

Journal of Organometallic Chemistry, 436 (1992) 231–240
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22723

Chelatstabilisierung von Lanthanid(III)-Organylen: Über 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Komplexe ausgewählter Seltener Erden

K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Merseburg, Geusaer Straße,
 O-4200 Merseburg (Deutschland)*

H. Gornitzka, F.T. Edelmann

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4,
 W-3400 Göttingen (Deutschland)*

I. Pavlik, A. Lyčka und J. Holeček

*Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Pardubice,
 Legii, nám. 565, 53210 Pardubice (Czech and Slovak Federal Republic)*

(Eingegangen den 12. Februar 1992)

Abstract

[2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium (**1**) (Li(FcN)), reacts with anhydrous lanthanide trichlorides LnCl_3 (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Yb) to give complexes of the type $(\text{FcN})_2\text{LnCl}$ (**2**), $(\text{FcN})_3\text{Ln} \cdot \text{LiCl} \cdot \text{THF}$ (Ln = Ce (**3**), Pr (**4**), Nd (**5**)) and $(\text{FcN})_3\text{Yb}$ (**6**). Treatment of $\text{Cp}_2\text{LnCl}(\text{THF})$ (Ln = Sm, Er) with **1** yields the bis(cyclopentadienyl) derivatives $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{FcN})\text{THF}$ (**7**) and $\text{Cp}_2\text{Er}(\text{FcN})$ (**8**). Replacement of a cyclopentadienyl ligand and formation of $\text{CpYb}(\text{FcN})_2$ (**9**) is observed in the reaction of $[\text{Cp}_2\text{YbCl}]_2$ with two equivalents of Li(FcN). The reaction of $\text{Ce}(\text{acac})_4$ with **1** does not yield an organocerium(IV) complex of the formula $(\text{FcN})\text{Ce}(\text{acac})_3$. The new lanthanide alkyls are characterized by their spectroscopic data (IR, ^1H NMR, UV–VIS), magnetic moments and elemental analyses. Their high thermal stability can be explained by the chelating properties of the FcN ligand.

Zusammenfassung

[2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lithium (**1**) (Li(FcN)) reagiert mit wasserfreien Lanthanidtrichloriden LnCl_3 (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Yb) zu Komplexen des Typs $(\text{FcN})_2\text{LnCl}$ (**2**), $(\text{FcN})_3\text{Ln} \cdot \text{LiCl} \cdot \text{THF}$ (Ln = Ce (**3**), Pr (**4**), Nd (**5**)) und $(\text{FcN})_3\text{Yb}$ (**6**). Umsetzungen von **1** mit $\text{Cp}_2\text{LnCl}(\text{THF})$ (Ln = Sm, Er) liefern die Bis(cyclopentadienyl)-Derivative $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{FcN})\text{THF}$ (**7**) und $\text{Cp}_2\text{Er}(\text{FcN})$ (**8**). Abspaltung eines Cyclopentadienyl-Liganden und Bildung von $\text{CpYb}(\text{FcN})_2$ (**9**) wird bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{YbCl}]_2$ mit zwei Äquivalenten Li(FcN) beobachtet. Aus $\text{Ce}(\text{acac})_4$ und **1** ist keine Organocer(IV)-

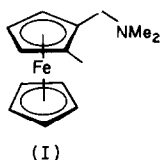
Correspondence to: Dr. K.-H. Thiele or to Dr. F.T. Edelmann.

Verbindung der Formel $(\text{FcN})\text{Ce}(\text{acac})_3$ zugänglich. Die neuen Lanthanidalkyle werden durch ihre spektroskopischen Daten (IR, ^1H NMR, UV-VIS), magnetischen Momente und Elementaranalysen charakterisiert. Ihre hohe thermische Stabilität läßt sich auf die chelatisierenden Eigenschaften des FcN-Liganden zurückführen.

Einleitung

Die β -Hydrideliminierung ist ein bevorzugter Zerfallsweg reaktiver Organo-übergangsmetallverbindungen. Fixiert man nun aber am jeweiligen Übergangsmetallatom Organylgruppen, die in "ring-günstiger" Position Donoratome enthalten, so kann infolge von Chelatbildung und der damit verbundenen Blockierung entsprechender Metallorbitale ein solcher Zerfallsweg weitgehend unterdrückt werden. Anders ausgedrückt: Durch Chelatbildung lassen sich instabile Metallorganyle kinetisch stabilisieren. In dieser Hinsicht besonders geeignete Organyl-anionen sind z.B. die [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]- [1-4] und die [3-(Dimethylamino)propyl]-Gruppierungen [5-7].

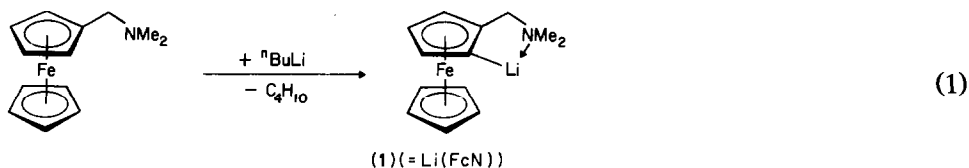
Sehr voluminöse Organylgruppen bewirken durch sterische Abschirmung des Metallatoms einen zusätzlichen Stabilitätsgewinn. Unter diesem Gesichtspunkt ist die sperrige, ebenfalls zur Chelatbildung befähigte 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Gruppe (I), (FcN) von Bedeutung, mit der "bimetallische" Organometallderivate von d^{10} -Elementen [8-12], aber auch des Palladiums [13] und Mangans [14] und in letzter Zeit auch des Titans, Zirconiums und Hafniums [15] erhalten werden konnten.



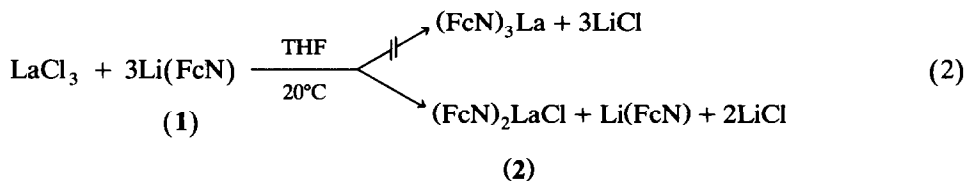
Vergleichbare Lanthanid-Komplexe des FcN-Liganden sind bisher nicht bekannt. Uns interessierte daher die Frage nach der Existenz derartiger "bimetallischer" 2-(Dimethylaminomethyl)-ferrocenyl-Derivate der ausgewählten Seltenen Erden Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Erbium und Ytterbium. Es war zu erwarten, daß die Bevorzugung hoher Koordinationszahlen und die im Vergleich zu den $3d$ -Elementen größeren Ionenradien der dreiwertigen Lanthanidionen die Ausbildung von Chelatstrukturen begünstigen sollten. Im folgenden berichten wir über erste Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Ergebnisse und Diskussion

Als Ausgangsmaterial für die nachfolgend beschriebenen Versuche diente kristallines $\text{Li}(\text{FcN})$ (1), das durch direkte Metallierung von 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocen [16] leicht erhältlich ist [17] (Gl. 1):

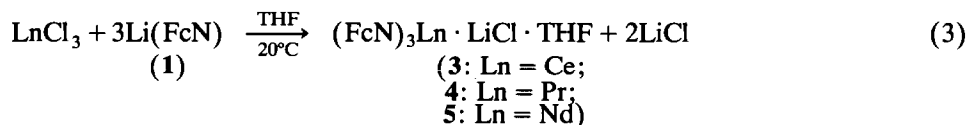


Läßt man auf eine Suspension von LaCl_3 in THF drei Äquivalente **1** einwirken, so findet keine vollständige Substitution der Chloridionen gegen FcN-Gruppen statt. Vielmehr bleibt ein Teil des Organylierungsmittels unumgesetzt und man erhält ein hellbraunes, mikrokristallines Pulver der Zusammensetzung $(\text{FcN})_2\text{LaCl}$ (**2**) (Gl. 2):



Erste Rückschlüsse auf das Vorliegen von **2** erbrachte das Massenspektrum, wobei allerdings der bei einer Massenzahl von m/z 658 zu erwartende Molekülpeak nicht auftritt. Wie jedoch Tab. 1 verdeutlicht, sind sowohl der Fragmentpeak des FcN-Liganden als auch weitere charakteristische Fragmentpeaks von **2** zu beobachten. So entspricht der Peak bei einer Massenzahl von m/z 484 einem dimeren $(\text{FcN})_2$ -Molekül und dokumentiert somit die Anwesenheit zweier FcN-Liganden in der Lanthanverbindung **2**. Die Massenzahl m/z 175 kann ferner einem LaCl^+ -Fragment zugeordnet werden. Die Verhältnisse sind damit ähnlich jenen, wie sie im Massenspektrum der Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{FcN})_2$ aufgefunden wurden [15].

Trisubstituierte FcN-Derivate sind im Falle des Cers, Praseodyms, Neodyms und Ytterbiums isolierbar. Unter analogen Reaktionsbedingungen erhält man durch Umsetzung der wasserfreien Lanthanidchloride LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) Komplexe der Zusammensetzung $(\text{FcN})_3\text{Ln} \cdot \text{LiCl} \cdot \text{THF}$ (Gl.3):



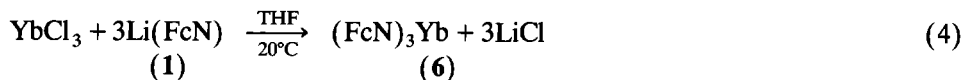
Die Verbindungen **3–5** fallen als dunkelbraune, stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche, mikrokristalline Feststoffe an. Lithiumchloride und THF sind nicht abtrennbar und damit offensichtlich komplexe Bestandteile der neuen Lanthanidorganyle. Insgesamt ist die Bildung der verschiedenen Produkte stark vom

Tabelle 1

Massenspektrum von **2**

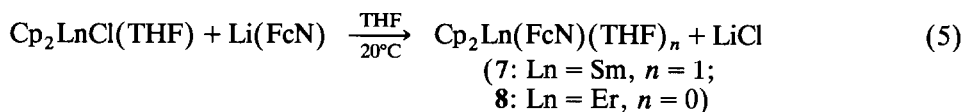
m/z	Zuordnung	m/z	Zuordnung
484	$(\text{FcN})_2^+$	121	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$
416	$(\text{FcN})\text{LaCl}^+$	94	$\text{C}_3\text{H}_2\text{Fe}^+$
381	$(\text{FcN})\text{La}^+$	81	C_2HFe^+
242	FcN^+	65	C_5H_5^+
186	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$	58	$(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2^+$
175	LaCl^+	57	FeH^+
130	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}^+$	56	Fe^+
129	$\text{C}_{10}\text{H}_9^+$	39	C_3H_3^+
128	$\text{C}_{10}\text{H}_8^+$	30	$\text{H}_2\text{N}=\text{CH}_2^+$

Ionenradius des eingesetzten Seltenerdmetalls abhängig. So ist das trisubstituierte Ytterbium(III)-Derivat $(\text{FcN})_3\text{Yb}$ (**6**) nicht mehr in der Lage, zusätzlich noch LiCl und THF koordinativ zu binden (Gl.4):

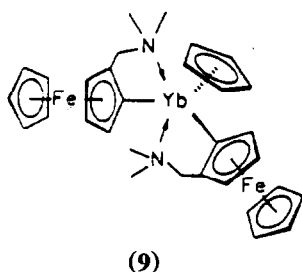


Aus Toluollösung läßt sich die Verbindung **9** als rotbrauner, kristalliner Feststoff isolieren. Ebenso wie die zuvor beschriebenen FcN-Lanthanid-Komplexe ist auch **6** stark luftempfindlich, aber thermisch sehr stabil.

Als sehr geeignete Ausgangsmaterialien zur Darstellung von 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Übergangsmetallverbindungen haben sich aus Löslichkeitsgründen auch Metallocenderivate wie Cp_2TiCl_2 oder Cp_2ZrCl_2 erwiesen [15]. Auch im Falle der Lanthanidelemente konnten stabile Cyclopentadienyl-Komplexe mit FcN-Liganden isoliert werden. Bringt man die Bis(cyclopentadienyl)-lanthanidchloride $\text{Cp}_2\text{LnCl}(\text{THF})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}$) mit äquimolaren Mengen **1** in THF zur Reaktion, so lassen sich die Komplexe **7** und **8** in Form von rotbraunen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffen isolieren (Gl. 5):



Während die Samariumverbindung **7** als THF-Addukt anfällt, kristallisiert **8** solvtfrei. Auch hier wirken sich also die Unterschiede in den Ionenradien auf die Produktbildung aus. Ein abweichendes Reaktionsverhalten wurde überraschenderweise bei der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{YbCl}]_2$ mit Li(FcN) beobachtet. Dieser dimere Bis(cyclopentadienyl)-Komplex reagiert mit **1** im Molverhältnis 1:2 unter Verdrängung jeweils eines Cyclopentadienyl-Liganden und Bildung des Mono(cyclopentadienyl)-Komplexes $\text{CpYb}(\text{FcN})_2$ (**9**):



Die analytischen Daten der hellbraunen Verbindung sind nur mit einer Formulierung als Disubstitutionsprodukt $\text{CpYb}(\text{FcN})_2$ vereinbar.

Bei den hier beschriebenen "bimetallischen" Lanthanidorganylen handelt es sich ausnahmslos um thermisch sehr stabile Verbindungen. Die meist rotbraunen Feststoffe zersetzen sich bei Temperaturen zwischen 167 und 220°C unter Schwarzfärbung, wobei als flüchtiges Thermolyseprodukt 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocen $\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ nachweisbar ist. Die Abspaltung dieses Ferrocenderivats erfolgt auch bei Einwirkung protischer Reagenzien auf die Komplexe **2–8**, die sich lediglich in THF gut lösen, in aliphatischen Kohlenwasserstoff-

fen aber sehr schwer löslich sind. Die Derivate 3–9 sind paramagnetisch, wobei die experimentell bestimmten magnetischen Momente für Organometallderivate dieser dreiwertigen Lanthanide typisch sind [18].

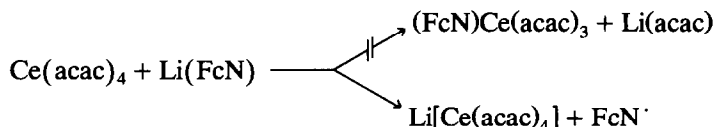
In den IR-Spektren von 2–9 lassen sich in Übereinstimmung mit Literaturangaben [19] Banden bei *ca.* 1100 ($\nu(\text{CC})$) und 1000 cm^{-1} ($\delta(\text{CH})$) bzw. 930 ($\nu(\text{CC})$) und 890 cm^{-1} ($\delta(\text{CH})$) den unsubstituierten bzw. substituierten Cyclopentadienylringen der FcN-Liganden zuordnen. Außerdem sind weitere Banden zu beobachten, die dem Ferrocenylsystem zugeordnet werden können [20].

Aussagen über eine mögliche Chelatstruktur der Verbindungen 2–9 sollten vor allem die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren liefern. Typisch für alle derartigen Spektren ist ein Singulett für die C_5H_5 -Protonen, während die Signale der C_5H_3 -Protonen, ähnlich wie in anderen disubstituierten Ferrocenderivaten [13,21] aufgespalten sein sollten. Im Falle des Vorliegens von Ln–N-Wechselwirkungen, die für Chelatstrukturen in 2–9 charakteristisch wären, sollten die CH_2N -Protonen der FcN-Liganden chemisch nicht äquivalent sein und als Dublett in Resonanz treten [15]. Eine derartige Aufspaltung der Signale der CH_2N -Protonen konnte lediglich im Falle der diamagnetischen Lanthanverbindung 2 sowie im Spektrum des paramagnetischen Samariumkomplexes 7 einwandfrei nachgewiesen werden. Dagegen kommt es bei den paramagnetischen Lanthanidorganen 3–6 sowie 8 und 9 zu einer Verbreiterung dieser Signale, so daß eine sichere Identifizierung der Aufspaltung nicht mehr möglich ist. Auch für die Protonen des $\text{C}_5\text{H}_3\text{Fe}$ -Systems kann nur ein breites Signal zwischen 4.70 und 4.08 ppm ermittelt werden, das bei 3–5 gegenüber dem freien 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocen geringfügig zu höherem Feld verschoben ist. Auch die Protonensignale des koordinierten THF-Moleküls erfahren in den Spektren von 3–5 eine leichte Hochfeldverschiebung.

Weitere Hinweise auf die Chelatstruktur der FcN-Komplexe 2–9 lassen sich auch aus den UV–VIS-Spektren dieser Verbindungen entnehmen. Die Einführung von Elektronendonoren bzw. von Substituenten mit +I-Effekt, wie beispielsweise der CH_2NMe_2 -Gruppe, in das Ferrocenmolekül bewirkt eine charakteristische Verschiebung der Bande des $^1\text{A}_{1g}-^1\text{E}_{1g}$ -Übergangs bei 22800 cm^{-1} im UV–VIS-Spektrum zu höheren Wellenzahlen (22840 cm^{-1}). Ein analoger Effekt sollte auch bei der Deprotonierung des 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocens (FcNH) zum Organylanion FcN^- , das in entsprechenden Ferrocenylmetallverbindungen wie $\text{Li}(\text{FcN})$ ($^1\text{A}_{1g}-^1\text{E}_{1g}$ -Bande: 23300 cm^{-1}) vorgebildet ist, zu beobachten sein. In den UV–VIS-Spektren der FcN-Lanthanid-Komplexe (in THF) wird jedoch eine deutliche Verschiebung dieser Bande nach kleineren Wellenzahlen beobachtet. Die Ursache dafür sollte in der infolge von Li–N-Wechselwirkungen sinkenden negativen Partialladung am N-Atom und dem damit verbundenen "Elektronensog" der CH_2NMe_2 -Gruppe zu suchen sein. Demnach kann eine Verschiebung der Bande des Übergangs $^1\text{A}_{1g}-^1\text{E}_{1g}$ nach kleineren Wellenzahlen, bezogen auf die entsprechende Bande des FcNH, als wichtiger Hinweis auf eine chelatisierende Koordination des FcN-Liganden gewertet werden. Die Bevorzugung hoher Koordinationszahlen macht diese Koordinationsweise im Falle der Lanthanid-Derivate ohnehin wahrscheinlich.

Aufgrund der besonders günstigen Ligandeneigenschaften (hohe Raumerfüllung, Möglichkeit zur Chelatbildung) des 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Restes wurde auch die Synthese einer heteroleptischen, bimetalischen Organocer-(IV)-Verbindung der Zusammensetzung $(\text{FcN})\text{Ce}(\text{acac})_3$ versucht. Als Folge von

Redoxprozessen entstand jedoch bei der Umsetzung von $\text{Ce}(\text{acac})_4$ mit $\text{Li}(\text{FcN})$ (Molverhältnis 1 : 1) lediglich der bekannte Cer(III)-Komplex $\text{Li}[\text{Ce}(\text{acac})_4]$:



Zum gleichen Ergebnis hatten bereits früher Versuche zur Darstellung von Tris(acetylacetonato)ferrocenyl-cer(IV), $(\text{Fc})\text{Ce}(\text{acac})_3$, geführt [22]. $\text{Li}[\text{Ce}(\text{acac})_4]$ läßt sich in Form eines ockerfarbenen Pulvers ($\mu_{\text{eff.}} = 1.76 \text{ BM}$) isolieren. In THF-Lösung läßt sich als Oxidationsprodukt 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocen (FcNH) nachweisen. Wird die Reaktion in Toluol durchgeführt, so erhält man stattdessen das dimere 2,2'-Bis(dimethylaminomethyl)-1,1'-biferrocenyl, $(\text{FcN})_2$. Dieses läßt sich aus dem Reaktionsgemisch durch Pentanextraktion abtrennen und in Form roter, luftstabiler Kristalle isolieren. Anhand eines Massenspektrums ist das Produkt eindeutig als $(\text{FcN})_2$ identifizierbar. Bei m/z 484 erscheint der Molekülpeak mit 100% relativer Intensität.

In der vorliegenden Arbeit wurden erste Ergebnisse über bimetallische Lanthanid(III)-Komplexe mit dem 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-Liganden vorgestellt. Dieser zur Chelatbildung befähigte Ferrocenylsubstituent eignet sich danach hervorragend zur Synthese stabiler Alkylderivate der dreiwertigen Seltenen Erden. Neben di- und trisubstituierten Produkten sind auch Cyclopentadienyl-Komplexe mit dem FcN -Liganden gut zugänglich. Die Bildung unterschiedlicher Produkttypen läßt sich mit Unterschieden in den Ionenradien der Lanthanidmetalle korrelieren.

Experimenteller Teil

Aufgrund der ausgeprägten Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der hier beschriebenen Verbindungen wurden alle Operationen unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch von Natrium/Benzophenon frisch destilliert. Die Synthese von 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl-lithium (1) [17] erfolgte durch Lithiierung von 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocen [16] mittels *n*-Butyllithium. Wasserfreie Seltenerdchloride wurden durch Entwässerung ihrer käuflichen Hydrate mit Thionylchlorid dargestellt [23]. Zur Synthese der Cyclopentadienylkomplexe $\text{Cp}_2\text{LnCl}(\text{THF})$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}$) diente die Komproportionierungsreaktion der Tris(cyclopentadienyl)lanthanide mit den entsprechenden wasserfreien Lanthanidtrichloriden [24]. $[\text{Cp}_2\text{YbCl}]_2$ wurde aus YbCl_3 und TiCp synthetisiert [25]. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit den Geräten M80, IR 75 und IR 71 der Firma Carl Zeiss Jena sowie Perkin-Elmer 684 mit Data Station 3060. Die ^1H -NMR-Spektren wurden auf den Geräten JNM-FX 100 JEOL bei 100 MHz sowie Bruker WP 80 SY bei 80 MHz gemessen. Alle Angaben der chemischen Verschiebungen beziehen sich dabei auf die δ -Skala in ppm. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem Gerät des Typs IMS (01) SG-2 (JOEL) bei Elektronenstoßenergien von 75 bzw. 70 eV ausgeführt. Die Ermittlung der magnetischen Momente bzw. der entsprechenden Grammsuszeptibilitäten

erfolgte nach der Zylindermethode von Gouy. Die UV-VIS-Spektren wurden an einem Gerät des Typs Specord MHD der Firma Carl Zeiss Jena aufgenommen, wobei diese Untersuchungen in rechteckigen Quarzküvetten von 10 mm Länge erfolgten und jeweils drei verschiedene Konzentrationen (10^{-3} bis 10^{-5} M) im Bereich von 200–800 nm vermessen wurden.

Chloro-bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lanthan(III) (2)

1.10 g (4.5 mmol) wasserfreies LaCl_3 werden unter Rühren in 100 ml THF suspendiert und bei -78°C portionsweise mit 3.35 g (13.5 mmol) **1** versetzt. Anschließend wird der Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 48 h Rühren ist eine dunkelbraune Lösung entstanden. Man filtriert über eine dünne Schicht Celite und dampft das Filtrat im Ölpumpenvakuum zur Trockne ein. Der zurückbleibende braune Feststoff wird zunächst mit Pentan bis zum farblosen Ablauf extrahiert, um 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocen zu entfernen. Die nachfolgende Heißeextraktion mit Toluol führt zu einem braunen Toluolextrakt, aus dem sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur ein hellbraunes, mikrokristallines Pulver abscheidet. Dieses wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb. 0.9 g (31%), Fp. 220°C . Gef.: C, 46.1; H, 4.3; Cl, 4.7; Fe, 16.0; La, 20.5; N, 3.9. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{ClFe}_2\text{LaN}_2$ (658.6) ber.: C, 47.4; H, 4.9; Cl, 5.4; Fe, 17.0; La, 21.1; N, 4.3%. $\mu_{\text{eff.}} = 0$ BM. IR (Nujol): 1109st, 1002st, 926m, 885m cm^{-1} . NMR (100 MHz, THF- d_6): δ 4.12 (s, 6H, C_5H_5); 3.91 (s, 10H, C_5H_5); 3.15 (s, 2H, CH_2N); 2.22 (s, 2H, CH_2N); 2.07 (s, 12H, NMe_2) ppm.

Darstellung der Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lanthanid-Komplexe 3–5

Zur Suspension von 6.25 g (25.0 mmol) **1** in 200 ml THF gibt man bei -78°C unter Rühren portionsweise 8.3 mmol wasserfreies LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}$: 2.04 g, Pr: 2.05 g, Nd: 2.07 g). Beim langsamen Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur erfolgt ein Farbumschlag von orange nach dunkelbraun. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wird über eine dünne Schicht Celite filtriert, um ausgefallenes LiCl abzutrennen. Eindampfen des klaren, rotbraunen Filtrats liefert ein öliges Rohprodukt, das zunächst durch Behandeln mit 150 ml Pentan verfestigt wird. Anschließend wird mit 150 ml Pentan bis zum farblosen Ablauf extrahiert, um 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocen zu entfernen. Das Produkt wird mit THF extrahiert. Beim Abkühlen der Extraktionslösung fällt ein dunkelbraunes, mikrokristallines Pulver aus, das abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]cer(III) · LiCl · THF (3). Ausb. 5.21 g (64%), Fp. 179°C (Zers.). Gef.: C, 51.6; H, 5.8; Cl, 3.5; Ce, 13.8; Fe, 16.6; Li, 0.7; N, 4.1. $\text{C}_{43}\text{H}_{56}\text{CeClFe}_3\text{LiN}_3\text{O}$ (658.6) ber.: C, 52.6; H, 5.8; Ce, 14.3; Cl, 3.6; Fe, 17.1; Li, 0.7; N, 4.3%. $\mu_{\text{eff.}} = 2.30$ BM. IR (Nujol): 1106st, 1003sst, 930m, 887m cm^{-1} . UV-VIS (THF): 13500, 21500 ($^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_{1g}$, $\log \epsilon = 1.89$), 32000, 37000 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, THF- d_6): δ 3.87 (s, 15H, C_5H_5); 3.67 (m, 9H, C_5H_5); 3.39 (m, 4H, THF); 3.09 (s, 6H, CH_2N); 1.90 (s, 18H, NMe_2); 1.55 (m, 4H, THF) ppm.

Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]praseodym(III) · LiCl · THF (4). Ausb. 4.56 g (56%), Fp. 180°C (Zers.). Gef.: C, 51.6; H, 5.3; Cl, 3.3; Fe, 16.3; Li, 0.9; N, 4.0, Pr, 14.0. $\text{C}_{43}\text{H}_{56}\text{ClFe}_3\text{LiN}_3\text{OPr}$ (981.8) ber.: C, 52.6; H, 5.8; Cl, 3.6; Fe, 17.1; Li, 0.7; N, 4.3; Pr, 14.4%. $\mu_{\text{eff.}} = 3.35$ BM. IR (Nujol): 1106st, 1002sst, 927m, 892m cm^{-1} . UV-VIS (THF): 11800, 13000, 21500 ($^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_{1g}$, $\log \epsilon = 1.89$), 32000

cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, THF- d_8): δ 3.92 (s, 15H, C_5H_5); 3.69 (s, 9H, C_5H_3); 3.40 (m, 4H, THF); 3.09 (m, 6H, CH_2N); 1.92 (s, 18H, NMe_2); 1.56 (m, 4H, THF) ppm.

Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]neodym(III) · LiCl · THF (5). Ausb. 4.25 g (52%), Fp. 182°C (Zers.). Gef.: C, 51.3; H, 5.6; Cl, 3.6; Fe, 17.3; Li, 0.7; N, 4.1; Nd, 14.2. $\text{C}_{43}\text{H}_{56}\text{ClFe}_3\text{LiN}_3\text{NdO}$ (985.1) ber.: C, 52.4; H, 5.7; Cl, 3.6; Fe, 17.0; Li, 0.7; N, 4.3; Nd, 14.6%. $\mu_{\text{eff.}} = 3.65$ BM. IR (Nujol): 1106sst, 1002st, 928st, 890m cm^{-1} . UV-VIS (THF): 12500, 13400, 15900, 17000, 21800 ($^1\text{A}_{1g} - ^1\text{E}_{1g}$, $\log \epsilon = 1.92$), 32000 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, THF- d_8): δ 3.90 (s, 15H, C_5H_5); 3.71 (s, 9H, C_5H_3); 3.41 (m, 4H, THF); 3.05 (s, 6H, CH_2N); 1.93 (s, 18H, NMe_2); 1.60 (m, 4H, THF) ppm.

Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]ytterbium(III) (6)

Ein Gemisch aus 5.35 g (21.0 mmol) 1 und 1.96 g (7.0 mmol) YbCl_3 wird mit 100 ml THF versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei geht die orangefarbene Suspension in eine klare, dunkelrote Lösung über. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 100 ml Toluol versetzt und nochmals 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert das ausgefallene LiCl ab und wäscht den Rückstand mit 2×20 ml heißem Toluol nach. Durch Eindampfen des Filtrats und Waschen des Produkts mit Hexan (2×20 ml) erhält man 4.00 g (4.4 mmol, 64%) eines rotbraunen Kristallpulvers, das sich ab ca. 167°C zersetzt. Gef.: C, 52.6; H, 5.5; Fe, 19.2; N, 4.0. $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{Fe}_3\text{N}_3\text{Yb}$ (899.4) ber.: C, 52.1; H, 5.4; Fe, 18.6; N, 4.7%. IR (Nujol): 1261sst, 1169m, 1105st, 1025st, 999st, 929m, 815st, 722st cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CD_3CN): δ 4.10 (s, 24H, $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_3$), 3.23 (s, 6H, CH_2N), 2.10 (s, 18H, NMe_2) ppm. MS: m/z 439 ($\text{YbCp}(\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_2)$, 2%), 243 ($\text{CpFeC}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$, 86), 199 (FcCH_2 , 100), 186 (FcH , 20), 163 ($\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}$, 16), 134 ($\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2$, 12), 121 (CpFe , 60), 56 (Fe, 32), 44 (NMe_2 , 32).

Darstellung der Bis(cyclopentadienyl)[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]lanthanid-Komplexe 7 und 8

Eine orangefarbene Suspension von 6.25 g (25 mmol) 1 in 150 ml THF wird bei -78°C unter Rühren portionsweise mit 25 mmol $\text{Cp}_2\text{LnCl}(\text{THF})$ versetzt (Ln = Sm: 7.95 g; Ln = Er: 8.37 g). Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird der Ansatz noch 24 h gerührt. Man filtriert vom ausgeschiedenen LiCl ab und dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Pentan bis zum farblosen Ablauf extrahiert. Anschließend wird eine Heißextraktion mit Toluol durchgeführt. Abkühlen des Toluolextrakts auf Raumtemperatur liefert ein rotbraunes Kristallpulver, das abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Bis(cyclopentadienyl)[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]tetrahydrofuran-samarium(III) (7). Ausb. 7.88 g (53%), Fp. 190°C (Zers.). Gef.: C, 54.4; H, 5.2; Fe, 9.1; N, 2.3; Sm, 24.9. $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{FeNOSm}$ (594.8) ber.: C, 54.5; H, 5.8; Fe, 9.4; N, 2.4; Sm, 25.3%. $\mu_{\text{eff.}} = 1.69$ BM-IR (Nujol): 1105m, 1005st, 925w, 892m cm^{-1} . UV-VIS (THF): 21800 ($^1\text{A}_{1g} - ^1\text{E}_{1g}$, $\log \epsilon = 1.92$), 25000, 26600, 32000 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, THF- d_8): δ 4.09 (s, 3H, C_5H_3); 4.05 (s, 5H, C_5H_5); 3.45 (m, 4H, THF); 3.18 (s, 2H, CH_2N); 2.01 (s, 6H, NMe_2); 1.76 (m, 4H, THF) ppm.

Bis(cyclopentadienyl)[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]erbium(III) (8). Ausb. 5.94 g (44%), Fp. 191°C (Zers.). Gef.: C, 50.7; H, 4.8; Er, 30.6; Fe, 10.5; N, 2.7.

$C_{23}H_{26}ErFeNO$ (539.6) ber.: C, 51.2; H, 4.9; Er, 31.0; Fe, 10.4; N, 2.7%. $\mu_{\text{eff.}} = 8.99$ BM. IR (Nujol): 1101st, 998st, 925st, 887m cm^{-1} . UV-VIS (THF): 21850 ($^1A_{1g} - ^1E_{1g}$, $\log \epsilon = 1.93$), 24000, 32000 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, THF- d_6): δ 4.08 (s, 3H, C_5H_3); 4.04 (s, 5H, C_5H_5); 3.21 (s, 2H, CH_2N); 2.05 (s, 6H, NMe_2) ppm.

Cyclopentadienyl-bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyl]ytterbium(III) (9)

Ein Gemisch aus 1.50 g (2.2 mmol) $[Cp_2YbCl]_2$ und 1.10 g (4.4 mmol) **1** wird mit 100 ml THF versetzt, wobei sich unter leichter Erwärmung eine braune Suspension bildet. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das Produkt in 100 ml Toluol aufgenommen. Ausgefallenes LiCl wird abfiltriert und das Filtrat erneut zur Trockne eingedampft. Durch Behandeln des braunen, öligen Rückstands mit 50 ml Pentan erhält man nach Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum 0.57 g (18%) **9** als sandfarbenes Pulver, das sich ab. ca. 180°C zersetzt. Gef.: C, 51.9; H, 5.3; Fe, 15.3; N, 4.2. $C_{31}H_{37}Fe_2N_2Yb$ (722.4) ber.: C, 51.9; H, 5.3; Fe, 15.3; N, 4.2%. IR (Nujol): 1261st, 1200s, 1153m, 1105st, 1016st, 776st, 722st cm^{-1} . MS: m/z 616 ($M - Cp - NMe_2$, 2%), 243 ($FcCH_2NMe_2$, 22), 199 ($FcCH_2$, 26), 186 (FcH , 54), 121 ($CpFe$, 28), 66 (C_5H_6 , 100).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung dieser Arbeit durch Personal- und Sachmittel. Für Chemikalien-spenden sind wir der Firma Chemetall GmbH zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 L.E. Manzer, J. Organomet. Chem., 135 (1977) C6.
- 2 F.A. Cotton und G.M. Myott, Organometallics, 1 (1982) 38.
- 3 H.P. Abicht und K. Issleib, J. Organomet. Chem., 289 (1985) 201.
- 4 L.E. Manzer, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 8068.
- 5 A. Shakoov, K. Jacob und K.-H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., 498 (1983) 115.
- 6 E. Langguth, N. van Thu, A. Shakoov, K. Jacob und K.-H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., 505 (1983) 127.
- 7 A. Shakoov, K. Jacob und K.-H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., 521 (1985) 57.
- 8 A.N. Nesmeyanov, Y.T. Struchkov, N.N. Sedova, V.G. Andrianov, Y.V. Volgin und V.A. Sazonova, J. Organomet. Chem., 137 (1977) 217.
- 9 A.N. Nesmeyanov, N.N. Sedova, Y.T. Struchkov, V.G. Andrianov, E.N. Stakheeva und V.A. Sazonova, J. Organomet. Chem., 153 (1978) 115.
- 10 J. Azizian, R.G.M. Roberts und J. Silver, J. Organomet. Chem., 303 (1986) 397.
- 11 C. Krüger, K.-H. Thiele und M. Dargatz, Z. Anorg. Allg. Chem., 569 (1989) 97.
- 12 C. Krüger, K.-H. Thiele, M. Dargatz und T. Bartik, J. Organomet. Chem., 362 (1989) 147.
- 13 V.I. Sokolov, L.L. Troitskaya und O.A. Reutov, J. Organomet. Chem., 182 (1979) 537.
- 14 S.S. Crawford und H.D. Kaesz, Inorg. Chem., 16 (1977) 3193.
- 15 K.-H. Thiele, C. Krüger, T. Bartik und M. Dargatz, J. Organomet. Chem., 352 (1988) 115.
- 16 J.J. Dannenberg, M.K. Levenberg und J.A. Richards, Tetrahedron, 29 (1973) 1575.
- 17 M.D. Rausch, G.A. Moser und C.F. Meade, J. Organomet. Chem., 51 (1973) 1.
- 18 W.J. Evans und M.A. Hozbor, J. Organomet. Chem., 326 (1987) 299.
- 19 M. Rosenblum und W.G. Howells, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 1167.
- 20 M. Tsutsui, M.N. Levy, A. Nakamura, M. Ichikawa und K. Mori, Introduction to Metal π -Complex Chemistry, Plenum Press, New York-London, 1970, S. 57.

- 21 G. Marr, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 147.
- 22 E.C. Perevalova, W.P. Diatschenko und Z.K. Sik, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2, Khim.*, 25 (1984) 186.
- 23 J.H. Freeman und M.L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 224.
- 24 R.E. Maginn, S. Manastyrskij und M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 672.
- 25 T.J. Marks und G.W. Grynkewich, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1302.