

Preliminary Communication

Cyclooctatetraenyl-Komplexe der frühen Übergangsmetalle und Lanthanoide

II. * Neue Cyclooctatetraenyl-Halbsandwich-Komplexe des Yttriums

Ulrike Kilimann und Frank T. Edlmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Oktober 1993)

Abstract

Dimeric $[(\text{COT})\text{Y}(\mu\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{THF})_2]$ (**1**) is introduced as a versatile starting material for new monocyclooctatetraenyl complexes of yttrium (COT = cyclooctatetraenyl(2-)). Treatment of **1** with pyrazolylborate anions yields the monomeric half-sandwich complexes $(\text{COT})\text{Y}(\text{HBpz}_3)$ (**2**) and $(\text{COT})\text{Y}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$ (**3**). The yttrium benzamidates $(\text{COT})\text{Y}[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]\text{THF}$ (**4**) and $(\text{COT})\text{Y}[\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2](\text{THF})$ (**5**) are prepared similarly. An yttrium phosphazene derivative, $(\text{COT})\text{Y}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2](\text{THF})$ (**6**) is obtained by treating **1** with $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$. All new organoyttrium complexes have been fully characterized by elemental analyses and spectroscopic methods including ^{89}Y NMR spectroscopy.

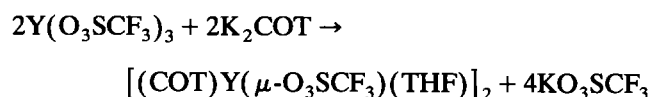
Key words: Yttrium; Cyclooctatetraenyl; Sandwich complexes; Benzamidate

Nicht erst seit der Entdeckung der keramischen Hochtemperatur-Supraleiter ist das Yttrium zu einem sehr populären Element geworden. Auch in wichtigen Bereichen der Homogenkatalyse leisten Organoyttrium-Komplexe erstaunliches [2]. So ist etwa die Verbindung $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YCH}_3(\text{THF})$ ein hochwirksamer Katalysator bei der Cyclisierung von 1,5- und 1,6-Dienen [3]. $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YCH}_3$ reagiert mit Methan unter C–H-Aktivierung [2]. Weitere Reaktionen, die durch Organoyttrium-Komplexe (z.B. $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Y}(\mu\text{-H})_2]$) effektiv katalysiert werden, sind die Hydrierung [4] und Hydroaminierung [5] von Olefinen, die Oligomerisierung terminaler Alkine [6,7] sowie der H/D-Austausch zwischen $\text{sp}^3\text{-CH-}$ und $\text{sp}^2\text{-}$

CD-Bindungen [7]. Dabei fällt auf, daß es sich bei allen katalytisch aktiven Verbindungen um Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden (meist C_5Me_5) handelt. Weit weniger ist bekannt über Yttrium-Komplexe mit Cyclooctatetraenyl-Liganden ($\text{C}_8\text{H}_8^{2-} = \text{COT}$), obwohl auch hier mit interessanten Katalysatoreigenschaften zu rechnen ist. Zudem ist das $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ -Ion gerade für die frühen Übergangsmetalle und Lanthanoidelemente ein besonders gut geeigneter Ligand [8]. Aus früheren Arbeiten kennt man lediglich die Verbindungen $\text{K}[\text{Y}(\text{COT})_2]$ und $[(\text{COT})\text{Y}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]$ [8,9] sowie den gemischten Sandwichkomplex $(\text{COT})\text{Y}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ [10]. In jüngster Zeit berichteten Schumann *et al.* über Komplexe des Typs $[(\text{COT})\text{Ln}(\mu\text{-OR})(\text{THF})_2]$ ($\text{R} = \text{OPh}$, $\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}$, OC^tBu_3 , OSiPh_3) [11], $(\text{COT})\text{Y}(\text{acac})_2$ [11] und $(\text{COT})\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})$ [12]. Wir beschreiben hier die Synthese und Charakterisierung einer Reihe neuer Monocyclooctatetraenyl-Yttriumkomplexe mit zwei- und dreizähligen Liganden.

1. Ergebnisse und Diskussion

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von COT-Yttriumkomplexen diente bislang stets der dimere Chlorokomplex $[(\text{COT})\text{Y}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]$ [10–12]. Dieser Komplex ist jedoch selbst in THF recht schwer löslich und kann nur durch langwierige Soxhlet-Extraktion rein isoliert werden [9]. Auf der Suche nach einer geeigneteren Startverbindung fanden wir das wesentlich besser lösliche und leicht isolierbare Organoyttriumtriflat $[(\text{COT})\text{Y}(\mu\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{THF})_2]$ (**1**). Dieser Komplex entsteht in guter Ausbeute (69%) bei der Reaktion von wasserfreiem Yttriumtriflat mit K_2COT in THF:



Der dimere Triflatkomplex **1** ist sehr oxidationsempfindlich, aber thermisch hoch belastbar (Zers. ab ca. 305°C). Im Gegensatz zu $[(\text{COT})\text{Y}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]$ löst sich **1** leicht in THF. Bei Folgereaktionen erwies es sich als ein weiterer Vorteil, daß sich entstandenes Lithium- oder Natriumtriflat wesentlich leichter abtrennen läßt als feinverteilte LiCl- bzw. NaCl-Nieder schläge. Über präparative Vorteile der Lanthanoidtriflate bei der Synthese von Organolanthanoidtriflate bei

Correspondence to: Dr. F.T. Edlmann.

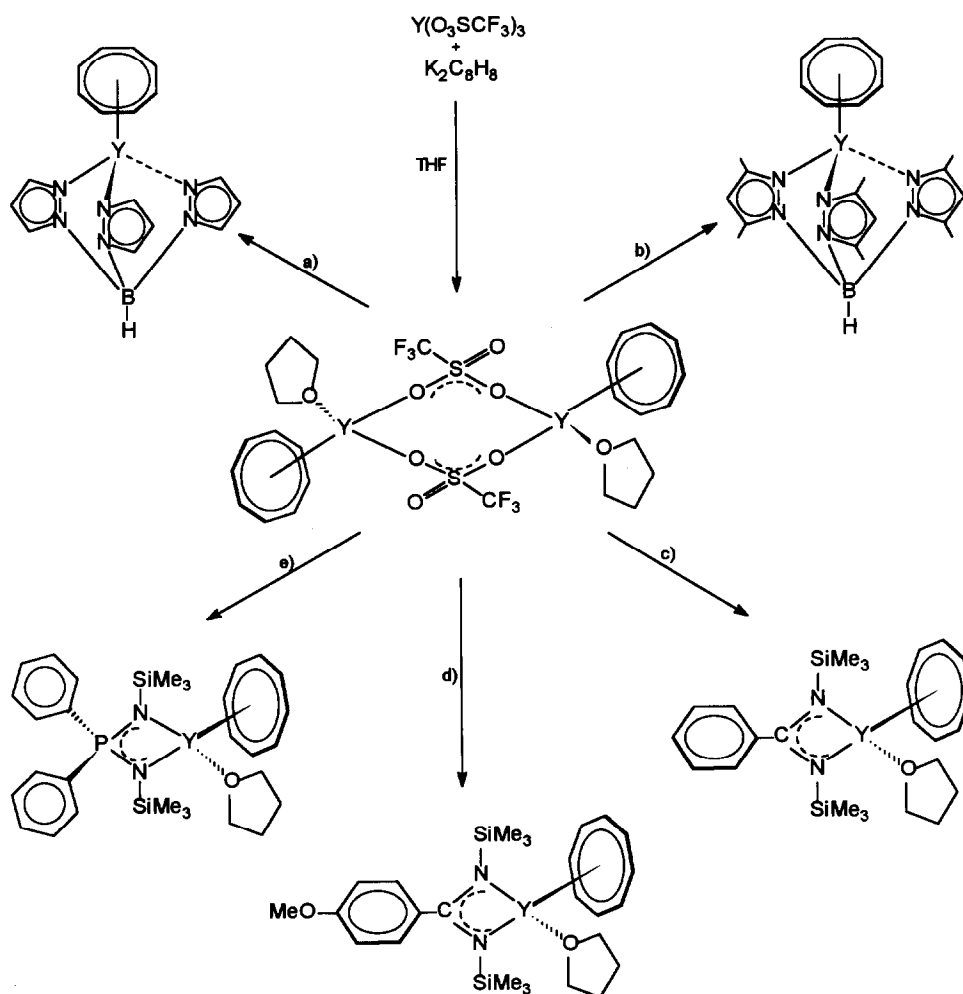
* I. Mitteilung siehe Ref. [1]

der Synthese von Organolanthanoid-Komplexen berichteten kürzlich auch Schumann *et al.* [13–15].

Die Umsetzung von **1** mit dem Pyrazolylboraten $\text{K}[\text{HBpz}_3]$ und $\text{K}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$ führt in glatter Reaktion zu den neuen Halbsandwich-Komplexen $(\text{COT})\text{Y}[\text{HBpz}_3]$ (**2**) und $(\text{COT})\text{Y}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$ (**3**) in Form von thermisch außerordentlich stabilen, farblosen Kristallen (Schema 1).

Die EI-Massenspektren von **2** und **3** zeigen in beiden Fällen den Molekülpeak, dessen Isotopenmuster exakt mit dem berechneten übereinstimmt. Die vollständige spektroskopische Charakterisierung gelingt problemlos mit Hilfe von IR- sowie ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - sowie ^{89}Y -NMR-Spektren. In den ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet man bei den COT-Signalen eine $^1J(^{89}\text{Y}, ^{13}\text{C})$ -Kopplung von 2.6 Hz (**2**) bzw. 2.3 Hz (**3**). Die ^{89}Y -NMR-Spektren zeigen jeweils ein Singulett bei δ 25.2 ppm (**2**) bzw. -32.0 ppm (**3**).

In früheren Arbeiten konnten wir zeigen, daß raumerfüllende Heteroallyl-Liganden wie $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ oder $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ trotz ihrer gänzlich verschiedenen Struktur in vielerlei Hinsicht den Cyclopentadienyl-Liganden ähneln [16,17]. Da der Komplex $(\text{COT})\text{Y}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ [10] schon länger bekannt war, lag es nahe, vergleichbare COT-Halbsandwichkomplexe auch mit den silylierten Heteroallyl-Liganden herzustellen. Die Darstellung der Verbindungen $(\text{COT})\text{Y}[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2](\text{THF})$ (**4**), $(\text{COT})\text{Y}[\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2](\text{THF})$ (**5**) und $(\text{COT})\text{Y}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ (**6**) gelingt in einfacher Weise durch Umsetzung von **1** mit äquivalenten Mengen $\text{Li}[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{MeO}, \text{CF}_3$) bzw. $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ (Schema 1). Die farblosen, kristallinen Verbindungen **4–6** sind sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff, zeichnen sich aber durch sehr hohe Schmelz- oder Zersetzungspunkte aus. Wie schon an



Schema 1. (a) $\text{K}[\text{HBpz}_3]$, (b) $\text{K}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$, (c) $\text{Li}[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$, (d) $\text{Li}[\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$, (e) $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$.

anderer Stelle demonstriert, sind die silylierten Heteroallyl-Anionen ungewöhnlich gute "Beobachter-Liganden" [18]. So enthält das Phosphazen-Derivat **6** nicht weniger als sechs NMR-aktive Kerne! Sowohl das ^{29}Si - als auch das ^{31}P -NMR-Spektrum von **6** zeigen ein Dublett, das durch eine $^2J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplung von ca. 7.5 Hz hervorgerufen wird. Eine Besonderheit zeigt das ^{89}Y -NMR-Spektrum von **6**, in dem erstmalig eine Yttrium-Phosphor-Kopplung nachgewiesen werden konnte. Die $^2J(^{89}\text{Y}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante beträgt 7.1 Hz. In gleicher Weise lassen sich auch die Benzamidinat-Komplexe vollständig charakterisieren.

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich das neuartige COT-Yttriumtriflat $[(\text{COT})\text{Y}(\mu\text{-O}_3\text{SCF}_3)(\text{THF})]_2$ (**1**) hervorragend zur Synthese von Monocyclooctatetraenyl-Komplexen des Yttriums eignet. Gegenstand derzeitiger Untersuchungen ist die Frage, ob auch katalytisch aktive σ -Alkyl- oder Hydridokomplexe mit Cyclooctatetraenyl-Liganden auf ähnliche Weise zugänglich sind.

2. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältigem Luftaustausch (Schutzgas: N_2) in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel (THF, Toluol, Hexan) wurden 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. ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY und Bruker AM 250 (250 MHz, THF- d_8 , TMS extern). Heterokern-NMR-Spektren: Bruker AM 250 (^{11}B : 80 MHz, THF- d_8 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; ^{13}C : 62.9 MHz, THF- d_8 , TMS; ^{19}F : 235.3 MHz, THF- d_8 , CFCl_3 ; ^{29}Si : 49.7 MHz, THF- d_8 , TMS; ^{31}P : 162.0 MHz, THF- d_8 , H_3PO_4 ; ^{89}Y : 19.6 MHz, THF- d_8 /Toluol- d_8 , $\text{YCl}_3/\text{D}_2\text{O}$). Massenspektren: Finnigan MA 8230. Schmelz- und Zersetzungspunkte: Büchi 510, in abgeschmolzenen Kapillaren unter N_2 . Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. Die Synthese von $\text{Y}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ [19], $\text{K}[\text{HBpz}_3]$ [20], $\text{K}[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$ [21], $\text{Li}[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$ [22], $\text{Li}[\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$ [22] und $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ [23] erfolgte nach bekannten Literaturvorschriften.

2.1. Di- μ -trifluormethansulfonato-bis[η^8 -cyclooctatetraenyl-(tetrahydrofuran)yttrium(III)] (**1**)

Zur Darstellung einer THF-Lösung von K_2COT werden 2.93 g (75 mmol) kleingeschnittenes Kalium in 50 ml THF suspendiert und bei -20°C mit 3.90 g (37 mmol) Cyclooctatetraen versetzt. Man läßt über Nacht

langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die so erhaltene Lösung wird bei -20°C unter Rühren zu einer Suspension von 20.0 g (37 mmol) $\text{Y}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ in 100 ml THF zugetropft. Man läßt zunächst 10 min bei -20°C und anschließend 24 h bei Raumtemperatur rühren. Der Ansatz wird über eine dünne Schicht Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt. Man erhält 22.9 g (69%) **1** als hellgelben Feststoff. Analyse: Gef.: C, 36.4; H, 3.7; $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Y}_2$ (828.5), ber.: C, 37.7, H, 3.9%. IR: ν 1850m, 1745m, 1604m, 1330sst, 1239sst, 1214st, 1204st, 1074m, 1028sst, 963m, 895st, 859sst, 840st, 714sst, 635sst, 581st, 519st, 370m, 321st cm^{-1} . ^1H -NMR: δ 6.47 (s, 16 H, C_8H_8), 3.61 (m, 8 H, THF), 1.76 (m, 4 H, THF) ppm. ^{19}F -NMR: δ -78.2 (s) ppm. ^{89}Y -NMR: -63.4 (s, $\nu_{1/2} = 4$ Hz) ppm.

2.2. Monocyclooctatetraenyl-Yttriumkomplexe 2–6 (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zur Lösung von 2 mmol **1** in 50 ml THF tropft man bei 0°C eine Lösung von 4 mmol des Liganden in 20 ml THF. Man läßt zunächst 30 min bei 0°C und anschließend 12 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Zugabe von 30 ml Toluol wird das ausgefallene Lithiumtriflat über eine dünne Schicht Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen. Der Rückstand wird in 50 ml Toluol gelöst, mit 40 ml Hexan versetzt und das Produkt bei -20°C auskristallisiert (12 h). Die farblosen Kristalle werden durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet.

2.2.1. (η^8 -Cyclooctatetraenyl)[hydrotris(pyrazol-1-yl)borato]yttrium(III) (**2**)

Ausb. 39%, Fp.: 331°C . Gef.: C, 50.2; H, 4.5; N, 21.0; $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BN}_6\text{Y}$ (406.1) ber.: C, 50.3; H, 4.5; N, 20.7%. IR: ν 2592m, 2461m, 1504m, 1405st, 1299sst, 1209sst, 1118sst, 1095m, 1052sst, 978sst, 920m, 890st, 782m, 766st, 703st, 668st, 616st cm^{-1} . ^1H -NMR: δ 7.82 (d, $^3J = 2$ Hz, 3 H, pz-H), 7.53 (d, $^3J = 2$ Hz, 3 H, pz-H), 6.75 (s, 8 H, C_8H_8), 6.08 (t, $^3J = 2$ Hz, 3 H, pz-H) ppm. ^{13}C -NMR: δ 141.3 (s, pz), 136.8 (s, pz), 104.8 (s, pz), 95.5 (d, $^1J(^{89}\text{Y}, ^{13}\text{C}) = 3$ Hz, C_8H_8) ppm. ^{11}B -NMR: δ -4.1 (s) ppm. ^{89}Y -NMR: 25.2 (s, $\nu_{1/2} = 4$ Hz) ppm. MS: m/z 406 [M, 100%], 301 [M - C_8H_8 , 46], 223 [Y(pz) $_2$, 28], 104 [C_8H_8 , 4].

2.2.2. (η^8 -Cyclooctatetraenyl)[hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borato]yttrium(III) (**3**)

Ausb. 78%, Fp.: 297°C . Gef.: C, 55.8; H, 6.2; N, 16.2; $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{BN}_6\text{Y}$ (490.3) ber.: C, 56.4; H, 6.2; N, 17.1%. IR: ν 3062m, 2576st, 1734m, 1577m, 1547sst, 1495m, 1413st, 1314m, 1206st, 1149m, 1118m, 1092m, 1071sst, 980st, 901m, 849m, 832m, 812st, 710sst, 696st,

648st, 463m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: δ 6.68 (s, 8 H, C_8H_8), 5.66 (s, 3 H, pz-H), 2.60 (s, 9 H, pz- CH_3), 2.16 (s, 9 H, pz- CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 151.0 (s, pz- CCH_3), 145.8 (s, pz- CCH_3), 107.9 (s, pz-CH), 94.9 (d, $^1J(^{89}\text{Y}, ^{13}\text{C}) = 2$ Hz, C_8H_8), 15.4 (s, CH_3), 13.3 (s, CH_3) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$: δ -9.72 (s) ppm. $^{89}\text{Y-NMR}$: -32.0 (s, $\nu_{1/2} = 4$ Hz) ppm. MS: m/z 490 [M, 78%], 371 [M - C_8H_8 - CH_3 , 100], 279 [$\text{Y}(\text{3,5-Me}_2\text{pz})_2$, 42], 193 [YC_8H_8 , 28].

2.2.3. (η^8 -Cyclooctatetraenyl)[N,N' -bis(trimethylsilyl)-4-methoxybenzamidinato]tetrahydrofuran-*yttrium*(III) (4)

Ausb. 10%, Fp.: 195°C. Gef.: C, 54.5; H, 7.3; N, 4.8; $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2\text{Y}$ (558.7) ber.: C, 55.9; H, 7.4; N, 5.0%. IR: ν 1653m, 1641m, 1609st, 1560m, 1512m, 1302m, 1257sst (SiMe_3), 1170m, 1104st, 1056st, 1027st, 994m (SiMe_3), 934m, 892m, 844st (SiMe_3), 822m, 780st, 755m, 722st, 670st, 644m, 628m, 589m, 497m, 426m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: δ 6.75 (m, 4 H, C_6H_4), 6.43 (s, 8 H, C_8H_8), 3.71 (s, 3 H, OMe), 3.62 (m, 4 H, THF), 1.78 (m, 4 H, THF), -0.25 (s, 18 H, SiMe_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 184.4 (s, C-N), 160.2 (s, p - C_6H_4), 136.4 (d, $^2J(\text{C}, \text{N}) = 4$ Hz, q - C_6H_4), 127.8 (s, o - C_6H_4), 113.6 (s, m - C_6H_4), 94.5 (d, $^1J(^{89}\text{Y}, ^{13}\text{C}) = 2$ Hz, C_8H_8), 68.2 (m, THF), 55.3 (s, OMe), 26.4 (m, THF), 2.3 (s, SiMe_3) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -5.9 (s) ppm. $^{89}\text{Y-NMR}$: δ 62.4 (s, $\nu_{1/2} = 2$ Hz) ppm. MS: m/z 486 [M - THF, 17%], 471 [M - CH_3 - THF, 14], 293 [$\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2$, 8], 193 [YC_8H_8 , 16], 146 [Si_2Me_6 , 100], 104 [C_8H_8 , 10], 73 [SiMe_3 , 12].

2.2.4. (η^8 -Cyclooctatetraenyl)[N,N' -bis(trimethylsilyl)-4-trifluormethylbenzamidinato]tetrahydrofuran-*yttrium*(III) (5)

Ausb. 80%, Fp.: 255°C (Zers.). Gef.: C, 51.7; H, 6.3; N, 4.6; $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{F}_3\text{N}_2\text{OSi}_2\text{Y}$ (596.7) ber.: C, 52.3; H, 6.4; N, 4.7%. IR: ν 3401m, 3361m, 3329m, 3243m, 3189m, 1688st, 1607st, 1325m, 1290m, 1221m, 1183m (CF_3), 1133st, 1115st, 1064st, 1023st, 990m (SiMe_3), 895st, 842sst (SiMe_3), 691m, 640m, 578m, 527st cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: δ 7.48 (m, 2 H, o - C_6H_4), 7.09 (m, 2 H, m - C_6H_4), 6.32 (s, 8 H, C_8H_8), 3.62 (m, 4 H, THF), 1.78 (m, 4 H, THF), -0.27 (s, 18 H, SiMe_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 179.9 (s, C-N), 148.1 (s, q - C_6H_4), 129.7 (q, $^2J(\text{C}, \text{F}) = 32$ Hz, p - C_6H_4), 127.4 (s, o - C_6H_4), 125.3 (q, $^1J(\text{C}, \text{F}) = 272$ Hz, CF_3), 125.2 (q, $^3J(\text{C}, \text{F}) = 4$ Hz, m - C_6H_4), 94.0 (d, $^1J(^{89}\text{Y}, ^{13}\text{C}) = 2$ Hz, C_8H_8), 68.2 (m, THF), 26.3 (m, THF), 2.3 (s, SiMe_3) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$: δ -62.3 (s br, $\nu_{1/2} = 4$ Hz) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -6.6 (s) ppm. $^{89}\text{Y-NMR}$: δ 61.8 (s) ppm. MS: m/z 331 [$\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2$, 36%], 259 [$\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{SiMe}_3)$, 96], 245 [$\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{SiMe}_2)$, 58], 146 [Si_2Me_6 , 100], 104 [C_8H_8 , 10], 73 [SiMe_3 , 54].

2.2.5. (η^8 -Cyclooctatetraenyl)[P,P -diphenyl-bis(N -trimethylsilylimino)phosphinato]tetrahydrofuran-*yttrium*(III) (6)

Ausb. 55%, Fp.: 194°C. Gef.: C, 56.5; H, 7.0; N, 4.0; $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{OPSi}_2\text{Y}$ (624.7) ber.: C, 57.7; H, 7.1; N, 4.5%. IR: ν 1822m, 1590m, 1341m, 1306m, 1245st (SiMe_3), 1128st 1094sst, 1068m, 976m, 899st, 849sst (SiMe_3), 778st, 746st, 719st, 669m, 623m, 539sst, 528sst, 428m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: δ 7.57 (m, 4 H, o - C_6H_5), 7.39 (m, 6 H, m,p - C_6H_5), 6.43 (s, 8 H, C_8H_8), 3.62 (m, 4 H, THF), 1.77 (m, 4 H, THF), -0.22 (s, 18 H, SiMe_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 137.8 (d, $^1J(\text{C}, \text{P}) = 101$ Hz, C_6H_5), 132.4 (d, $^3J(\text{C}, \text{P}) = 11$ Hz, m - C_6H_5), 131.4 (d, $^4J(\text{C}, \text{P}) = 3$ Hz, p - C_6H_5), 128.4 (d, $^2J(\text{C}, \text{P}) = 12$ Hz, o - C_6H_5), 94.2 (d, $^1J(^{89}\text{Y}, ^{13}\text{C}) = 2$ Hz, C_8H_8), 67.5 (m, THF), 25.5 (m, THF), 3.6 (d, $^2J(\text{C}, \text{N}) = 4$ Hz, SiMe_3) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$: δ 21.0 (s) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -8.3 (d, $^2J(\text{Si}, \text{P}) = 8$ Hz) ppm. $^{89}\text{Y-NMR}$: δ 55.7 (d, $^2J(^{89}\text{Y}, ^{31}\text{P}) = 7$ Hz) ppm. MS: m/z 376 [M - THF - C_8H_8 - SiMe_3 , 2%], 345 [$\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)(\text{NSiMe}_2\text{H})$, 100], 192 [YC_8H_8 , 10], 73 [SiMe_3 , 6].

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie in dankenswerter Weise finanziell unterstützt. Für eine großzügige Spende von Cyclooctatetraen sind wir der BASF Aktiengesellschaft zu besonderem Dank verpflichtet. Darüber hinaus danken wir Herrn Dr. G. Elter und Herrn W. Zolke für ihre tatkräftige Unterstützung bei den $^{89}\text{Y-NMR}$ -Untersuchungen

Literatur

- U. Kilimann und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, **444** (1993) C15.
- P.L. Watson und G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **18** (1985) 51.
- G.A. Molander und J.O. Hoberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 3123.
- G.A. Molander und J.O. Hoberg, *J. Org. Chem.*, **57** (1992) 3266.
- M.R. Gagné, C.L. Stern und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 275.
- H.J. Heeres und J.H. Teuben, *Organometallics*, **10** (1991) 1980.
- K.H. den Haan, Y. Wielstra und J.H. Teuben, *Organometallics*, **6** (1987) 2053.
- A.J. Streitwieser, Jr. und S.A. Kinsley, in T.J. Marks und I.L. Fragalà (Hrsg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, D. Reidel, Dordrecht, 1985, S. 77.
- K.O. Hodgson, F. Mares, D.F. Starks und A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 8650.
- H. Schumann, R.D. Köhn, F.W. Reier, A. Dietrich und J. Pickardt, *Organometallics*, **8** (1989) 1388.
- H. Schumann, J. Winterfeld, R.D. Köhn, L. Esser, J. Sun und A. Dietrich, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 907.
- H. Schumann, J. Winterfeld, L. Esser und G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1212.

- 13 H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) C5.
- 14 H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich und F.H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.*, 430 (1992) 299.
- 15 J. Stehr und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 430 (1992) C1.
- 16 M. Wedler, F. Knösel, U. Pieper, D. Stalke, F.T. Edelmann und H.-D. Amberger, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2171.
- 17 A. Recknagel, F. Knösel, H. Gornitzka, M. Noltemeyer und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 417 (1991) 363.
- 18 F.T. Edelmann, in G. Ondrejovic und A. Sirota (Hrsg.), *Contributions to Development of Coordination Chemistry*, Slovak Technical University Press, Bratislava, 1993, S. 73.
- 19 F.E. Hahn und J. Mohr, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 481.
- 20 S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3170.
- 21 S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6288.
- 22 M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 21.
- 23 H. Schmidbaur, M. Schwirten und H. Pickel, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 564.