

Journal of Organometallic Chemistry, 269 (1984) 21–27
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANOIDEN

XX *. CYCLOPENTADIENYLLUTETIUMDERIVATE VON TRIPHENYLMETHYLENPHOSPHORAN

HERBERT SCHUMANN* und FRIEDRICH WILHELM REIER

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

(Eingegangen den 17. Februar 1984)

Summary

Tricyclopentadienyllutetium tetrahydrofuranate reacts with triphenylmethylenephosphorane with the formation of tricyclopentadienyllutetium triphenylmethylenephosphorane. A lutetium-containing metallacycle, 1,1-diphenyl-3,3-dicyclopentadienyl-1-phospha-3-luteto-indane, is formed by the decomposition of dicyclopentadienyl(methyl)lutetium triphenylmethylenephosphorane, by the reaction of dicyclopentadienylchlorolutetium triphenylmethylenephosphorane with sodium hydride or by the reaction of dicyclopentadienyllutetium chloride with lithium triphenylphosphonium methylide, respectively. The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the new compounds are discussed.

Zusammenfassung

Tricyclopentadienyllutetium-tetrahydrofuranat reagiert mit Triphenylmethylenphosphoran unter Bildung von Tricyclopentadienyllutetium-triphenylmethylenphosphoran. Der Metallacyclus 1,1-Diphenyl-3,3-dicyclopentadienyl-1-phospha-3-luteto-indan entsteht bei der Zersetzung von Dicyclopentadienyl(methyl)lutetium-triphenylmethylenphosphoran, bei der Umsetzung von Dicyclopentadienylchlorolutetium-triphenylmethylenphosphoran mit Natriumhydrid, bzw. bei der Reaktion von Dicyclopentadienyllutetiumchlorid mit Lithium-triphenylmethylenphosphoran. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der neuen Verbindungen werden diskutiert.

Die erst in den letzten Jahren untersuchten Reaktionen von Verbindungen der Lanthanoide oder Aktinoide mit Phosphoryliden führten zu sehr interessanten neuen

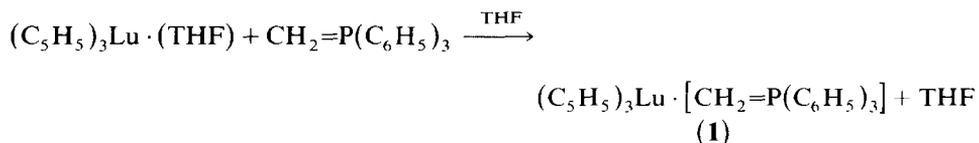
* XIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Metallorganen und bewiesen damit erneut die grosse Bedeutung der Phosphorylide als Synthesebausteine in der Metallorganischen Chemie [2]. Neben den zu einer grossen Strukturvielfalt führenden chelatisierenden Lithium-diorganophosphonium-bis(methyliden) [3–7] wurden auch Ylide vom Typ $R_3P=CH_2$ zur Synthese neuer Metallorganyle der Lanthanoide herangezogen [8,9]. In Fortführung unserer Arbeiten über Lutetiumkomplexe von Triphenylmethylphosphoran wird hier über zwei neue Vertreter dieser Verbindungsklasse berichtet.

Tricyclopentadienyllutetium-triphenylmethylphosphoran

Kürzlich konnten wir zeigen, dass Tetrahydrofuran aus Dicyclopentadienyl-(organyl)lutetium-Komplexen vom Typ $(C_5H_5)_2LuR \cdot (THF)$ durch die gegenüber Lanthanoidorganen stärkeren Lewis-Basen wie Pyridin [10], Triethylamin [11] oder auch durch Phosphorylide [9] verdrängt werden kann. Auf diese Weise gelang die Synthese der folgenden Ylidkomplexe von Dicyclopentadienyllutetium-Derivaten: $(C_5H_5)_2LuCl \cdot [CH_2P(C_6H_5)_3]$ [8], $(C_5H_5)_2Lu(t-C_4H_9) \cdot [CH_2P(C_6H_5)_3]$ [9], $(C_5H_5)_2Lu(CH_2SiMe_3) \cdot [CH_2P(C_6H_5)_3]$ [9] und $(C_5H_5)_2Lu(t-C_4H_9) \cdot [Me_3SiCHP(CH_3)_3]$ [9].

Eine derartige Verdrängungsreaktion wurde auch zur Darstellung von Tricyclopentadienyllutetium-triphenylmethylphosphoran **1** herangezogen. So entsteht diese Verbindung beim Versetzen einer Lösung von Tricyclopentadienyllutetium in Tetrahydrofuran mit der stöchiometrischen Menge Triphenylmethylphosphoran bereits nach kurzem Rühren bei 20°C als farbloser Niederschlag und kann durch Behandlung mit einem 1/1 Gemisch aus Tetrahydrofuran und Pentan in kristalliner Form erhalten werden:



1 ist bis 108°C thermisch stabil. Bei höheren Temperaturen zerfällt die Verbindung ohne vorher zu schmelzen. Sie löst sich nicht in Pentan, Toluol und Ether, und nur wenig in Tetrahydrofuran; in Methylchlorid tritt, teilweise schon bei tiefen Temperaturen, Zersetzung ein.

Das 1H -NMR-Spektrum der Verbindung, aufgenommen von einer CD_2Cl_2 -Lösung bei $-70^\circ C$, weist ein Singulett bei 5.6 ppm für die Protonen der Cyclopentadienylliganden, ein Multiplett für die Phenylprotonen im Bereich zwischen 7.2 bis 7.9 ppm, sowie ein Dublett für die Methylprotonen bei 0.83 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^2J(HP)$ 17.4 Hz auf. Der Wert dieser Kopplungskonstanten stimmt mit den entsprechenden Werten, die für andere Lutetinyltriphenylmethylphosphorane ermittelt wurden (17.5 Hz sowohl für $(C_5H_5)_2LuCl \cdot [CH_2P(C_6H_5)_3]$ als auch für $(C_5H_5)_2Lu(t-C_4H_9) \cdot [CH_2P(C_6H_5)_3]$) gut überein. Er unterscheidet sich jedoch deutlich von dem Wert von 13 Hz für $(C_6H_5)_3PCH_3Cl$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt **1** ein Signal bei 21.6 ppm gegenüber Phosphorsäure.

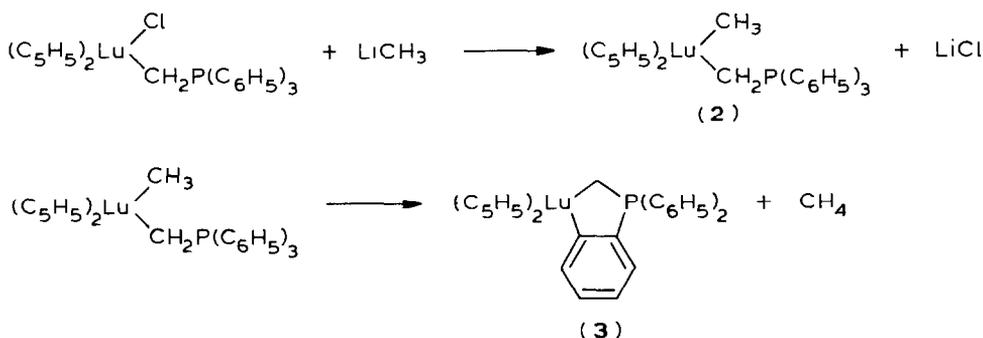
Die Aufnahme der NMR-Spektren wird sehr erschwert durch die in CD_2Cl_2 oder CH_2Cl_2 bereits bei tiefen Temperaturen langsam einsetzende Zersetzung der Verbindung zu $(C_5H_5)_3Lu$ und $(C_6H_5)_3PCH_3Cl$. Andere Ylidkomplexe wie z.B. $(C_5H_5)_2Lu(CH_2SiMe_3) \cdot [CH_2P(C_6H_5)_3]$ sind über längere Zeit, sogar bei Raum-

temperatur in diesen Lösungsmitteln beständig. Bei vorsichtiger Pyrolyse von **1** entsteht Triphenylphosphin als Hauptprodukt. **1** reagiert bei Zimmertemperatur und unter Normaldruck mit CO zu einer bisher noch unaufgeklärten Verbindung, deren IR-Spektrum eine starke Bande bei 1585 cm^{-1} aufweist.

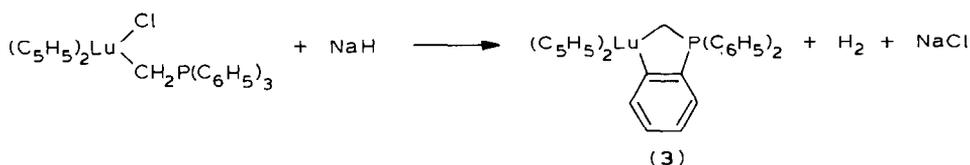
1,1-Diphenyl-3,3-dicyclopentadienyl-1-phospha-3-luteto-indan

Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid reagiert mit überschüssigem Triphenylmethylphosphoran, über eine Umylidierung, unter Bildung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{-CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, einem Phosphorylid, in dem ein Wasserstoffatom der ylidischen Methylengruppe durch den Dicyclopentadienyl(chloro)zirkonyl-Rest ersetzt ist [12]. Dicyclopentadienyllutetiumchlorid reagiert anders. Mit stöchiometrischen Mengen Triphenylmethylphosphoran wird ein 1:1 Komplex gebildet [8]; und auch mit einem Überschuss an Ylid kann kein Komplex mit dem Bindungselement $\text{Lu}-\text{CH}=\text{PR}_3$ gewonnen werden.

Dieser 1:1 Komplex, Dicyclopentadienyl(chloro)lutetium-triphenylmethylphosphoran, reagiert mit Lithiummethyl bereits bei -78°C unter Abspaltung von Lithiumchlorid. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt im Vergleich zum Spektrum der Ausgangsverbindung [8] ein zusätzliches Signal bei -0.4 ppm für die an Lutetium gebundene Methylgruppe. Die Isolierung dieses Dicyclopentadienyl(methyl)lutetium-triphenylmethylphosphorans (**2**) war, bedingt durch dessen raschen Zerfall sehr erschwert. Die Verbindung zerfällt, besonders beim Erwärmen unter Abspaltung von Methan und Bildung von 1,1-Diphenyl-3,3-dicyclopentadienyl-1-phospha-3-luteto-indan (**3**):

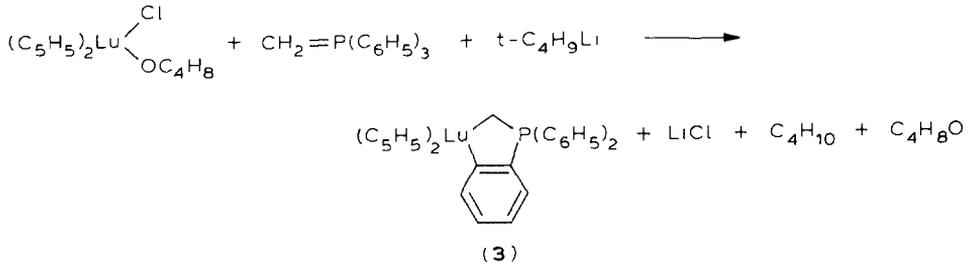


Analog entsteht **3** bei der Reaktion von Dicyclopentadienylchlorolutetium-triphenylmethylphosphoran mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran bei -15°C durch Abspaltung von Wasserstoff aus dem als Primärprodukt anzunehmenden Hydrid $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(\text{H})[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$:



Eine dritte Möglichkeit zur Darstellung des Metallacyclus **3** ergibt die Reaktion

zwischen Dicyclopentadienyllutetiumchlorid bzw. dessen Tetrahydrofuran-Komplex und der durch Metallierung von Triphenylmethylenphosphoran mit *t*-Butyllithium in Tetrahydrofuran erhaltenen tiefroten Lösung. Hierbei bleibt zunächst die rote Farbe erhalten. Erst nach mehreren Stunden Rühren bei -78°C verblasst die Lösung, wobei Lithiumchlorid ausfällt. Durch Einengen der verbleibenden gelben Lösung wird analysenreines **3** durch Kristallisieren aus Ether gewonnen:



Da bei der Reaktion zwischen *t*-Butyllithium und Triphenylmethylenphosphoran die Metallierung am Methylenkohlenstoffatom und nicht an einem der Phenylringe stattfindet [13], muss als Zwischenprodukt $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ angenommen werden, das sich durch einen nucleophilen Angriff des Lutetiums auf den *ortho*-Kohlenstoff eines Phenylringes und Wanderung des verdrängten Protons zur Methylenbrücke stabilisiert.

Einen entsprechenden Metallacyclus konnte Watson [10] auch aus Bis(pentameth-

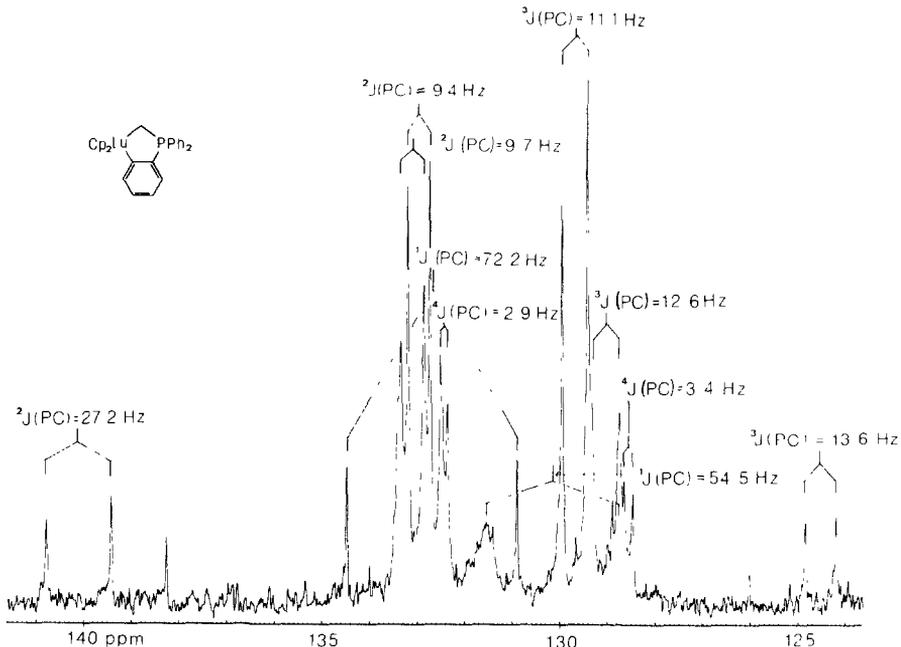
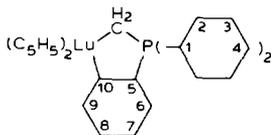


Fig. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum (protonenentkoppelt) von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4)$ (**3**) im Bereich zwischen 124 und 141 ppm.

TABELLE 1

^{13}C -KERNRESONANZDATEN VON $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4)$ (3) (Bruker WP 80, gegen TMS), chemische Verschiebung in ppm, positives Vorzeichen nach niedrigerem Feld, Kopplungskonstanten in Hz



$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	109
$\delta(\text{CH}_2)$	7.6, $^1J(\text{PC})$ 29.1
$\delta(\text{C}(1))$	132.7, $^1J(\text{PC})$ 72.2
$\delta(\text{C}(2))$	133.0, $^2J(\text{PC})$ 9.4
$\delta(\text{C}(3))$	129.7, $^3J(\text{PC})$ 11.1
$\delta(\text{C}(4))$	132.4, $^4J(\text{PC})$ 2.9
$\delta(\text{C}(5))$	130.2, $^1J(\text{PC})$ 54.5
$\delta(\text{C}(6))$	140.1, $^2J(\text{PC})$ 27.2
$\delta(\text{C}(7))$	124.5, $^3J(\text{PC})$ 13.6
$\delta(\text{C}(8))$	128.6, $^4J(\text{PC})$ 3.4
$\delta(\text{C}(9))$	129.1, $^3J(\text{PC})$ 12.6
$\delta(\text{C}(10))$	133.1, $^2J(\text{PC})$ 9.7

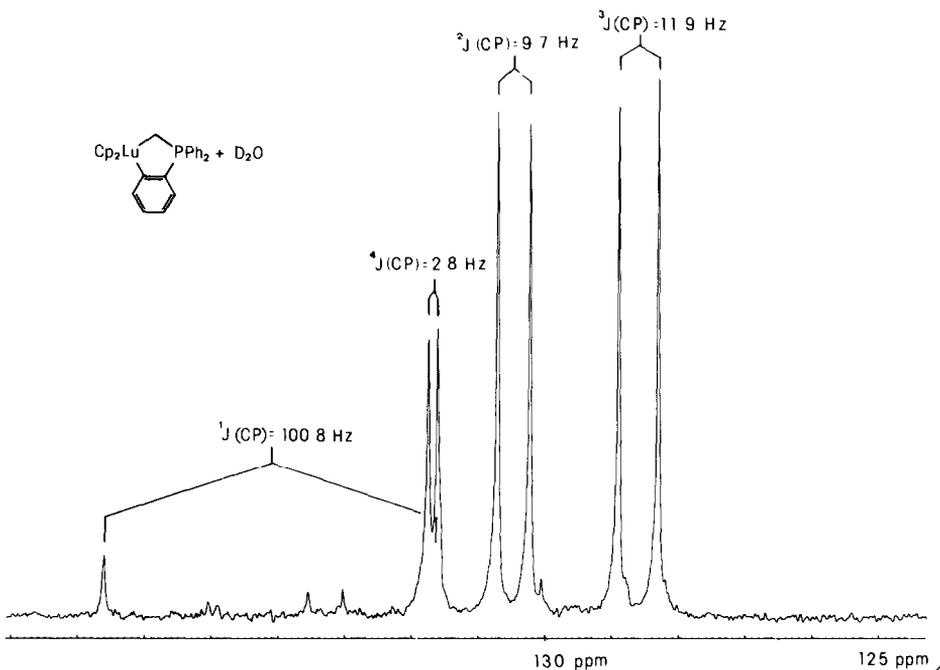


Fig. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum (protonenentkoppelt) von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4)$ (3) nach der Reaktion mit D_2O im Bereich zwischen 124 und 138 ppm.

ylcyclopentadienyl)lutetiumhydrid oder -methyl und Triphenylmethylenphosphoran durch C–H-Aktivierung und anschließende Abspaltung von H₂ oder CH₄ erhalten.

Das ¹H-NMR-Spektrum des auf diesen drei Wegen erhaltenen Produktes zeigt neben dem scharfen Singulett-Signal für die Protonen der C₅H₅-Ringe bei 6.1 ppm und dem Multipllett für die Phenylprotonen im Bereich von 6.9 bis 7.8 ppm ein Dublett-Signal bei 0.79 ppm mit ²J(HP) 14 Hz. Im entkoppelten ³¹P-NMR-Spektrum der Substanz erscheint ein scharfes Signal bei 24.8 ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum (Tabelle 1) treten ein Singulett-Signal für die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome bei 109.8 ppm, ein Dublett-Signal für das Brückenkohlenstoffatom bei 7.6 ppm mit ¹J(CP) 29.1 Hz und vier Dublett-Signale für die Kohlenstoffatome der beiden Phenylringe auf. Darüberhinaus sind noch mindestens 6 weitere Dublett-Signale im Phenylbereich zu beobachten, die durch die Phenylkohlenstoffatome verursacht werden, deren Form und Kopplungskonstanten stark temperaturabhängig sind, und für die wir die in Tabelle 1 gegebene Zuordnung vorschlagen (Fig. 1). Die sichere Feststellung dieser Signale schliesst aus, dass ein einfaches Ylid-Substitutionsprodukt (C₅H₅)₂LuCH=P(C₆H₅)₃ vorliegt.

Nach der Hydrolyse von **3** vereinfacht sich das ¹³C-NMR-Spektrum im Phenylbereich (Fig. 2) zu 4 scharfen Dublett-Signalen. Eine Deuterolyse von **3** brachte keine weiteren Aufschlüsse, da H–D-Austauschprozesse eine klare Zuordnung der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum verhindern.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre aus reinem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel Toluol und Tetrahydrofuran wurden über Kalium, Ether und Pentan über Natriumhydrid getrocknet.

Tricyclopentadienyllutetium-triphenylmethylenphosphoran (1)

In einem 250 ml Kolben werden 2.13 g (4.8 mmol) Tricyclopentadienyllutetium-tetrahydrofuranat, gelöst in 150 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Hierzu wird die stöchiometrisch äquivalente Menge (1.33 g) Triphenylmethylenphosphoran, gelöst in 20 ml Toluol, langsam zugegeben. Nach kurzem Rühren zeigt sich eine Trübung, die mit fortschreitender Reaktion zur Abscheidung eines farblosen Niederschlages führt. Nach beendetem Zutropfen wird noch eine Stunde gerührt; dann lässt man den Niederschlag absetzen und dekantiert die überstehende Lösung ab. Nach mehrmaligem Waschen des Niederschlages mit Toluol bzw. kleinen Portionen Tetrahydrofuran und Trocknen verbleibt ein farbloses Pulver, das aus Tetrahydrofuran/Pentan (1/1) umkristallisiert werden kann. Ausbeute: 2.56 g (82% d.Th.); Schmp. 108°C (unter Zersetzung). Gef.: C, 62.83; H, 4.78; Lu, 27.40. C₃₄H₃₂LuP (646.6) ber.: C, 63.16; H, 4.99; Lu, 27.06%. IR (in Nujol): 1460st, 1420m, 1208s, 1168m, 1152m, 1115m, 1098s, 1075s, 1012m, 977m, 890m, 870m, 820s, 790sh, 775sh, 740sh, 720st, 695s, 663m, 525 st, 505m, 390m, br cm⁻¹.

1,1-Diphenyl-3,3-dicyclopentadienyl-1-phospha-3-luteto-indan (3)

(a) In einem 100 ml Kolben wird eine Lösung von 2.7 g (4.4 mmol) (C₅H₅)₂Lu(Cl)CH₂P(C₆H₅)₃ in 40 ml Toluol bei –78°C vorgelegt. Unter Rühren wird hierzu die stöchiometrisch äquivalente Menge (2.5 ml) einer 1.78 molaren Lösung von Methyllithium in Diethylether, verdünnt auf 10 ml, langsam zugegeben.

Mit fortschreitender Reaktion wird die Lösung zunehmend trüber. Nach beendetem Zutropfen wird noch 2 h bei -78°C gerührt. Man lässt den Niederschlag absitzen und erwärmt die Lösung auf $+10^{\circ}\text{C}$. Die klare Lösung wird abdekantiert und das Lösungsmittel im Vacuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird mit Pentan/Ether gewaschen und anschliessend getrocknet.

(b) In einem 100 ml Kolben wird eine Lösung von 2.2 g (3.6 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 40 ml Tetrahydrofuran bei -15°C vorgelegt. Unter Rühren werden hierzu in kleinen Portionen 0.09 g (3.75 mmol), von anhaftendem Paraffin befreites Natriumhydrid langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch zwei Stunden gerührt. Man lässt den Niederschlag absitzen und trennt die klare Lösung ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vacuum und Waschen mit Pentan/Ether verbleibt nach dem Trocknen **3** als Feststoff.

(c) In einem 250 ml Kolben werden 2.34 g (6.9 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCl}$ gelöst in 80 ml Toluol bei -78°C vorgelegt. Unter Rühren wird die stöchiometrisch äquivalente Menge einer Lösung von frisch hergestelltem $\text{LiCHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (1.89 g $\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) und 4.3 ml einer 1.6 N Lösung von t-Butyllithium in Hexan) in Tetrahydrofuran bei -78°C langsam zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wird noch 3 h bei -78°C gerührt, bevor man auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Die leicht gelbliche Lösung ist durch ausgeschiedenes Lithiumchlorid getrübt. Man lässt absitzen, trennt den