

Preliminary communication

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide XCVI [☆]. Ylidartige Olefinkoordination in Komplexen dreiwertiger 4f-Elemente

Herbert Schumann ^{a,*}, Mario Glanz ^a, Jörn Winterfeld ^a, Holger Hemling ^a, Norbert Kuhn ^{b,*},
Hans Bohnen ^b, Dieter Bläser ^c, Roland Boese ^c

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Deutschland

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen, Deutschland

^c Institut für Anorganische Chemie der Universität – Gesamthochschule, Universitätsstr. 3–5, D-45117 Essen, Deutschland

Eingegangen am 6. Dezember 1994

Abstract

$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Ln}$ ($\text{Ln} \equiv \text{La}$ (1) or Nd (2)) and $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Y}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ (3) react with 1,3,4,5-tetramethyl-2-methylenimidazolin (4) to yield the ylidic olefin complexes $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Ln}[\text{CH}_2=\text{CN}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})]$ ($\text{Ln} \equiv \text{La}$ (5) or Nd (6)) and $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Y}(\text{C}_5\text{Me}_5)[\text{CH}_2=\text{CN}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})]$ (7). The molecular structures of 6 and 7 have been determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Ln}$ ($\text{Ln} \equiv \text{La}$ (1) oder Nd (2)) und $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Y}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ (3) reagieren mit 1,3,4,5-Tetramethyl-2-methylenimidazolin (4) unter Bildung der ylidartigen Olefinkomplexe $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Ln}[\text{CH}_2=\text{CN}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})]$ ($\text{Ln} \equiv \text{La}$ (5) oder Nd (6)) und $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Y}(\text{C}_5\text{Me}_5)[\text{CH}_2=\text{CN}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})]$ (7). Die Molekülstruktur von 6 und 7 wurde röntgenographisch bestimmt.

Keywords: Lanthanum; Neodymium; Yttrium; Ylidic complexes; Olefin complexes

1. Einleitung

Olefine als Liganden sind zur Ausbildung stabiler Komplexe für gewöhnlich auf die Donoreigenschaften des Metallzentrums angewiesen. Die Lanthanoid-Elemente mit ihren 4f-Elektronen sind zu Rückbindungen nicht fähig, so daß derartige π -Komplexe bis heute nur selten zugänglich sind [2]. In dem kürzlich synthetisiertem 1,3,4,5-Tetramethyl-2-methylenimidazolin (4) [3] führt die Molekülstruktur des heterocyclischen Fünfringes zu einer extremen Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung. Das den Yliden ähnliche Sy-

stem neigt zu terminaler Koordination wie jüngst an Pentacarbonylmetall-Fragmenten gezeigt werden konnte [4] und ließ somit, besonders bei Verbindungen mit niedriger Koordinationszahl, auch Olefinkomplexe der 4f-Elemente darstellbar erscheinen. Diese für Katalysen wichtige 'end-on' Koordination zur Aktivierung von Olefinen [5] ist bisher nur an wenigen Beispielen (Fe, Pd und Pt) strukturanalytisch belegt [6].

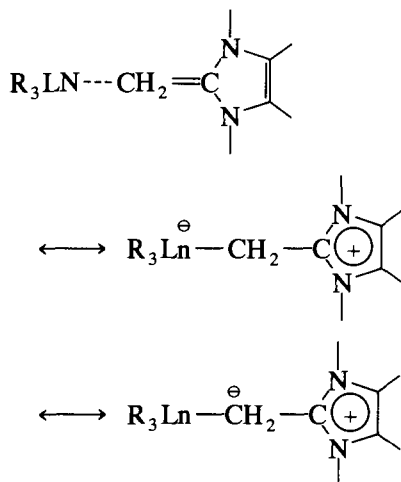
Bei der Umsetzung von Tris[bis(trimethylsilyl)amid]lanthan (1) und -neodym (2) [7] sowie (Cyclooctatetraenyl)(pentamethylcyclopentadienyl)yttrium (3) [8] mit 1,3,4,5-Tetramethyl-2-methylenimidazolin (4) [3] lassen sich die entsprechenden ylidartigen Olefinkomplexe 5–7 in guten Ausbeuten erhalten. Die aus Hexan als grüne (6) oder gelbe (5 und 7) Kristalle erhältlichen Verbindungen sind in allen gängigen Lösemitteln sehr

[☆] XCV. Mitteilung siehe [1]. Prof. Dr. Hubert Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet.

* Corresponding authors.

(SiMe₃)₂ (2.506(7) Å) [15] sowie [Cp₃NdPh]⁻ (2.593(17)–2.613(13) Å) [16] und besitzt damit den Charakter einer gestreckten Einfachbindung. Diese "Koordination" des Methylenkohlenstoffs geht erwartungsgemäß konform mit einer Aufweitung der exocyclischen Doppelbindung C(19)–C(20) (4, 1.357(3) Å [3]).

Sowohl in **6** als auch in dem röntgenografisch ebenfalls untersuchten Komplex **7** [17] (Abb. 2) sind die cyclischen Enamin-Abstände (**6**: C(20)–N(4), 1.355(7) Å; C(20)–N(5), 1.349(7) Å) (**7**: C(2)–N(1), 1.364(17) Å; C(2)–N(3), 1.309(16) Å) auf Grund von p_πp_π-Wechselwirkungen in den Bereich von Doppelbindungen verkürzt; ein Resultat, das die These von der Delokalisierung der π-Elektronen innerhalb des Imidazolin-Liganden stützt. Auch in **7** erfolgt unter Aufweitung der Doppelbindung C(10)–C(2) die Koordination des Methylenkohlenstoffs an das Metallzentrum, wobei der Abstand Y–C(10) wiederum deutlich größer als die vergleichbaren Einfachbindung in Cp₂^{*}YMe(THF) (THF ≡ Tetrahydrofuran) (2.44(2) Å) [19], (Cp₂YMe)₂ (2.553(10) Å) [20] und Cp₂^{*}Y-CH(SiMe₃)₂ (2.468(7) Å) [21] ist. Die Abstände Y–Cp^{*} und Y–COT sowie der Winkel Cp^{*}–Y–COT korrelieren mit den Daten bekannter Cyclooctatetraenyl-cyclopentadienyl-Derivate der Lanthanoide [8,22]:



Die starke Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung und die weitgehende Delokalisierung der π-Elektronen innerhalb des Imidazolin-Liganden, offensichtlich wichtige Voraussetzungen für die Darstellung, lassen für die Komplexe **5–7** auch eine Interpretation als zwitterionische Alkylverbindungen ähnlich den bekannten Ylidkomplexen [23] zu. Allerdings steht dem die Aufweitung der Ln–C Bindung, die Elektronegativitätsverteilung zwischen Ln und C sowie die sehr gute Löslichkeit gegenüber. Röntgenstrukturuntersuchungen weisen für Phosphorylide der Seltenen Erden normale Einfachbindungen aus [24]. Die Betrachtung von **5–7** als ylidartige Olefinkomplexe erscheint sinnvoller und läßt hoffen, daß die dreiwertigen Lan-

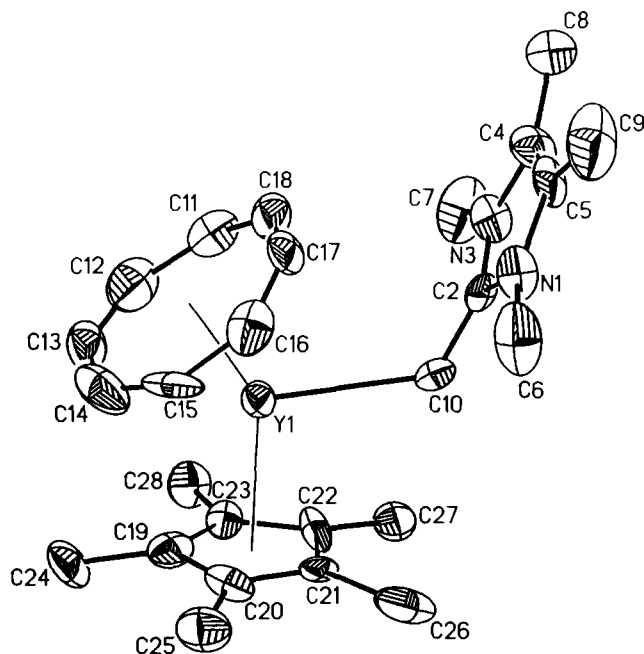


Abb. 2. ORTEP Darstellung [9] von **7** im Kristall (Schwingungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände und Winkel (Standardabweichungen in Klammern; Cp^{*} und COT beschreiben die Mittelpunkte der Ringe) [17]: Y–Cp^{*}, 2.410(13) Å; Y–COT, 1.895(15) Å; Y–C(10), 2.624(11) Å; C(10)–C(2), 1.431(17) Å; Cp^{*}–Y–COT, 144.8(5)°; Cp^{*}–Y–C(10), 96.9(5)°; COT–Y–C(10), 118.3(5)°; Y–C(10)–C(2), 123.1(8)°.

thanoide allein auf Grund ihrer Fähigkeit zur Ausbildung hoher Koordinationszahlen Olefine binden können. So gesehen stellen die 1,3,4,5-Tetramethyl-2-methylenimidazolin-Komplexe möglicherweise ein "stabiles Modell" eines katalytischen Elementarschrittes dar.

2. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten sind in sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln, sowie in reiner Argonatmosphäre durchgeführt worden. Die Komplexe **1**, **2** [7], **3** [8] und **4** [3] wurden gemäß Literaturangaben erhalten. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem Bruker AMX-200 bei 200 MHz (¹H) beziehungsweise 50.32 MHz (¹³C). Die Elementaranalysen wurden an einem Perkin–Elmer 240C CHN-Elemental-Analyser durchgeführt.

2.1. Tris[bis(trimethylsilyl)amid](1,3,4,5-tetramethyl-2-methylenimidazolin)lanthan(III) (**5**)

Zu einer Lösung von 0.60 g (1.0 mmol) **1** in 40 ml *n*-Hexan werden bei –20°C 0.14 g (1.0 mmol) **4** in 10 ml Toluol getropft und 12 h bei 25°C gerührt. Das Lösemittelgemisch wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 ml *n*-Hexan suspendiert. Aus der klaren, auf 20 ml eingengten Lösung erhält man bei

–78°C **5** als gelbe Kristalle (Ausbeute, 0.49 g (68%); Schmp. (0.1 mbar): 108°C (Zersetzung)). Anal. gef.: C, 41.32; H, 9.09; N, 8.99. $C_{26}H_{68}N_5Si_6La$ (758.28) ber.: C, 41.18; H, 9.04; N, 9.24%. 1H -NMR (C_6D_6): δ 2.68 (s, 6H, NCH_3), 2.02 (s, 2H, CH_2), 1.32 (s, 6H, CCH_3), 0.42 (s, 54H, $SiCH_3$) ppm. ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 155.7 (=C), 115.7 (CCH_3), 39.0 (CH_2), 28.5 (NCH_3), 6.4 (CCH_3), 3.7 ($SiCH_3$) ppm.

2.2. Tris[bis(trimethylsilyl)amid](1,3,4,5-tetramethyl-2-methylenimidazolin)neodym(III) (**6**)

Analog **5** werden 0.61 g (1.0 mmol) **2** mit 0.14 g (1.0 mmol) **4** umgesetzt und man erhält bei –78°C **6** als grüne Kristalle (Ausbeute, 0.46 g (62%); Schmp. (0.1 mbar): 117°C (Zersetzung)). Anal. gef.: C, 40.82; H, 9.04; N, 8.95. $C_{26}H_{68}N_5Si_6Nd$ (763.61) ber.: C, 40.90; H, 8.98; N, 9.17%. 1H -NMR (C_6D_6): δ –1.23 (s, 6H, NCH_3), –1.66 (s, 6H, CCH_3), –2.06 (s, 54H, $SiCH_3$), –54.77 (s, 2H, CH_2) ppm.

2.3. (Cyclooctatetraenyl)(pentamethylcyclopentadienyl)(1,3,4,5-tetramethyl-2-methylenimidazolin)yttrium(III) (**7**)

Analog **5** werden 0.66 g (2.0 mmol) **3** mit 0.28 g (2.0 mmol) **4** umgesetzt und man erhält bei –78°C **7** als gelbe Kristalle (Ausbeute, 0.50 g (54%); Schmp. (0.1 mbar): 115°C (Zersetzung)). Anal. gef.: C, 69.68; H, 7.91; N, 5.44. $C_{26}H_{36}N_2Y \cdot 0.5C_6H_6$ (504.55) ber.: C, 69.02; H, 7.80; N, 5.56%. 1H -NMR (C_6D_6): δ 6.33 (s, 8H, C_6H_8), 2.67 (s, 6H, NCH_3), 2.17 (s, 2H, CH_2), 1.80 (s, 15H, C_5CH_3), 1.54 (s, 6H, CCH_3) ppm. ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 155.3 (=C), 116.1 (C_5CH_3), 116.0 (CCH_3), 94.4 (C_8H_8), 37.1 (CH_2), 29.4 (NCH_3), 10.3 (C_5CH_3), 8.6 (CCH_3) ppm.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen") gefördert.

Literatur und Bemerkungen

- [1] A.V. Protschenko, E.A. Federova, M.N. Bochkarev, H. Schumann, J. Loebel und G. Kociok-Köhn, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, im Druck.
- [2] C.J. Burns und R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 915–917; W.J. Evans und T.A. Ulibarri, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 4292–4297; W.J. Evans und T.A. Ulibarri, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 2314–2324; A. Scholz, A. Smola, J. Scholz, J. Loebel, H. Schumann und K.-H. Thiele, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 444–445; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **30** (1991) 435–436.
- [3] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser und R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 1136–1137.
- [4] N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser und R. Boese, *Chem. Ber.*, **127** (1994) 1405–1407.
- [5] D.M.P. Mingos, *Bonding of Unsaturated Organic Molecules to Transition Metals in Comprehensive Organometallic Chemistry* G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsgn.), Pergamon, Oxford, 1982; G.W. Parshall und S.D. Ittel *Homogenous Catalysis*, Wiley, New York, 1992.
- [6] D.J. Ehntholt, G.F. Emerson und R.C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 7547–7548; R.C. Kerber und D.J. Ehntholt, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 2927–2934; M.R. Churchill und J.P. Fennessey, *J. Chem. Soc. D.*, (1970) 1056–1057; T.C.T. Chang, B.M. Foxman, M. Rosenblum und C. Stockman, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 7361–7362; R. McGrindle, G. Ferguson, G.J. Arsenault, A.J. McAlees und D.K. Stephenson, *J. Chem. Res. S.*, (1984) 360–361; *J. Chem. Res. M.*, (1984) 3301–3344; A. de Rienzi, B. di Blasio, G. Paiaro und A. Panunzi, *Gazz. Chim. Ital.*, **106** (1976) 765–768; P.P. Ponti, J.C. Baldwin und W.C. Kaska, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 873–875.
- [7] D.C. Bradley, J.S. Ghotra und F.A. Hart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1972) 349–350; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1021–1023; R.A. Andersen, D.H. Templeton und A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 2317–2319.
- [8] H. Schumann, R.D. Köhn, F.-W. Reier, A. Dietrich und J. Pickardt, *Organometallics*, **8** (1989) 1388–1392.
- [9] C.K. Johnson, ORTEP-II, *Rep. ORNL-5138*, 1976 (Oak Ridge National Laboratory, TN).
- [10] Kristalldaten **6**: $0.15 \times 0.25 \times 0.25$ mm; monoklin; $P2_1/n$; $a = 11.251(2)$ Å, $b = 20.000(3)$ Å und $c = 19.567(3)$ Å; $\beta = 91.080(10)^\circ$; $V = 4402.2(12)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.217$ g cm⁻³. Meßparameter: Enraf-Nonius CAD 4; $T = 160(2)$ K; $\lambda = 71.069$ pm (Mo K α), Graphit-Monochromator; $\mu = 1.309$ mm⁻¹; $\Omega - 2\theta$; $1.46^\circ \leq \theta \leq 25.10^\circ$; 7539 gemessene; 7151 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0437$); 7101 beobachtete Reflexe ($|F_o| \geq 4\sigma |F_o|$); Korrekturen, Lorentz, Polarisation, Decay (minimum, 1.000; maximum, 1.017), DIFABS (minimum, 0.844; maximum, 1.400); Lösung, Patterson (SHELX-86 [11]); Differenz-Fourier (SHELX-93 [12]); alle Nichtwasserstoffatome anisotrop; alle Wasserstoffpositionen isotrop berechnet ($u_{\text{iso,H}} = 0.08$ Å²); e_0 maximum, 0.836 Å³; e_0 minimum –0.911 Å³; verfeinerte Parameter, 370; $R_1 = \Sigma \|F_o| - |F_c| \| / \Sigma |F_o|$ 0.0473, $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2} = 0.1315$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58728 angefordert werden.
- [11] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Programm for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Göttingen, 1986.
- [12] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, *Programm for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, Göttingen, 1993.
- [13] F.T. Edelmann, A. Steiner, D. Stalke, J.W. Gilje, S. Jagner und M. Häkansson, *Polyhedron*, **13** (1994) 539–546.
- [14] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 8091–8103.
- [15] G. Jeske, L.E. Schock, P.N. Swepston, H. Schumann, und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 8103–8110.
- [16] Q. Shen, W. Chen, Y. Jin und C. Shan, *Pure Appl. Chem.*, **60** (1988) 1251–1256; H. Gao, Q. Shen, J. Hu, S. Jin und Y. Lin, *J. Organomet. Chem.*, **427** (1992) 141–149.
- [17] Kristalldaten **7**: $\frac{1}{2}C_{26}H_{36}N_2$; $0.46 \times 0.38 \times 0.21$ mm; monoklin; $P2_1/n$; $a = 13.528(5)$ Å, $b = 13.524(7)$ Å und $c = 15.421(7)$ Å; $\beta = 106.78(3)^\circ$; $V = 2701(2)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.243$ g

- cm⁻³. Meßparameter: Nicolet R3m/V; T = 180 K; $\lambda = 71.069$ pm (Mo K α); Graphit-Monochromator; $\mu = 2.18$ mm⁻¹, $\Omega - 2\theta$; $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 3879 unabhängige; 2249 beobachtete Reflexe ($|F_o| > 4\sigma |F_o|$); Korrekturen, Lorentz, Polarisation, DIFFABS (minimum, 0.62; maximum, 0.91), empirische Absorption; Lösung, Patterson (SHELX-86) [11]); Differenz-Fourier (SHELXTL-PLUS [18]); alle Nichtwasserstoffatome anisotrop; alle Wasserstoffpositionen isotrop berechnet ($u_{\text{iso,H}} = 0.08$ Å²); e_0 maximum, 1.57 Å³; e_0 minimum, -0.91 Å³; verfeinerte Parameter, 294; $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ 0.0901; $R_w = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w(F_o)^2]^{1/2} = 0.0881$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58728 angefordert werden.
- [18] G.M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, *Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, WI, 1990.
- [19] K.H. den Haan, J.L. de Boer, J.H. Teuben, W.J.J. Smeets und A.L. Spek, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 31–38.
- [20] J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 54–61.
- [21] K.H. den Haan, J.L. de Boer, J.H. Teuben, A.L. Spek, B. Kojic-Prodic, G.R. Hays und R. Huis, *Organometallics*, 5 (1986) 1726–1733.
- [22] H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld und H. Hemling, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 77–83; H. Schumann, J. Winterfeld, M. Glanz, R.D. Köhn und H. Hemling, *J. Organomet. Chem.*, 481 (1994) 275–282.
- [23] H. Schumann und F.W. Reier, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C10–C12; H. Schumann und F.W. Reier, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 287–294; H. Schumann, F.W. Reier und M. Dettlaff, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 305–310; H. Schumann und F.W. Reier, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 21–27; H. Schumann und F.W. Reier, *Inorg. Chim. Acta*, 95 (1984) 43–48.
- [24] H. Schumann, I. Albrecht und F.W. Reier, E. Hahn, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 503–504; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 23 (1984) 522–523.