6

ÜBERSICHT ÜBER DIE REAKTIONSBEDINGUNGEN BEI DER UMSETZUNG VON Cp_3Ln MIT 1-ALKINEN

R/Ln	Einwaage an		Reaktions- temperatur	Reaktions- zeit	Ausbeute bez. auf $LnCp_3$
	$LnCp_3$	1-Alkin			
n- C_4H_9/Yb	130 mg (0.35 mmol)	Hexin-1 0.2 ml (1.75 mmol)	119°C	10 Min.	88 mg (62.90%)
n- C_6H_{13}/Yb	407 mg (1.11 mmol)	Octin-1 0.3 ml (2.03 mmol)	110°C	10 Min.	372 mg (81.63%)
C_6H_{11}/Yb	301 mg (0.82 mmol)	HCCCy 0.1 ml (0.78 mmol)	Raum- temperatur	5 Min.	257 mg (76.68%)
Fc/Yb	277 mg (0.75 mmol)	HCCFc 380 mg (0.75 mmol)	110°C	10 Min.	289 mg (74.96%)
n- C_4H_9/Nd	255 mg (0.75 mmol)	Hexin-1 0.3 ml (2.63 mmol)	Raum- temperatur	16 Std.	221 mg (82.72%)
n- C_6H_{13}/Nd	250 mg (0.74 mmol)	Octin-1 0.3 ml (2.03 mmol)	Raum- temperatur	16 Std.	217 mg (76.82%)
Fc/Nd	72.6 (0.21 mmol)	HCCFc 45 mg (0.21 mmol)	Raum- temperatur	16 Std.	68 mg (65.78%)
C_6H_5/Yb	342 mg (0.93 mmol)	(ohne Toluol) HCCPh 0.3 ml (2.73 mmol)	60°C	2 Std.	327 mg (87.09%)

TABELLE 7

ANALYTISCHE DATEN UND FARBANGABEN FÜR DIE EINZELNEN PRODUKTE AUS Cp_3Ln UND 1-ALKIN

R/Ln	Analysen (gef. (ber.)) (%)			Molekulargewicht	Farbe
	Ln	C	H		
n- C_4H_9/Yb	44.30 (45.02)	43.70 (50.00)	4.84 (4.98)	946 (360)	orangerot
n- C_6H_{13}/Yb	43.25 (41.96)	51.32 (52.42)	5.30 (5.62)	1176 (388)	gelb
C_6H_{11}/Yb	39.55 (42.16)	46.56 (52.68)	4.89 (5.16)	—	orangerot
Fc/Yb	33.93 (33.78)	48.88 (51.58)	4.44 (3.74)	—	orange
C_6H_5/Yb	43.66 (42.79)	47.68 (53.47)	3.74 (3.74)	—	orangerot
n- C_4H_9/Nd	34.78 (40.56)	53.79 (54.05)	5.16 (5.39)	—	rosa
n- C_6H_{13}/Nd	41.14 (37.60)	54.64 (56.36)	5.70 (6.04)	—	rosa
Fc/Nd	22.87 (29.83)	55.10 (54.66)	5.10 (3.96)	—	orange

Darstellung von Dicyclopentadienylvaleriatoytterbium (III)

186.9 mg (0.55 mmol) Cp_2YbCl werden in 30 ml Toluol gelöst und mit 68 mg (0.55 mmol) Natriumvaleriat versetzt. Man lässt drei Tage bei Raumtemperatur rühren und filtriert die entstandene gelbe Lösung vom Niederschlag ab. Die Lösung wird eingeeengt, und der gelbe Rückstand nach mehrmaligem Waschen mit Pentan am HV getrocknet. Ausbeute: 110 mg = 49.3%. Analysen: Gef.: C, 44.01; H, 5.37. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Yb}$ (304.7), ber.: C, 44.56; H, 4.74%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie Herrn W. Jahn für die Überlassung von Ferrocenylethin.

Literatur

- 1 R.E. Maginn, S. Manstyrskyj und M. Dubeck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 672.
- 2 T.J. Marks, *Progr. Inorg. Chem.*, **24** (1978) 52.
- 3 H. Schumann in T.J. Marks und R.D. Fischer (Hrsg.), *Organometallics of the f-Elements*, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht (Holland), 1979, S. 81.
- 4 M. Tsutsui und N. Ely, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 4042.
- 5 N.M. Ely und M. Tsutsui, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 2680.
- 6 Hinsichtlich der homologen Sc-Verbindung vgl. R.S.P. Coutts und P.C. Wailes, *J. Organometal. Chem.*, **25** (1970) 117.
- 7 G. Bielang, Dissertation, Universität Hamburg, 1979; R.D. Fischer und G. Bielang in N. Edelstein (Hrsg.), *Chemistry of the Lanthanides and Actinides*, ACS Special Publication, Washington, D.C. (U.S.A.), im Erscheinen.
- 8 Siehe D.J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York u. London, 1965.
- 9 J. Chriment und J.-J. Delpuech, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1977) 407.
- 10 F.G. Bordwell, D. Algrim und H.E. Fried, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1979) 726.
- 11 T. Mole und J.R. Surtees, *Austr. J. Chem.*, **17** (1964) 1229.
- 12 E.A. Jeffery und T. Mole, *J. Organometal. Chem.*, **11** (1968) 393.
- 13 W.J. Evans und A.L. Wayda, *Abstract of Papers, ACS-Meeting Washington, D.C. (U.S.A.)*, September 1979, INOR 159.
- 14 W.S. Matthews, J.E. Bares, J.E. Bartmess, F.G. Bordwell, F.J. Cornforth, G.E. Drucker, Z. Margolin, R.J. McCallum, G.J. McCollum und N.R. Vanier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 7006.
- 15 R.D. Fischer und G. Bielang, *Inorg. Chim. Acta*, **36** (1979) L389.
- 16 A. Almennigen, L. Fernholt und A. Haaland, *J. Organometal. Chem.*, **155** (1978) 245.
- 17 R. v. Ammon, R.D. Fischer und B. Kanellakopoulos, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 1072.
- 18 R. v. Ammon, R.D. Fischer und B. Kanellakopoulos, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 45.
- 19 W. Fries, W. Schwarz, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, **159** (1978) 373.
- 20 A.E. Gebala und M. Tsutsui, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 91.
- 21 A.D. Jenkins, M.F. Lappert und R.C. Srivastava, *J. Organometal. Chem.*, **23** (1970) 165.
- 22 H. Schmieder, E. Dornberger und B. Kanellakopoulos, *Appl. Spektroskopie*, **24** (1970) 499.
- 23 M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier und M. Applebaum, *J. Organometal. Chem.*, **6** (1966) 173.