

Preliminary communication

## Neuartige Koordination eines Cyclopentadienylrings im heterotrimetallischen Organoyttrium-Komplex $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{Y}(\text{FcN})_2]$ (FcN = 2-Dimethylaminomethylferrocenyl) <sup>\*</sup>

Klaus Jacob <sup>a</sup>, Martina Schäfer <sup>b</sup>, Alexander Steiner <sup>b</sup>, George M. Sheldrick <sup>b</sup>,  
Frank T. Edelmann <sup>\*,b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Bereich Merseburg, Geusaer Straße,  
D-06217 Merseburg, Germany

<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen, Germany

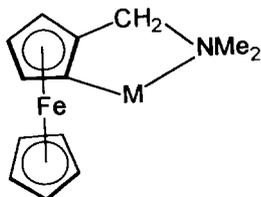
Eingegangen den 30. Mai 1994

### Abstract

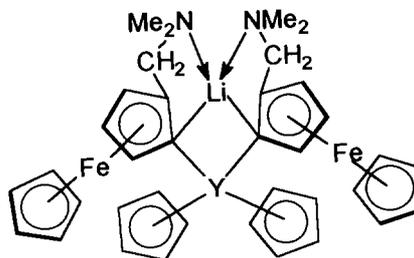
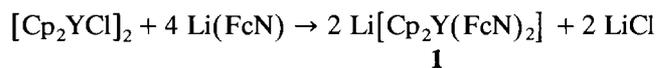
Treatment of bis(cyclopentadienyl)yttrium(III) chloride with two equivalents of 2-dimethylaminomethylferrocenyl lithium affords the novel heterotrimetallic complex  $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{Y}(\text{FcN})_2]$  (**1**). A single-crystal X-ray structure determination of **1** reveals the presence of an unprecedented bonding mode of a cyclopentadienyl ring.

**Keywords:** Yttrium; Heterotrimetallic complex; X-ray structure; Ferrocene; Lithium

Heterobimetallische Komplexverbindungen spielen eine bedeutende Rolle in der Katalyseforschung [1,2]. Aufgrund seiner Chelatwirkung eignet sich der 2-Dimethylaminomethylferrocenyl-Ligand (= FcN) hervorragend zur Synthese von heterobimetallischen Metallorganen. Stabile FcN-Derivate konnten bereits von zahlreichen Übergangsmetallen [3,4], Lanthanoid-Elementen [5] sowie Uran und Thorium [6] synthetisiert werden. In den bisher bekannten Komplexverbindungen ist der FcN-Ligand stets chelatartig an das Metallatom gebunden, d.h. neben der M-C-σ-Bindung wirkt die Dimethylamino-Funktion als Donorligand:



Eine neuartige Koordinationsweise des FcN-Liganden fanden wir nun im anionischen Komplex  $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{Y}(\text{FcN})_2]$  (**1**), der durch Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{YCl}]_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Li}(\text{FcN})$  erhältlich ist:



Die orangefarbenen Kristalle von **1** sind luftempfindlich und gut löslich in Toluol. **1** fällt solvatfrei an, obwohl bei der Darstellung THF als Lösungsmittel verwendet wird. Der Grund hierfür ist in der ungewöhnlichen Molekülstruktur zu suchen, die durch eine

\* Corresponding author.

\* Herrn Professor Karl-Heinz Thiele zum 65. Geburtstag gewidmet.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde (Abb. 1).

Es liegt ein heterotrimetallischer Komplex der Zusammensetzung  $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{Y}(\text{FcN})_2]$  vor, in dem das Yttrium pseudo-tetraedrisch von zwei  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}$  Liganden und zwei  $\eta^1\text{-}\sigma$ -gebundenen Cyclopentadienylringen umgeben ist. Das Lithiumatom wird von den  $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ -Substituenten des FcN-Liganden gewissermaßen eingefangen. Durch die beiden Donorbindungen und zwei Li–C-Wechselwirkungen erhält das Lithium ebenfalls eine tetraedrische Koordinationsgeometrie. Die FcN-Liganden sind erstmals nicht chelatartig an das Zentralatom gebunden. Für die verbrückenden Cyclopentadienylringe ergibt sich in **1** eine bislang unbekannte Bindungssituation: Neben der  $\eta^5$ -Koordination an Eisen verbrücken sie gleichzeitig zwei verschiedene Metallatome ( $\eta^5(\text{M})$ ,  $\mu\text{-}\eta^1(\text{M}')$ ,  $\mu\text{-}\eta^1(\text{M}'')$ ). Eine vergleichbare Verbrückung durch Ferrocenyl-Liganden war bislang nur zwischen zwei gleichartigen Metallatomen bekannt, z.B. in Ferrocenyl-Derivaten des Aluminiums und Galliums, den tetrameren Molekülen  $[(\text{FcN})\text{Cu}]_4$  [7] oder  $[(\text{FcN})\text{Ag}]_4$  [8], sowie in Amin-Addukten des 1,1'-Dilithioferrocens [9,10]. Mit der Verbindung **1** konnte erstmals ein Derivat der lange bekannten anionischen Organolanthanoid-Komplexe  $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_4]^-$  [11–13] charakterisiert werden.

## Experimenteller Teil

Die Synthese von **1** muß unter sorgfältigem Luftausschluß erfolgen. Ausführliche Angaben zur Handhabung der Verbindungen und den verwendeten Geräten finden sich in Lit. [5].

### 1. Lithium-[bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-bis(2-dimethylaminomethylferrocenyl)yttriat(III)]

Zur Suspension von 4.00 g (10.6 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{YCl}]_2$  [14] in 50 mL THF tropft man eine Lösung von 7.82 g (31.4 mmol)  $\text{Li}[\text{FcN}]$  [15] in 150 ml THF und läßt 24 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Filtration durch eine dünne Schicht Celite wird das Filtrat zur Trockne eingedampft und der rotbraune, mikrokristalline Rückstand aus möglichst wenig Toluol umkristallisiert. Man erhält 3.85 g (35%) orangefarbene Kristalle, die sich ab ca. 165°C zersetzen. Gef.: C, 60.2, H, 5.7, Fe, 15.2, Li, 0.9, N, 3.7, Y, 12.3.  $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Fe}_2\text{LiN}_2\text{Y}$  (710.3) ber.: C, 60.9, H, 5.9, Fe, 15.7, Li, 1.0, N, 4.0, Y, 12.5%. IR (Nujol):  $\nu = 1104, 1005, 925, 880, 485 \text{ cm}^{-1}$ . UV-VIS (THF):  $22860 \text{ cm}^{-1}$  ( $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_{1g}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ ):  $\delta = 7.17$  (m, 10 H,  $\text{YC}_5\text{H}_5$ ), 4.13 (m, 4 H,  $\text{FcC}_5\text{H}_5$ ), 4.07 (s, 10 H,  $\text{FeC}_5\text{H}_5$ ), 4.05 (m, 2 H,  $\text{FeC}_5\text{H}_3$ ), 3.24 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.33 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.07 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

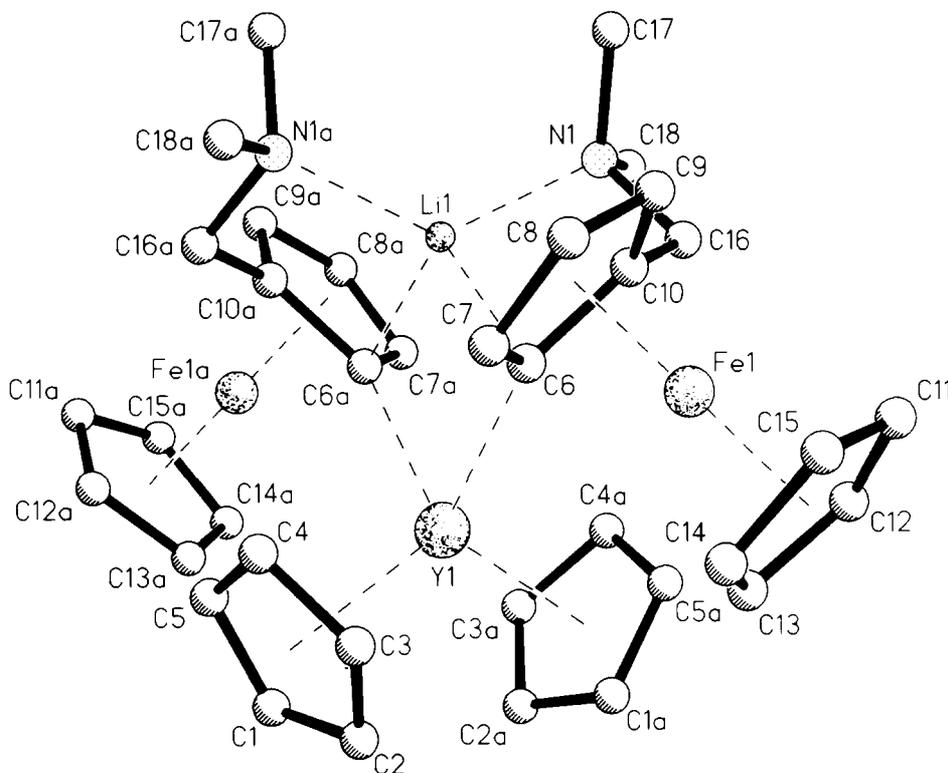


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Y1–C6 253.4(3), Li1–C6 225.5(4), Li1–N1 208.3(3), C6–Y1–C6a 89.37(11), Li1–C6–Y1 83.13(14), N1–Li1–N1a 130.5(3), N1–Li1–C6 97.64(9), C6a–Li1–C6 104.4(3).

## 2. Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturanalyse

$C_{36}H_{42}Fe_2LiN_2Y \cdot C_7H_8$ ,  $M_r = 802.40$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 1634.5(3)$ ,  $b = 1399.7(3)$ ,  $c = 1724.4(3)$  pm,  $\beta = 107.88(2)^\circ$ ,  $V = 3.7546(12)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.420$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1664$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.328$  mm<sup>-1</sup>. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED2 Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden bei  $-120^\circ\text{C}$  an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen [16] mit den Abmessungen  $0.8 \times 0.6 \times 0.6$  mm<sup>3</sup> nach der  $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 53^\circ$  durchgeführt. Von den 3964 gesammelten Reflexen waren 3882 unabhängig und wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert. 3879 der unabhängigen Reflexe und 63 Restraints wurden zur Verfeinerung von 257 Parametern verwendet. Höchstes Minimum und Maximum der letzten Differenz-Fourier-Synthese: 785 bzw.  $-851$  nm<sup>-3</sup>,  $R1$  ( $F > 4\sigma(F)$ ) = 0.0363 und  $wR2 = 0.1029$  (alle Daten). Die Werte von  $R1$  und  $wR2$  sind definiert als  $R1 = [\sum \|F_0\| - \|F_c\|] / [\sum \|F_0\|]$ ;  $wR2 = \{[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_0^2)^2]\}^{1/2}$ . Die Struktur wurde durch Pattersonmethode gelöst (SHELXS-90) [17] und nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert (SHELXL-93) [18]. Die Wasserstoff-Positionen wurden nach einem Reitermodell verfeinert. Ein zusätzlich in der Zelle eingelagertes Toluol-Molekül ist über das kristallographische Inversionszentrum fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400720, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie in dankenswerter Weise finanziell unterstützt.

## Literatur

- [1] B.C. Gates, L. Guzzi und H. Knözinger, *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1986, S. 89.
- [2] Aufsätze in S. Yoshida, N. Takezawa und T. Ono, *Catalytic Science and Technology*, Vol 1, VCH, Weinheim, 1991.
- [3] C. Krüger, K.-H. Thiele, M. Dargatz und T. Bartik, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 115.
- [4] K.-H. Thiele, C. Krüger, R. Bartik und M. Dargatz, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 147.
- [5] K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele, H. Gornitzka, F.T. Edelmann, I. Pavlik, A. Lycka und J. Holecek, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) 231.
- [6] K. Jacob, W. Kretschmer, K.-H. Thiele, I. Pavlik, A. Lycka und J. Holecek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 613 (1992) 88.
- [7] 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.
- [8] A.N. Nesmeyanov, N.N. Sedova, Y.T. Struchkov, V.N. Andrianov, E.N. Stakheeva und V.A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 115.
- [9] M. Walczak, K. Walczak, R. Mink, M.D. Rausch und G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6382.
- [10] I.R. Butler, W.R. Cullen, J. Ni und S.R. Rettig, *Organometallics*, 4 (1985) 2196.
- [11] W. Jahn, Dissertation, Universität Hamburg, 1983.
- [12] K. Jacob, M. Glanz, K. Tittes und K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 556 (1988) 170.
- [13] K. Jacob, M. Glanz, K. Tittes, K.-H. Thiele, I. Pavlik und A. Lycka *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 577 (1989) 145.
- [14] J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 45.
- [15] M.D. Rausch, G.A. Moser und C.F. Meade, *J. Organomet. Chem.*, 51 (1973) 1.
- [16] T. Kottke und D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.*, 26 (1993) 615.
- [17] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 46 (1990) 467.
- [18] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, 1993.