

Preliminary communication

METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANOIDE

XI*. DICYCLOPENTADIENYLLUTETIUMHYDRID

HERBERT SCHUMANN* und WOLFGANG GENTHE

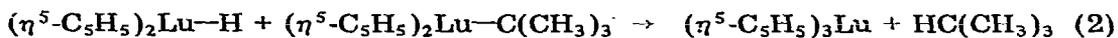
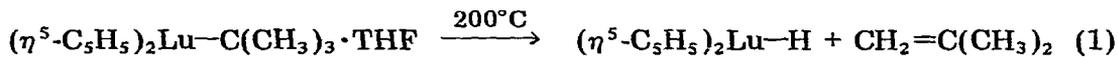
*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. März 1981)

Summary

Di- η^5 -cyclopentadienyltrimethylsilylmethyl lutetium as well as di- η^5 -cyclopentadienylbenzyl lutetium react with hydrogen at elevated pressure yielding di- η^5 -cyclopentadienyl lutetium hydride, which can be prepared also from di- η^5 -cyclopentadienylchloro lutetium and sodium hydride.

Wasserstoffverbindungen der Lanthanoide sind bislang nur in Form der unstöchiometrischen Hydride LnH_x ($x = 2 \dots 3$) [2] und von einigen Boranatkomplexen bekannt [3]. Wir fanden kürzlich, dass Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-*t*-butyl-lutetium bei 200°C unter Bildung von iso-Buten-1 und iso-Butan im Molverhältnis 1/1 zerfällt (Gl. 1, 2). Da aus dem Reaktionsgefäß ausserdem Tris(η^5 -cyclopentadienyl)lutetium heraussublimiert, wird eine intermediäre Bildung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lutetiumhydrid sehr wahrscheinlich

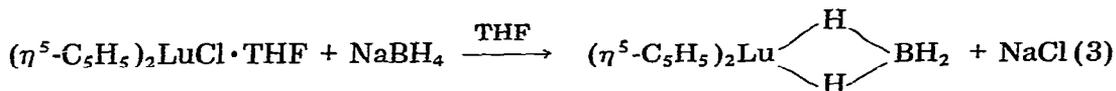


Aber auch bei der thermischen Zersetzung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lutetium-alkylverbindungen mit Alkyl = $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ wird Tris(η^5 -cyclopentadienyl)lutetium gebildet. Als weitere Zersetzungsprodukte werden hier Tetramethylsilan, Neopentan und Toluol gefunden [4].

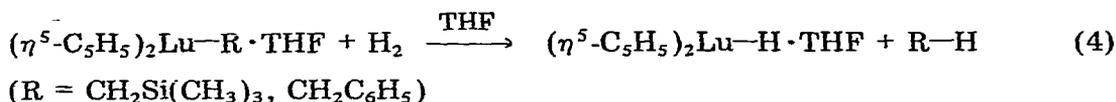
Um diesen Reaktionsmechanismus aufzuklären, versuchten wir Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lutetiumhydrid auf anderen Wegen zu erhalten. Das aus Bis(η^5 -cyclopentadienyl)chloro lutetium und Natriumborant (Gl. 3) sich in Form

*X. Mitteilung siehe Ref. 1.

von farblosen Kristallen bildende Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lutetium-boranat ($^1\text{H-NMR-Spektrum}$ in C_6D_6 : 6.14s ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), 3.28m und 1.11m (THF), 1.07q (1/1/1/1), $J(\text{BH})$ 84 Hz; $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ in C_6D_6 : 110.7 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), 73.6 und 25.5 (THF)) führte bei der Umsetzung mit einer starken Base wie Pikolin nicht zu einem isolierbaren Hydrid.



Erfolgreich verlief dagegen die Hydrogenolyse (Gl. 4) sowohl von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)trimethylsilylmethyl-lutetium als auch von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)benzyl-lutetium bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar.



Die in beiden Fällen neben Tetramethylsilan bzw. Toluol gefundenen Verbindungen sind identisch und konnten durch ihre $^1\text{H-NMR-}$ und $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ und vollständige Elementaranalysen abgesichert werden.

Auch bei der Umsetzung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)chlorolutetium mit Natriumhydrid in stöchiometrischem Verhältnis, ein Überschuss von NaH führt zu teilweiser Hydrierung der Cyclopentadienylringe, erhält man farblose Kristalle, die im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Bruker WH 400) 2 Signale bei -29.14 und -30.36 ppm aufweisen (Gl. 5).



Letztere Verbindung zeigt ein temperaturabhängiges $^1\text{H-NMR-Spektrum}$. Während das Signal der Cyclopentadienyl-Protonen bei 5.85 ppm und ein Multiplett der THF-Protonen bei 1.35 ppm konstant bleibt, spaltet das bei $+55^\circ\text{C}$ bei 3.33 ppm liegende Multiplett der CH_2O -Protonen des THF knapp unterhalb Raumtemperatur in 2 Multipletts bei 3.05 und 3.60 ppm auf, was für einen Austausch unter Bildung koordinationspolymerer Organolutetium- $n(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu-H} \cdot \text{THF} \rightleftharpoons \{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu-H}]_n \cdot n/2\text{THF}\} + n/2\text{THF}$ (6)

hydride spricht (Gl. 6). Eine eventuelle Temperaturabhängigkeit des hydridischen Wasserstoffs ist bisher nicht messbar gewesen.

In den IR-Spektren findet man Absorptionen für $\nu(\text{Lu-H})$ bei 770 und 720 cm^{-1} , und für $\nu(\text{Lu-D})$ der entsprechend dargestellten Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu-D} \cdot \text{THF}$ bei 540 und 510 cm^{-1} , was für H-verbrückte Struktur der Verbindungen spricht. Eine weitergehende Klärung wird von einer in Angriff genommenen Röntgenstrukturanalyse erwartet.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lutetiumhydrid reagiert nicht mit Olefinen wie Ethylen, iso-Buten-1, Cyclohexen oder Styrol. Dagegen bildet die Verbindung bei der Umsetzung mit Trimethylchlorosilan Trimethylsilan und Bis(η^5 -cyclopentadienyl)chlorolutetium. Hexamethyldisilan wird bei dieser Reaktion nicht gefunden.

Arbeitsvorschrift.

Hydrogenolyse von Dicyclopentadienyl-alkyl-lutetium-Verbindungen. In einem Schlenkgefäß werden 1.26 g (2.7 mMol) $\text{Cp}_2\text{LuCH}_2\text{SiMe}_3 \cdot \text{THF}$ eingewogen, in 8 ml THF gelöst und in einen mit Argon gefüllten Autoklaven eingebracht. Bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar scheiden sich aus der THF-Lösung nach 3 Tagen farblose Kristalle ab. Der Autoklav wird über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle entspannt und die sich gebildeten Kristalle von der überstehenden Lösung abgefrittet und mit wenig THF gewaschen. Ausbeute 0.84 g (81% d.Th.) $\text{Cp}_2\text{LuH} \cdot \text{THF}$. Analysen: Gef.: C, 44.30; H, 4.96; Lu, 46.4. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{LuO}$ (378.28 ber: C, 44.44; H, 5.03, Lu, 46.30%).

Dicyclopentadienyl-hydrido-lutetium. In einem Schlenkkolben werden 9.30 g (19 mMol) $\text{Cp}_2\text{LuCl} \cdot 2\text{THF}$ in 150 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Suspension von 0.48 g (20 mMol) Natriumhydrid versetzt und 2 Tage gerührt. Beim Abkühlen der klaren Lösung scheiden sich bei -30°C farblose Kristalle ab. Durch Waschen des Rückstandes mit THF und erneutes Abkühlen der Lösung erhält man insgesamt 4.75 g (65% d.Th.) $\text{Cp}_2\text{LuH} \cdot \text{THF}$. Analysen: Gef.: C, 44.57; H, 4.99; Lu, 46.47%.

Dank. Dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin (ERP Sondervermögen, Projekt 2327) danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Schumann und F.W. Reier, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) C10.
- 2 W.G. Bos und K.H. Gayer, *J. Nucl. Mat.*, 18 (1966) 1.
- 3 T.J. Marks und G.W. Grynkewich, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1302.
- 4 H. Schumann, W. Genthe, 2nd Chem. Cong. North American Continent. Las Vegas, USA 1980.