

METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANOIDEN

XVI *. DICYCLOPENTADIENYL(ALKYL)LUTETINYL-METHYLEN- TRIORGANOPHOSPHORANE

HERBERT SCHUMANN*, FRIEDRICH WILHELM REIER und MANFRED DETTLAFF

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

(Eingegangen den 10. Mai 1983)

Summary

Dicyclopentadienyl(*t*-butyl)lutetium tetrahydrofuranate and dicyclopentadienyl-(trimethylsilylmethyl)lutetium tetrahydrofuranate react with triphenyl methylenephosphorane and trimethyl (trimethylsilyl)methylenephosphorane in toluene with exchange of the tetrahydrofuran ligand for the ylide and formation of new dicyclopentadienyl(alkyl)lutetinyll methylene triorganophosphoranes. The new zwitterionic complexes $(C_5H_5)_2Lu(t-C_4H_9)CH_2P(C_6H_5)_3$, $(C_5H_5)_2Lu(CH_2SiMe_3)CH_2P(C_6H_5)_3$ and $(C_5H_5)_2Lu(t-C_4H_9)CH(SiMe_3)P(CH_3)_3$ have been isolated and characterized by their NMR spectra.

Zusammenfassung

Dicyclopentadienyl(*t*-butyl)lutetium-tetrahydrofuranat und Dicyclopentadienyl-(trimethylsilylmethyl)lutetium-tetrahydrofuranat reagieren mit Methylen-triphenylphosphoran und Trimethylsilylmethylen-trimethylphosphoran in Toluol unter Austausch von Tetrahydrofuran gegen das Phosphorylid und Bildung neuer Dicyclopentadienyl(alkyl)lutetinyll-methylen-triorganylphosphorane. Die neuen zwitterionischen Komplexe $(C_5H_5)_2Lu(t-C_4H_9)CH_2P(C_6H_5)_3$, $(C_5H_5)_2Lu(CH_2SiMe_3)CH_2P(C_6H_5)_3$ und $(C_5H_5)_2Lu(t-C_4H_9)CH(SiMe_3)P(CH_3)_3$ wurden dargestellt und durch ihre NMR-Spektren charakterisiert.

Metallorganische Verbindungen der Seltenen Erden vom Typ $(C_5H_5)_2Ln-R$ können durch Anlagerung von Tetrahydrofuran stabilisiert und als monomere Verbindungen $(C_5H_5)_2LnR \cdot (THF)$ isoliert werden [1]. Ohne koordinierendes

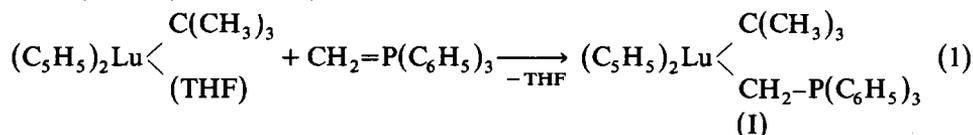
* Mitteilung. Für XV siehe Lit. 1.

Lösungsmittel dimerisieren diese Verbindungen [2], falls nicht sterisch mehr anspruchsvolle Liganden wie z.B. Pentamethylcyclopentadienylringe dies verhindern [3]. Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung solcher Moleküle besteht in der Ausbildung von Elektronenmangelbindungen durch Anlagerung von Aluminiumalkylen [4] oder Lithiumalkylen [5]. Die Bildung von Dicyclopentadienylchlorolutetinylmethylen-triphenylphosphoran aus Dicyclopentadienyllutetiumchlorid und Methylen-triphenylphosphoran [6] zeigt, dass auch Phosphorylide geeignet sind, metallorganische Verbindungen der Lanthanoiden zu stabilisieren. Entsprechend führt die Umsetzung von Dicyclopentadienyllutetiumchlorid mit Lithium-di-*t*-butylphosphonium-bis(methylid) zur Isolierung von Dicyclopentadienyllutetium-di-*t*-butylphosphonium-bis(methylid), einer Verbindung, in der ein Lu-C-P-C-Vier-ring mit dem Ylid als zweizähni-gem Chelatliganden vorliegt [7].

In Fortführung dieser Arbeiten versuchten wir nun, Dicyclopentadienyllutetiumalkyle zu synthetisieren, die statt durch Tetrahydrofuran durch Phosphorylide stabilisiert sind.



Setzt man eine Lösung von Dicyclopentadienyl(*t*-butyl)lutetium-tetrahydrofuranat in Toluol bei Raumtemperatur mit Methylen-triphenylphosphoran um, so bildet sich schon nach kurzer Zeit ein farbloser Feststoff, dessen Kernresonanzspektren und Elementaranalysen das Vorliegen von Dicyclopentadienyl(*t*-butyl)lutetinylmethylen-triphenylphosphoran (I) bestätigen:



I ist unlöslich in Pentan, löslich in Benzol, Toluol und Ether und sehr gut löslich in Tetrahydrofuran. Die Verbindung ist extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser. Im festen Zustand und unter Inertgasatmosphäre ist sie dagegen bis ca. 120°C stabil. Oberhalb 122°C zerfällt I ohne vorher zu schmelzen. Gelöst in Tetrahydrofuran zerfällt die Substanz langsam bereits bei Raumtemperatur unter Abgabe von iso-Butan und Bildung einer Festsubstanz, deren Identifizierung noch nicht abgeschlossen ist.

Das ¹H-NMR-Spektrum von I (Tabelle 1) zeigt neben dem Phenylmultipllett je ein scharfes Signal für die Protonen der Cyclopentadienylringe und der Methylgruppen des *t*-Butylliganden. Die mit 17.5 Hz vergleichsweise grosse Kopplungskonstante ²J(HP) der Methylidprotonen (7.8 Hz in CH₂=PPh₃) steht im Einklang mit an anderer Stelle gemachten Beobachtungen (17.5 Hz in Cp₂Lu(Cl)CH₂PPh₃ [6]). Auffallend verkleinert ist dagegen die Kopplung ¹J(CP) mit 31.5 Hz (28.8 Hz in der Verbindung Cp₂Lu(Cl)CH₂PPh₃ [6]) im Vergleich zu 99.6 Hz für CH₂=PPh₃. Das protonenentkoppelte ³¹P-NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäss nur ein Signal bei δ 34.3 ppm.



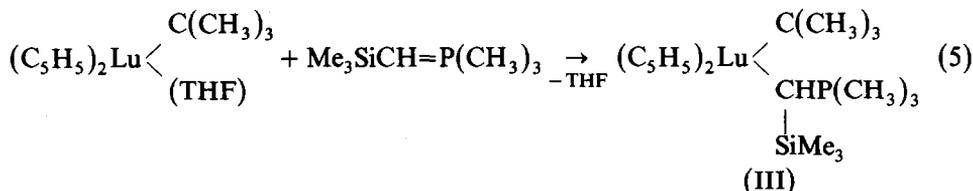
Dicyclopentadienyl(trimethylsilylmethyl)lutetium-tetrahydrofuranat reagiert in Toluol bei -78°C mit Methylen-triphenylphosphoran nach Gleichung 2 zu einem

TABELLE 1

KERNRESONANZDATEN VON $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{t-Bu})\text{CH}_2\text{PPh}_3$, $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_3$, $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{t-Bu})\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{PMe}_3$ UND $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{Me})\text{CH}_2\text{PPh}_3$ (Bruker WP 80, ^1H und ^{13}C -NMR Spektren gegen TMS, ^{31}P -NMR-Spektren gegen 85%ige H_3PO_4 ; Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)

	$\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{t-Bu})\text{CH}_2\text{PPh}_3$ in THF-d_8	$\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_3$ in CD_2Cl_2 (^{31}P in C_6D_6)	$\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{t-Bu})\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{PMe}_3$ in THF-d_8	$\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{Me})\text{CH}_2\text{PPh}_3$ in C_6D_6
^1H-NMR				
$\delta(\text{Cp})$	5.38 s	5.7 s	5.87 s	6.1 s
$\delta(\text{CH}_3)$; $\delta(\text{CH}_2\text{Si})$	0.64 s	-1.32 s	0.75 s	-0.35 s
$\delta(\text{CH}_3(\text{Si}))$		-0.02 s	0.19 s	
$\delta(\text{CH}_3(\text{P}))$; $^2J(\text{HP})$			1.58 d; 13.5	
$\delta(\text{Ph}(\text{P}))$	7.28 m	7.6 m		7.05 bis 7.5 m
$\delta(\text{CH}_2\text{P})$; $\delta(\text{CHP})$; $^2J(\text{HP})$	0.28 d; 17.5	-0.53 d; 15.1	-0.32 d; 17.3	0.65 d; 16.7
^{13}C-NMR				
$\delta(\text{Cp})$	109.2 s	108.7 s		
$\delta(\text{CCH}_3)$; $\delta(\text{CH}_2\text{Si})$	39.4 s	29 s		
$\delta(\text{CCH}_3)$; $\delta(\text{SiCH}_3)$	36.5 s	4.6 s		
$\delta(\text{Ph})$	132 m	131.4 m		
$\delta(\text{CH}_2\text{P})$; $^1J(\text{CP})$	9.8 d; 31.5	8.9 d; 28.7		
^{31}P-NMR				
$\delta(\text{P})$	34.3 s	33.4 s	25.2 s	33.5 s

farbloser Kristalle abscheidet:



Das Protonenspektrum von III zeigt je ein Singulettsignal für die Cyclopentadienyl-, *t*-Butyl- und Trimethylsilylprotonen, sowie ein Dublett für die Protonen der am Phosphor gebundenen Methylgruppen. Die Bildung der Lutetium-Kohlenstoff-Bindung ist mit einer deutlichen Veränderung der elektronischen Umgebung des Ylidkohlenstoffs verbunden, was sich in der von 7.6 Hz beim freien Ylid auf 17.3 Hz in III um 9.7 Hz vergrösserten Kopplungskonstante $^2J(\text{HP})$ äussert. Die gleiche Erscheinung wird im ^{31}P -NMR-Spektrum deutlich. Als Folge dieser verminderten Elektronendichte der Ylidfunktion ist das Resonanzsignal des Phosphors in III um 27.2 ppm gegenüber $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{PMe}_3$ tieffeldverschoben.

III ist gut löslich in Benzol, Toluol, Ether und Tetrahydrofuran. Diese Lösungen sind aber nur bei tiefer Temperatur beständig. Beim Erwärmen einer solchen Lösung stellt man fest, dass alle Signale im ^1H -NMR-Spektrum bis auf das der *t*-Butylgruppe um bis zu 0.3 ppm nach höherem Feld verschoben sind. Das Resonanzsignal des am ylidischen Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffs ist um 0.52 ppm bis auf -0.84 ppm verschoben, und die zugehörige Kopplungskonstante $^2J(\text{HP})$ verkleinert sich von 17.3 auf 8.3 Hz. Die Annahme der Bildung von freiem Ylid $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{PMe}_3$, die durch die kleine Kopplungskonstante zunächst naheliegend ist, wird durch das Fehlen des ^{31}P -NMR-Signals bei -2 ppm widerlegt. Dafür erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum ein neues Signal bei 22.2 ppm, das infolge sterisch gehinderter Rotation aufspaltet. Wir deuten diesen Befund bisher im Sinne einer Dimerisierung von III.

Experimentelles

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

Dicyclopentadienyl(t-butyl)lutetium-methylen-triphenylphosphoran (I)

In einem 250 ml Kolben werden 2.83 g (6.52 mmol) Dicyclopentadienyl(*t*-butyl)lutetium-tetrahydrofuranat, gelöst in 100 ml Toluol, bei Raumtemperatur vorgelegt. Hierzu wird die stöchiometrisch äquivalente Menge Methylen-triphenylphosphoran (1.8 g), gelöst in 30 ml Toluol, unter Rühren langsam zugetropft. Nach wenigen Minuten tritt eine Trübung ein, die im weiteren Verlauf der Reaktion zur Abscheidung eines farblosen Feststoffes führt. Ist die Ylidlösung zugetropft, wird noch 1 h gerührt. Man lässt absitzen, dekantiert die klare, gelbliche Toluollösung und wäscht den Rückstand zunächst mehrmals mit kleinen Portionen Toluol und anschliessend mit Pentan. Nach dem Trocknen verbleiben 3.05 g (73% d. Th.) farbloses I. Zers.P.: 122°C . Gef.: C, 61.90; H, 5.76; P, 5.00; Lu, 27.16. $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{LuP}$ (638.61) ber.: C, 62.07; H, 5.68; P, 4.85; Lu, 27.40%. IR (in Nujol): 1305s, 1258s,

1180st, 1165st, 1108sst, 1067s, 1000st, 992m, 886st, 860s, 832m, 770m, 740sst, 712st, 687st, 660m, 610s, 490st, 390br cm^{-1} .

Dicyclopentadienyl(trimethylsilylmethyl)lutetiny-methylentriphenylphosphoran (II)

In einem 100 ml Kolben werden 2.1 g (3.4 mmol) Dicyclopentadienylchlorolulutetiny-methylen-triphenylphosphoran in 40 ml Ether gelöst. Hierzu wird die stöchiometrisch äquivalente Menge (0.32 g) Trimethylsilylmethylolithium, gelöst in 20 ml Pentan, unter Rühren bei -78°C langsam zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wird noch 1 h gerührt und anschliessend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Man entfernt den Ether und extrahiert den Rückstand zur Abtrennung des LiCl mit Toluol. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Waschen mit Pentan verbleibt II als farbloser Feststoff. Ausbeute: 1.9 g (83% d.Th.); Schm.-P.: 103°C (unter Zersetzung). Gef.: C, 57.88; H, 5.57; Lu, 24.05. $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{LuPSi}$ (668.71) ber.: C, 59.28; H, 5.73; Lu, 26.17%. IR (in Nujol): 1302s, 1240m, 1178m, 1150m, 1103sst, 990s, 970m, 900st, 860st, 840m, 768m, 735Sch, 720sst, 685m, 670s, 660s, 518st,br, 495Sch, 438s, 428s, 405s, 382m cm^{-1} .

Dicyclopentadienyl(t-butyl)lutetiny-trimethylsilylmethylen-trimethylphosphoran (III)

In einem 100 ml Kolben werden 2.4 g (5.53 mmol) Dicyclopentadienyl (t-butyl)lutetium-tetrahydrofuranat in 30 ml Toluol gelöst. Hierzu wird die stöchiometrisch äquivalente Menge (0.9 g) Trimethylsilylmethylen-trimethylphosphoran, gelöst in 15 ml Toluol, unter Rühren bei -15°C langsam zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wird noch 1 h gerührt. Anschliessend wird die Lösung weiter abgekühlt und einige Tage gelagert. Es scheiden sich farblose Kristalle ab. Diese werden abgetrennt, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1.7 g (58% d.Th.). Schm.-P.: 132°C (unter Zersetzung). Gef.: C, 48.08; H, 7.29; Lu, 33.10. $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{LuPSi}$ (524.57) ber.: C, 48.08; H, 7.30; Lu, 33.35%. IR (in Nujol): 1300m, 1290m, 1250m, 1130m, 1080s, 1015st, 960m, 940st, 930Sch, 870Sch, 825sst, 770sst, 690s, 660s, 630s, 600s, 575s, 480st, 380s, 315s, 295s cm^{-1} .

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Die Untersuchungen wurden ausserdem durch Sondermittel der TU Berlin im Rahmen des Forschungsschwerpunktes "Flüssigkristalline Mesophasen und ihre elektrooptischen Anwendungen" gefördert.

Literatur

- 1 H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks und J. Pickardt, *Organometallics*, 1 (1982) 1194.
- 2 J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 54.
- 3 P.L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 276.
- 4 J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 45.
- 5 H. Schumann, J. Pickardt und N. Bruncks, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 127.
- 6 H. Schumann und F.W. Reier, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C10.
- 7 H. Schumann und F.W. Reier, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 287.
- 8 H. Schumann und F.W. Reier, in Vorbereitung
- 9 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 62.