

Journal of Organometallic Chemistry, 436 (1992) 325–332
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22752

Ferrocenhaltige Liganden in der Lanthanid-Chemie: Alkoxide und Thiolate

Heinz Gornitzka, Frank T. Edelmann

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

und Klaus Jacob

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

(Eingangen den 17. Februar 1992)

Abstract

Ferrocenylmethanol (**1**) (= FcCH_2OH) is easily deprotonated upon treatment with $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in toluene solution to give the unsolvated sodium alkoxide $\text{Na}[\text{FcCH}_2\text{O}]$ (**2**) (Fc = Ferrocenyl). **2** is a useful intermediate in the preparation of early transition metal and lanthanide derivatives containing the ferrocenylmethoxide ligand. The new alkoxides $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OCH}_2\text{Fc})_2$ (**3**: M = Zr, **4**: M = Hf), $(\text{FcCH}_2\text{O})_3\text{Ln}$ (**5**: Ln = Sm, **6**: Ln = Yb) and $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{OCH}_2\text{Fc})$ (**7**) have been obtained by treatment of **2** with the corresponding metal halides. The chelate-stabilized ytterbium(III) thiolates $[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]_2\text{YbCl}$ (**9**) and $[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]_3\text{Yb}$ (**10**) were synthesized by reacting anhydrous YbCl_3 with the appropriate amounts of $\text{Li}[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]$ (**8**).

Zusammenfassung

Ferrocenylmethanol (**1**) (= FcCH_2OH) wird durch $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluollösung leicht deprotoniert unter Bildung des unsolvatisierten Natriumalkoxids $\text{Na}[\text{FcCH}_2\text{O}]$ (**2**) (Fc = Ferrocenyl). **2** ist ein nützliches Zwischenprodukt für die Darstellung von Ferrocenylmethoxid-Derivaten der frühen Übergangsmetalle und Lanthanide. Die neuen Alkoxide $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OCH}_2\text{Fc})_2$ (**3**: M = Zr, **4**: M = Hf), $(\text{FcCH}_2\text{O})_3\text{Ln}$ (**5**: Ln = Sm, **6**: Ln = Yb) und $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{OCH}_2\text{Fc})$ (**7**) wurden durch Umsetzung von **2** mit den entsprechenden Metallhalogeniden erhalten. Die chelatstabilisierten Ytterbium(III)thiolate $[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]_2\text{YbCl}$ (**9**) und $[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]_3\text{Yb}$ (**10**) wurden durch Reaktion von wasserfreiem YbCl_3 mit $\text{Li}[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]$ (**8**) in der erforderlichen Stöchiometrie synthetisiert.

Einleitung

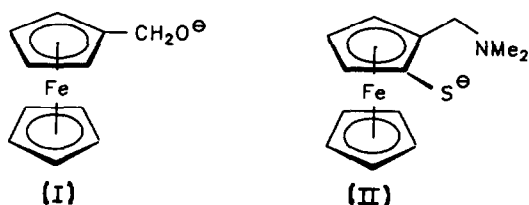
Komplexe der dreiwertigen Lanthanide mit ferrocenhaltigen Liganden wurden erst in neuerer Zeit sporadisch untersucht. Beim Aufbau derartiger "heterobi-

Correspondence to: Dr. F.T. Edelmann.

metallischer" Seltenerdkomplexe lassen sich prinzipiell zwei Möglichkeiten unterscheiden. Über die direkte Fixierung von Ferrocenylsubstituenten über Ln-C- σ -Bindungen an Lanthanidelemente weiß man bislang nur wenig [1,2]. Diferrocenyl-Komplexe des Typs $\text{Fc}_2\text{Ln}(\text{THF})_n$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) wurden in geringer Ausbeute durch Umsetzung von Diferrocenylquecksilber mit amalgamiertem Samarium, Europium oder Ytterbium synthetisiert. Über die Strukturen dieser Verbindungen ist noch nichts bekannt [1,2].

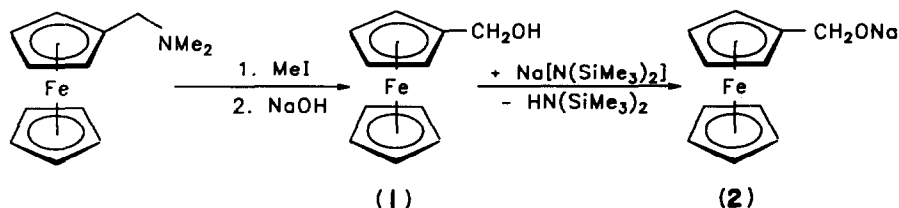
Eine völlig andere Synthesestrategie beinhaltet den Einbau von Ferrocenylsubstituenten in klassische O-, N- oder S-Donorliganden, von denen sich dann entsprechende Lanthanidkomplexe ableiten lassen. Für Komplexe dieser Art gibt es mittlerweile recht zahlreiche Beispiele. Typische ferrocenhaltige Liganden, die sich für die Komplexierung der dreiwertigen Seltenerdionen eignen, sind β -Diketonate oder Schiff'sche Basen mit Ferrocenylsubstituenten [3,4].

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen an Lanthanidkomplexen mit Ferrocenylsubstituenten [5] haben wir erstmals auch Alkoxide und Thiolate synthetisiert. Wir berichten hier über Ergebnisse mit dem Ferrocenylmethoxid-Liganden FcCH_2O^- (I) und dem chelatisierenden Ferrocenylthiolat-Anion $[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]^-$ (II).



Ergebnisse und Diskussion

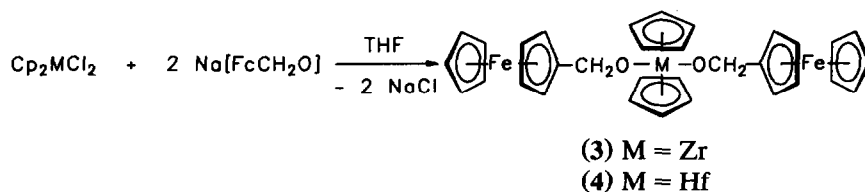
Ferrocenylmethanol (1) ist leicht in zwei Stufen ausgehend von (Dimethylaminomethyl)ferrocen darstellbar [6]. Dazu wird das Amin zunächst mittels Methyljodid quaternisiert und das Ammoniumsalz anschließend basisch hydrolysiert. Ferrocenylmethanol läßt sich mit guter Ausbeute als feinkristalline, gelbe Substanz erhalten. Zur Darstellung des bisher nicht beschriebenen Natrium-ferrocenylmethoxids $\text{Na}[\text{FcCH}_2\text{O}]$ (2) verwendeten wir Natrium-bis(trimethylsilyl)amid [7] in Toluollösung:



Unter diesen Bedingungen fällt das unsolvatisierte Alkoxid 2 in guter Ausbeute als mikrokristalliner, gelber Niederschlag aus. Gegenüber der in der Literatur bereits beschriebenen Deprotonierung von 1 mit *n*-Butyllithium bietet die Verwendung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ als Base wesentliche Vorteile. Im Falle des *n*-BuLi wurde nämlich auch die Ringmetallierung eines Cyclopentadienylliganden als Nebenreak-

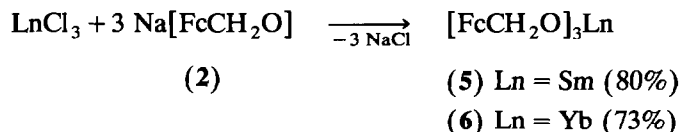
tion beobachtet [8]. Die vollständige Deprotonierung von **1** zeigt sich im Verschwinden der OH-Bande bei 3500 cm^{-1} im IR-Spektrum. Weitere Absorptionsbanden bei 1106 und 1000 cm^{-1} sind den C-H-Deformationsschwingungen der Cp-Ringe zuzuordnen [9]. Im EI-Massenspektrum von **2** treten neben dem sehr intensiven Peak m/z 216, der dem Hydroxymethylferrocenyl-Ion zuzuordnen ist, die für diesen Liganden typischen Fragmente $\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$ (m/z 151) und CpFeOH (m/z 138) auf. Fragmente wie Cp_2Fe (m/z 186) und CpFe (m/z 121) sind allgemein charakteristisch für Ferrocenyl-Liganden.

Auch vom Titan, Zirconium und Hafnium kennt man bereits eine Reihe von Organometallkomplexen mit Ferrocenylliganden [10–12]. Durch Umsetzung von Cp_2MCl_2 mit Ferrocenyllithium erhielten Razuvaev *et al.* 1977 die σ -Ferrocenylkomplexe $\text{Cp}_2\text{M}(\text{Fc})_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) [11]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher zunächst die Reaktivität des Natriumalkoxids **2** gegenüber den Metallocendichloriden des Zirconiums und Hafniums untersucht. Bei Zugabe von THF zu einem Gemisch aus **2** und farblosem Cp_2ZrCl_2 entstand zunächst eine orangegelbe Suspension, die langsam in eine rotbraune Lösung überging. Das gesuchte Dicyclopentadienyl-bis(ferrocenylmethoxy)zirconium (**3**) ließ sich in Form eines gelben Feststoffs isolieren, der sich ab 141°C zersetzt. Ganz analog ließ sich auch das ebenfalls gelbe Hafniumderivat **4** erhalten:



Die IR-Spektren von **3** und **4** zeigen die typischen Absorptionsbanden von Ferrocenylliganden. In den EI-Massenspektren tritt jeweils mit geringer Intensität der Molekülpeak auf (**3**: m/z 650, 8%; **4**: m/z 739, 2%). Auch die Elementaranalysen sind im Einklang mit der Bildung der Disubstitutionsprodukte $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OCH}_2\text{Fc})_2$.

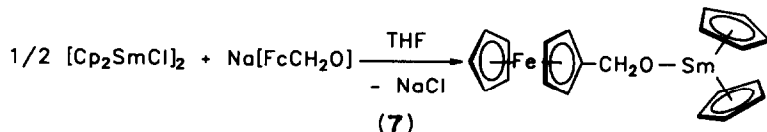
Durch Umsetzung von wasserfreien Lanthanidtrichloriden mit **2** im Molverhältnis 1:3 ließen sich auch zwei homoleptische Lanthanidalkoxide mit dem Ferrocenylmethoxid-Liganden darstellen:



Gelbbraunes **5** und orangegelbes **6** ließen sich mit guten Ausbeuten als kristalline Feststoffe isolieren. In den IR-Spektren treten wiederum die typischen Absorptionsbanden von Ferrocenylliganden auf. Das ^1H -NMR-Spektrum von **6** zeigt bei δ 4.26 ppm ein Singulett für die unsubstituierten Cyclopentadienylringe und bei δ 3.99 ppm ein Signal für die C_5H_4 -Protonen. Die CH_2O -Protonen treten bei δ 2.10 ppm ebenfalls als Singulett in Resonanz. Aufgrund der vergleichsweise geringen Raumerfüllung des FcCH_2O -Liganden ist es unwahrscheinlich, daß die Lanthanidionen in den Verbindungen **5** und **6** nur die sehr seltene Koordinationszahl 3 aufweisen [13]. Endgültige Aussagen über die Struktur dieser Alkoxidderivate

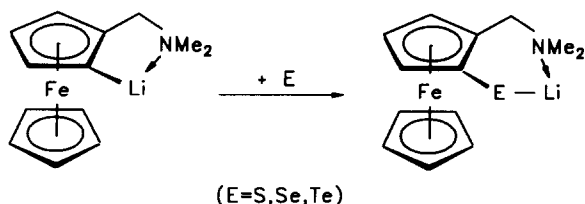
lassen sich daher zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht machen. Einkristalle von **5** oder **6**, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen, konnten bisher noch nicht erhalten werden.

Ein Cyclopentadienyl-Lanthanidkomplex der Zusammensetzung $\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{OCH}_2\text{Fc})$ (**7**) konnte durch Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{SmCl}]_2$ mit einer äquimolaren Menge **2** in THF-Lösung dargestellt werden:

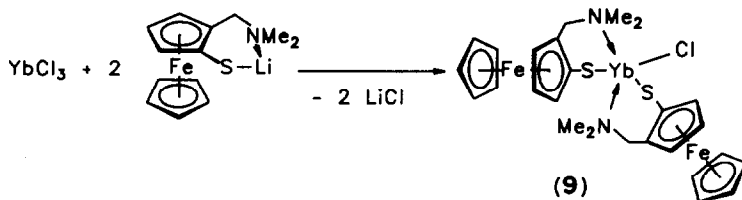


Der gelbe, kristalline Feststoff ist thermisch sehr stabil und zersetzt sich erst ab *ca.* 238°C. Im EI-Massenspektrum von **7** erscheint ein Peak bei m/z 860, der dem Fragment-Ion $\text{Cp}_2\text{Sm}_2(\text{OCH}_2\text{Fc})_2^+$ ($=M_2^+ - 2\text{Cp}$) zugeordnet werden kann. Dieser Befund deutet auf das Vorliegen eines dimeren Moleküls mit verbrückenden Alkoxidligenanden hin.

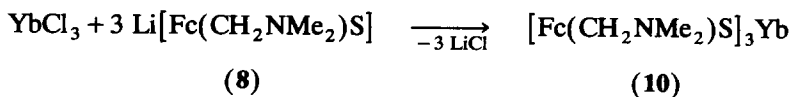
2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyllithium reagiert mit Schwefel, Selen oder Tellur unter Einschub des Chalkogens in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung und Bildung der Lithiumchalkogenolate $\text{Li}[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{E}]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [14]:



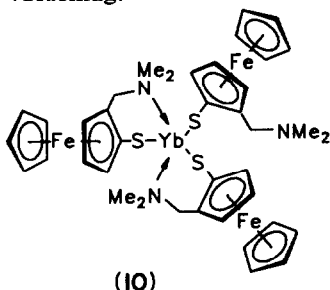
Aufgrund ihrer chelatisierenden Eigenschaften sollten sich die Ferrocenylchalkogenolat-Anionen $[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{E}]^-$ auch als Liganden für Seltenerd-Elemente eignen. Dies wurde exemplarisch am Beispiel der Reaktion von YbCl_3 mit $\text{Li}[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]$ (**8**) untersucht. Eine im Molverhältnis 1:2 in THF durchgeführte Umsetzung lieferte ein dunkelbraunes, kristallines Produkt der analytischen Zusammensetzung $[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]_2\text{YbCl}$ (**9**):



Ein homoleptisches Ytterbium(III)thiolat der Zusammensetzung $[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]_3\text{Yb}$ (**10**) ließ sich durch Umsetzung von wasserfreiem Ytterbiumtrichlorid mit drei Äquivalenten **8** darstellen. Durch Umkristallisieren aus Toluol erhält man **10** ebenfalls in Form eines dunkelbraunen, kristallinen Feststoffs:



Charakteristische Absorptionsbanden der Ferrocenylsubstituenten zeigen sich im IR-Spektrum bei 1106 und 1001 cm^{-1} (C–H-Deformationsschwingungen der Cyclopentadienylringe). Auffällig ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10**, in dem die Signale der unsubstituierten Cp-Ringe bei δ 4.02–4.32 ppm und die der substituierten bei δ 3.85–3.92 ppm in Resonanz treten. Die CH_2N -Protonen treten in Form zweier Dubletts bei δ 3.75 und 2.95 ppm in Resonanz. Die Methylprotonen der NMe_2 -Gruppen ergeben drei Singulets bei δ 2.21, 2.11 und 2.04 ppm. Hieraus läßt sich ableiten, daß nicht alle drei $[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]$ -Liganden in gleicher Weise an das Ytterbium koordiniert sind [9,11,15]. Offenbar sind zwei dieser Liganden chelatartig koordiniert, während ein $[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]$ -Anion nur über das Schwefelatom an Ytterbium gebunden ist. Somit ergibt sich für **10** folgender Strukturvorschlag:



Mit der vorliegenden Untersuchung konnte gezeigt werden, daß sich ferrocenhaltige Alkoxid- und Thiolat-Anionen zur Synthese "heterobimetallischer" Lanthanid(III)komplexe eignen. Mit dem Ferrocenylmethoxid-Liganden FcCH_2O^- lassen sich thermisch sehr stabile Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Ln}(\text{OCH}_2\text{Fc})_3$ und $\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{OCH}_2\text{Fc})$ isolieren, deren Strukturen allerdings noch einer röntgenographischen Klärung bedürfen. Lanthanid(III)thiolat-Komplexe lassen sich mit Hilfe des neuartigen Chelatliganden $[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]^-$ synthetisieren.

Experimenteller Teil

Wegen der ausgeprägten Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit aller hier beschriebenen Verbindungen wurden sämtliche Arbeiten in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen durchgeführt. Als Inertgas diente trockener, nachgereinigter Stickstoff. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach bekannten Methoden sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch über Natrium/Benzophenon frisch destilliert. IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 180 und Bio-Rad FTS-7, Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 SY und AM 250 (80 bzw. 250 MHz). Massenspektren: Finnigan MAT 8230 und Varian MAT CH 5. Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. Die Ausgangsverbindungen Ferrocenylmethanol (**1**) [6], $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ [7], Cp_2MCl_2 (M = Zr, Hf) [16], SmCl_3 , YbCl_3 [17], $[\text{Cp}_2\text{SmCl}]_2$ [18] und $\text{Li}[\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{S}]$ [14] wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert.

Natrium-ferrocenylmethoxid (2)

Zu 3.00 g (13.9 mmol) **1** in 50 ml Toluol tropft man unter Rühren innerhalb von 15 min eine Lösung von 2.55 g (13.9 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml Toluol. Dabei entsteht ein gelber Niederschlag, der nach kurzem Rühren abfiltriert und mit 2×20 ml Toluol gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 1.94 g (8.1 mmol, 59%) eines gelben Feststoffs, der sich ab 168°C zersetzt. Gef.: C, 53.7; H, 4.9. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{FeNaO}$ (238.1) ber.: C, 55.5; H, 4.7%. IR: 1261m, 1230m, 1106st, 1068st, 1034st, 1000st, 975m, 816s, 723s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, THF- d_8): δ 5.95 (s, 7H, $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_4$), 5.45 (s, 2H, C_5H_4), 3.55 (s, 2H, CH_2O) ppm. MS: m/z 216 (FcCH_2OH , 90%), 186 (Cp_2Fe , 10), 151 ($\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$, 12), 138 (CpFeOH , 100), 121 (CpFe , 12).

Dicyclopentadienyl-bis(ferrocenylmethoxy)zirconium(IV) (3)

Ein Gemisch aus 2.00 g (6.8 mmol) Cp_2ZrCl_2 und 3.26 g (13.7 mmol) **2** wird mit 100 ml THF versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes NaCl wird abfiltriert und die rotbraune Lösung im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Waschen des Rückstands mit 2×20 ml Hexan und Trocknen im Vakuum liefert 3.18 g (5.1 mmol, 75%) **3** als gelben Feststoff, der sich ab 141°C unter Rotfärbung zersetzt. Gef.: C, 54.4; H, 5.0; Fe, 17.2. $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{Zr}$ (650.5) ber.: C, 59.1; H, 4.9; Fe, 17.2%. IR: 1260s, 1233m, 1106st, 1076st, 1015m, 799st, 739m, 531m, 485m cm^{-1} . MS: m/z 650 (*M*, 8%), 216 (FcCH_2OH , 12), 199 (FcCH_2 , 100), 186 (Cp_2Fe , 22), 138 (CpFeOH , 14), 121 (CpFe , 32).

Dicyclopentadienyl-bis(ferrocenylmethoxy)hafnium(IV) (4)

Aus 3.00 g (7.0 mmol) Cp_2HfCl_2 und 3.76 g (15.8 mmol) **2** erhält man analog 3.30 g (4.5 mmol, 57%) **4** als gelbes Pulver, das sich ab 118°C unter Rotfärbung zersetzt. Gef.: C, 47.3; H, 4.5; Fe, 16.2. $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{FeHfO}_2$ (738.8) ber.: C, 52.0; H, 4.4; Fe, 15.2%. IR: 1261m, 1233m, 1105m, 1080m, 1015m, 999m, 974m, 802m, 722st cm^{-1} . MS: m/z 739 (*M*, 2%), 414 ($\text{FcCH}_2\text{OCH}_2\text{Fc}$, 19), 216 (FcCH_2OH , 12), 199 (FcCH_2 , 76), 186 (Cp_2Fe , 34), 121 (CpFe , 42).

Tris(ferrocenylmethoxy)samarium(III) (5)

2.00 g (7.8 mmol) wasserfreies SmCl_3 und 5.56 g (23.4 mmol) **2** werden in 100 ml THF suspendiert und 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erhitzt man die Lösung noch 4 h unter Rückfluß und filtriert vom ausgefallenen NaCl ab. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 2×20 ml Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum werden 4.95 g (6.2 mmol, 80%) eines gelbbraunen Pulvers vom Fp. 78°C isoliert. Gef.: C, 47.5; H, 4.3; Fe, 19.6. $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{Fe}_3\text{O}_3\text{Sm}$ (795.7) ber.: C, 49.7; H, 4.2; Fe, 21.1%. IR: 1260m, 1093st, 1021st, 958m, 921m, 817m, 723m, 482m cm^{-1} . MS: m/z 216 (FcCH_2OH , 98), 186 (Cp_2Fe , 10), 150 (*Sm*, 10), 138 (CpFeOH , 100), 121 (CpFe , 12), 56 (*Fe*, 10).

Tris(ferrocenylmethoxy)ytterbium(III) (6)

Analog zu **5** erhält man aus 1.96 g (7.0 mmol) wasserfreiem YbCl_3 und 5.00 g (21.0 mmol) **2** 4.20 g (5.1 mmol, 73%) eines orangegelben Feststoffs, der bei 110°C schmilzt. Gef.: C, 44.9; H, 4.4; Fe, 19.2. $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{Fe}_3\text{O}_3\text{Yb}$ (818.2) ber.: C, 48.4; H, 4.1; Fe, 20.5%. IR: 1261m, 1234m, 1105st, 1022st, 924m, 817st, 722m, 482m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): δ 4.26 (s, 15H, C_5H_5), 3.99 (s, 12H, C_5H_4), 2.10 (s,

6H, CH₂) ppm. MS: *m/z* 489 (YbO(OCH₂C₅H₄Fe)₂, 1%), 414 (FcCH₂OCH₂Fc, 92), 216 (FcCH₂OH, 26), 199 (FcCH₂, 100), 186 (Cp₂Fe, 26), 138 (CpFeOH, 24), 121 (CpFe, 30).

Dicyclopentadienyl-(ferrocenylmethoxy)samarium(III) (8)

Zum Gemisch aus 0.95 g (1.5 mmol) [Cp₂SmCl]₂ und 0.65 g (3.0 mmol) **2** gibt man 100 ml THF, wobei sich nach kurzem Rühren eine rotbraune Suspension bildet. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen NaCl engt man das Filtrat im Vakuum auf ca. 20 ml ein. Abkühlen auf -20°C liefert 0.12 g (0.4 mmol, 13%) gelbe Kristalle, die sich ab ca. 238°C zersetzen. Gef.: C, 48.8; H, 4.0; Fe, 11.0. C₂₁H₂₁FeOSm (495.6) ber.: C, 50.9; H, 4.2; Fe, 11.3%. MS: *m/z* 860 (M₂-2Cp, 1%), 264 (CpSmO₂CH₃, 54), 216 (FcCH₂OH, 18), 199 (FcCH₂, 100), 186 (Cp₂Fe, 18), 121 (CpFe, 44), 66 (C₅H₆, 22), 56 (Fe, 18).

Chloro-bis[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenethiolato]ytterbium(III) (9)

Eine Lösung von 1.12 g (4.0 mmol) YbCl₃ und 2.25 g (8.0 mmol) **8** in 100 ml THF wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig abgezogen, der Rückstand mit 100 ml Toluol versetzt und erneut 24 h gerührt. Zur Abtrennung von ausgefallenem LiCl wird über eine dünne Schicht Celite filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Hexan (2 × 20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.07 g (1.4 mmol, 35%) einer dunkelbraunen, kristallinen Substanz, die sich ab ca. 172°C zersetzt. Gef.: C, 40.0; H, 4.5; Fe, 13.6; N, 3.2; S, 8.8. C₂₆H₃₂ClFe₂N₂S₂Yb (756.9) ber.: C, 41.3; H, 4.3; Fe, 14.7; N, 3.7; S, 8.5%. IR: 1257m, 1156st, 1104st, 1019st, 971st, 809m, 722sst cm⁻¹. MS: *m/z* 352 (ClYbS₂C₅H₃CH₃, 1%), 275 (Fc(CH₂NMe₂)SH, 30), 230 (CpFeC₅H₃(CH₂)S, 100), 121 (CpFe, 12).

Tris[2-(dimethylaminomethyl)ferrocenethiolato]ytterbium(III) (10)

Zur Suspension von 1.00 g (3.6 mmol) YbCl₃ in 30 ml THF tropft man eine Lösung von 3.02 g (10.8 mmol) **8** in 80 ml THF und läßt noch 24 h bei Raumtemperatur rühren. Das Lösungsmittel wird vollständig abgezogen, der Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen und zur Abtrennung von LiCl über eine dünne Schicht Celite filtriert. Nach Eindampfen des Filtrats zur Trockne wird der Rückstand mit 2 × 20 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man isoliert 2.52 g (2.5 mmol, 70%) eines braunen Feststoffs, der bei ca. 110°C schmilzt. Gef.: C, 45.8; H, 4.7; Fe, 16.9; N, 3.8; S, 10.0. C₃₉H₄₈Fe₃N₃S₃Yb (995.6) ber.: C, 47.0; H, 4.9; Fe, 16.8; N, 4.2; S, 9.7%. IR: 1262st, 1106st, 1029st, 1001st, 967m, 810st, 722st cm⁻¹. ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈): δ 4.02–4.32 (m, 9H, C₅H₃); 3.85–3.92 (m, 15H, C₅H₅); 3.75 (d, 3H, *J* = 12 Hz, CH₂N); 2.21, 2.11, 2.04 (s, je 6H, NMe₂) ppm. MS: *m/z* 517 (Yb(SC₅H₃CH₃)₂(SC₅H₃CH₂NH), 2%), 503 (Yb(SC₅H₃CH₃)₃, 2), 274 (Fc(CH₂NMe₂)S, 64), 243 (FcCH₂NMe₂, 10), 230 (CpFeC₅H₃(CH₂)S, 100), 196 (FeC₅H₃(CH₂NMe)SH, 28), 186 (Cp₂Fe, 12), 121 (CpFe, 22), 91 (C₅H₄CH₂N, 16).

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise durch Personal- und Sachmittel gefördert.

Literatur

- 1 G.Z. Suleimanov, Y.S. Bogachev, L.T. Abdullaeva, I.L. Zhuravleva, L.F. Rybakova und I.P. Beletskaya, *Polyhedron*, 4 (1985) 29.
- 2 G.Z. Suleimanov, Y.S. Bogachev, K.S. Khalilov, I.L. Zhuravleva, L.F. Rybakova, L.T. Abdullaeva, N.N. Shapet'ko und I.P. Beletskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 276 (1984) 378.
- 3 M. Yongxiang, M. Zhongqian, Z. Gang, M. Yun und Y. Min, *Polyhedron*, 8 (1989) 2105.
- 4 P. Hu, L. Zhang, X. Zhu, X. Liu, L. Li und Y. Chen, *Polyhedron*, 8 (1989) 2459.
- 5 K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele, H. Gornitzka, F.T. Edelman, I. Pavlik, A. Lyčka und J. Holeček, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) 231.
- 6 J.K. Lindsay und C.R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 355.
- 7 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke Verlag, Stuttgart 1981, Band 2, S. 712.
- 8 D.W. Slocum und B.P. Koonsvitsky, *Abstr. Papers 156th ACS National Meeting, Atlantic City N.J., 1968, Div. Org. Chem.*, Paper 165.
- 9 C. Krüger, K.-H. Thiele, M. Dargatz und T. Barth, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 147.
- 10 G.A. Razuvaev, G.A. Domrachev, V.V. Sharutin und O.N. Suvorova, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 313.
- 11 K.-H. Thiele, C. Krüger, T. Bartik und M. Dargatz, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 115.
- 12 M. Wedler, H.W. Roesky, F.T. Edelman und U. Behrens, *Z. Naturforsch. Teil B*, 43 (1988) 1461.
- 13 R.C. Mehrotra, A. Singh und U.M. Tripathi, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 1287.
- 14 H. Gornitzka, S. Besser, R. Herbst-Irmer, U. Kilimann und F.T. Edelman, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 15 J. Azizian, R.M.G. Roberts und J. Silver, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 387.
- 16 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke Verlag, Stuttgart 1981, Band 2, S. 1395.
- 17 J.H. Freeman und M.L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 224.
- 18 T.J. Marks und G.W. Grynkevich, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1302.