

Preliminary communication

METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANOIDE:

XXXIV*. DICYCLOPENTADIENYL(DIMETHYLPHOSPHINOMETHYL)-LUTETIUM, INTRAMOLEKULARE STABILISIERUNG ÜBER EINEN Lu–C–P-DREIRING

HERBERT SCHUMANN*, FRIEDRICH-WILHELM REIER und EFTIMIOS PALAMIDIS

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

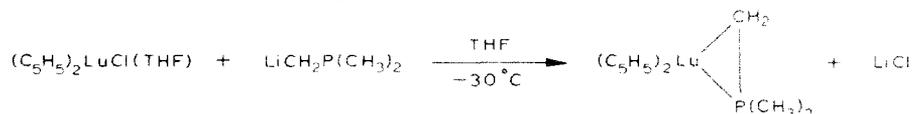
(Eingegangen den 3. Oktober 1985)

Summary

$(C_5H_5)_2LuCl$ reacts with $LiCH_2P(CH_3)_2$ in tetrahydrofuran under formation of solvent-free $(C_5H_5)_2LuCH_2P(CH_3)_2$ which is stabilized by intramolecular coordination via a three membered Lu–C–P ring.

Alkyl(dicyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe sind in Lösung und im Kristall durch Tetrahydrofuran oder andere Donorliganden stabilisiert [2]. Die Isolierung lösungsmittelfreier Spezies gelingt nur, wenn sperrige Alkylgruppen neben substituierten Cyclopentadienylringen an das Lanthanoid gebunden sind [3], oder wenn neben unsubstituierten Cyclopentadienylliganden chelatbildende Alkylgruppen wie z.B. $CH_2C_6H_4NMe_2$ [4] oder $C_6H_4CH_2NMe_2$ [4,5,6] vorhanden sind. Die erste lösungsmittelfreie Dicyclopentadienyllanthanoid-Verbindung, in der die Stabilisierung über eine Koordination von Phosphor erfolgt, konnten wir mit Hilfe des Liganden $CH_2P(CH_3)_2$ [7] synthetisieren.

Dicyclopentadienyllutetiumchlorid reagiert mit Lithiumdimethylphosphinomethyl in Tetrahydrofuran bei $-30^\circ C$ zu Dicyclopentadienyl(dimethylphosphinomethyl)lutetium (1). Die farblose, kristalline Verbindung zersetzt sich bei $138^\circ C$ ohne vorher zu schmelzen. Sie löst sich ohne merklich Zersetzung in Toluol, Ether oder Tetrahydrofuran:



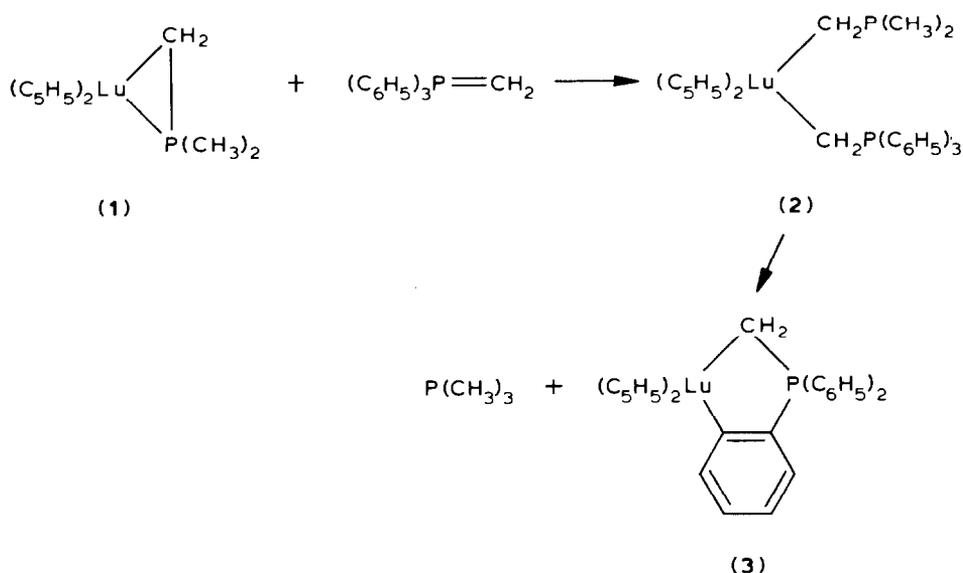
*XXXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

(1)

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den beiden Dublett-Signalen für CH_2 und CH_3 auch für die beiden C_5H_5 Liganden ein Dublett bei 6.1 ppm. Diese Aufspaltung des $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}$ -Signals, die auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zu beobachten ist, erklären wir durch eine intramolekulare Koordination des Phosphoratoms zu Lutetium, wodurch es zu einer HCLuP - bzw. CLuP -Kopplung kommt. Eine derartige Stabilisierung über $\text{M}-\text{C}-\text{P}$ -Dreiringe ist aus der Chemie von Trimethylphosphin-Komplexen von Fe [8], Ru [9] und Os [10] bekannt. Ob **1** als Dimer mit einem LuCPLuCP -Sechsring in Lösung vorliegt, kann bisher allerdings nicht völlig ausgeschlossen werden. Bisherige Erfahrungen über die Stabilität von Organolanthanoiden mit $\text{Lu}-\text{P}$ -Bindungen sprechen dagegen klar gegen eine Formulierung von **1** als Dicyclopentadienyllutetium(dimethyl)methylenphosphoran $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(\text{CH}_2)_2\text{P}=\text{CH}_2$ [2].

Bemerkenswert ist ferner, dass die Stabilisierung des Alkyl(dicyclopentadienyl)lutetium-Komplexes **1** über die Koordination eines weichen Phosphoratoms erfolgt, obwohl die Synthese in Gegenwart der harten Base Tetrahydrofuran durchgeführt wurde. So konnten bisher nur sehr wenige Komplexe zwischen Organolanthanoiden und Organophosphanen nachgewiesen werden [2]. Eine Mischung aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(t\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{THF})$ und $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein stark verbreitertes, gegenüber $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ tieffeldverschobenes Signal, was auf einen Austausch des koordinierten THF gegen $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ hinweist. Beim Aufarbeiten einer solchen Reaktionsmischung lassen sich jedoch nur die beiden Ausgangsverbindungen zurückgewinnen. Offensichtlich führt erst der zusätzliche Chelateffekt in **1** zu einer stabilen Verbindung.

Durch Reaktion von **1** mit der harten Base $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ lässt sich der dreigliedrige Metallacyclus öffnen. Das primär gebildete Additionsprodukt **2**, das im ^1H -NMR-Spektrum durch nur ein Singulett für $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}$, drei Dubletts für $\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, und $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, sowie ein Phenylmultipllett nachzuweisen ist, zerfällt rasch unter Abspaltung von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, wobei sich der fünfgliedrige Heterocyclus **3** [11] bildet:



Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 2.1 g (6.17 mmol) $(C_5H_5)_2LuCl(THF)$ in 50 ml THF gibt man bei $-30^\circ C$ unter Rühren in Argonatmosphäre 506 mg (6.16 mmol) $LiCH_2P(CH_3)_2$, gelöst in 20 ml THF. Nach 2 h Rühren und Aufwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird mehrmals mit Toluol extrahiert, das Extraktionsmittel entfernt und der dann verbleibende Rückstand mit Pentan gewaschen. Ausbeute: 1.8 g (77%), **1**, Zers-P.: $138^\circ C$. Analysen: gef.: C, 40.42, H, 4.81; Lu, 45.13. $C_{13}H_{18}LuP$ (380.2) ber.: C, 41.06; H, 4.77; Lu, 46.02%. 1H -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta(C_5H_5)$ 6.1 (d, $J(PLuCH)$ 0.49 Hz), $\delta(CH_3)$ 1.02 (d, $J(PH)$ 5.3 Hz), $\delta(CH_2)$ -0.21 ppm (d, $J(PH)$ 11.6 Hz). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta(C_5H_5)$ 109.47 (d, $J(PLuC)$ 0.6 Hz), $\delta(CH_3)$ 20.48 (d, $J(PC)$ 10.9 Hz), $\delta(CH_2)$ 26.69 ppm (dd, $J(PC)$ 7.1 und 27.6 Hz). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): δ -18.1 ppm.

Dank. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit ebenso wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der TU Berlin für Sondermittel im Rahmen der Zusammenarbeit TUB - MIT, Forschungsprojekt "Materialien für Neue Technologien".

Literatur

- 1 H. Schumann und G. Jeske, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 2 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 475.
- 3 G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 4 L.E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 8068.
- 5 M.D. Rausch, D.F. Foust, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 241.
- 6 A.L. Wayda und R.D. Rogers, *Organometallics*, 4 (1985) 1440.
- 7 H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 783.
- 8 H.H. Karsch, H.F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 630.
- 9 H. Werner und R. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C60.
- 10 H. Werner und J. Gotzig, *Organometallics*, 2 (1983) 547.
- 11 H. Schumann und F.W. Reier, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 21.