

Preliminary communication

---

## Ferrocenliganden in der Lanthanid-Chemie: Chelatstabilisierung des ersten Diorganyllanthanid(III)-halogenids

Heinz Gornitzka, Alexander Steiner, Dietmar Stalke, Ulrike Kilimmann,  
Frank T. Edelmann

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

Klaus Jacob und Karl-Heinz Thiele

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

(Eingegangen den 25. Mai 1992)

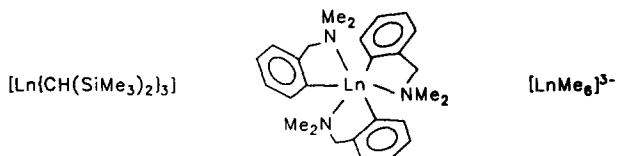
### Abstract

Dark red crystalline  $[(\text{FcN})_2\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$  (**2**) has been prepared by treatment of anhydrous  $\text{YbCl}_3$  with 2-(dimethylaminomethyl)ferrocenyllithium in a molar ratio of 1:2. **2** represents the first example of a diorganolanthanide(III)halide containing  $\sigma$ -bonded organic ligands. The molecular structure of **2** has been determined by an X-ray diffraction study.

---

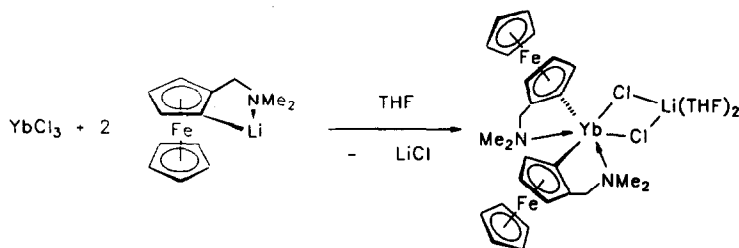
Homoleptische Lanthanid(III)alkyle sind notorisch instabil [1]. Aufgrund der ausgeprägten Tendenz zur Ausbildung höherer Koordinationszahlen sind beispielsweise einfache Trimethyl- oder Triphenyllanthanid(III)-Verbindungen nicht isolierbar. Drei verschiedene Synthesestrategien führten dennoch zur Darstellung einiger stabiler Vertreter dieser Substanzklasse. Durch Einführung des sterisch anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten gelang Lappert *et al.* die Synthese der homoleptischen, dreifach koordinierten Lanthanid(III)alkylverbindungen  $[\text{Ln}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  [2]. Manzer *et al.* erreichten eine kinetische Stabilisierung von Triaryllanthanid(III)-Komplexen mit Hilfe des chelatisierenden  $\sigma$ -Arylliganden 2-(Dimethylaminomethyl)phenyl [3]. Durch Bildung von  $\pi$ -Komplexen des Typs  $[\text{LnMe}_6]^{3-}$  gelangten schließlich Schumann *et al.* zu stabilen Lanthanid(III)-Verbindungen mit einfachen Alkylgruppen [4]:

Correspondence to: Dr. F.T. Edelmann.



Funktionalisierbare Dialkyl- oder Diaryllanthanid(III)halogenide konnten bislang nicht erhalten werden. Eine große Rolle spielen derartige Verbindungen allerdings in der Cyclopentadienylchemie der dreiwertigen Lanthanide. Hier zählen Komplexe des Typs  $[\text{Cp}_2\text{LnCl}]_2$ ,  $[\text{Cp}_2^*\text{LnCl}(\text{THF})]$  oder  $[\text{Cp}_2^*\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$  zu den wichtigsten Ausgangsmaterialien [1]. Unter Verwendung des zur Chelatbildung befähigten *und* sterisch anspruchsvollen Liganden 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyl (= FcN) [5] gelang uns jetzt die Synthese des ersten Diorganyllanthanid(III)halogenids mit  $\sigma$ -gebundenen Organylliganden.

Wasserfreies Ytterbiumtrichlorid reagiert mit zwei Äquivalenten 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyllithium (1) in THF unter Bildung einer roten Lösung, aus der sich nach Kristallisation aus Toluol dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung  $[(\text{FcN})_2\text{Yb}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$  (2) isolieren lassen:



Trotz des koordinierten Lithiumchlorids ist 2 gut löslich in Toluol. Kristallines 2 ist äußerst luftempfindlich, aber thermisch sehr stabil. Die Bildung eines Diorganyllanthanid(III)halogenids wird dadurch ermöglicht, daß die Raumerfüllung des FcN-Chelatliganden an die des Pentamethylcyclopentadienyls ( $\text{Cp}^*$ ) heranreicht. Ebenso wie Komplexe des Typs  $[\text{Cp}_3^*\text{Ln}]$  auf konventionellem Wege nicht zugänglich sind [6], reagiert  $\text{YbCl}_3$  aus sterischen Gründen auch nicht mit drei Äquivalenten 1 zum homoleptischen Derivat  $[(\text{FcN})_3\text{Yb}]$ .

Die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse [7\*,8\*] bestätigt das Vorliegen des ersten Diorganyllanthanid(III)halogenids (Fig. 1).

Durch Koordination von Lithiumchlorid erreicht das Ytterbium die formale Koordinationszahl 6. Die Koordinationssphäre am Lithium wird durch zwei THF-Liganden vervollständigt. Komplexe mit einem zentralen viergliedrigen  $\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}$ -Ring waren bis vor kurzem nur von den Cyclopentadienyl-Derivaten

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

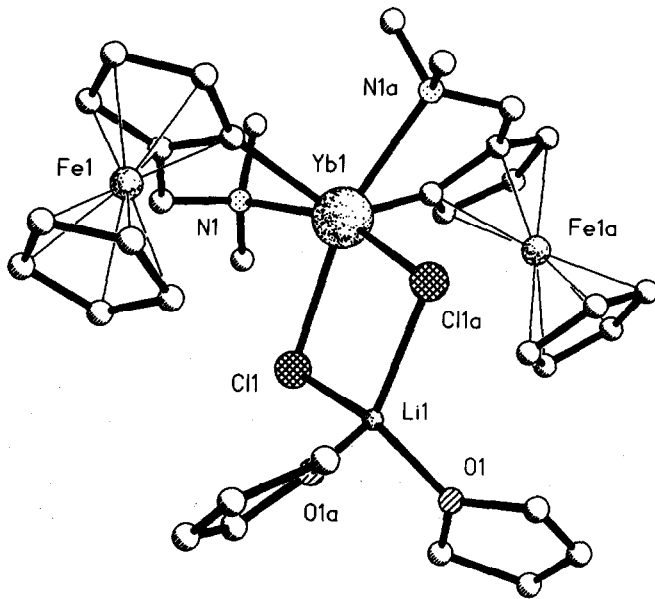


Fig. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall [7,8]. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): Yb(1)–C(1) 265.1(2), Yb(1)–N(1) 255.5(6), Yb(1)–C(14) 237.1(7), Fe(1)–C(14) 210.9(7), Cl(1)–Li(1) 236.4(14), N(1)–C(20) 148.0(9), C(10)–C(20) 149.8(10), C(10)–C(14) 145.2(9), Cl(1)–Yb(1)–C(14) 108.6(2), N(1)–Yb(1)–C(14) 71.4(2), Cl(1)–Yb(1)–Cl(1a) 80.9(1), N(1)–Yb(1)–Cl(1a) 161.3(1), C(14)–Yb(1)–C(14a) 108.1(2), N(1)–Yb(1)–C(14a) 83.3(2), C(14)–Yb(1)–C(14a) 131.1(3), Cl(1)–Li(1)–Cl(1a) 93.4(7), Cl(1)–Yb(1)–N(1) 81.6(1), Cl(1)–Yb(1)–N(1a) 116.4(3), C(14)–Yb(1)–N(1a) 83.3(2), Yb(1)–Cl(1)–Li(1) 92.8(4).

$[\text{Cp}_2^*\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{L})_2]$  ( $\text{L} = \text{THF}, 1/2 \text{ DME}, \text{Et}_2\text{O}$ ) bekannt [1]. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß dieser Verbindungstyp weiter verbreitet ist und beispielsweise auch bei Lanthanidkomplexen mit sterisch anspruchsvollen Chelatliganden auftritt [9,10].

Bei Raumtemperatur verwittern die tiefroten Einkristalle von **2** sehr leicht, da zusätzlich zum koordinativ gebundenen THF noch weitere THF-Moleküle in die Kristallstruktur eingebaut sind. Fig. 2 macht deutlich, daß sich die Moleküle von **2** stapelförmig anordnen. Zwischen diesen Stapeln bilden sich Kanäle, in die Kristall-THF eingelagert werden kann.

#### Arbeitsvorschrift

Die Darstellung von **2** muß unter sorgfältigem Luftausschluß erfolgen.

**2**: Zum Gemisch aus 1.96 g (7.0 mmol)  $\text{YbCl}_3$  und 3.94 g (14.0 mmol)  $\text{Li}(\text{FcN})$  [5] gibt man 100 ml THF. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen und vom ausgefallenen  $\text{LiCl}$  abfiltriert. Man engt das Filtrat auf ca. 20 ml ein und versetzt mit 20 ml THF. Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  liefert 0.60 g (0.7 mmol, 10%) große, dunkelrote Einkristalle vom Fp.  $106^\circ\text{C}$ . Durch Eindampfen der Mutterlauge und Waschen mit Hexan läßt sich weiteres, mikrokristallines Material gewinnen. Gef.: C, 45.9; H, 5.3; N, 3.2.  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{LiN}_2\text{O}_2\text{Yb}$  (879.3) ber.: C, 46.4; H, 5.5; N, 3.2%. IR (Nujol): 1262 m, 1104 m, 1049 m, 1025 s, 996 m, 801 m, 722 vs  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  371 ( $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2))(\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_2))$ , 2%), 273 ( $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ , 96), 199 ( $\text{FcCH}_2$ ,

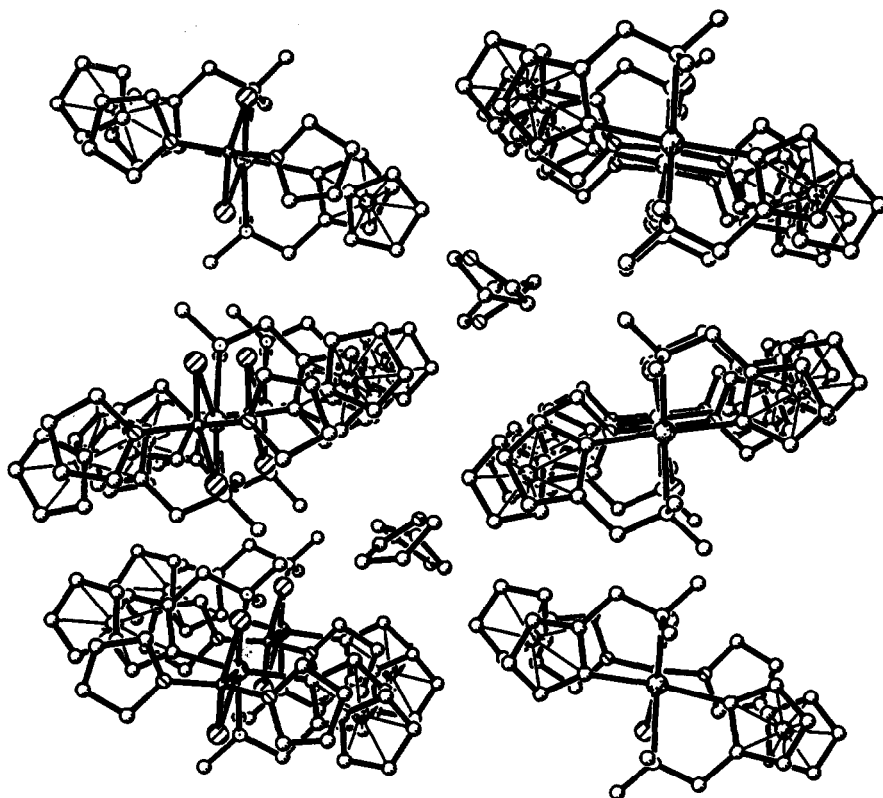


Fig. 2. Kristallstruktur von 2.

100), 186 ( $\text{Cp}_2\text{Fe}$ , 16), 121 ( $\text{CpFe}$ , 38), 56 (Fe, 10).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  55.2 (m, 8H, THF), 42.7 (m, 8H, THF),  $-18.4$  (br, 12H,  $\text{NMe}_2$ ),  $-29.7$  (br, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $-32.4$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $-34.3$  (m, 6H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ) ppm.

**Dank.** Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung.

### Literatur und Bemerkungen

- 1 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 475; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 474.
- 2 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.G. Smith, R.A. Bartlett und P.P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1007.
- 3 L.E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 8068.
- 4 H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz und K. Eckardt, *Organometallics*, 3 (1984) 69.
- 5 M.D. Rausch, G.A. Moser und C.F. Meade, *J. Organomet. Chem.*, 51 (1973) 1.
- 6 W.J. Evans, S.L. Gonzales und J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7423.
- 7 2 ( $M_r = 991.3$ ): Orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbcn$ ,  $a = 1547.7(4)$ ,  $b = 1133.9(2)$ ,  $c = 2515.1(4)$  pm,  $V = 4.4140 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.492 \text{ g cm}^{-3}$ , Kristallgröße  $0.5 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$ , Siemens-Stoe AED Vierkreisdiffraktometer,  $2\theta_{\text{max}} = 47^\circ$ , 3251 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2462 mit  $F > 3\sigma F$  für die Verfeinerung verwendet (SHELXTL PLUS), Meßtemperatur  $T = -120^\circ\text{C}$ ; 255 verfeinerte Parameter,  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.051$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$ .

- 8 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56247, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 A. Recknagel, A. Steiner, S. Brooker, D. Stalke und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 415 (1991) 315.
- 10 A. Recknagel, F. Knösel, H. Gornitzka, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 417 (1991) 363.