

Preliminary communication

METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANOIDE

X*. BIS(η^5 -CYCLOPENTADIENYL)CHLOROLUTETINYLMETHYLENTRI-PHENYLPHOSPHORAN: EIN ZWITTERIONISCHES METALLOORGANYL DER LANTHANOIDENREIHE

HERBERT SCHUMANN* und FRIEDRICH WILHELM REIER

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

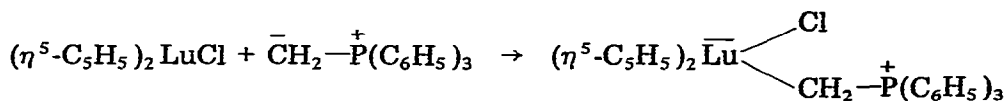
(Eingegangen den 14. Januar 1981)

Summary

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)chlorolutetium reacts with methylenetriphenylphosphorane yielding a stable 1/1 complex, which was proved to be a zwitterionic organometallic compound having a Lu—CH₂ σ -bond by NMR spectroscopy.

Phosphor-Ylide sind seit ca. 10 Jahren als interessante Hilfsmittel zur Synthese metallorganischer Verbindungen der Nebengruppenelemente mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen bekannt [2]. Während mit den elektronenreichen Übergangsmetallen der VIII., I. und II. Nebengruppen erstaunlich stabile Verbindungen mit endständigen und verbrückenden Ylid-Einheiten isoliert werden konnten, bereitete die Ylidchemie mit Derivaten der elektronenarmen "Early-Transition-Elements" wie auch der Lanthanoiden und Aktinoiden zunächst Schwierigkeiten. So wird die Isolierung der Lanthanoiden-Derivate Ln[(CH₂)₂-P(CH₃)₂]₃ [3] durch die gleichzeitige Bildung zahlreicher Nebenprodukte sehr erschwert [4]. Auch das einzige, bis heute bekannt gewordene Aktinoiden-Derivat hat eine ungewöhnliche Struktur [5].

Wir fanden nun, dass Bis(η^5 -cyclopentadienyl)lutetiumchlorid mit Methylene-triphenylphosphoran in Toluol unter Bildung eines 1/1-Komplexes reagiert, wobei das Ylid über die carbanoiden Methylengruppe kovalent an Lutetium gebunden wird. Es resultiert eine zwitterionische metallorganische Verbindung mit einer η^1 -Lutetium-Kohlenstoff-Bindung.



*IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1

KERNRESONANZDATEN VON $[\text{CH}_3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-CH}_2$ UND $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (Bruker WP 80, ^1H - und ^{13}C -Spektren gegen TMS, ^{31}P -Spektren gegen 85%ige H_3PO_4 , Verschiebungen in ppm, positiv nach niedrigerem Feld)

	$[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]\text{Cl}$ in Cl_2CD_2	$\text{Ph}_3\text{P-CH}_2$ in C_6D_6	$\text{Cp}_2\text{Lu} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{PPh}_3 \end{cases}$ in C_6D_6
$^1\text{H-NMR}$			
$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	7.4m	7.45m	7.3m
$\delta(\text{CH}_3)$	2.4d	—	—
$^2\text{J}(\text{HP})$	13 Hz	—	—
$\delta(\text{CH}_2)$	—	0.83d	0.92d
$^2\text{J}(\text{HP})$	—	7.5 Hz	17.5 Hz
$\delta(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	—	—	6.1s
$^{31}\text{P-NMR}$			
δ	23.8	19.8	34.2
$^{13}\text{C-NMR}$			
$\delta(\text{CH}_2)/(\text{CH}_3)$	9.8qq	-4.2tt	7.5tt
$^1\text{J}(\text{CH})$	132.8	152.8	118
$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$			
$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	128m	130m	129.5m
$\delta(\text{CH}_3)$	9.8d	—	—
$^1\text{J}(\text{CP})$	83.7	—	—
$\delta(\text{CH}_2)$	—	-4.2d	7.5d
$^1\text{J}(\text{CP})$	—	99.6	28.8
$\delta(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	—	—	110.2s

Die farblose, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung ist in Ether, Tetrahydrofuran, Benzol oder Toluol leicht löslich und zerfällt erst oberhalb 172°C ohne vorher zu schmelzen. Die in Tab. 1 gemeinsam mit den Vergleichssubstanzen Methyltriphenylphosphoniumchlorid und Methyltriphenylphosphoran aufgeführten Kernresonanzdaten des Komplexes beweisen die vorgeschlagene Struktur.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt bei Raumtemperatur ein scharfes Signal für die beiden $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Ringe bei 6.1 ppm und lässt, verglichen mit dem freien Ylid, erhebliche Veränderungen in der elektronischen Umgebung der beiden Methyldprotonen erkennen. Dieses äussert sich weniger in der erwarteten Tieffeldverschiebung von nur 0.1 ppm, als vielmehr in einer Vergrösserung der Kopplungskonstanten $^2\text{J}(\text{HP})$ von 7.5 Hz für $\text{CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ auf 17.5 Hz im Komplex.

Gleiches gilt in verstärktem Masse für das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum. Die durch die Bildung der Lu-CH_2 -Bindung bewirkte Abnahme der Elektronendichte am Ylidkohlenstoffatom wird in einer deutlichen Tieffeldverschiebung seiner Resonanzsignale von -4.2 ppm für $\text{CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ auf +7.5 ppm im Komplex sichtbar, womit das Signal in den Bereich fällt, der für $\text{CH}_3\text{-PR}_3$ angegeben wird (um 10 ppm) [6]. Auffallend ist die um etwa 2/3 drastisch verkleinerte Kopplungskonstante $^1\text{J}(\text{CP})$ von 28.8 Hz, im Vergleich mit den 99.6 Hz für $\text{CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und 83.7 Hz für $[\text{CH}_3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}^-$. Diese auch an anderer Stelle gemachte Beobachtung [7] kann, die Gültigkeit des Fermi-Kontakt-Mechanismus unterstellt, mit einer erheblich verminderten Elektronendichte in der P-C-Bindung im Komplex erklärt werden.

Das Protonen-unentkoppelte $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Anwesenheit

von 2 Protonen am Ylidkohlenstoff und liefert einen Wert für die Kopplungskonstante $^1J(\text{CH})$ von 118 Hz. Die entsprechende Kopplung für das freie Ylid beträgt 152.8 Hz, während sie im Ethylen bei 156 Hz liegt. In beiden Fällen liegt sp^2 -Hybridisierung am Ylidkohlenstoff vor. Die für den Komplex gefundenen 118 Hz entsprechen dagegen den für sp^3 -Kohlenstoff angegebenen Kopplungskonstanten (125 Hz für CH_4). Größere Abweichungen vom erwarteten Wert werden dann beobachtet, wenn der entsprechende Kohlenstoff partielle Ladungen trägt. So beträgt beispielsweise die Kopplungskonstante $^1J(\text{CH})$ im Methylolithium 98 Hz [8], im System $\text{Zr}-\text{CH}-\text{P}$ 120 Hz [7] oder im System $\text{Ta}=\text{CH}-\text{R}$ 90 Hz [9], anstelle der erwarteten 156 Hz.

Die Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Resonanzsignals um 14.4 ppm gegenüber $\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ist sicherlich auf den Einfluss der dem Phosphoratom benachbarten Ylidfunktion zurückzuführen. Die Einbeziehung der Ylidfunktion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung hat offenbar auch eine stärkere Entschirmung des Phosphoratoms zur Folge.

Bei der Hydrolyse des Komplexes wird die Lutetium-Kohlenstoff-Bindung wieder gespalten, was durch die eindeutige Identifizierung von Methyltriphenylphosphoniumchlorid im ^{31}P -NMR-Spektrum belegt wird. Eine Spaltung der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung wird nur in sehr geringem Masse beobachtet, wie die sehr geringe Intensität des, dem Triphenylphosphan zuzuordnenden Signals zeigt.

Arbeitsvorschrift. Alle Arbeiten wurden unter reinem Argon und in über Kalium getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

In einem 50 ml Kolben werden 2.8 g (8.2 mMol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCl}$ in 10 ml Toluol suspendiert. In diese farblose Suspension werden dann 2.1 g (7.6 mMol) $\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, gelöst in 15 ml Toluol bei Raumtemperatur langsam zuge tropft. Die durch das freie Ylid intensiv gelb gefärbte Lösung beginnt sich nach wenigen Minuten langsam zu entfärben, bis nach etwa einstündigem Rühren eine farblose Lösung entstanden ist. Von einem geringen Niederschlag wird abgetrennt, und das Lösungsmittel im Vacuum bei 40°C abgezogen. Es verbleibt ein farbloser Feststoff. Ber.: C, 56.46; H, 4.41; Cl, 5.57; Lu, 28.35; P, 5.02. $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{ClLuP}$ (616.96). Gef.: C, 56.59; H, 4.53; Cl, 5.62; Lu, 28.23; P, 5.22%. Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 587. IR (in Nujol): 1320s, 1270s, 1170Sch, 1125st, 1075s, 1030m, 1005m, 965s, 910m, 855s, 748(Sch), 728st, 690m, 508st, 390s(br) cm^{-1} .

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, J. Pickardt und N. Bruncks, *Angew. Chem.*, **93** (1981) 127.
- 2 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, **8** (1975) 62.
- 3 H. Schumann und S. Hohmann, *Chemiker Ztg.*, **100** (1976) 336.
- 4 H. Schumann und F.W. Reier, in Vorbereitung.
- 5 R.F. Cramer, R.B. Maynard und J.W. Gilje, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 2564.
- 6 G.A. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1973) 7736.
- 7 J.G. Baldwin, N.L. Kedel, C.E. Strouse und W.C. Kaska, *Z. Naturforsch. B*, **35** (1980) 1289.
- 8 M.H. Chisholm und S. Godleski, *Progr. Inorg. Chem.*, **20** (1976) 299.
- 9 R.R. Schrock und J.D. Fellman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3359.