

Preliminary communication

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide

**LV *. Etherspaltung durch Organolanthanoide:
 Isolierung und Röntgenstrukturanalyse von $[(C_5H_5)_2Lu(\mu-O(CH_2)_4P(C_6H_5)_2)]_2$ und $[(C_5H_5)_2Lu(OC_4H_8)]_2(\mu-O)$**

Herbert Schumann *, Eftimios Palamidis und Jörg Loebel

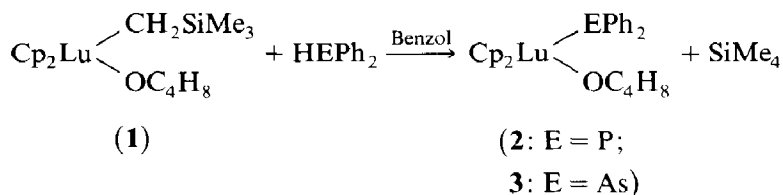
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (B.R. Deutschland)

(Eingegangen den 11. Dezember 1989)

Abstract

$Cp_2LuCH_2SiMe_3(THF)$ reacts with $HPPPh_2$ and $HAsPh_2$ to give $Cp_2LuPPh_2(THF)$ (**2**) and $Cp_2LuAsPh_2(THF)$ (**3**) respectively. Crystallization of **2** yields $[Cp_2Lu(\mu-O(CH_2)_4PPh_2)]_2$ (**4**) by THF cleavage, whereas **3** is hydrolyzed to give $[Cp_2Lu(THF)]_2O$ (**5**).

Die wenigen bisher bekannten Organolanthanoidphosphane und -arsane [2–5] zeichnen sich durch extreme Oxydations- und Hydrolyseempfindlichkeit aus. Durch Röntgenstrukturanalyse gesichert sind bisher nur die von uns synthetisierten Komplexe $(C_5H_5)_2Lu(\mu-P(C_6H_5)_2)_2Li(tmed)$ [6] und $(C_5H_5)_2Lu(\mu-As(C_6H_5)_2)_2Li(tmed)$ [7]. Im Rahmen weiterführender Untersuchungen fanden wir, dass der Lutetium-Komplex **1** [8,9] mit $HPPPh_2$ bzw. $HAsPh_2$ in Benzol unter Abspaltung von Tetramethylsilan und Bildung von **2** bzw. **3** reagiert.



Beide Verbindungen wurden durch Kernresonanzspektren sicher charakterisiert; sie liessen sich aber nicht aus der benzolischen Lösung unzerstört isolieren. Der Entzug des Lösungsmittels führte in beiden Fällen zu hochviskosen Ölen.

* LIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

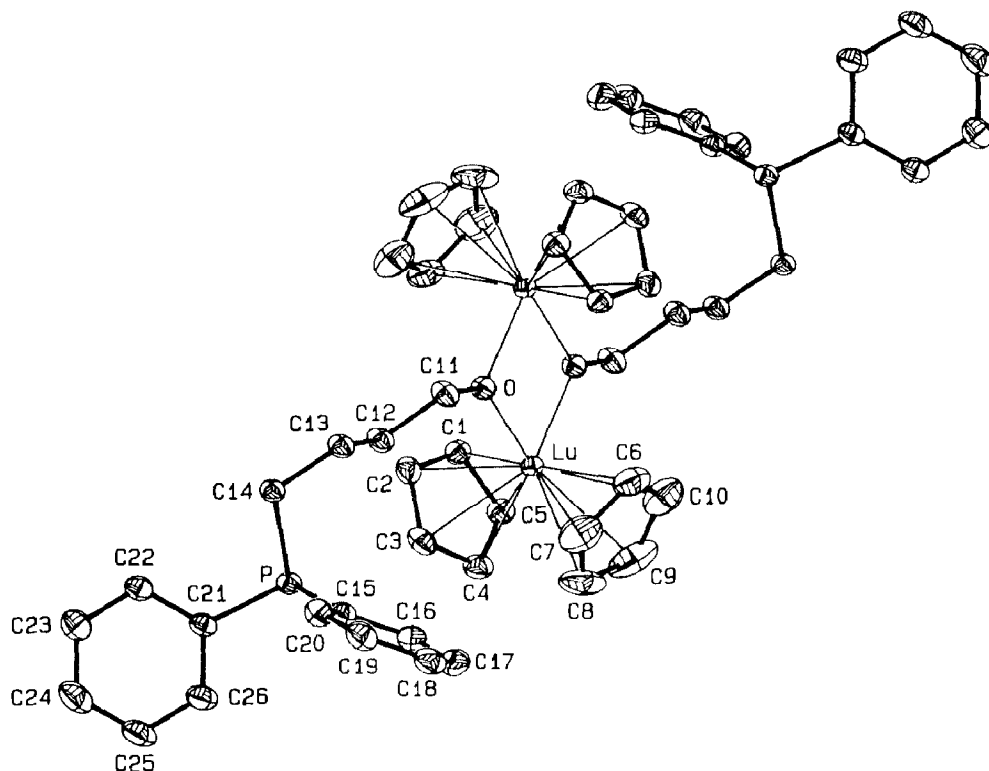


Fig. 1. Struktur von **4** im Kristall (H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) (Cp bezeichnet die Mittelpunkte der Cyclopentadienyl-Liganden): Lu...Lu' 347.57(6), Lu-O 218.4(1), Lu-Cp1 232.0(3), Lu-Cp2 232.9(4), O-C11 141.6(3), C14-P 184.7(2), P-C15 184.0(3), P-C21 183.5(3), O-Lu-O' 74.8(1), Cp1-Lu-Cp2 127.2(1), Cp1-Lu-O 112.2(1), Cp2-Lu-O 111.5(1), Lu-O-Lu' 105.2(1).

Aus THF-Lösungen des ausgehend von **2** erhaltenen Öls scheiden sich beim Einengen luftstabile und in organischen Lösungsmitteln unlösliche, farblose Kristalle ab. Diese erwiesen sich laut Elementaranalysen und Röntgenstrukturbestimmung [10*] als $[(C_5H_5)_2Lu(\mu-O(CH_2)_4P(C_6H_5)_2)]_2$ (**4**) (Fig. 1).

Die Entstehung von **4** ist durch einen bimolekularen Mehrzentrenmechanismus erklärbar. Unter dem oxophilen Einfluss von Lutetium bricht demnach die Ethergruppierung im THF-Ring des jeweiligen anderen Moleküls auf und es kommt unter Wanderung der Diphenylphosphangruppe an das offene Ende der jeweiligen C_4H_8 -Kette zur Ausbildung eines Lu-O-Lu-O-Vierrings. In diesem Zusammenhang sei auf den soeben erschienenen Bericht über die oxidative Addition von Me_3SiCl an $(C_5Me_5)_2Yb(THF)_2$ hingewiesen, in deren Verlauf neben polymerem C_5Me_5YbCl auch $Me_3SiO(CH_2)_4C_5Me_5$ gefunden wurde [11]. Die ausgeprägte Oxophilie des Lutetiums und der Lanthanoidmetalle erlaubt somit nicht immer die Anwendung des für solche Verbindungen bisher als ideal angesehenen Lösungsmittels Tetrahydrofuran.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

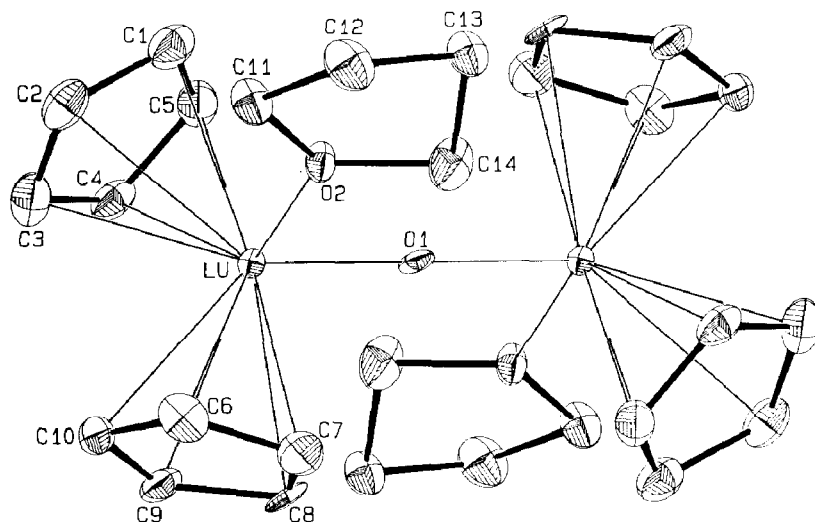


Fig. 2. Struktur von **5** im Kristall (H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) (Cp bezeichnet die Mittelpunkte der Cyclopentadienyl-Liganden): Lu–O1 200.3(3), Lu–O2 229.5(8), Lu–Cp1 235(1), Lu–Cp2 235(1), Lu–O1–Lu' 180.0, Cp1–Lu–Cp2 127.5(4), Cp1–Lu–O1 109.7(3), Cp2–Lu–O1 110.8(3), Cp1–Lu–O2 104.7(4) Cp2–Lu–O2 104.0(4).

Die, ausgehend von benzolischen Lösungen von **3** durch analoge Behandlungsweise erhaltenen Kristalle stellen laut Röntgenstrukturanalyse [10] das über Sauerstoff verbrückte Dilutetiumderivat $[(C_5H_5)_2Lu(THF)]_2(\mu-O)$ (**5**) dar (Fig. 2). Hydrolyse, verursacht durch Spuren von Wasser, scheint in diesem Fall einer Etherspaltung mit anschliessender Umlagerung den Rang abgelaufen zu haben. Ein entsprechend gebautes Bis(dicyclopentadienyllanthanoid)oxan, $(C_5Me_5)_2Sm-O-Sm(C_5Me_5)_2$, wurde bei der Sublimation von $(C_5Me_5)_2Sm(THF)_2$ sowie bei dessen Umsetzung mit sauerstoffhaltigen Reagenzien wie z. B. NO erhalten [12].

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig entgastem Lösungsmitteln und in reiner Argonatmosphäre durchgeführt.

2: Zu einer Lösung von 0.82 g (1.8 mmol) **1** in 10 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 0.33 g (1.8 mmol) $HP(C_6H_5)_2$ zugetropft. Man erhält eine gelbe Lösung, deren Farbe sich im Verlaufe zwölf-tägigen Rührens vertieft. Nach Abziehen der leicht flüchtigen Bestandteile bleibt ein gelbes Öl zurück, dessen Kernresonanzspektren ausschliesslich $Cp_2LuPPh_2(THF)$ (**2**) zeigen. 1H -NMR (80 MHz, C_6D_6): δ 1.47 und 3.61 (m; THF), 6.21 (d, $J(HCLuP)$ 0.49 Hz; C_5H_5), 7.0–7.9 (m; C_6H_5); ^{13}C -NMR (20.15 MHz, C_6D_6): δ 25.42 und 69.03 (s's; THF), 110.89 (s; C_5H_5), 130 (m; C_6H_5); ^{31}P -NMR (32.44 MHz, C_6D_6): δ 31.37 (s).

4: **2** wird in 10 ml frisch destilliertem THF aufgenommen. Dabei bildet sich eine klare, gelbe Lösung. Nach Einengen auf 1 ml bilden sich im Verlauf von 24 h farblose Kristalle. Ausbeute: 0.61 g (61%). Zersetzungspunkt: $138^{\circ}C$. Analysen: Gef.: C, 55.87; H, 5.29; $C_{52}H_{56}Lu_2O_2P_2$ ber.: C, 55.52; H, 5.02%. MS (70 eV): m/e (rel. Intensität, %) = 108 (86) $[PC_6H_5]$, 65 (75) $[C_5H_5]$, 241 (74) $[(CH_2)_4P(C_6H_5)_2]$, 497 (60) $[(C_5H_5)LuO(CH_2)_4P(C_6H_5)_2]$, 1058 (55) $[M - C_5H_5]$, 199 (29)

$[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, 305 (23) $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}]$, 185 (21) $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, 562 (3) $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{LuO}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$.

3: Zu einer Lösung von 0.74 g (1.6 mmol) **1** in 10 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 0.37 g (1.6 mmol) $\text{HAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zugetropft. Man erhält eine ockerfarbene Lösung, deren Farbe sich im Verlaufe zweitägigen Rührens vertieft. Nach Abziehen der leicht flüchtigen Bestandteile bleibt ein hellbraunes Öl zurück, dessen Kernresonanzspektren ausschliesslich $\text{Cp}_2\text{LuAsPh}_2(\text{THF})$ (**3**) zeigen. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): δ 1.45 und 3.57 (m's; THF), 6.22 (s; C_5H_5), 7.0–7.9 (m; C_6H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (20.15 MHz, C_6D_6): δ 25.65 und 68.88 (s's; THF), 110.54 (s; C_5H_5), 130 (m; C_6H_5).

5: **3** wird in 10 ml frisch destilliertem THF aufgenommen und bildet eine kräftig gelbe Lösung. Nach Einengen auf 1 ml bilden sich im Verlauf von 24 h farblose Kristalle. Ausbeute: 0.32 g (52%). Schmelzpunkt: 164–167 °C. Keine Zersetzung bis 250 °C. Analysen: Gef.: C, 42.93; H, 4.35; $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Lu}_2\text{O}_3$ ber.: C, 43.65; H, 4.71%. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): δ 1.47 und 3.60 (m's; THF), 6.29 (s; C_5H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (20.15 MHz, C_6D_6): δ 25.64 und 68.83 (s's; THF), 110.91 (s; C_5H_5).

Dank. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Literatur

- 1 H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich, J. Organomet. Chem., 377 (1989) C5.
- 2 H. Schumann, H. Jarosch, Z. Anorg. Allg. Chem., 426 (1976) 127.
- 3 G. Bielang, R.D. Fischer, J. Organomet. Chem., 161 (1978) 410.
- 4 H. Schumann, G.M. Frisch, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 1294.
- 5 W.J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, Organometallics, 2 (1983) 709.
- 6 H. Schumann, E. Palamidis, G. Schmid, R. Boese, Angew. Chem., 98 (1986) 726.
- 7 H. Schumann, E. Palamidis, J. Loebel, J. Pickardt, Organometallics, 7 (1988) 1008.
- 8 H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, Angew. Chem., 93 (1981) 126.
- 9 H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, J. Pickardt, Organometallics, 1 (1982) 1194.
- 10 Kristallstrukturen: Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator (λ 71.07 pm), T 138(5) K, Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur (DIFABS [13]), Patterson-Methoden, SHELX76 Rechenprogramme. **4**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 917.8(2), b 1060.4(2), c 1236.1(2) pm, α 97.08(1), β 98.71(1), γ 105.52(1)°, V 1128.7×10^{-30} m³, $Z=1$, ρ_{ber} 1.65 g/cm³, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 42.48 cm⁻¹, Kristalldimensionen 0.108 × 0.216 × 0.432 mm, θ -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{max}}$ 55°, 5056 unabhängige Reflexe, $R=0.0159$ (Einheitsgewichtung) für 4885 beobachtete Reflexe ($F_o \geq 3\sigma(F_o)$) und 374 verfeinerte Parameter, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen, die Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. **5**: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, a 1286.0(6), b 986.1(5), c 2075(1) pm, β 101.97(4)°, V 2574×10^{-30} m³, $Z=4$, ρ_{ber} 1.99 g/cm³, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 73.15 cm⁻¹, Kristalldimensionen 0.216 × 0.220 × 0.072 mm, θ -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{max}}$ 55°, 2637 unabhängige Reflexe, $R=0.0437$ (Einheitsgewichtung) für 2287 beobachtete Reflexe ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$) und 474 verfeinerte Parameter, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. H-Positionen berechnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54400, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, A. Nakamura, Chem. Lett., (1989) 1309.
- 12 W.J. Evans, J.W. Grate, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 405.
- 13 N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallographica A, 79 (1983) 159.