

**Preliminary communication**

**METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANOIDE**

**XXXVIII \*. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG  
 VON PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL(CHLORO)-  
 DIALKYLANTHANOID-ANIONEN**

ILSE ALBRECHT und HERBERT SCHUMANN\*

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

(Eingegangen den 22. Mai 1986)

**Summary**

$\text{YbCl}_3$  and  $\text{LuCl}_3$  react with  $\text{NaC}_5\text{Me}_5$  and  $\text{Li}(\text{CH}_3)_3$  in tetrahydrofuran in the presence of tetramethylethylenediamine (tmed), with formation of the new complexes  $[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{C}_5\text{Me}_5\text{Yb}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]$  and  $[\text{Li}(\text{thf})_3][\text{C}_5\text{Me}_5\text{Lu}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]$ .

Monocyclopentadienylderivate der Lanthanoide mit weiteren über  $\eta^1\text{-Ln-C}$ -Bindungen gebundenen Liganden sind nur in geringer Zahl bekannt. Neben dem Phenylacetylen-Derivat  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ho}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$  [2] kennt man bisher nur Monocyclopentadienyl(alkyl)lanthanoid-Derivate in denen die 4f-Metalle durch Ausbildung eines Anions, wie in  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ln}(\text{CH}_3)_3]^-$  [3] oder von Methylenbrücken, wie im Phosphorylidkomplex  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Lu}[(\mu\text{-CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$  [4] koordinativ abgesättigt werden. Wie wir jetzt zeigen konnten, schirmen selbst eine Pentamethylcyclopentadienylgruppe und zwei t-Butylliganden die kleinen Lanthanoide Ytterbium und Lutetium noch nicht genügend ab, um zu einer Neutralverbindung  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{LnR}_2$  zu gelangen. Allerdings verhindert die grosse Raumerfüllung der t-Butylgruppen, dass ein dem Methylderivat analoges Anion  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{LnR}_3]^-$  gebildet wird. Durch Anlagerung eines Chloridanions werden Ionen vom Typ  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{LnR}_2\text{Cl}]^-$  erhalten.

$\text{YbCl}_3$  oder  $\text{LuCl}_3$  reagiert mit Pentamethylcyclopentadienylnatrium und t-Butyllithium im Molverhältnis 1/1/2 in Tetrahydrofuran und im Falle der Umsetzung von  $\text{YbCl}_3$  in Anwesenheit von Tetramethylethylenediamin (tmed) bei  $-78^\circ\text{C}$  zum

\* XXXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

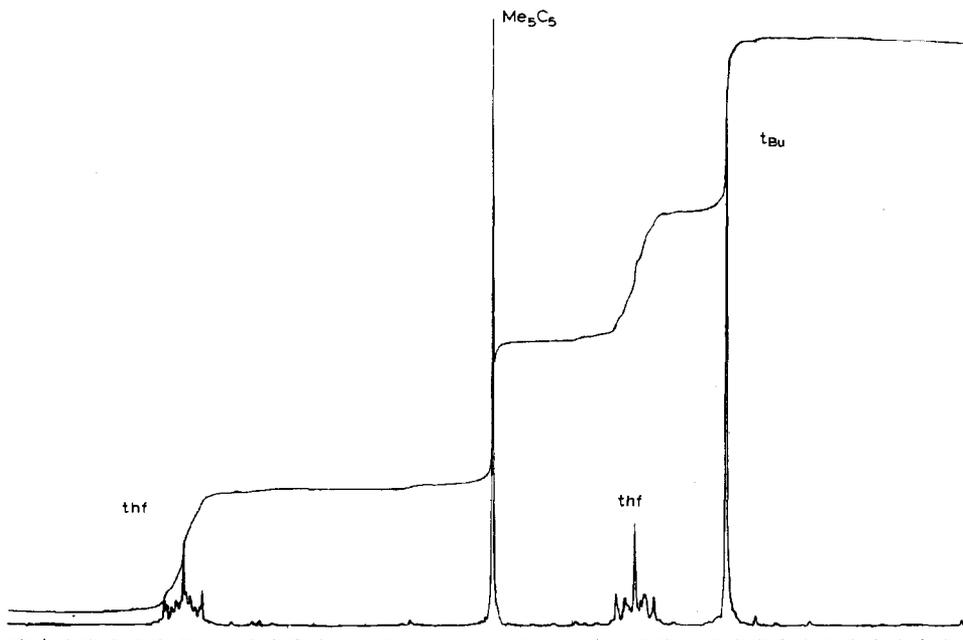
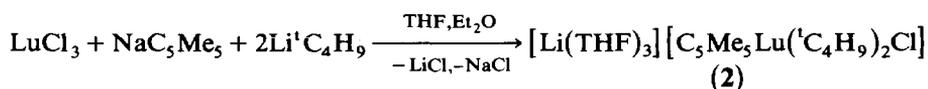
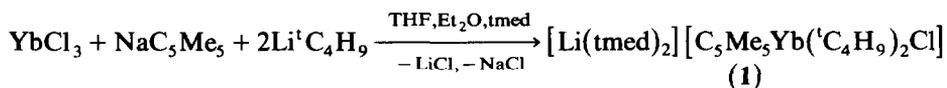


Fig. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Li}(\text{THF})_3][\text{C}_5\text{Me}_5\text{Lu}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]$ .

Lithiumsalz des Anions Pentamethylcyclopentadienyl(chloro)di-*t*-butylttrbat(III) (1) bzw. -lutetat(III) (2):



Beide Verbindungen sind extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser. Sie lösen sich leicht in Diethylether und aromatischen Kohlenwasserstoffen und werden als weinrote (1) bzw. farblose (2) Kristalle isoliert. Während dem Anion  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]^-$  in 1 ein Kation  $[\text{Li}(\text{tmed})_2]^+$  mit vierfach koordiniertem Lithium gegenübersteht, liegt bei 2 offensichtlich keine rein ionische Struktur vor. Das Vorhandensein von drei Molekülen THF lässt darauf schließen, dass die Koordinationszahl 4 am Lithiumatom durch eine Chlorbrücke zwischen Lutetium und Lithium vervollständigt wird. 2 wurde  $^1\text{H}$  (Fig. 1) und  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisch (Fig. 2) untersucht und zeigt Signale in den erwarteten Bereichen.

Setzt man  $\text{YbCl}_3$  unter sonst gleichen Bedingungen mit drei Äquivalenten *t*-Butyllithium um, so werden nicht alle drei Chloratome des anzunehmenden Primärproduktes  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_3\text{Na}(\text{THF})$  [5] substituiert, sondern es wird der sterisch anspruchsvollere Pentamethylcyclopentadienylligand verdrängt. Unter Abspaltung von Pentamethylcyclopentadienyllithium kommt es zur Bildung eines stabilen Kation/Anion-Paares bestehend aus dem von uns kristallographisch bereits

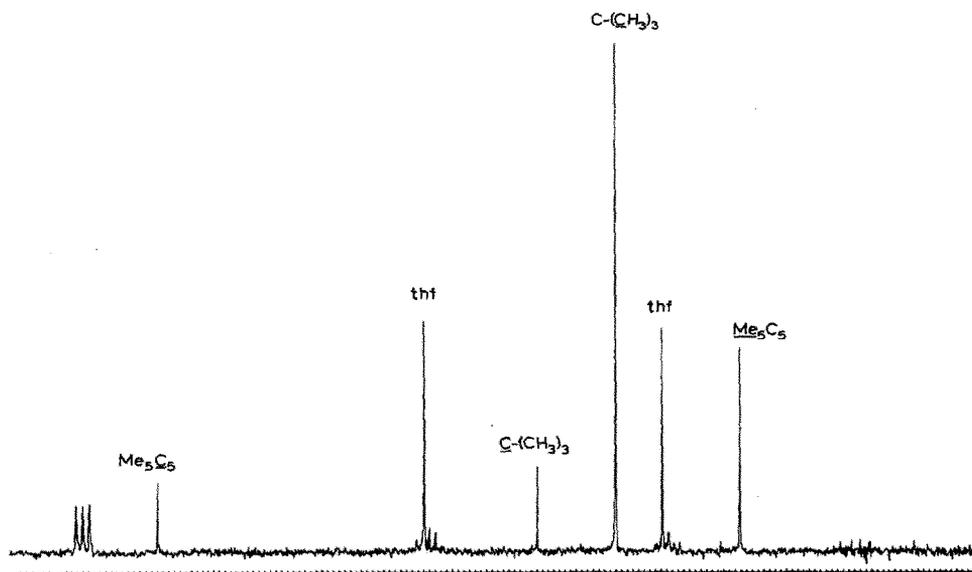
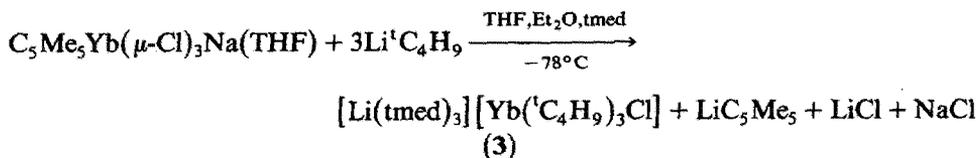


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Li}(\text{THF})_3][\text{C}_5\text{Me}_5\text{Lu}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]$

charakterisierten Kation  $[\text{Li}(\text{tmed})_3]^+$  [6] und dem Chloro-tri(*t*-butyl)ytterbat(III)-Anion:



Durch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Hydrolyseprodukte von 3 konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Verbindung keine Pentamethylcyclopentadienylliganden mehr enthält. Die Synthese von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd}^t\text{C}_4\text{H}_9(\text{THF})$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd}^s\text{C}_4\text{H}_9(\text{THF})$  aus Tricyclopentadienylneodym und *t*-Butyl- bzw. *s*-Butyllithium [7] zeigte uns bereits früher, dass es möglich ist, an Lanthanoidmetalle gebundene Cyclopentadienylliganden durch Alkylgruppen zu verdrängen.

Bei der thermischen Zersetzung von 2 bei  $70^\circ\text{C}$  wird *iso*-Buten-1 und *iso*-Butan gebildet. Dies deutet auf die intermediäre Bildung von Pentamethylcyclopentadienyllutetiumhydrid hin. Derartige Zersetzungsreaktionen sind ebenfalls von Dicyclopentadienyl(*t*-butyl)lutetium [8], -yttrium und -erbium [9] bekannt.

#### Arbeitsvorschrift

$[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{C}_5\text{Me}_5\text{Yb}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]$  (1). Zu einer Suspension von 1.76 g (6.3 mmol)  $\text{YbCl}_3$  in 50 ml THF werden 6.3 mmol  $\text{NaC}_5\text{Me}_5$ , gelöst in 7.75 ml THF, langsam bei Raumtemperatur getropft. Die Reaktionsmischung wird anschliessend noch 2 h gerührt und danach auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann tropft man sehr langsam eine Lösung von 12.7 mmol  $\text{Li}^t\text{C}_4\text{H}_9$  in 7.2 ml Hexan zu. Man rührt 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  und erwärmt anschliessend auf  $20^\circ\text{C}$ , zieht das Lösungsmittel im Vacuum ab und extrahiert den Rückstand mit Ether. Beim Abkühlen auf des Eluats  $-20^\circ\text{C}$

kristallisiert **1** in weinroten Kristallen aus. Zers. P.: 130°C. Analysen: Gef.: C, 50.80; H, 8.97; N, 9.94.  $C_{30}H_{65}ClLiN_4Yb$  (697.3) ber.: C, 51.67; H, 9.40; N, 8.04%.

$[Li(THF)_3][C_5Me_5Lu(^iC_4H_9)_2Cl]$  (**2**). Darstellung analog **1**. Ausbeute: 3.18 g (74%) farblose Kristalle, Zers.-P.: 105°C. Analysen: gef.: C, 51.01; H, 8.71; Cl, 4.92; Li, 1.04; Lu, 26.36.  $C_{30}H_{57}ClLiLuO_3$  (683.2) ber.: C, 52.74; H, 8.41; Cl, 5.19; Li, 1.02; Lu, 25.61%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 25°C):  $\delta(C_5Me_5)$  2.26 (s),  $\delta(^iC_4H_9)$  1.24 (s),  $\delta(THF)$  3.60 (m), 1.65 (m); (THF- $d_8$ , 25°C):  $\delta(C_5Me_5)$  1.94 (s),  $\delta(^iC_4H_9)$  0.79 (s),  $\delta(THF)$  3.58 (m), 1.73 (m).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta(C_5Me_5)$  114.89,  $\delta(C_5Me_5)$  12.12,  $\delta(C(CH_3)_3)$  47.91,  $\delta(C(CH_3)_3)$  34.01,  $\delta(THF)$  67.85, 25.73.

$[Li(tmed)_3][Yb(^iC_4H_9)_3Cl]$  (**3**). Darstellung analog **1** unter Verwendung von 3 Äquivalenten (19 mmol) t-Butyllithium. **3** kristallisiert nach geringen Mengen von **1** als **2**. Fraktion in Form violetter Rhomben aus. Analysen: gef.: C, 48.08; H, 10.19; N, 11.31.  $C_{30}H_{75}ClLiN_6Yb$  (735.4) ber.: C, 49.00; H, 10.28; N, 11.43%.

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

## Literatur

- 1 H. Schumann, E. Palamidis, G. Schmid und R. Boese, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 N.M. Ely und M. Tsutsui, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2680.
- 3 H. Schumann, I. Albrecht, J. Pickardt und E. Hahn, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) C5.
- 4 H. Schumann, I. Albrecht, F.W. Reier und E. Hahn, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 503.
- 5 P.L. Watson, J.F. Whitney und R.L. Harlow, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3271.
- 6 H. Schumann, S. Nickel, E. Hahn und M.J. Heeg, *Organometallics*, 4 (1985) 800.
- 7 H. Schumann und G. Jeske, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 208.
- 8 H. Schumann und W. Genthe, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) C7.
- 9 W.J. Evans, J.H. Meadows und A.L. Wayda, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2015.