

JOM 23184

ansa-Metallocenderivate des Samariums und Ytterbiums mit “weichen” Donorliganden

Frank T. Edelmann und Melanie Rieckhoff

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

Ionel Haiduc und Ioan Silaghi-Dumitrescu

Chemisches Institut der Babes-Bolyai-Universität, Str. Kogalniceanu 1, RO-3400 Cluj-Napoca (Rumänien)

(Eingegangen den 24. August 1992)

Abstract

The derivative chemistry of the organolanthanide(II) complexes $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Sm}$ (1) and $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Yb}$ (2) has been investigated. Oxidation of 2 with ${}^t\text{BuCl}$ affords the chloro-bridged binuclear ytterbium(III) complex $(\mu\text{-Cl})_2\{[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Yb}\}_2$ (4). In contrast, treatment of 1 with ${}^t\text{BuCl}$ yields the mononuclear derivative $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{SmCl}(\text{THF})$ (3). An organosamarium(III) selenolate, $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Sm}(\text{SeMes})$ (5) is prepared from 1 and dimesityldiselenide via reductive cleavage of the Se–Se bond. Similarly, the dithiocarbamates and dithiophosphates $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Ln}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (Ln = Sm (6), Yb (7)) and $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Ln}(\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2)$ (Ln = Sm (8), Yb (9)) are obtained by treatment of 1 or 2 with the corresponding disulphides. 2-*t*-Butyl-6,6-dimethylfulvene reacts with samarium metal to give the *ansa*-samarocene(II) complex $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_3{}^t\text{Bu})_2]\text{Sm}$ (10).

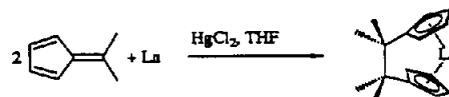
Zusammenfassung

Es wird über Folgereaktionen der Organolanthanid(II)-Komplexe $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Sm}$ (1) und $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Yb}$ (2) berichtet. Oxidation von 2 mit ${}^t\text{BuCl}$ führt zum chloroverbrückten zweikernigen Ytterbium(III)-Komplex $(\mu\text{-Cl})_2\{[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Yb}\}_2$ (4). Im Unterschied dazu liefert die Umsetzung von 1 mit ${}^t\text{BuCl}$ das einkernige Derivat $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{SmCl}(\text{THF})$ (3). Ein Organosamarium(III)-Selenolat, $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Sm}(\text{SeMes})$ (5) wird aus 1 und Dimesityldiselenid durch reduktive Spaltung der Se–Se-Bindung gewonnen. Analog erhält man die Dithiocarbamate und Dithiophosphate $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Ln}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ (Ln = Sm (6), Yb (7)) und $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Ln}(\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2)$ (Ln = Sm (8), Yb (9)) durch Umsetzung von 1 oder 2 mit den entsprechenden Disulfiden. 2-*t*-Butyl-6,6-dimethylfulven reagiert mit Samariummetall zum *ansa*-Samarocenkomplex $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_3{}^t\text{Bu})_2]\text{Sm}$ (10).

1. Einleitung

Kürzlich berichteten wir über den bislang einfachsten Zugang zu Organometallverbindungen niedervalenter Lanthanidelemente [1]. 6,6-Dimethylfulven reagiert mit elementarem Samarium oder Ytterbium

unter reduktiver Dimerisierung. Dabei entstehen in einem Schritt lösliche, hochreaktive *ansa*-Metallocenderivate der zweiwertigen Seltenen Erden.



1: Ln = Sm

2: Ln = Yb

Ihre leichte Zugänglichkeit macht die niedervalenten Organolanthanidkomplexe 1 und 2 interessanten

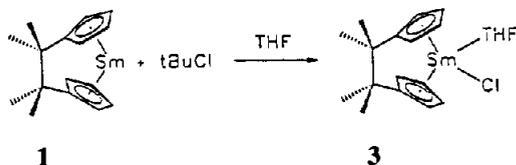
Correspondence to: Dr. F.T. Edelmann.

Ausgangsmaterialien für Folgereaktionen. Insbesondere die starke Reduktionswirkung des zweiwertigen Samariums und Ytterbiums sollte sich zur Synthese neuer Organolanthanid(III)-Komplexe nutzen lassen [2]. Hinsichtlich ihrer Reaktivität sollten die *ansa*-Metalloene **1** und **2** den Decamethylmetalloenen $\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{THF})_2$ [3] und $\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{THF})_2$ [4] vergleichbar sein. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Redoxreaktionen mit ¹Butylchlorid und verschiedenen Dichalkogeniden.

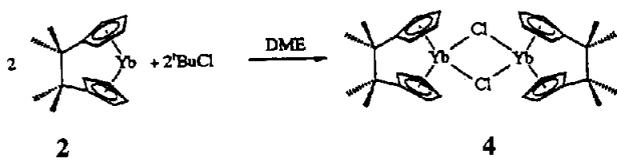
2. Präparative Ergebnisse

Wegen ihrer ausgeprägten Luftempfindlichkeit wurden die Komplexe **1** und **2** nicht in Substanz isoliert, sondern jeweils vor einer Reaktion aus Samarium- bzw. Ytterbiumpulver und 6,6-Dimethylfulven frisch hergestellt [1]. Als Lösungsmittel dienten THF oder DME. In Lösung liegen die *ansa*-Metalloene **1** und **2** offenbar als Solvensaddukte vor. So ist eine Lösung von **2** in THF dunkelrot, in DME dagegen intensiv grün gefärbt.

Aus früheren Untersuchungen war bislang nur eine Folgereaktion der Samariumverbindung **1** bekannt. Mit ¹Butylchlorid reagiert **1** unter Bildung des Chlorosamarium(III)-Komplexes **3** [1]:



Die Anordnung der Liganden im THF-Addukt **3** ist sterisch recht anspruchsvoll. Daher weicht das kleinere Ytterbium der Bildung dieses Komplexstyps aus und liefert stattdessen bei der Umsetzung mit ¹Butylchlorid den chloroverbrückten Zweikernkomplex **4**. Bei Zugabe von ¹BuCl zu einer tiefgrünen Lösung von **2** in DME erfolgte ein allmählicher Farbumschlag nach orange. Orangefarbene Kristalle des Ytterbium(III)-Komplexes **4** ließen sich mit 55% Ausbeute isolieren:

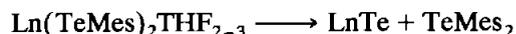


Thermisch ist **4** bis ca. 250°C stabil. Das EI-Massenspektrum zeigt bei m/z 842 den Molekülpeak der dimeren Spezies $(\mu\text{-Cl})_2\{[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Yb}\}_2$. Ein Peak bei m/z 386 ist dem Fragment $[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Yb}$ zuzuordnen. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen bei δ 10.42, 10.36 und 10.22 ppm die para-

magnetisch tieffeldverschobenen Signale der C_5H_4 -Protonen als Multipletts. Die Methylgruppen des Liganden liefern zwei breite Signale bei δ 3.30 und 3.13 ppm. Eine Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung $(\mu\text{-Cl})_2\{[\text{Me}_4\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Yb}\}_2$.

Als ausgesprochen "harte" Lewis-Säuren bilden die Ln^{3+} -Ionen bevorzugt Komplexe mit O- oder N-Donorliganden. Stabile Komplexverbindungen der Lanthanide, in denen die Koordination des Liganden über "weiche" Donoratome wie Phosphor, Schwefel oder Selen erfolgt, sind immer noch vergleichsweise selten [5]. Als erste Organolanthanidkomplexe mit Schwefelliganden wurden die Dithiocarbamate $\text{Cp}_2^*\text{Nd}(\text{S}_2\text{CNET}_2)$ und $\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)$ beschrieben [6]. Die Reduktion von E-E-Bindungen (E = O, S, Se, Te) mittels $\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{OEt}_2)$ und $\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{NH}_3)_2$ führte zu den ersten Organoytterbium(III)chalkogenolaten mit endständigen ER-Liganden (R = Alkyl, Aryl). Samarium(III)organyle der Zusammensetzung $\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{ER})(\text{THF})$ sind analog aus $\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{THF})_2$ und Dichalkogeniden zugänglich [7]. 1989 konnte durch Umsetzung von $\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\text{OEt}_2)$ mit elementarem Selen ein Komplex isoliert werden, in dem zwei Cp_2^*Yb -Einheiten über ein Selenatom linear verbrückt sind [8].

In jüngster Zeit sind Lanthanid(II)-Komplexe mit Arylchalkogenolat-Liganden als molekulare Vorstufen für Lanthanidmonochalkogenide LnE (E = S, Se, Te) in den Vordergrund des Interesses gerückt. Lanthanidmonochalkogenide sind von besonderem Interesse aufgrund ihrer sehr verschiedenartigen magnetischen Eigenschaften [9]. Bianconi *et al.* konnten kürzlich zeigen, daß die thermische Zersetzung von Lanthanid(II)chalkogenolaten zu kristallinen Lanthanidmonochalkogeniden führt [10]:

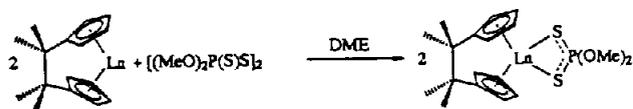


Diese Methode bietet einen vielversprechenden neuen Zugang zu Verbindungen des Typs LnE unter milden Reaktionsbedingungen und Verwendung molekularer Vorstufen.

Die reduktive Spaltung von Dichalkogeniden durch Lanthanid(II)-Organyle stellt einen besonders eleganten Zugang zu Organolanthanid(III)-Komplexen mit Schwefel-, Selen- oder Tellurliganden dar, da keinerlei Nebenprodukte auftreten. Reaktionen dieser Art wurden daher auch mit den *ansa*-Metalloenen **1** und **2** eingehend untersucht. In Anlehnung an die Darstellung von $\text{Cp}_2^*\text{Sm}(\text{SeMes})(\text{THF})$ (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) [7] wurde zunächst der Samariumkomplex **1** mit Dimesityldiselenid zur Reaktion gebracht. Bei einer in THF im Molverhältnis 2:1 durchgeführten Umsetzung wurde ein sofortiger Farbumschlag von violett nach orange beobachtet. Umkristallisieren des

aufgrund ihrer Intensitäten den C_5H_4 -Protonen des $[Me_4C_2(C_5H_4)_2]$ -Liganden zuordnen.

In ganz ähnlicher Weise reagiert auch das Bis(dimethoxythiophosphoryl)disulfid $[(MeO)_2P(S)S]_2$ mit den *ansa*-Metalloenen 1 und 2. Dabei entstehen Lanthanid(III)-Komplexe des O,O'-Dimethyldithiophosphat-Chelatliganden:



8: Ln = Sm

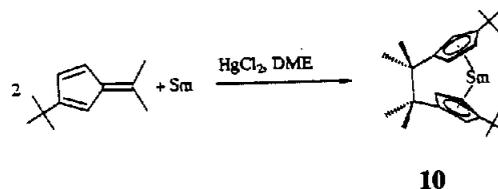
9: Ln = Yb

Die Tatsache, daß $[(MeO)_2P(S)S]_2$ analog dem Tetramethylthiuramdisulfid mit 1 und 2 zu einkernigen Lanthanid(III)-O,O'-dimethyldithiophosphaten reagiert, ist nicht selbstverständlich. Unter vergleichbaren Bedingungen bildet sich nämlich aus $Cp_2^*Sm(THF)_2$ und $[(MeO)_2P(S)S]_2$ der zweikernige *Mono*(pentamethylcyclopentadienyl)samarium(III)-Komplex $[Cp^*Sm\{(MeO)_2PS_2\}_2]_2$ [23]. Laut Röntgenstrukturanalyse liegen in dieser Verbindung sowohl chelatisierende als auch dreifach verbrückende O,O'-Dimethyldithiophosphat-Liganden vor.

Auch die Komplexe 8 und 9 lassen sich spektroskopisch und elementaranalytisch problemlos charakterisieren. In beiden Fällen zeigt das EI-Massenspektrum den Molekülpeak (8: m/z 521, 9: m/z 543). Mit 100% relativer Intensität tritt jeweils das Fragmentation $LnS_2P(OMe)_2^+$ auf (8: m/z 309, 9: m/z 331). Das IR-Spektrum von 9 enthält Banden bei 1041 und 1014 sowie 815 und 780 cm^{-1} , die für P–O–C-Einheiten charakteristisch sind. Weitere starke Banden bei 660 und 645 cm^{-1} lassen sich den Schwingungen der PS_2 -Einheit zuordnen. Ähnliche Bandenlagen finden sich auch im IR-Spektrum von 8. Im 1H -NMR-Spektrum von 9 fällt wiederum die starke paramagnetische Verschiebung der Signale auf. Beispielsweise treten die Methylprotonen des $(MeO)_2PS_2$ -Liganden bei δ –115.60 ppm in Resonanz. Die C_5H_4 -Protonen liefern ein Multiplett bei δ –29.50 ppm. Von beiden Verbindungen ließen sich auch ^{31}P -NMR-Spektren erhalten. Im Vergleich zum ^{31}P -NMR-Signal der Ausgangsverbindung $[(MeO)_2P(S)S]_2$ (δ 89.8 ppm) beobachtet man bei der Verbindung 8 eine Tieffeldverschiebung (δ 141 ppm), während für das Ytterbiumderivat 9 ein breites Signal bei δ –12 ppm erhalten wird.

Eine Modifizierung des Ligandensystems in 1 und 2 wurde durch Verwendung eines ringsubstituierten 6,6-Dimethylfulvens erreicht. 2-t-Butyl-6,6-dimethylfulven reagiert mit aktiviertem Samariumpulver langsam unter

Bildung einer tief blaugrünen Lösung. Hieraus ließ sich das *ansa*-Samarocenderivat 10 als sehr luftempfindlicher, blaugrüner Feststoff isolieren:



10

Das EI-Massenspektrum von 10 zeigt den Molekülpeak mit 100% Intensität bei m/z 476, wobei das Isotopenmuster exakt mit dem für die Verbindung $C_{24}H_{38}Sm$ berechneten übereinstimmt. Im IR-Spektrum erscheinen die für aromatische C–C- und C–H-Schwingungen charakteristischen Banden. Weitere Hinweise auf die Konstitution der Samariumverbindung 10 ließen sich bislang nicht erhalten. Aufgrund starker Signalverbreiterung ließ sich das 1H -NMR-Spektrum nicht eindeutig interpretieren. Die Elementaranalyse von 10 lieferte wegen der gesteigerten Luftempfindlichkeit der Verbindung nur unbefriedigende Werte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Reaktivität der *ansa*-Metalloene 1 und 2 weitgehend der des Decamethylsamarocens $Cp_2^*Sm(THF)_2$ [3] und des Decamethylytterbocens $Cp_2^*Yb(THF)_2$ [4] gleicht. Ihre leichte Zugänglichkeit macht die hochreaktiven Lanthanid(II)-Komplexe 1 und 2 zu interessanten Ausgangsmaterialien für neue Organometallverbindungen der dreiwertigen Seltenen Erden. Durch Redoxreaktionen mit verschiedenen Dichalkogeniden sind insbesondere Lanthanid(III)-Komplexe mit "weichen" Donoratomen wie Schwefel, Selen und Tellur problemlos erhältlich. Die Einführung von 1 Butylsubstituenten in das Ligandensystem der *ansa*-Metalloen(II)-Komplexe hat überraschenderweise keinen stabilisierenden Einfluß auf die Produkte.

3. Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen 6,6-Dimethylfulven [24], 2-t-Butyl-6,6-dimethylfulven [25], Dimesityldiselenid [26] und $[(MeO)_2P(S)S]_2$ [27] wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt. Samarium- und Ytterbiumpulver (Aldrich) sowie Tetramethylthiuramdisulfid waren kommerziell erhältlich. IR-Spektren: Perkin–Elmer Spektrometer 180 und Bio-RAD FTS-7. 1H -NMR-Spektren: Bruker AM 250 (250 MHz, C_6D_6). ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker AM 250 (101 MHz, C_6D_6). Massenspektren: Finnigan MAT 8230 und MAT CH5, Elektronenstoß-Ionisationsmethode. Elementaranalyse: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

3.1. Di- μ -chloro-bis[tetramethyl-1,1'-ethylen-bis(cyclopentadienyl)ytterbium(III)] (4)

1.16 g (8.0 mmol) **2** in 150 ml DME werden mit 0.59 g (6.5 mmol) ¹Butylchlorid versetzt, wobei ein langsamer Farbumschlag von tiefgrün nach orange erfolgt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird die leicht trübe Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Waschen des Rückstands mit 2 × 100 ml Hexan und Trocknen im Vakuum liefert 1.85 g (2.2 mmol, 55%) eines orangefarbenen Feststoffs, der sich ab 250°C zersetzt. Gef.: C, 45.8; H, 5.0. C₃₂H₄₀Cl₂Yb₂ (841.3) ber.: C, 45.6; H, 4.8%. IR (Nujol): 3080s, 2730s, 1623m, 1102sst, 1057sst, 1041sst, 938m, 782sst cm⁻¹. ¹H-NMR: δ 10.42 (m, 8H, C₅H₄); 10.37 (m, 4H, C₅H₄); 10.22 (m, 4H, C₅H₄); 3.30 (s br, $\nu_{1/2}$ = 15 Hz, 12H, Me) ppm. MS: *m/z* 842 (*M*, 8%), 737 ([Me₄C₂(C₅H₄)₂]Yb₂Cl₂(C₅H₄)CHMe₂], 30), 630 ([Me₄C₂(C₅H₄)₂]Yb₂Cl₂, 18), 386 ([Me₄C₂(C₅H₄)₂]Yb, 30), 219 (C₁₇H₁₅, 100), 91 (MeC(C₅H₄), 36).

3.2. Mesitylseleno-[tetramethyl-1,1'-ethylen-bis(cyclopentadienyl)]samarium(III) (5)

2.91 g (8.0 mmol) **1** in 150 ml THF werden unter kräftigem Rühren mit 1.58 g (4.0 mmol) Dimesityldiselenid versetzt, wobei ein rascher Farbumschlag von violett nach orange erfolgt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird durch eine dünne Schicht Celite filtriert und das THF im Vakuum vollständig abgezogen. Der Rückstand wird in 30 ml Toluol gelöst und mit 20 ml Hexan versetzt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt, der durch leichtes Erwärmen wieder in Lösung gebracht wird. Langsames Abkühlen auf Raumtemperatur liefert 1.14 g (3.8 mmol, 48%) gelbe Kristalle, die sich ab 175°C zersetzen. Gef.: C, 53.3; H, 5.5. C₂₅H₃₁SeSm (560.6) ber.: C, 53.3; H, 5.5%. IR (Nujol): 3090s, 2726s, 1261m, 1030m, 1020m, 786m cm⁻¹. ¹H-NMR: δ 12.44 (s br, $\nu_{1/2}$ = 13 Hz, 2H, C₆H₂); 7.47 (m, 2H, C₅H₄); 6.81 (m, 4H, C₅H₄); 6.65–6.40 (m, 2H, C₅H₄); 1.35 (s, 6H, *o*-Me); 0.53 (m, 6H, Me); 0.19 (s, 6H, Me); -1.20 (s br, $\nu_{1/2}$ = 13 Hz, 3H, *p*-Me) ppm. MS: *m/z* (*M*, 12%), 364 ([Me₄C₂(C₅H₄)₂]Sm, 71), 346 ([Me₂C₃(C₅H₄)₂]Sm, 63), 259 ([Me₂CH(C₅H₄)]Sm, 100).

3.3. Reaktionen von **1** und **2** mit Tetramethylthiuramdisulfid

1.97 g (5.4 mmol) **1** bzw. 2.01 g (5.2 mmol) **2** in 150 ml DME werden mit 0.66 g (2.7 mmol) bzw. 0.65 g (2.6 mmol) Tetramethylthiuramdisulfid in 30 ml DME zur Reaktion gebracht, wobei ein rascher Farbumschlag von violett nach gelb (**1**) bzw. von tiefgrün nach dunkelrot (**2**) erfolgt. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur wird die leicht trübe Lösung durch eine dünne Schicht Celite filtriert und das DME in Vakuum abgezogen.

Im Falle von **6** wird das Rohprodukt in 50 ml Hexan suspendiert, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. **7** wird in 25 ml Toluol gelöst, mit 10 ml Hexan versetzt und durch Abkühlen auf 0°C zur Kristallisation gebracht.

3.4. *N,N'*-Dimethyldithiocarbamato-[tetramethyl-1,1'-ethylen-bis(cyclopentadienyl)]samarium(III) (6)

Ausb.: 1.70 g (3.5 mmol, 65%). Gelber Feststoff, der sich ab 178°C zersetzt. Gef.: C, 45.6; H, 5.3; N, 2.9. C₁₉H₂₉NS₂Sm (482.7) ber.: C, 47.1; H, 5.4; N, 2.9%. IR (Nujol): 3091s, 2848sst, 1495m, 1246m, 1119m, 1100m, 1042m, 977m, 762st, 728m cm⁻¹. ¹H-NMR: δ 14.05 (s br, $\nu_{1/2}$ = 32 Hz, 6H, NMe₂); 7.87 (s br, $\nu_{1/2}$ = 24 Hz, 6H, C₅H₄); 7.30–6.91 (m, 2H, C₅H₄); 1.22 (s br, $\nu_{1/2}$ = 16 Hz, 12H, Me) ppm. MS: *m/z* 484 (*M*, 38%), 378 ([Me₂C(C₅H₄)]SmS₂CNMe₂, 48), 272 (SmS₂CNMe₂, 100).

3.5. *N,N'*-Dimethyldithiocarbamato-[tetramethyl-1,1'-ethylen-bis(cyclopentadienyl)]ytterbium(III) (7)

Ausb.: 1.62 g (3.2 mmol, 62%) orangefarbene Kristalle vom Fp. 158°C. Gef.: C, 44.9; H, 5.0; N, 2.8. C₁₉H₂₉NS₂Yb (505.4) ber.: C, 45.0; H, 5.1; N, 2.8%. IR (Nujol): 3083s, 2850sst, 1507m, 1259m, 1101m, 1023m, 985m, 774m, 769m cm⁻¹. ¹H-NMR: δ 23.0–20.8 (m, 8H, C₅H₄); -3.00 (s br, $\nu_{1/2}$ = 130 Hz, 12H, Me); -96.00 (s br, $\nu_{1/2}$ = 390 Hz, 6H, NMe₂) ppm. MS: *m/z* 506 (*M*, 36%), 400 ([Me₂C(C₅H₄)]YbS₂CNMe₂, 86), 294 (YbS₂CNMe₂, 100).

3.6. Reaktionen von **1** und **2** mit Bis(dimethoxythiophosphoryl)disulfid

Zu 1.02 g (2.8 mmol) **1** bzw. 2.00 g (5.2 mmol) **2** in 50 ml DME gibt man eine Lösung von 0.44 g (1.4 mmol) bzw. 0.82 g (2.6 mmol) [(MeO)₂P(S)S]₂ in 30 ml DME. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird die leicht trübe Lösung durch eine dünne Schicht Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt wird in 30 ml Toluol gelöst, erneut filtriert und durch langsames Abkühlen auf -25°C zur Kristallisation gebracht.

3.7. *O,O'*-Dimethyldithiophosphato-[tetramethyl-1,1'-ethylen-bis(cyclopentadienyl)]samarium(III) (8)

Ausb.: 0.98 g (1.9 mmol, 68%) gelbe Kristalle, die sich ab 155°C zersetzen. Gef.: C, 40.7; H, 5.0. C₁₈H₂₆O₂PS₂Sm (519.7) ber.: C, 41.5; H, 5.0%. IR (Nujol): 3083s, 1173m, 1100m, 1044st, 1017st, 801st, 764sst, 680m, 640st cm⁻¹. ¹H-NMR: δ 12.68 (s br, $\nu_{1/2}$ = 12 Hz, 6H, MeO); 10.70–10.52 (m, 2H, C₅H₄); 7.59 (s br, $\nu_{1/2}$ = 12 Hz, 6H, C₅H₄); 1.16 (s br, $\nu_{1/2}$ = 6 Hz, 12H, Me) ppm. ³¹P-NMR: δ 141 (s br, $\nu_{1/2}$ = 50 Hz) ppm. MS: *m/z* 521 (*M*, 36%), 415 ([Me₂C₂(C₅H₄)₂]Sm, 100).

H₄)]SmS₂P(OMe)₂, 60), 309 (SmS₂P(OMe)₂, 100), 91 (MeC(C₅H₄), 74).

3.8. O,O'-Dimethyldithiophosphato-[tetramethyl-1,1'-ethylen-bis(cyclopentadienyl)]ytterbium(III) (9)

Ausb.: 1.97 g (3.7 mmol, 71%) rote Kristalle vom Fp. 148°C. Gef.: C, 38.6; H, 5.0. C₁₈H₂₆O₂PS₂Yb (542.3) ber.: C, 39.8; H, 4.8%. IR (Nujol): 3081s, 1257m, 1177st, 1157m, 1129st, 1102st, 1041sst, 926m, 815sst, 780sst, 660sst, 645sst, 509m cm⁻¹. ¹H-NMR: δ -6.86 (s br, ν_{1/2} = 160 Hz, 12H, Me); -28.50--30.50 (m, 8H, C₅H₄); -115.60 (s br, ν_{1/2} = 480 Hz, 6H, MeO) ppm. ³¹P-NMR: δ -11.62 (s br, ν_{1/2} = 225 Hz) ppm. MS: m/z 543 (M, 26%), 437 ([Me₂C₂(C₅H₄)]YbS₂P(OMe)₂, 96), 331 (YbS₂P(OMe)₂, 100).

3.9. [Tetramethyl-1,1'-ethylen-bis(3-'butylcyclopentadienyl)]samarium(II) (10)

1.85 g (12.3 mmol) Samarium-Pulver werden nacheinander mit 20 ml DME und 100 mg HgCl₂ versetzt. Zur Aktivierung des Metalls wird das Reaktionsgemisch 12 h ruhig stehengelassen und anschließend noch 1 h gerührt. Nach Zutropfen von 2.00 g (12.3 mmol) 2-t-Butyl-6,6-dimethylfulven in 100 ml DME wird weitere 5 d bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich der Ansatz langsam blaugrün färbt. Man filtriert vom Ungelösten ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Waschen des Rückstands mit 2 × 50 ml Hexan und Trocknen im Vakuum liefert 1.09 g (2.3 mmol, 37%) eines sehr luftempfindlichen, blaugrünen Feststoffs, der sich ab 198°C zersetzt. C₂₄H₃₆Sm (474.9) ber.: C, 60.7; H, 7.6%. IR (Nujol): 3068s, 2725s, 1261st, 1102st, 1065st, 1021st, 856m, 798sst, 721m cm⁻¹. MS: m/z 476 ([Me₄C₂(C₅H₃(CMe₃))₂]Sm, 100%).

Dank

Für die großzügige Förderung dieser Arbeit durch Personal- und Sachmittel danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Gewährung eines Sachkostenzuschusses zu Dank verpflichtet.

Literatur

1 A. Recknagel und F. T. Edelmann, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 720; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 693.

- 2 W. J. Evans, *Polyhedron*, 6 (1987) 803.
- 3 W. J. Evans, J. W. Grate, H. Choi, I. Bloom, W. E. Hunter und J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 941.
- 4 T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin und D. H. Templeton, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2999.
- 5 H. Schumann, I. Albrecht, M. Gallagher, E. Hahn, C. Muchmore und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 103.
- 6 D. J. Berg, R. A. Andersen und A. Zalkin, *Organometallics*, 7 (1988) 1858.
- 7 A. Recknagel, M. Noltemeyer, D. Stalke, U. Pieper, H.-G. Schmidt und F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 347.
- 8 D. J. Berg, C. J. Burns, R. A. Andersen und A. Zalkin, *Organometallics*, 7 (1989) 1865.
- 9 K. A. Gschneidner und L. R. Eyring (Hrsg.), *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, Amsterdam, 1979, Bd. 2, Kap. 19 und Bd. 4, Kap. 31.
- 10 A. R. Strzelecki, P. A. Timinski, B. A. Helsel und P. A. Bianconi, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 3159.
- 11 D. Brown und D. G. Holah, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 1545.
- 12 D. Brown, D. G. Holah und C. E. F. Rickard, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 786.
- 13 T. H. Siddall III und W. E. Stewart, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 1147.
- 14 M. Ciampolini, N. Nardi, P. Colamarino und P. Orioli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 379.
- 15 I. Haiduc, *Rev. Inorg. Chem.*, 3 (1981) 353.
- 16 A. A. Pinkerton, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10 (1974) 495.
- 17 A. A. Pinkerton und D. Schwarzenbach, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2464.
- 18 A. A. Pinkerton und D. Schwarzenbach, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2466.
- 19 Y. Meseri, A. A. Pinkerton und G. Chapuis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 725.
- 20 A. A. Pinkerton, Y. Meseri und C. Rieder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 85.
- 21 A. A. Pinkerton und D. Schwarzenbach, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1300.
- 22 R. D. Fischer, in T. J. Marks und I. L. Fragalà (Hrsg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, D. Reidel, Dordrecht, 1985, S. 277.
- 23 M. Rieckhoff, F. T. Edelmann, I. Haiduc und I. Silaghi-Dumitrescu, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 24 W. Freiesleben, *Angew. Chem.*, 65 (1963) 576.
- 25 T. J. Clark und T. A. Nile, *Synlett.*, (1990) 589.
- 26 I. Kuwajima, M. Shimizu und H. Urabe, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 837.
- 27 H. P. Fang, L. S. Cheng und C. W. Li, *Acta Chim. Sin.*, 22 (1956) 49; *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 6156f.