

Organolanthanoid-Verbindungen**

Von Herbert Schumann*

Organolanthanoid-Verbindungen waren bis vor zehn Jahren noch Kuriositäten. Abgesehen von der Beschreibung weniger Cyclopentadienyl- und Indenyl-Derivate fand man in der Literatur nur Arbeiten, die einer gewissenhaften Nachprüfung nicht standhielten. Sorgfältige Untersuchungen mit modernster Präparations- und Analysentechnik unter Einbeziehung der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermöglichen es, hochinteressante Verbindungen mit unsubstituierten und substituierten Cyclopentadienyl-Liganden sowie homoleptische Organolanthanoid-Komplexe, aber auch Allyl-, Alkinyl- und selbst Hydrid- und Phosphor-ylid-Komplexe zu isolieren und zu charakterisieren. Sogar Trimethylsilyl- und Carbonylmethall-Einheiten ließen sich mit Lanthanoiden verknüpfen. Die ausnahmslos gegenüber Luft und Feuchtigkeit extrem empfindlichen Verbindungen eröffnen neue Möglichkeiten auf dem Gebiet der Katalyse und bieten, wie neueste Untersuchungen an Pentamethylcyclopentadienyl-Derivaten, an Organolanthanoid(II)-Verbindungen und an Hexamethyllanthanoid-Komplexen zeigen, ein enormes Potential für die Organische Synthese.

1. Einleitung

„Diejenigen Elemente, bei denen alle Valenzelektronen auf Bahnen von der gleichen Hauptquantenzahl laufen, geben typische Elementalkyle; die anderen Elemente, bei welchen diese Bedingung nicht erfüllt ist, sind dazu nicht befähigt“. Mit dieser Aussage sprach *Aristid von Grosse* 1926 den Übergangsmetallen und den Lanthanoiden die Fähigkeit ab, stabile Organometall-Verbindungen zu bilden^[1].

Dieses Postulat beruht auf der Erfahrung, daß ein Hauptgruppenelement dann stabile Verbindungen bildet, wenn seine (über völlig mit Elektronen gefüllten inneren Schalen liegende) Valenzschale, bestehend aus s- und p-Orbitalen gleicher Hauptquantenzahl, danach insgesamt acht Elektronen enthält. Um eine derartige stabile Edelgaskonfiguration zu erreichen, sind bei den Übergangsmetallen 18 Elektronen, bei den Lanthanoiden und Actinoideen sogar 32 Elektronen unterschiedlicher Hauptquantenzahl notwendig. Verbindungen, die diese Forderung nicht erfüllen, sind demnach durch mehr oder weniger große Instabilität, aber auch durch hohe chemische Reaktivität ausgezeichnet. Die erste Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindung wurde 1952 an einer Organotitan-Verbindung nachgewiesen^[2].

Erste Hinweise auf die Existenz von Organolanthanoid-Verbindungen lieferte die Beobachtung, daß Methylradikale mit Lanthan reagieren^[3]. Die Publikation über die Synthese von Triethylscandium und -yttrium, den ersten Alkyl-Derivaten der „Seltenen Erdmetalle“, beruhte dagegen auf einem Irrtum^[4]. Auch die Versuche von *Gilman* et al., im Zusammenhang mit der Trennung von $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ über flüchtige Uranverbindungen Phenyllanthan-Derivate herzustellen, schlugen fehl. Sowohl die Reaktion zwischen

Lanthantrichlorid und Phenyllithium als auch die Umsetzung von Diphenylquecksilber mit Lanthan ergaben nur Biphenyl^[5].

Erst die Entdeckung des Ferrocens und der Sandwich-Verbindungen in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts verhalfen der Organoübergangsmetall-Chemie zum Durchbruch. Auf der Suche nach π -Komplexen der Lanthanoide synthetisierten *Wilkinson* und *Birmingham* 1954 die Tricyclopentadienyl-Derivate von Scandium und Yttrium und nahezu allen Lanthanoiden^[6]. Vierzehn Jahre später wurden die ersten Indenyl-Derivate^[7] und 1969 die ersten Cyclooctatetraen-Komplexe beschrieben^[8]. Triphenylscandium^[9] sowie Lithium-tetraphenyllanthanat(III) und -praseodymat(III)^[10] folgten 1968/1970 als erste homoleptische Verbindungen der Lanthanoide. Außerhalb des Spezialgebiets bekannt wurden diese Verbindungen jedoch erst gegen Ende der siebziger Jahre. Heute beschäftigen sich mit dieser neuen faszinierenden Verbindungsklasse zahlreiche Arbeitsgruppen in der ganzen Welt.

Im vorliegenden Bericht wird zweierlei zusammengefaßt: die Verfahren, die sich zur Synthese von Organolanthanoid-Verbindungen bewährten, und die Molekülstrukturen dieser Verbindungen. Einbezogen in die Betrachtungen sind Derivate von Scandium und Yttrium. Auch soll der zunehmenden Bedeutung dieser Verbindungen für die präparative Organische Chemie Rechnung getragen werden. – In jüngerer Zeit sind drei Zusammenfassungen erschienen, die den Stand der Forschung ausführlicher wiedergeben als es hier möglich ist^[11-13].

2. Organometall-Verbindungen mit Lanthanoiden in der Oxidationsstufe + 3

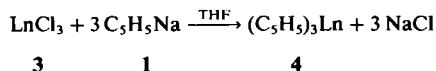
2.1. Tricyclopentadienyllanthanoid-Verbindungen

Die Tricyclopentadienyl-Komplexe der Lanthanoide wurden als erste Organometall-Verbindungen dieser „inneren“ Übergangselemente hergestellt und sind bis heute die am intensivsten untersuchten Derivate geblieben. Zu ihrer Synthese eignet sich die Umsetzung von Cyclopentadienyl-natrium **1** oder -kalium **2** mit wasserfreien Lanthanoid-

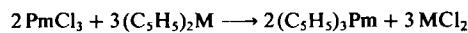
[*] Prof. Dr. H. Schumann
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] In diesem Beitrag werden die Verbindungstypen durchnumiert; Kleinbuchstaben nach den Zahlen kennzeichnen das jeweils vorhandene Metall: **a** steht für Sc, **b** für Y, **c** für La, ... **r** für Lu (siehe z. B. Tabelle 1). Ln bedeutet hier Sc, Y, La-Lu. Unter Cp ist Cyclopentadienyl, auch mit Substituenten, zu verstehen.

trichloriden **3** in Tetrahydrofuran (THF) unter Inertgas^[6, 14]. Durch Sublimation oberhalb 200°C im Hochvakuum werden reine, THF-freie Verbindungen $(C_5H_5)_3Ln$ **4** erhalten. Schwierigkeiten bei der Entfernung von THF ergeben sich beim thermisch empfindlichen $(C_5H_5)_3Eu$ **4i**. Diesen Schwierigkeiten kann entweder durch Verwendung von Benzol als Lösungsmittel^[14] oder aber, wie sich bei der Herstellung von **4i** aus $C_5H_5EuCl_2 \cdot (THF)_3$, **5i** und **1** in THF zeigte, durch besondere Sorgfalt beim Entfernen von THF begegnet werden^[15]. Die Synthese des radioaktiven $(C_5H_5)_3Pm$ **4g** gelang durch Umsetzung von $PmCl_3$, **3g** mit geschmolzenem $(C_5H_5)_2Be$ oder $(C_5H_5)_2Mg$ ^[16, 17]. Verbindung **4g** war schon 1967 durch Bestrahlung von **4f** mit Neutronen erzeugt und in der Matrix des Ausgangsmaterials nachgewiesen worden^[18].



$Ln = Sc$ (**4a**), Y (**4b**), La (**4c**), Ce (**4d**), Pr (**4e**), Nd (**4f**), Sm (**4h**), Gd (**4k**), Tb (**4l**), Dy (**4m**), Ho (**4n**), Er (**4o**), Tm (**4p**), Yb (**4q**), Lu (**4r**)



$M = Be, Mg$

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften von Tricyclopentadienyllanthanoid-Verbindungen **4**.

$(C_5H_5)_3Ln$ 4		Farbe	Fp [°C]	μ_{eff} [B. M.]	Lit.
Ln					
Sc	4a	gelblich	240	[a]	[6]
Y	4b	gelblich	295	[a]	[6]
La	4c	farblos	395	[a]	[6]
Ce	4d	orange	435	2.46	[6]
Pr	4e	grünlich	415	3.61	[6]
Nd	4f	blau	380	3.62	[6]
Pm	4g	gelborange			[17]
Sm	4h	orange	365	1.54	[6]
Eu	4i	braun			[15]
Gd	4k	gelblich	350	7.98	[6]
Tb	4l	farblos	316	8.9	[14]
Dy	4m	gelb	302	10.0	[6]
Ho	4n	gelb	295	10.2	[14]
Er	4o	rosa	285	9.44	[6]
Tm	4p	gelbgrün	278	7.1	[14]
Yb	4q	dunkelgrün	273	4.00	[6]
Lu	4r	farblos	264	[a]	[14]

[a] Diamagnetisch.

Alle Verbindungen **4** sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Tabelle 1 gibt einen Überblick über Farben, Schmelzpunkte und magnetische Momente. Vielfältige spektroskopische Untersuchungen sprechen für eine stark ionische Bindung zwischen den Lanthanoiden in der Oxidationsstufe +3 und den negativ geladenen Cyclopentadienyl-Liganden^[19]. Röntgen-Strukturanalysen an lösungsmittelfreiem **4a**^[20] und **4h**^[21] ergaben, daß Ketten aus Di(η^5 -cyclopentadienyl)lanthanoid-Einheiten und C_5H_5 -Liganden vorliegen, die mit einem Lanthanoidatom η^5 - und mit dem nächsten η^1 -verknüpft sind. $(CH_3C_5H_4)_3Nd$ **6f** ist tetramer bei gleicher Anordnung der Ringe im Kristall^[22]. Abbildung 1 zeigt für **4e** eine einheitlich aufgebaute Polymerkette, in der jedes Praseodymatom von drei η^5 - C_5H_5 -Liganden umgeben ist; der in Kettenrichtung lie-

gende Ligand fungiert als η^2 -Brücke zum nächsten Praseodymatom^[23].

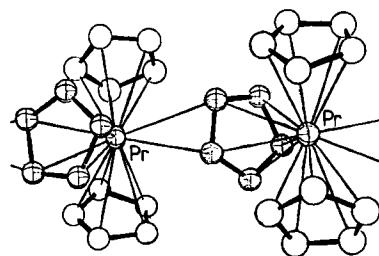


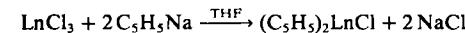
Abb. 1. Struktur von $(C_5H_5)_3Pr$ **4e** im Kristall [23].

Der sich in diesen Strukturen widerspiegelnde ungesättigte Charakter der Verbindungen **4** zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegenüber koordinierenden Lösungsmitteln wie THF^[24-31], Ammoniak^[6, 26], Pyridin^[32], Isocyaniden^[25, 33, 34] und Phosphanen^[25, 35]. Mit ihnen bilden sie erstaunlich stabile 1:1-Komplexe, in denen das Lösungsmittelmolekül über O, N, C oder P an das Metall gebunden ist. Die drei C_5H_5 -Ringe sind nach wie vor η^5 -verknüpft. Auch gegenüber Phosphoryliden^[36] und Carbonyl- und Nitrosylübergangsmetall-Komplexen wirken die Verbindungen **4** als Lewis-Säuren^[37].

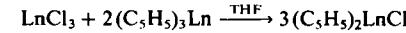
Nur zwei substituierte Cyclopentadienyl-Liganden ließen sich bisher zum Aufbau von Triorganolanthanoid-Verbindungen verwenden. Es können von praktisch allen Lanthanoiden Tris(methylcyclopentadienyl)-metall-Verbindungen **6** erhalten werden^[28, 37-40]. La, Pr und Nd bilden darüberhinaus Verbindungen vom Typ $(i-C_3H_7C_5H_4)_3Ln$ **7**^[41]. Von sterisch anspruchsvolleren Liganden wie dem Pentamethylcyclopentadienyl-, dem Trimethylsilylcyclopentadienyl- oder gar dem Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Rest konnten nur jeweils zwei an ein Lanthanoidatom gebunden werden.

2.2. Cyclopentadienyllanthanoidhalogenide $(C_5H_5)_2LnCl$ und $C_5H_5LnCl_2 \cdot (THF)_3$

Eine Schlüsselrolle bei der Synthese von Organolanthanoid-Verbindungen mit η^1 -gebundenen organischen Liganden spielen die Cyclopentadienyllanthanoidhalogenide. Die ersten Spezies vom Typ **8** wurden durch Umsetzung von Lanthanoidtrichloriden **3** mit **1** im Molverhältnis 1:2 oder durch Komproportionierung zwischen **3** und **4** erhalten^[42].



$Ln = Y$ (**8b**), Sm (**8h**), Gd (**8k**), Tb (**8l**), Dy (**8m**), Ho (**8n**), Er (**8o**), Tm (**8p**), Yb (**8q**), Lu (**8r**)



$Ln = Sm$ (**8h**), Gd (**8k**), Dy (**8m**), Ho (**8n**), Er (**8o**), Yb (**8q**)

$(C_5H_5)_2ScCl$ **8a** wurde aus **3a** und $(C_5H_5)_2Mg$ hergestellt^[43]; **8h** und **8q** wurden aus **4h** bzw. **4q** und NH_4Cl in

Benzol erhalten^[44], und auch HCl spaltet mehrere Tricyclopentadienylanthanoid-Verbindungen **4** unter Bildung von **8**^[42]. Bis heute konnten alle – mit Ausnahme von **8c–g** – isoliert werden. In THF liegen sie als 1:1-Komplexe $(C_5H_5)_2LnCl \cdot (THF)$ **9** vor^[45–47]. In Benzol und im festen Zustand sind sie, wie die Röntgen-Strukturanalyse von **8a** ergab (Abb. 2)^[48], dimer mit zwei Chlorbrücken zwischen den Metallatomen. Aufgrund der größeren Ionenradien der leichteren Lanthanoide La bis Pm wird mit einer derartigen Struktur offensichtlich keine koordinative Absättigung der Metalle erreicht, so daß die Isolierung dieser Verbindungen aus Lösungen nicht möglich ist.

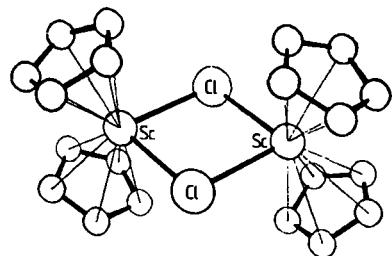
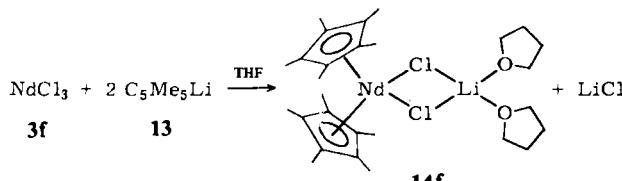


Abb. 2. Molekülstruktur von $[(C_5H_5)_2ScCl]_2 \cdot 8a$ im Kristall [48].

Diese Situation ändert sich bei Verwendung substituierter Cyclopentadienyl-Liganden. So kennt man zwar Verbindungen $(CH_3C_5H_4)_2LnCl$ **10** auch erst ab **10m**^[37, 42, 49] (über die Derivate der restlichen Metalle liegen noch keine Untersuchungen vor), aber die Existenz von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)neodymchlorid **11f**^[50], das erst bei 220°C schmilzt, sowie der nahezu kompletten Reihe der Verbindungen vom Typ $[(Me_3Si)_2C_5H_3]_2LnCl$ **12**^[51] zeigt, daß sterisch anspruchsvolle, substituierte Cyclopentadienyl-Liganden das Metall so gut abschirmen, daß die Verbindungen vom Typ Cp₂LnCl auch im Falle der leichten Metalle stabil sind.

Die Neigung dieser Metalle zu höherer koordinativer Absättigung führt dazu, daß die Verbindungen mit Alkalimetallhalogeniden Komplexe bilden^[50, 52–54], in welchen zwei Halogenatome je eine Brücke zwischen Lanthanoid und Alkalimetall schlagen und letzteres durch zusätzliche Donorliganden wie THF oder Ether elektronisch weiter abgesättigt ist. Ein Beispiel ist **14f**.

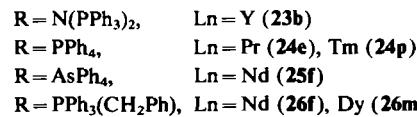
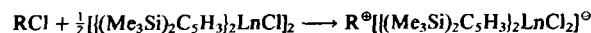


An dieser Stelle sei die Oxidation von $(C_5Me_5)_2Yb \cdot (dme)$ **15q** mit $[(C_5H_5)_2Fe][PF_6]$ erwähnt, die zu purpurfarbenen Kristallen der Zusammensetzung $(C_5Me_5)_2YbPF_6 \cdot (dme)$ **16q** führt^[53], sowie die Reaktion von etherfreiem $(C_5Me_5)_2Yb(\mu\text{-Cl})_2Li$ **17q** mit Al_2Cl_6 zum blauen Komplex $(C_5Me_5)_2Yb(\mu\text{-Cl})_2AlCl_2$ **18q**, der in THF Aluminiumchlorid abspaltet und in $(C_5Me_5)_2YbCl \cdot (THF)$ **19q** übergeht^[53] (dme = Dimethoxyethan).

Die Verwendung des von Lappert et al.^[51, 55] in die Synthese eingeführten Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Li-

ganden ermöglicht ebenfalls die Herstellung und Isolierung von Diorganometallchloriden **12** auch der leichten Lanthanoide. Praktisch reagieren alle Lanthanoidtrichloride **3** mit Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium **20** in THF zu Komplexen $[(Me_3Si)_2C_5H_3]_2Ln(\mu\text{-Cl})_2Li \cdot (THF)_2$ **21**, die oberhalb 140°C die THF-freien Derivate **22** bilden.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **12e** sowie die der isostrukturellen Scandium- **12a** und Ytterbium-Verbindungen **12q** bestätigen den dimeren Aufbau der Moleküle mit verzerrt tetraedrischer Anordnung der Liganden um beide Lanthanoidatome. Diese Dimere ergeben mit Verbindungen RCl (R = großes Kation) sehr stabile Ionen-Komplexe **23–26**^[56, 57].



Schließlich werden auch Verbindungen mit Trimethylsilylcyclopentadienyl-Liganden beschrieben, z. B. $(Me_3SiC_5H_4)_2Y(\mu\text{-Cl})_2Li \cdot L_x$ ($L = THF$, $x = 2$ (**27b**); $L = tmed$, $x = 1$ (**28b**))^[58], die rotbraunen Dimere $[(Me_3SiC_5H_4)_2YbX]_2$ ($X = Cl$ (**29q**), I (**30q**))^[59] und die Komplexe $(Me_3SiC_5H_4)_2Yb(\mu\text{-Cl})_2Li \cdot (Et_2O)_2$ **31q** sowie $(Me_3SiC_5H_4)_2Lu(\mu\text{-Cl})_2Li$ **32r**^[54] ($tmed =$ Tetramethylethylenediamin).

Cyclopentadienylanthanoiddichloride **5**, die man ebenfalls durch Umsetzung von **3** mit **1** oder durch Komproportionierung von **3** mit **4** erhält^[60], sind monomer. Werden sie in THF hergestellt, so verbleiben drei THF-Moleküle zusätzlich in der Koordinationssphäre des Metalls. Abbildung 3 zeigt die Anordnung der Liganden in **5o**^[61].

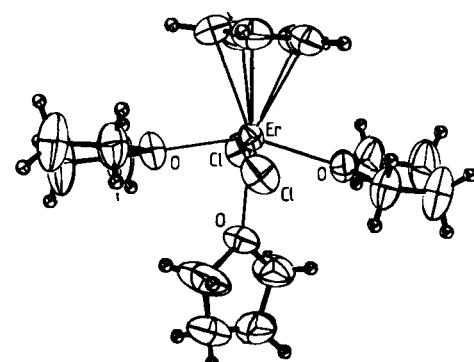


Abb. 3. Molekülstruktur von $C_5H_5ErCl_2 \cdot (THF)_3 \cdot 5o$ im Kristall [61].

Von La, Sm, Eu, Tm und Yb sind darüber hinaus auch Komplexe des Typs $C_5H_5LnCl_2 \cdot (THF)_4$ **33** bekannt^[62]. Die Struktur von Pentamethylcyclopentadienylanthanoiddihalogenid-Alkalimetallhalogenid-Komplexen wie $C_5Me_5Nd(\mu\text{-Cl})_3Na \cdot (Et_2O)_2$ **34f**^[50], $C_5Me_5Ln(\mu\text{-Cl})_3Li \cdot (Et_2O)_2$ ($Ln = Yb$ (**35q**)^[53], Lu (**35r**))^[54], $C_5Me_5Yb(\mu\text{-Cl})_3Li \cdot (THF)$ **36q**^[54] und $C_5Me_5Yb(\mu\text{-I})_3Li \cdot (Et_2O)_2$ **37q**^[53, 54] wird mit drei Halogenbrücken beschrieben.

Tabelle 2 zeigt die wichtigsten Daten der Verbindungen **8** und **5**.

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften von Dicyclopentadienyllanthanoidchloriden **8** und Cyclopentadienyllanthanoiddichloriden **5**.

$(C_5H_5)_2LnCl$	8	Farbe	Fp [°C]	μ_{eff} [B. M.]	Lit.
Ln					
Sc	8a	grünelb	313–315	[d]	[2]
Y	8b	farblos	[a]	[d]	[63]
Sm	8h	gelb	200 (Zers.)	1.62	[42]
Gd	8k	farblos	140 (Zers.)	8.86	[42]
Tb	8l	farblos			[64]
Dy	8m	gelb	343–346	10.6	[42]
Ho	8n	gelborange	340–343	10.3	[42]
Er	8o	rosa	200 (Zers.)	9.79	[42]
Tm	8p	grünelb	[b]		[63]
Yb	8q	orangerot	240 (Zers.)	4.81	[42]
Lu	8r	farblos	318–320	[d]	[42]

$(C_5H_5)_2LnCl_2 \cdot (THF)_3$	5	Farbe	Fp [°C]	μ_{eff} [B. M.]	Lit.
Y	5b				[65]
La	5c		65 (Zers.)		[66]
Sm	5h	beige	50 (Zers.)		[60]
Eu	5i	purpur	50 (Zers.)	4.24	[60]
Gd	5k	lavendel	82–86 (Zers.)		[60]
Dy	5m	farblos	85–90 (Zers.)	11.81	[60]
Ho	5n	gelb	84–92		[60]
Er	5o	rosa	91–94	9.68	[60]
Tm	5p		58–64 (Zers.)		[66]
Yb	5q	orange	78–81	7.52	[60]
Lu	5r	farblos	[c]	[d]	[60]

[a] Sublimation bei $250^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. [b] Sublimation bei $200^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr.
[c] Sublimation bei $150\text{--}250^{\circ}\text{C}/10^{-5}$ Torr. [d] Diamagnetisch.

Elementares Iod reagiert mit **4o** unter Substitution und Bildung von rosarotem $(C_5H_5)_2ErI$ **38o**^[42]. $(C_5H_5)_2NdCN$ **39f** und $(C_5H_5)_2YbCN$ **39q** wurden durch Umsetzung von **4** mit HCN hergestellt^[67].

Schließlich sei noch erwähnt, daß $[(C_5H_5)_2YCH_3]_2$ 40b mit CH_3AlCl_2 unter Spaltung der Yttrium-Methyl-Bindung den stabilen Komplex $(C_5H_5)_2Y(\mu-Cl)_2Al(CH_3)_2$ 41b bildet^[63] und daß aus 8b und AlH_3 in Ether oder Triethylamin die Komplexe $[(C_5H_5)_2YCl]_2 \cdot AlH_3 \cdot Et_2O$ 42b^[68] bzw. $[(C_5H_5)_2YCl \cdot AlH_3 \cdot NEt_3]_2$ 43b^[69] erhalten wurden.

2.3. Alkyl- und Aryl(dicyclopentadienyl)lanthanoid-Verbindungen

Alkyl- und Aryl(dicyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe sind durch Umsetzung von **8** mit Grignard-Reagenzien oder Alkyl- bzw. Aryllithium zugänglich. Solche Verbindungen sind im allgemeinen Dimere **44** und keine Monomere, wie ursprünglich von *Tsutsui* und *Ely* formuliert^[70,71]. Monomere müssen durch einen chelatbildenden Liganden wie z. B. in $(C_5H_5)_2ScC_6H_4CH_2NMe_2-(o)$ **45a**^[72] oder durch koordinierende Lösungsmittelmoleküle stabilisiert werden.

Entsprechend reagieren die Spezies **8** mit Lithium-tetraalkylaluminaten in Toluol unter Bildung von **46** oder **47**^[73, 74]. Diese Komplexe werden von Pyridin zu dimeren Dicyclopentadienyl(methyl)lanthanoid-Komplexen **44** umgesetzt, die ihrem Elektronenmangel durch Bildung von Methylbrücken zwischen den beiden Lanthanoidatomen begegnen (Abb. 4)^[63, 75]. Im Gegensatz dazu reagiert **46a** mit Pyridin nicht zu **44a**, sondern zu monomerem Dicyclopentadienyl(methyl)pyridinscandium **48a**^[63, 75].

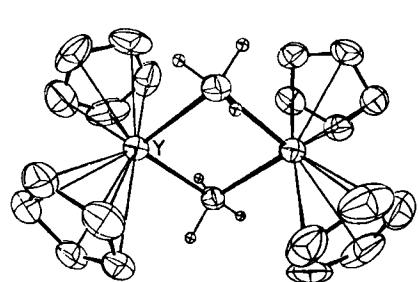
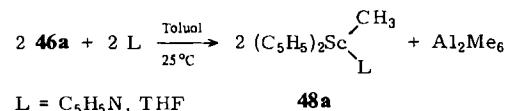
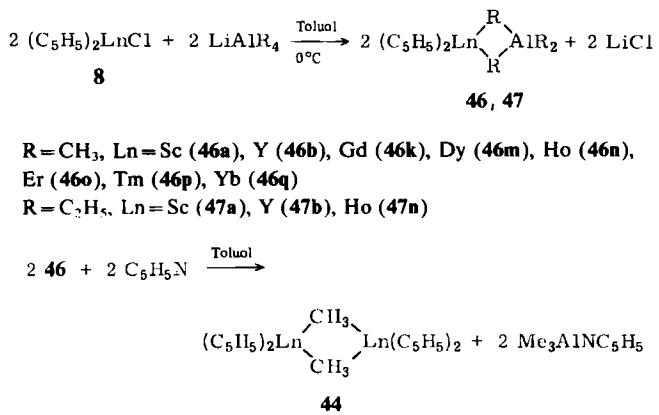
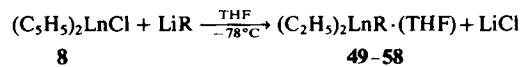


Abb. 4. Molekülstruktur von $[(C_6H_5)_2YCH_3]_2$, 44b im Kristall [63].

8r reagiert in Tetrahydrofuran mit Alkyl- und Aryllithium-Verbindungen zu 1:1-Komplexen der Alkyl- bzw. Aryl(dicyclopentadienyl)lutetium-Derivate mit THF. Während **49r**, **50r**, **51r** und **52r** bei Raumtemperatur nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können, gelingt es, entsprechende Verbindungen mit größeren Alkyl- oder Arylliganden als farblose bis zartgelbe Nadeln zu isolieren^[76-78]. Solche THF-Komplexe sind auch mit Yttrium^[49], Samarium^[77,79], Gadolinium^[80], Erbium^[49,77,80], Thulium^[77,79] und Ytterbium^[77,79,80] synthetisiert und charakterisiert worden.



- | | |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $R = CH_3$, | $Ln = Lu$ (49r) |
| $R = C_2H_5$, | $Ln = Lu$ (50r) |
| $R = i-C_3H_7$, | $Ln = Lu$ (51r) |
| $R = n-C_4H_9$, | $Ln = Sm$ (52h), Tm (52p), Yb (52q), Lu (52r) |
| $R = t-C_4H_9$, | $Ln = Y$ (53b), Sm (53h), Er (53o), Tm (53p),
Yb (53q), Lu (53r) |
| $R = CH_2C(CH_3)_3$, | $Ln = Lu$ (54r) |
| $R = CH_2SiMe_3$, | $Ln = Er$ (55o), Yb (55q), Lu (55r) |
| $R = CH_2C_6H_5$, | $Ln = Lu$ (56r) |
| $R = C_6H_4CH_3-(p)$, | $Ln = Gd$ (57k), Er (57o), Yb (57q), Lu (57r) |
| $R = C_6H_4Cl-(p)$, | $Ln = Er$ (58o) |

In **49r**–**57r** befindet sich das Lutetiumatom im Mittelpunkt eines verzerrten Tetraeders, gebildet aus den Zentren der beiden Cyclopentadienylringe, dem η^1 -gebundenen Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom von THF (Abb. 5)^[77].

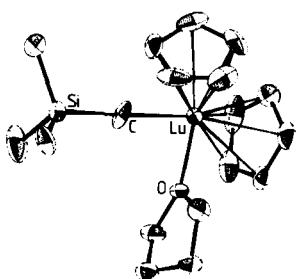
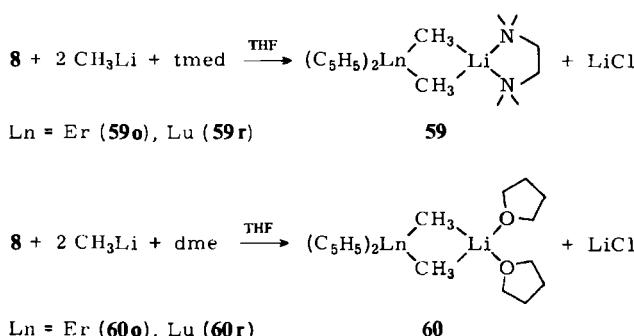


Abb. 5. Molekülstruktur von $(C_5Me_5)_2LuCH_2SiMe_3 \cdot (\text{THF})$ **55r** im Kristall [77].

Mit Methyllithium im Überschuß reagieren **8o** und **8r** in THF in Gegenwart von tmed zu Komplexen **59**, in denen die beiden Methylbrücken das Lanthanoid mit Lithium verbinden und die durch Koordination eines tmed-Moleküls am Lithium zusätzlich stabilisiert werden. Ersetzt man tmed durch dme, so entstehen Komplexe **60**, die zwei Moleküle des Lösungsmittels THF enthalten^[81].



Nach der Röntgen-Strukturanalyse enthält **59o** (Abb. 6) sowohl ein tetraedrisch koordiniertes Erbiumatom als auch ein von den beiden Methylgruppen und den beiden Stickstoffatomen tetraedrisch umgebenes Lithiumatom^[81].

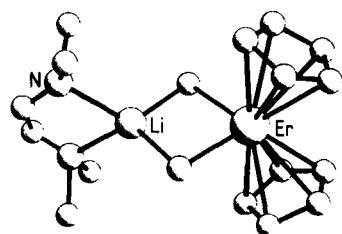
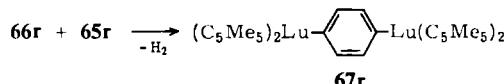
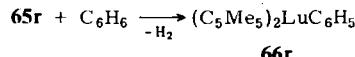
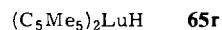
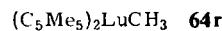


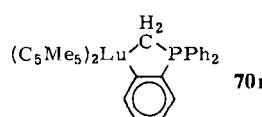
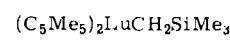
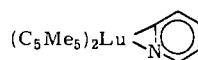
Abb. 6. Molekülstruktur von $(C_5\text{H}_5)_2\text{Er}(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Li} \cdot (\text{tmed})$ **59o** im Kristall [81].

Die folgenden Pentamethylcyclopentadienyl-Derivate $(C_5Me_5)_2Yb(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_3)\text{Li} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ **61q** und $(C_5Me_5)_2Yb(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Li} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ **62q** wurden aus Methyllithium und

$(C_5Me_5)_2Yb(\mu\text{-Cl})_2\text{Li} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ **63q** in THF erhalten^[53]. Entsprechende Lutetium-Verbindungen, speziell aber das erste nicht lösungsmittelstabilisierte Monomer, **64r**, sind als neuartige Ziegler-Katalysatoren einzusetzen. Sie bewirken



die Bildung längerer Alkylketten aus Olefinen^[82, 83], und sie aktivieren C–H-Bindungen^[84, 85]. So reagiert **64r** mit H₂ zu **65r**, welches seinerseits mit Benzol unter Abspaltung von

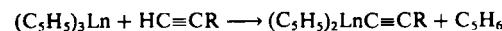


H₂ die Verbindungen **66r** und **67r** liefert^[84]. Bei den Reaktionen von **64r** mit Pyridin, Tetramethylsilan und Methylen(triphenyl)phosphoran wird CH₄ abgespalten^[84].

2.4. Allyl- und Alkinyl(cyclopentadienyl)lanthanoid-Verbindungen

Allyl(dicyclopentadienyl)-Verbindungen von Scandium^[43], Samarium, Holmium und Erbium^[86], die aus **8** und Allylmagnesiumchlorid zugänglich sind, haben eine fluktuierende Allylgruppe. Die exakte Struktur dieser Verbindungen ist jedoch noch nicht bekannt. Auch das als eines der Zersetzungspunkte von $(C_5Me_5)_2Lu-i\text{-C}_4\text{H}_9$ **71r** isolierte $(C_5Me_5)_2Lu\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ **72r** weist nach NMR-Untersuchungen eine fluktuierende Struktur auf^[83].

Die ersten Alkinyl-Derivate der Lanthanoide, die Scandium^[43], Gadolinium-, Holmium-, Erbium- und Ytterbium-Derivate $(C_5\text{H}_5)_2\text{LnC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ **73**^[71, 87], aber auch $C_5\text{H}_5\text{Ho}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ **74n**^[71], wurden aus $(C_5\text{H}_5)_2\text{LnCl}$ **8** bzw. $C_5\text{H}_5\text{HoCl}_2 \cdot (\text{THF})_3$ **5n** und Alkalimetallphenylacetyliden erhalten. **4f** oder **4q** liefern mit Acetylen-Derivaten ebenfalls derartige Spezies (**75**–**78**)^[88].

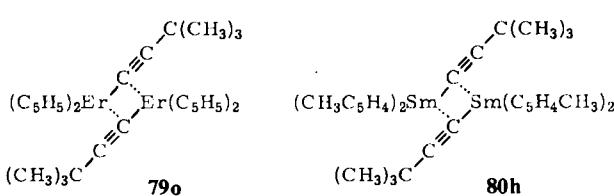


4

73, 75–78

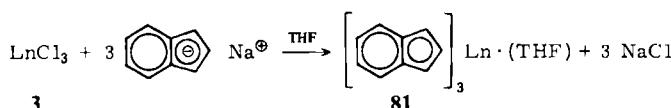
Ln	R = C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉	n-C ₆ H ₁₃	c-C ₆ H ₁₁	C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₄
Nd	73f	75f	76f	77f	78f
Yb	73q	75q	76q	77q	78q

Von **79o**^[89, 90] und von **80h**^[91] wurden Röntgen-Strukturanalysen angefertigt. Es liegen Dimere vor, in denen die Lanthanoide über die α -C-Atome verbrückt sind.



2.5. Verbindungen mit Indenyl-, Cyclooctatetraen- und anderen π -Liganden

Triindenyllanthanoide wurden erstmals 1968 von *Tsutsui* aus 3 und Indenylnatrum hergestellt und als THF-Addukte **81** isoliert^[7,92].

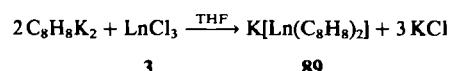


$\text{Ln} = \text{La}$ (**81c**), Sm (**81h**), Gd (**81k**), Tb (**81l**), Dy (**81m**), Yb (**81q**)

Lösungsmittelfreies $(C_9H_7)_3Sm$ **82h** entsteht bei der Reaktion von **3h** mit $(C_9H_7)_2Mg$ in Benzol. Die Röntgen-Strukturanalyse dieser Verbindung zeigt, daß Sm trigonal-planar von den Zentren der Fünfringe der drei Indenylreste umgeben ist^[93]. Auch das durch Reduktion von $Ce(O-i-C_3H_7)_4 \cdot C_5H_5N$ mit Triethylaluminium in Inden hergestellte $(C_9H_7)_3Ce \cdot (C_5H_5N)$ **83d** enthält π -gebundene Indenyrlinge. Die Zentren der drei Fünfringe und das Stickstoffatom des Pyridins besetzen die Ecken eines Tetraeders^[94].

In Abhängigkeit von der gewählten Stoichiometrie erhält man aus 3 und Heptamethylindenylnatrium in THF $(C_9Me_7)_3Ln$ **84**, $(C_9Me_7)_2LnCl$ **85** oder $(C_9Me_7)LnCl_2$ **86**, die mit unterschiedlichen Anteilen THF koordiniert sind^[95].

Fluorenyl-Derivate der Lanthanoide wurden von zwei Arbeitsgruppen beschrieben: zuerst das leuchtend gelbe Trifluorenylcer **87d**^[96] und anschließend Komplexe vom Typ ($C_{13}H_9$)₂Ln(μ -Cl)₂Li·(THF)₂ **88** mit Ln = La (**88c**), Sm (**88h**) und Ho (**88n**)^[97].



Ln=Sc (89a), Y (89b), La (89c), Ce (89d), Pr (89e), Nd (89f), Sm (89g), Gd (89h), Tb (89i)

Über Cyclooctatetraen-Verbindungen der Lanthanoide in der Oxidationsstufe +3 wurde erstmals 1970 berichtet^[98]. Durch Umsetzung von 3 mit C₈H₈K₂ in THF werden Komplexe **89** als luftempfindliche, bis ca. 160°C stabile Kristalle erhalten^[98–100].

IR-, Raman- und UV-Spektren^[101], semiempirische LCAO-Rechnungen^[102] sowie das chemische Verhalten dieser Komplexe sprechen für stark ionische Bindungen zwischen Lanthanoid und Cyclooctatetraen.

Auch Cer-Derivate mit einem am Kalium zusätzlich koordinierten Monoglyme^[103] oder Diglyme-Molekül^[104] wurden beschrieben. Die Röntgen-Strukturanalyse des Diglyme-Komplexes **9d** zeigt ein diskretes Anion $[\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]^{\pm}$ mit planaren C_8H_8 -Ringen neben dem über einem der Ringe postierten und von Diglyme umschlossenen Kalium-Ion (Abb. 7).

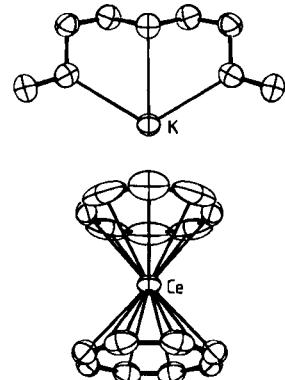
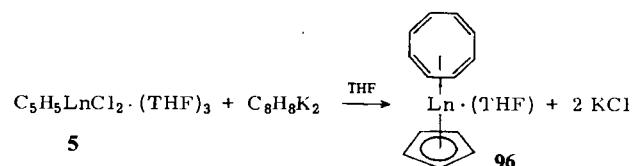


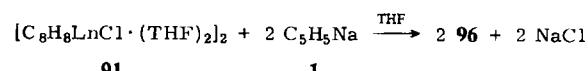
Abb. 7. Molekülstruktur von $[K(\text{diglyme})]_2[Ce(C_8H_{17})_3]$ 90d im Kristall [104].

Setzt man **3** nur im Molverhältnis 1:1 mit $K_2C_8H_8$ in THF um, so erhält man Komplexe $[C_8H_8LnCl \cdot (\text{THF})_2]_2$ **91**^[109, 105, 106]. Die Strukturuntersuchung des Cer-Komplexes **91d** beweist dessen dimere Natur und zeigt zwei jeweils von einem $C_8H_8^-$ - und zwei THF-Liganden koordinierte Ceratome, die asymmetrisch durch zwei Chloratome verbrückt sind^[107]. Im Vakuum geben diese Verbindungen oberhalb 60°C das THF ab. **91r** reagiert mit Me_3SiCH_2Li oder *o*- $Me_2NCH_2C_6H_4Li$ in THF zu den ersten Cyclooctatetraen(organo)lutetium-Verbindungen (C_8H_8) $LuR \cdot (\text{THF})$ mit $R = CH_2SiMe_3$ (**92r**) bzw. $C_6H_4CH_2NMe_2 \cdot (o)$ (**93r**)^[108].

Durch Cokondensation von La-, Ce-, Nd- oder Er-Atomen mit Cyclooctatetraen bei -196°C und anschließendes Extrahieren des Reaktionsproduktes mit THF können zweikernige Komplexe $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Ln}(\text{THF})_2][\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ **94** gewonnen werden^[109]. Die Neodym-Verbindung **94f** kristallisiert mit einem unsymmetrisch verbrückenden C_8H_8 -Ring^[109, 110]. Für das aus $\text{Ce}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ und Triethylaluminium in Gegenwart von Cyclooctatetraen erhaltene mikrokristalline $(\text{C}_8\text{H}_8)_3\text{Ce}_2$ **95d** wird eine Tripeldecker-Sandwich-Struktur angenommen^[103].



$\text{Ln} = \text{Y}$ (**96b**), Sm (**96h**), Ho (**96n**), Er (**96o**)

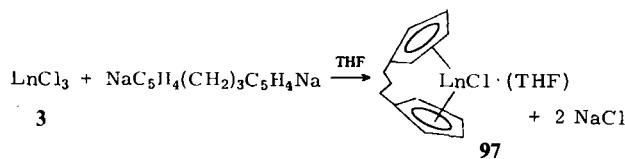


Ln = Y (96b) Nd (96f)

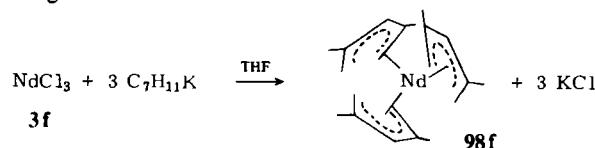
Sandwichkomplexe **96** mit zwei unterschiedlichen „Deckeln“ werden entweder aus **5** und $C_8H_8K_2$ oder aber aus **91** und **1** in THF erhalten^[65].

Die Scandium-Verbindung **96a** entsteht lösungsmittelfrei aus $C_8H_8ScCl\cdot(THF)$ und **1** als gelbfliches, luftempfindliches Pulver^[100, 106].

Ringverbrückte Dicyclopentadienyllanthanoidchloride wurden aus dem Dinatriumsalz von 1,3-Dicyclopentadienylpropan und **3** in THF gewonnen^[111, 112]. Mit diesem neuen Liganden war es erstmals möglich, Dicyclopentadienyllanthanoidchloride mit den leichteren Lanthanoiden Praseodym und Neodym als THF-Komplexe **97** zu erhalten. THF kann gegen andere Basen, z. B. 2,2'-Bipyridin, ausgetauscht werden^[113].



Abschließend sei darauf hingewiesen, daß aus **3f** und 2,4-Dimethylpentadienylkalium in Tetrahydrofuran ein gewissermaßen „offener“ Pentadienylkomplex **98f** als prächtig grüne, ionische Verbindung synthetisiert werden kann. Das Molekül enthält fast planare Pentadienyl-Liganden mit jeweils zwei aus der Ebene herausragenden und vom Neodym weg gebogenen CH_3 -Gruppen in 2- und 4-Stellung^[114].

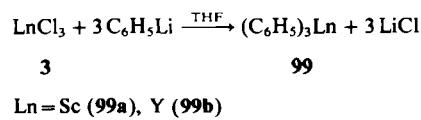


2.6. Homoleptische Organolanthanoid-Verbindungen

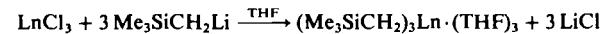
Die einfachsten Organometall-Verbindungen der Lanthanoide in der Oxidationsstufe +3 sind die Spezies $(CH_3)_3Ln$. Das Streben der inneren Übergangselemente nach hohen Koordinationszahlen lässt für solche Spezies eine sehr hohe Reaktivität erwarten. Deshalb gab es auch lange Zeit nur Hinweise auf die Existenz einfacher homoleptischer Organolanthanoid-Verbindungen; Isolierung und Charakterisierung gelangen erst im letzten Jahrzehnt^[115].

2.6.1. Neutrale homoleptische Organolanthanoid-Verbindungen

3a und **3b** reagieren mit Methyl- oder Phenyllithium zu luftempfindlichen Produkten, von denen allerdings nur die Phenyl-Derivate **99** durch Analysen und IR-Spektren sowie ihre Reaktionen mit $HgCl_2$, CO_2 oder Benzophenon charakterisiert werden konnten^[9, 10].



Sperrige Liganden wie *tert*-Butyl, Neopentyl oder Trimethylsilylmethyl können die Stabilität homoleptischer Organolanthanoid-Verbindungen verbessern. So benötigen zwar die Trimethylsilylmethyl-Derivate **100** und **101** noch THF als stabilisierenden Liganden, während **102b** und **103a** bereits ohne koordinierendes Lösungsmittel als Monomere beständig sind^[116, 117]. Die aus $ErCl_3$ oder $TmCl_3$ mit Me_3SiCH_2Li in THF bei $-78^\circ C$ herstellbaren Komplexe **100** gehen unterhalb $0^\circ C$ unter Verlust eines THF-Ligan- den in die fünffach koordinierten Komplexe **101** über^[118, 119], in Verbindungen also, die $YbCl_3$ und $LuCl_3$ bereits bei $-25^\circ C$ bilden^[58, 119].



3

100

$Ln = Er$ (**100o**), Tm (**100p**)



101

$Ln = Er$ (**101o**), Tm (**101p**), Yb (**101q**), Lu (**101r**)

$[(Me_3Si)_2CH]_3Y$ **102b**

$[(o-CH_3OC_6H_4SiMe_2)_2CH]_3Sc$ **103a**

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **101r** beweisen eine trigonal-bipyramidale Struktur mit den THF-Liganden in axialer Position. Beim längeren Stehen unter Inertgas spalten **101o** und **101r** neben den verbliebenen THF-Liganden auch Tetramethylsilan ab, und man erhält pyrophore, polymere Carbenkomplexe **104**^[119].

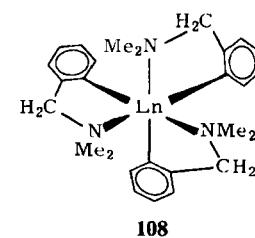
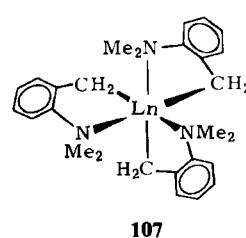


104

$Ln = Er$ (**104o**), Lu (**104r**)

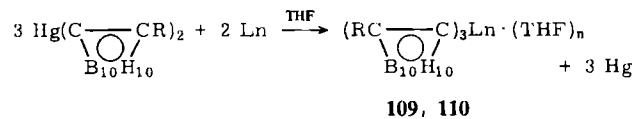
Analog zersetzen sich die Produkte der Reaktionen von YCl_3 oder $NdCl_3$ mit $C_6H_5CH_2Li$, $C_6H_5C(CH_3)_2CH_2Li$ oder Me_3SiCH_2Li . Die erwarteten Verbindungen $(C_6H_5CH_2)_3Ln$ **105**, $[C_6H_5C(CH_3)_2CH_2]_3Ln$ **106** bzw. $(Me_3SiCH_2)_3Ln$ konnten nicht isoliert werden^[120-122].

Durch Verwendung von Liganden mit koordinationsfähigen, endständigen Aminogruppen ist es möglich, lösungsmittelfreie homoleptische Organolanthanoid-Verbindungen herzustellen. o - $Me_2NC_6H_4CH_2Li$ und o - $Me_2NCH_2C_6H_4Li$ reagieren mit **3a**, **3b**, **3c**, **3f** und **3o** unter Bildung sechsfach koordinierter Verbindungen **107** bzw. **108**^[72, 123].



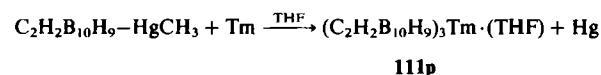
Carbaboranyl-Derivate **109** und **110** von La , Tm und Yb wurden aus *C*-Mercurio-Derivaten von Methyl- und Phenylcarbaboran durch Umsetzung mit den Metallen in THF bei $20^\circ C$ erhalten^[124]. Außerdem wird ein Carbabora-

nyl-Derivat **111** mit einer Thulium-Bor-Bindung beschrieben^[125].



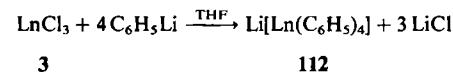
R = CH₃, Ln = Tm, n = 3 (**109p**); Yb, n = 2 (**109q**)

R = C₆H₅, Ln = La, n = 1 (**110c**); Tm, n = 3 (**110p**); Yb, n = 2 (**110q**)



2.6.2. Anionische homoleptische Organolanthanoid-Verbindungen

LaCl₃ und PrCl₃ reagieren mit Phenyllithium zu homoleptischen Organometall-Verbindungen **112** mit vier Phenylgruppen am Metall^[10].



Ln = La (**112c**), Pr (**112e**)

Für das Anion [Ln(C₆H₅)₄]⁻ ist eine tetraedrische Anordnung der Liganden anzunehmen; für das Anion des analog hergestellten [Li(THF)₄][Lu(C₆H₃Me₂)₄] **113r** wurde sie bewiesen (Abb. 8)^[126].

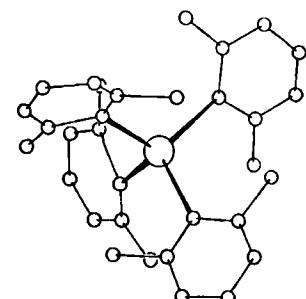


Abb. 8. Struktur des Anions von [Li(THF)₄][Lu(C₆H₃Me₂)₄] **113r** im Kristall [126].

Die ersten permethylierten Komplexe von Lanthanoiden konnten 1978 mit tmed als stabilisierender Base synthetisiert werden^[127]. Inzwischen gelang es, durch Umsetzung stöchiometrischer Anteile **3**, CH₃Li und tmed, die Hexamethylkomplexe **114** von fast allen Lanthanoiden zu erhalten^[128-130]. Lediglich das radioaktive Pm wurde nicht in die Untersuchungen einbezogen, und EuCl₃ wird durch CH₃Li zu Europium(II)-Verbindungen unbekannter Struktur reduziert^[130]. Analoge, aber thermisch weniger stabile Komplexe **115** sind auch mit dme anstelle von tmed herstellbar^[130, 131].

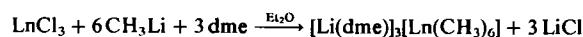
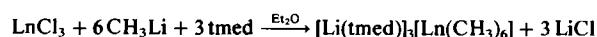


Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften von Hexamethylanthanoid-Derivaten **114** und **115**.

[Li(tmed)] ₃ [Ln(CH ₃) ₆] 114	Ln	Farbe	Zers. [°C]	Lit.
	Sc	farblos	94-98	[130]
	Y	farblos	120-132	[129]
	La	farblos	79-82	[129]
	Ce	gelb	86-89	[130]
	Pr	grün	59-62	[129]
	Nd	violett	78-83	[129]
	Sm	gelb	85-88	[129]
	Gd	grünlich	112	[129]
	Tb	farblos	115	[129]
	Dy	farblos	106	[129]
	Ho	grünlich	122	[129]
	Er	rosa	122-125	[129]
	Tm	grünlich	109-114	[129]
	Yb	gelb	116-126	[129]
	Lu	farblos	142	[129]

[Li(dme)] ₃ [Ln(CH ₃) ₆] 115	Ln	Farbe	Zers. [°C]	Lit.
	Ce	gelb	62-64	[130]
	Pr	grün	61-64	[130]
	Gd	grünlich	72-76	[130]
	Tb	grünlich	74-76	[130]
	Dy	grünlich	74-76	[130]
	Er	rosa	82-84	[131]
	Lu	farblos	84-88	[131]

In Tabelle 3 sind Farben und Zersetzungspunkte dieser Verbindungen aufgeführt. Röntgen-Strukturanalysen von **114o**^[128], **114n** (Abb. 9)^[129] und **115r**^[131] zeigen, daß die Lanthanoideatome von sechs CH₃-Gruppen in leicht verzerrt oktaedrischer Anordnung umgeben sind. Alle Ln-C-Bindungen sind gleich lang. Je zwei CH₃-Gruppen verbrücken das Lanthanoid- mit einem Lithiumatom. Diese befinden sich jeweils im Zentrum eines Tetraeders aus den beiden verbrückenden CH₃-Gruppen und den beiden Stickstoff- bzw. Sauerstoffatomen eines tmed- bzw. dme-Liganden.

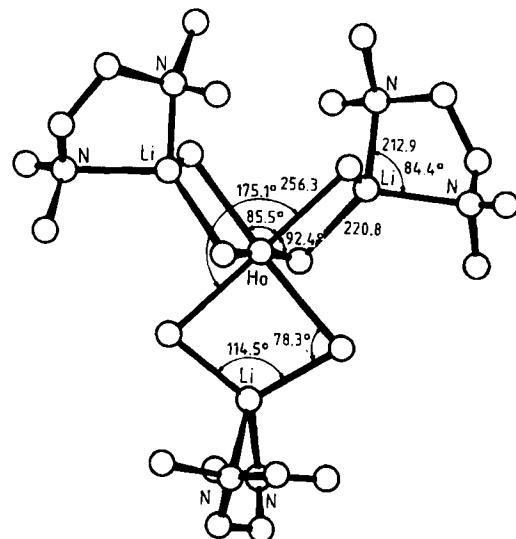
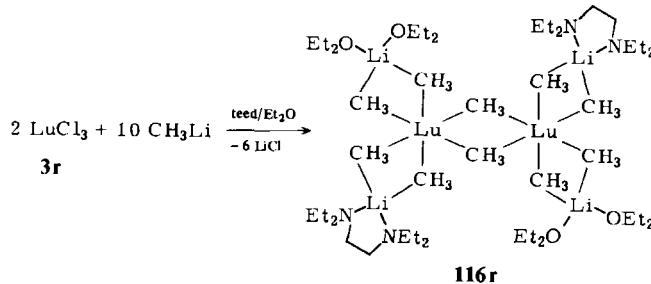


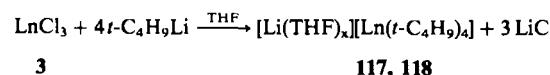
Abb. 9. Molekülstruktur von [Li(tmed)]₃[Ho(CH₃)₆] **114n** im Kristall [129].

Daß auch mehrkernige Methyl-Derivate der Lanthanoiden existenzfähig sind, zeigt die Umsetzung von **3** mit CH₃Li. Es konnte **116r** isoliert werden, in welchem Me-

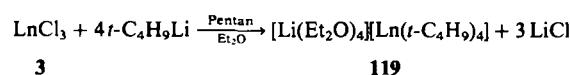
thylbrücken sowohl zwischen zwei Lutetium- als auch zwischen Lutetium- und Lithiumatomen vorliegen ($\text{teed} = \text{Te-träthylethyldiamin}$)^[13].



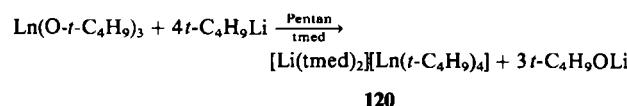
Mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ reagieren Lanthanoidtrichloride 3 oder -*tert*-butoxide zu tetraedrisch gebauten Komplex-Anionen, wobei das zugehörige Lithium-Ion je nach Lösungsmittelgemisch von drei oder vier THF-, vier Et_2O - oder zweitmed-Liganden koordiniert wird^[129, 132, 133].



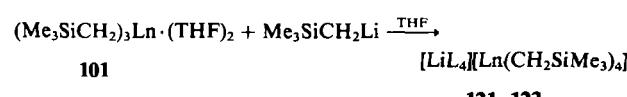
$\text{Ln} = \text{Yb}$, $x = 3$ (117q); $\text{Ln} = \text{Er}$, $x = 4$ (118o)



Ln = Tb (119I), Er (119O), Lu (119R)

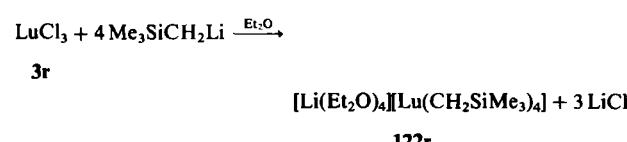


Komplexe vom Typ $[LiL_4][Ln(CH_2SiMe_3)_4]$ mit L = THF 121 oder Et_2O 122 oder L_2 = tmed 123 entstehen bei der Reaktion von Me_3SiCH_2Li entweder mit der neutralen homoleptischen Verbindung oder mit 3^[58, 119]



J = THE J. P. Y. (121b)

$L = \text{THF}$, $L_{\text{H}} = \text{P}$ (121b)



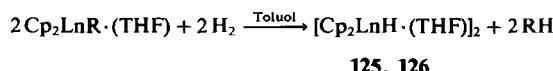
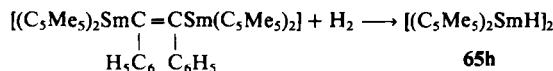
123r

ErCl₃ und YbCl₃ bilden mit (Me₃Si)₂CHLi Komplexe vom Typ [Li(THF)]_n[CH(SiMe₃)₂]Cl₃. 124. Die Erbium-

verbindung 124o geht beim Erhitzen in Hexan in ein Lithiumsalz mit dem Anion $\{\text{Er}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_4\}^\ominus$ über^[58].

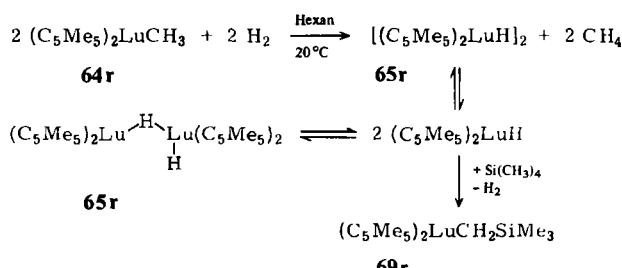
2.7. Organolanthanoidhydride

Die ersten Organolanthanoidhydride wurden 1981/82 durch Hydrogenolyse von Alkyl(dicyclopentadienyl)lanthanoid-Derivaten erhalten^[47, 49]. Röntgen-Strukturanalysen von **126b**^[49], **126o**^[49] und **65h**^[135] bestätigen eine durch Wasserstoffatome verbrückte Struktur, wobei im Falle von **65h** die großen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden die Koordination zusätzlicher Lösungsmittelmoleküle verhindern.

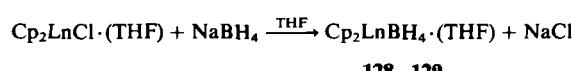


$Cp = C_5H_5$, $R = t\text{-}C_4H_9$, $Ln = Y$ (**125b**); $R = t\text{-}C_4H_9$, $Ln = Er$ (**125o**);
 $R = t\text{-}C_4H_9$, $CH_2C(CH_3)_3$, CH_2SiMe_3 , $CH_2C_6H_5$, $Ln = Lu$ (**125r**)
 $Cp = CH_3C_5H_4$, $R = t\text{-}C_4H_9$, $Ln = Y$ (**126b**), Er (**126o**), Lu (**126r**)

Die Hydride **65**, **125** und **126** zeichnen sich durch interessante Reaktionen aus. So setzt sich **126b** mit *t*-C₄H₉NC zu $[(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Y}(\text{HC}=\text{N}-\text{i-C}_4\text{H}_9)]_2$ **127** um^[136], und **65r**, das laut NMR-Spektrum bereits bei 25°C mit dem Monomer in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht steht, kann Olefine polymerisieren und C—H-Bindungen, selbst in Si(CH₃)₄, aktivieren^[82–84].



Die Tetrahydridborate **128** und **129** sind aus den entsprechenden Chloriden und NaBH_4 in Tetrahydrofuran zugänglich^[56, 77, 137]



Cp = C₅H₅, **Ln** = Sm (**128h**), Er (**128o**), Yb (**128q**), Lu (**128r**)
Cp = (Me₃Si)₂C₅H₃, **Ln** = Sc (**129a**), Y (**129b**), La (**129c**), Pr (**129e**), Nd (**129f**), Sm (**129h**), Yb (**129g**)

Aus den IR-Spektren von **129c**, **129e**, **129f** und **129h** schließt man auf Dreizähnigkeit des BH_4^- -Liganden, während die Spektren von **129b** und **129q** im Sinne einer Zweizähnigkeit gedeutet werden^[56]. Strukturbestimmungen am lösungsmittelfreien **129a** beweisen für diesen Fall eindeutig einen starken zweizähnigen BH_4^- -Liganden^[56].

Neuartige mehrkernige Organolanthanoidhydride entstehen durch β -Eliminierung bei der Zersetzung von Cp_2LnB -Derivaten. Auf diese Weise wurden

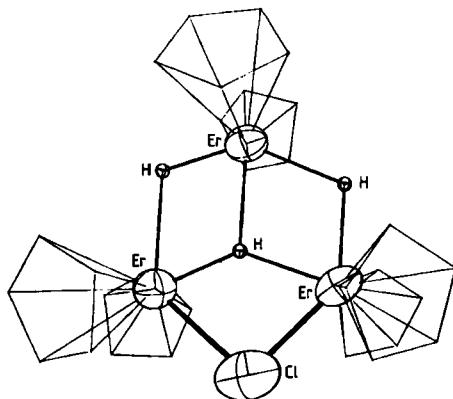


Abb. 10. Struktur des Anions von $[\text{Li}(\text{THF})_4][[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ErH}]_3\text{Cl}]$ 131o im Kristall [138].

$[\text{Li}(\text{THF})_3][[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuH}]_3\text{H}$ 130r und 131o (Abb. 10) erhalten^[138]. 8r und NaH bilden in THF auf bisher ungeklärte Weise 132r (Abb. 11)^[139]. Schließlich werden

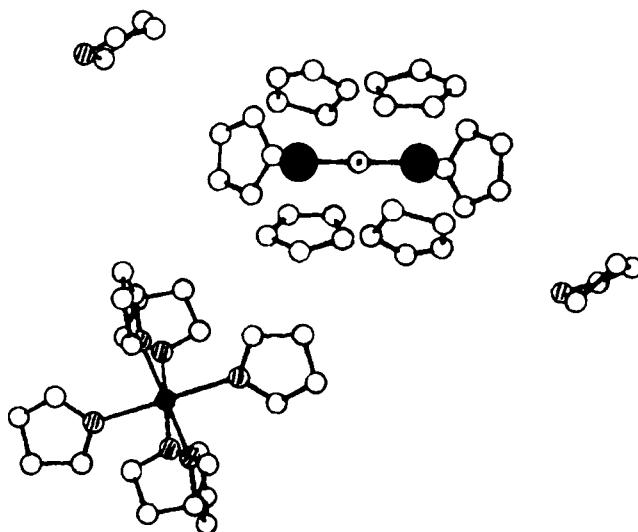
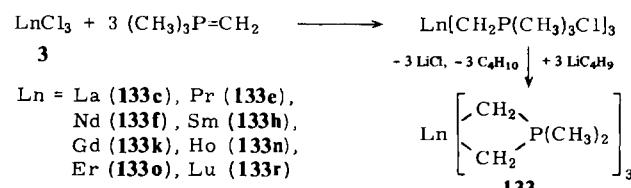


Abb. 11. Struktur von $[\text{Na}(\text{THF})_6][[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{LuH}]_{\text{Lu}}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\cdot(\text{THF})_2$ 132r im Kristall [139]; ● Lu, ○ C, ⊖ O, ⊕ H, ● Na.

bei Cokondensation von Sm-, Er- oder Yb-Dämpfen mit 1-Hexin bei 77 K katalytisch aktive Polymere gebildet, die $[(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{C})_2\text{SmH}]$ - , $[(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{C})_2\text{ErH}]$ - bzw. $[(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{C})_3\text{Yb}_2\text{H}]$ -Einheiten enthalten^[140].

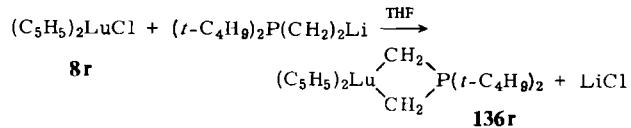
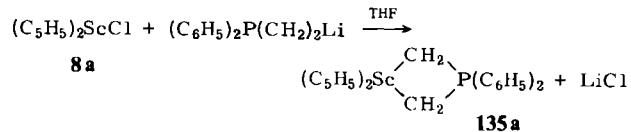
2.8. Ylidkomplexe der Lanthanoide

Ausgehend von Trimethyl(methylen)phosphoran wurden 1976 die ersten Ylidkomplexe 133 der Lanthanoide als luft- und wasserempfindliche Verbindungen erhalten^[141].



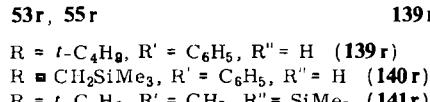
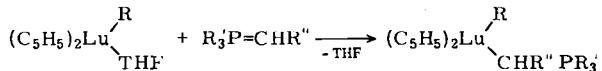
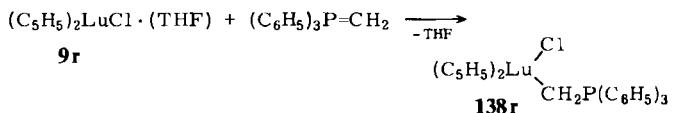
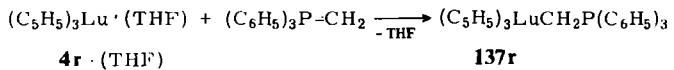
Die komplizierten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen auf ein temperaturabhängiges Gleichgewicht der monomeren Spezies 133 mit Oligomeren und Polymeren schließen, was am

Beispiel des analogen Komplexes 134r, der aus LuCl_3 , 3r und $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Li}$ zugänglich ist, durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren bewiesen werden konnte (Abb. 12)^[142].

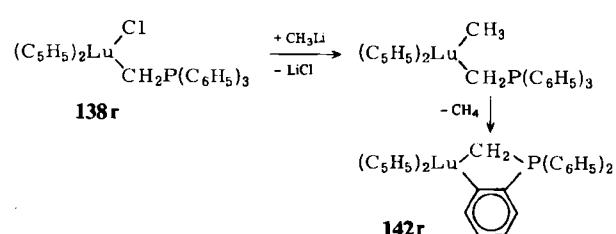


In THF hergestellte Dicyclopentadienylanthanoid-Ylidkomplexe wie 135a^[143] und 136r^[142] sind dagegen in Benzol monomer.

Phosphor-Ylide können THF als stabilisierende Base in Organolanthanoid-Verbindungen ersetzen, wie dies die Austauschreaktionen von 4r · (THF), 9r, 53r und 55r zeigen. Sie laufen bereits bei tiefen Temperaturen in THF oder Toluol ab^[36, 144, 145].



Besonders interessant ist der zwitterionische Komplex 138r, der bis 172°C stabil ist, unter Spaltung aller Lu-C-Bindungen hydrolysiert und mit CH_3Li bei -78°C durch intramolekulare Metallierung eines Phenylrings in 142r übergeht^[36, 146].



Das cyclische Ylid 142r ist auch aus 138r und NaH sowie durch Umsetzung von 9r mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in Gegenwart von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ zugänglich^[36, 146]. Aus 64 oder 65 entsteht mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ebenfalls ein cyclischer Ylidkomplex (70)^[84].

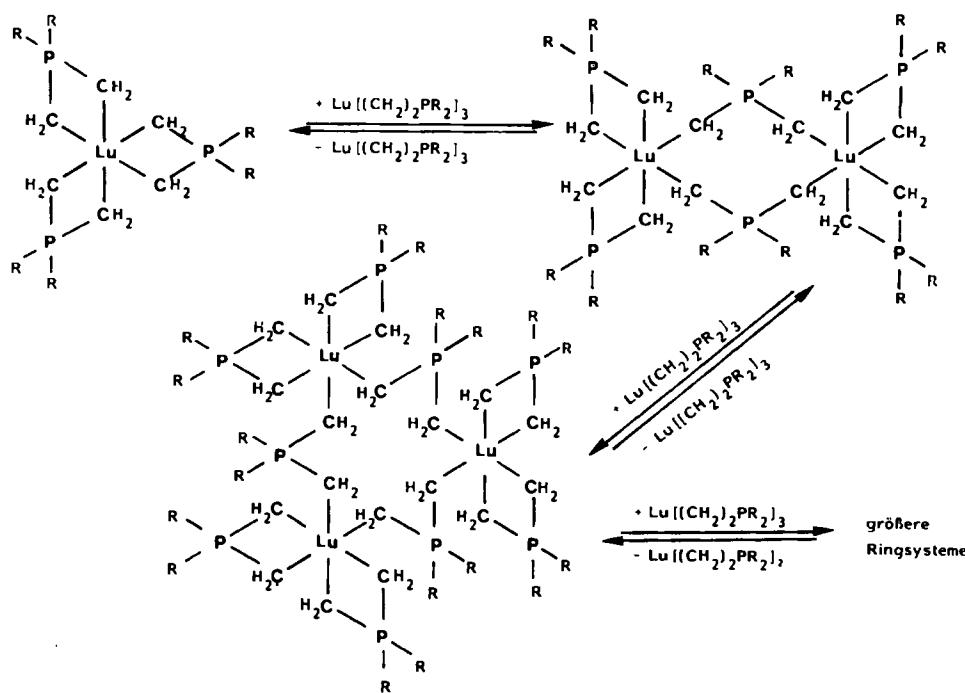
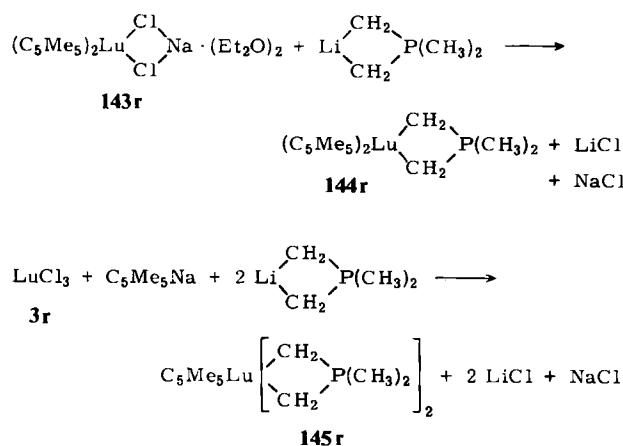


Abb. 12. Oligomerengleichgewicht bei $\text{Lu}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2]_3$ 134r [142]; R = t-C₄H₉.

Thermisch bemerkenswert stabil sind Pentamethylcyclopentadienyllutetium-Komplexe mit $(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ als Chelat-Liganden^[147].



Zusammensetzung und Aufbau des erst bei 205°C unter Zersetzung schmelzenden Komplexes 144r konnten durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert werden (Abb. 13)^[147].

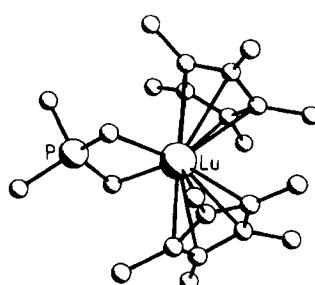
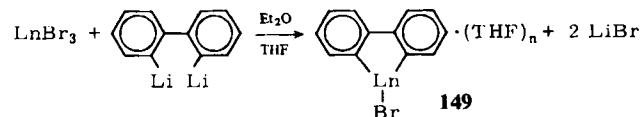


Abb. 13. Molekülstruktur von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Lu}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ 144r im Kristall [147].

2.9. Organolanthanoid-Element-Verbindungen

2.9.1. Verbindungen mit Lanthanoid-Hauptgruppenelement-Bindungen

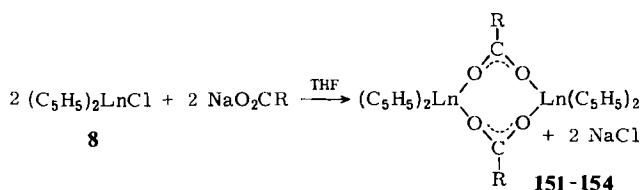
Als erste Organolanthanoid-Verbindungen mit zusätzlichen Bindungen zwischen dem Lanthanoid und einem anderen Element als Kohlenstoff wurden kurz nach den Tricyclopentadienyl-Derivaten 4 die Cyclopentadienyllanthanoidhalogenide 5 und 8 hergestellt^[42], die dann die wichtigsten Ausgangsmaterialien zur Synthese weiterer Organolanthanoid-Derivate wurden. Neben solchen Cyclopentadienyl-, Indenyl-, Fluorenyl- und Cyclooctatetraenlanthanoidhalogeniden wurden außer dem 1979 erwähnten $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{ScCl}_2 \cdot (\text{THF})_3$ 146a^[148] auch Triphenylmethyllanthanoiddichloride von La (147c)^[149], Pr (147e), Nd (147f), Gd (147k) und Ho (147n)^[150], Fluorenyl-Derivate $(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li} \cdot (\text{THF})_2$ von La (148c), Nd (148f), Sm (148h), Ho (148n) und Lu (148r)^[151] sowie Methyl- und Phenylcarboranyllanthanoiddichloride von La, Tm und Yb beschrieben^[125]. Sogar über Metallacyclen 149 wurde berichtet^[152].



$\text{Ln} = \text{Pr}$ (149e), Gd (149k), Ho (149n), Yb (149q)

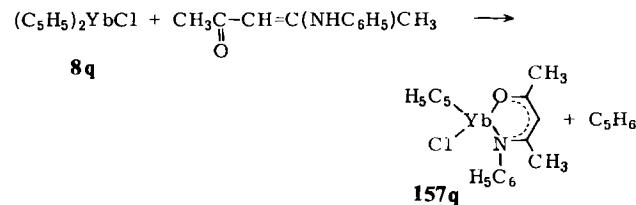
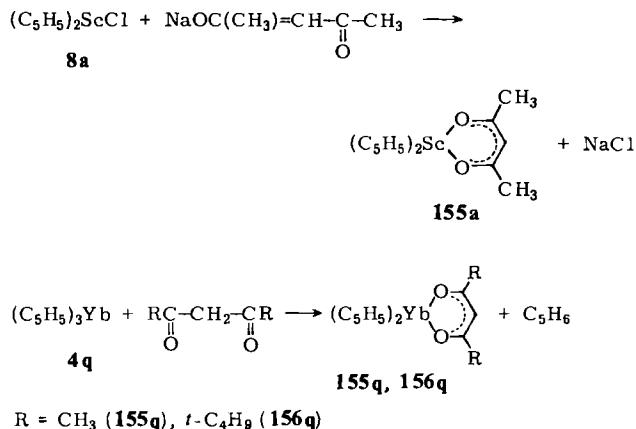
Dicyclopentadienyllanthanoidalkoxide wurden aus 8 und Natriumalkoxiden^[42, 77] oder, wie am Beispiel von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuOC}_2\text{H}_5$ 150r gezeigt, durch Ethanolyse von 64r erhalten^[84].

Dicyclopentadienylanthanoidcarboxylate **151–154**, herstellbar aus **8** und Alkalimetallcarboxylaten, sind in siedendem Benzol dimer.^[42, 43, 88]

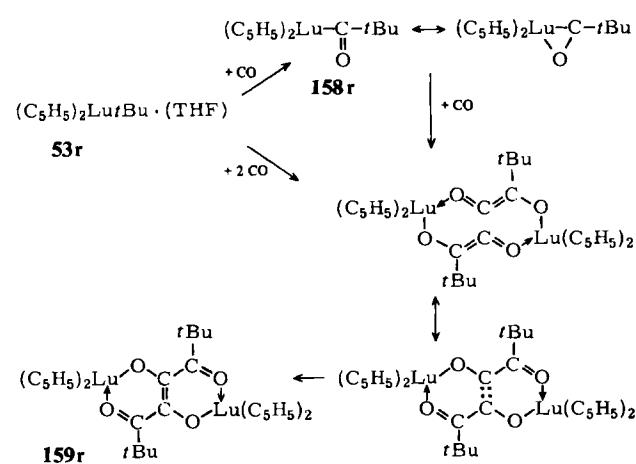


R = H, Ln = Er (**151o**), Yb (**151q**)
 R = CH₃, Ln = Sc (**152a**), Er (**152o**), Yb (**152q**)
 R = n-C₄H₉, Ln = Yb (**153q**)
 R = C₆H₅, Ln = Yb (**154q**)

Aus **8a** und Natriumacetylacetonat^[43] oder aus **4q** und β-Diketonen^[153] erhält man die Dionate **155a**^[43], **155q** bzw. **156q**^[153]. β-Aminoketone reagieren mit **8q** analog zu **157q**^[153].

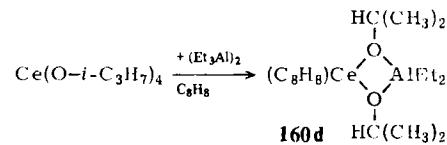


53r bildet mit CO einen gelben Acylkomplex **158r**, der unter Einschiebung eines weiteren CO-Moleküls zu dem



röntgenographisch gesicherten Komplex **159r** dimerisiert. Für diese Reaktion werden Keten-Carben-Zwischenstufen postuliert^[154].

Die Reduktion von Ce(O-i-C₃H₇)₄ mit Triethylaluminium führt in Gegenwart von Cyclooctatetraen zum gelben Cer(III)-Komplex **160d** mit zwei Alkoxybrücken zwischen Ce und Al^[155].



Die ersten Organolanthanoid-Schwerel-Verbindungen wurden aus Bis(pentamethylcyclopentadienyl)neodym- oder -ytterbiumchlorid und Natriumdithiocarbamat erhalten. Im Ytterbium-Derivat **161q** fungiert die Dithiocarbamat-Gruppe als zweizähniger Ligand (Abb. 14)^[156].

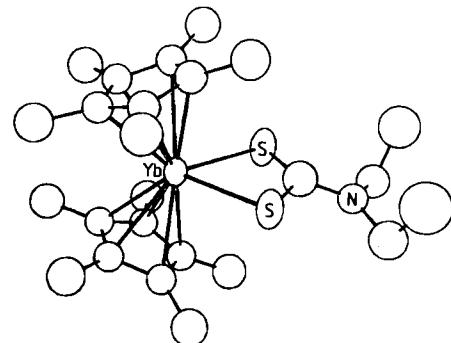
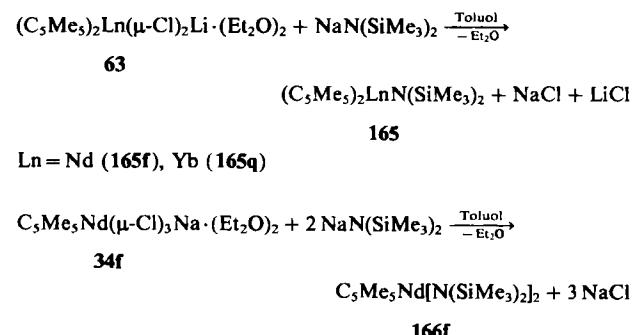


Abb. 14. Molekülstruktur von (C₅Me₅)₂YbS₂CNEt₂ **161q** im Kristall [156].

Bereits 1963 gelang durch Umsetzung von **8o** mit NaNH₂ die Synthese der ersten Organolanthanoid-Stickstoff-Verbindung^[42]. Wenig später konnte der Zerfall von (C₅Me₅)₂Yb·(NH₃) **162q** bei 250°C zu (C₅Me₅)₂YbNH₂ **163q** aufgeklärt werden^[23], und es sind Bis(trimethylsilyl)amido-Derivate **165** und **166** neben den schon länger bekannten homoleptischen Derivaten Ln[N(SiMe₃)₂]₃ **164**^[157] beschrieben worden^[50].



Auch in dem aus **125b** und t-C₄H₉NC entstehenden Formimidoyl-Komplex **167b** (Abb. 15) liegt wie im analogen **127b** eine Y–N-Bindung vor^[136].

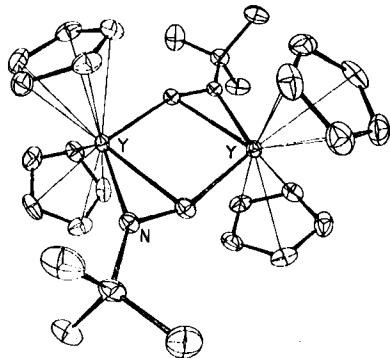
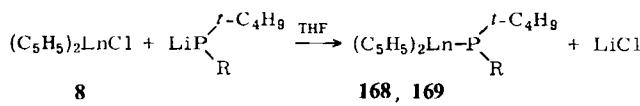


Abb. 15. Molekülstruktur von $\left[(C_5H_5)_2Y(HC=N-t-C_4H_9)\right]_2$ **167b** im Kristall [136].

Ausgehend von $\text{LiP}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ ^[64, 158] oder $\text{LiP}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ^[158] wurden die ersten Dicyclopentadienyllanthanoid-phosphide **168** bzw. **169** hergestellt.



R	Ln = Tb	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
168	<i>t</i> -C ₄ H ₉	I	n	o	p	q
169	C ₆ H ₅	I	n	o	q	r

Beschrieben wurden auch einige Diphenyl-[^{35, 91}] und Di-cyclohexylphosphan-Derivate^[35] sowie homoleptische Verbindungen vom Typ $\text{Ln}[\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2]_3$, **170**^[159] und deren Arsen-Analoga $\text{Ln}[\text{As}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2]_3$, **171**^[160]. Exakte Strukturanalysen dieser Verbindungen liegen noch nicht vor.

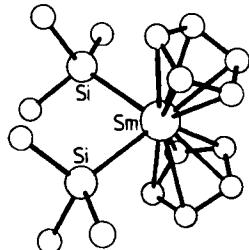
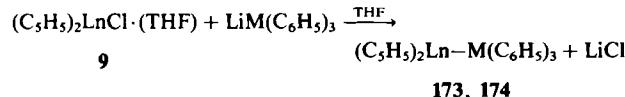


Abb. 16. Struktur des Anions von $[\text{Li}(\text{dme})_2]_2[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sm}(\text{SiMe}_3)_2]$ 172b im Kristall [161].

Die Röntgen-Strukturanalyse der ersten Verbindung mit einer Lanthanoid-Silicium-Bindung (172h) (Abb. 16) zeigt, daß aus **8h** und Me_3SiLi in dme auch beim Molverhältnis 1 : 1 ein ionischer Komplex mit zwei Sm–Si-Bindungen ge-



Ln = Er, M = Ge (173o)

$\text{Ln} = \text{Er}$, $\text{M} = \text{Sn}$ (174o); $\text{Ln} = \text{Yb}$, $\text{M} = \text{Sn}$ (174q)

$[(Me_3Si)_2N]_mLn[Sn(CH_2SiMe_3)_3]_{3-m} \cdot (dme)$; $m = 0, 2, 3$

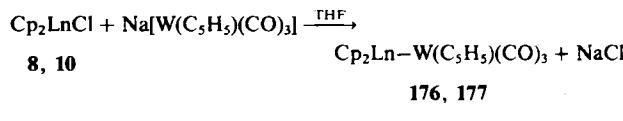
175

Ln = Pr (175e), Nd (175f)

bildet wird^[161]. Derivate mit den höheren Homologen Germanium und Zinn sind ebenfalls zugänglich^[162]. Diese Spezies sind ebenso extrem sauerstoffempfindlich wie die sehr komplizierten Verbindungen vom Typ 175^[163-165].

2.9.2. Verbindungen mit Lanthanoid-Nebengruppenelement-Bindungen

Über Organolanthanoid-Verbindungen mit Lanthanoid-Übergangsmetall-Bindungen findet man nur wenig in der Literatur. Die ersten, bereits 1973 unternommenen Versuche zeigen, daß $(C_5H_5)_3Ln$ 4 mit Carbonyl- oder Nitrosylmetall-Verbindungen reagiert. Zusammensetzung und Struktur der Produkte sind jedoch noch nicht aufgeklärt^[37, 166]. Die IR-Spektren der aus 4h und Salzen der manganhaltigen Anionen $[Mn(CO)_5L]^\ominus$ hergestellten Komplexe werden im Sinne einer Mn–Sm-Bindung diskutiert^[167]. Definierte, bis 220°C stabile Komplexe 176 und 177 werden dagegen aus 8 und 10 erhalten^[37].



$Cp = C_5H_5$, $Ln = Dy$ (**176m**), Er (**176o**), Yb (**176q**)
 $Cp = CH_3C_5H_4$, $Ln = Dy$ (**177m**), Ho (**177n**)

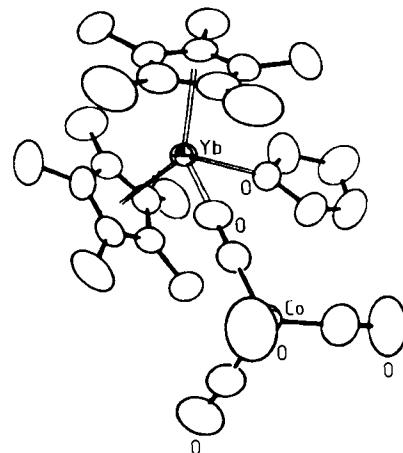


Abb. 17. Molekülstruktur von $(C_5Me_5)_2YbCo(CO)_4 \cdot (\text{THF})$ 179q im Kristall [168].

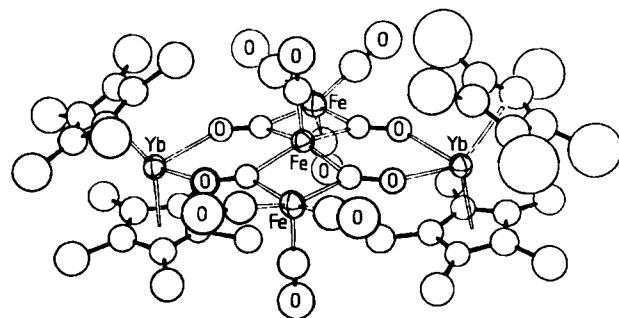


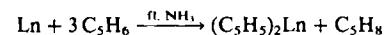
Abb. 18. Molekülstruktur von $[(C_5Me_5)_2Yb]_2[Fe_3(CO)_{11}]$ 180q im Kristall [169].

Die beiden Komplexe mit Yb-Co- (**179q**) (Abb. 17) bzw. Yb-Fe-Bindungen (**180q**) (Abb. 18) wurden aus $(C_5Me_5)_2Yb \cdot (Et_2O)$ **178q** und $Co_2(CO)_8$ ^[168] bzw. aus **178q** und $Fe_2(CO)_9$ oder $Fe_3(CO)_{12}$ erhalten^[169].

Reine Lanthanoid-Übergangsmetall-Verbindungen ohne organische Liganden am Lanthanoidatom, z. B. $Er[Co(CO)_4] \cdot (THF)_4$ **181o**^[170], $[(CO)_4Co]HoCl_2 \cdot (THF)_4$ **182n**^[171], $\{[(C_6F_5)_3Ge]_2Cd\}_3Pr \cdot (dme)_3$ **183e**^[172] und $\{[(C_6F_5)_3Ge]_2Hg\}_2Ho \cdot (dme)_3$ **184n**^[173] sind aus $LnCl_3$ **3** und Carbonylmetall-Derivaten bzw. aus Lanthanoidamiden oder -alkoxiden und Organoquecksilber-Verbindungen zugänglich.

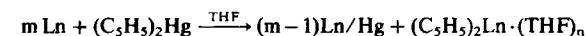
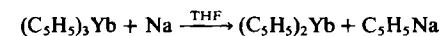
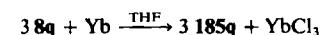
3. Organometall-Verbindungen mit Lanthanoiden in der Oxidationsstufe + 2

1964 wurde die blaue Lösung von metallischem Europium in flüssigem Ammoniak mit Cyclopentadien umgesetzt. Durch thermischen Abbau des Rückstandes im Hochvakuum bei 200°C und anschließende Sublimation bei 400°C konnte der ammoniakfreie Komplex **185i** als erste Sandwich-Verbindung mit einem zweiwertigen Lanthanoid isoliert werden^[174]. Analog wurde **185q** hergestellt^[14].



$Ln = Eu$ (**185i**), Yb (**185q**)

Inzwischen sind **185q** sowie **186h**, **186i** und **186q** auch auf anderen Wegen erhalten worden^[26, 66, 175].



$Ln = Sm$ (**186h**), Eu (**186i**), Yb (**186q**)

185i gehörte zu den ersten Verbindungen, an denen die ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie demonstriert wurde^[176, 177]. Das grüne **185q** löst sich in THF mit roter Farbe. Der aus dieser Lösung isolierte und aus Hexan kristallisierte THF-Komplex **186q** ist ein gelber Festkörper^[26]. Auch über eine rote Form von $(C_5H_5)_2Yb$ wird berichtet^[178, 179].

$(C_5H_5)_2Sm$ **4h** wird von Naphthalinkalium in Gegenwart von THF zum purpurfarbenen, pyrophoren **186h** reduziert^[180]. In $(C_5H_5)_2Yb \cdot (dme)$ **187q**, erhalten aus Yb und TiC_5H_5 in dme und in Gegenwart von wenig $Hg^{[31]}$, ist das Ytterbiumatom tetraedrisch von zwei Cyclopentadienylringen und den beiden Sauerstoffatomen von dme umgeben^[181]. Eine komplizierte Molekülstruktur hat das auf

mehreren Wegen hergestellte $(CH_3C_5H_4)_2Yb \cdot (THF)$ **188a**. Der gelbe Komplex bildet im festen Zustand Schraubenketten aus $(CH_3C_5H_4)_2Yb(THF)$ -Einheiten, die über ein weiteres $(CH_3C_5H_4)$ -Glied verbrückt sind (Abb. 19)^[182].

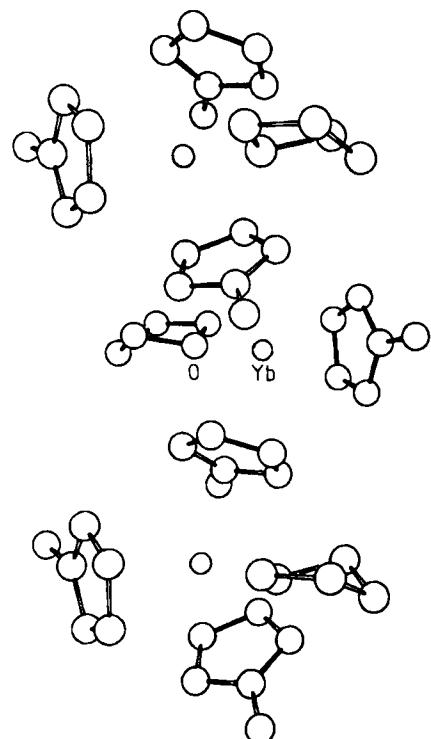


Abb. 19. Kettenförmige Anordnung der Moleküle $(CH_3C_5H_4)_2Yb \cdot (THF)$ **188q** im Kristall [182].

Aus $[(Me_3SiC_5H_4)_2YbCl]_2$ **29q** entsteht durch Reduktion mit Na/Hg in Tetrahydrofuran purpurfarbenes $(Me_3SiC_5H_4)_2Yb \cdot (THF)_2$ **189q**, das beim Erwärmen unter Verlust der beiden THF-Liganden in den grünen, lösungsmittelfreien Komplex **190q** übergeht. Mit tmed bildet **189q** blaues $(Me_3SiC_5H_4)_2Yb \cdot (tmed)$ **191q**^[59].

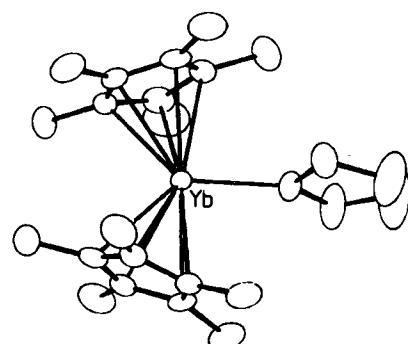


Abb. 20. Molekülstruktur von $(C_5Me_5)_2Yb \cdot (THF) \cdot (CH_3C_6H_5)_{1/2}$ **193q** im Kristall. Das nicht an Yb koordinierte Toluol ist nicht abgebildet^[183].

Komplexe $(C_5Me_5)_2Ln \cdot L$ ($L = THF$ (**192**), Et_2O (**178**)) von Sm^{II} , Eu^{II} und Yb^{II} bilden sich bei den Reaktionen von $LnCl_2$ oder $LnCl_3$ mit C_5Me_5Na in THF oder Et_2O ^[183].

Beim Umkristallisieren von **192q** aus Toluol entsteht der Hemitoluolkomplex **193q**, dessen Moleküle ein geöffnetes Sandwich bilden und eine Yb–O-Bindung, aber keine Koordination von Toluol an Yb aufweisen (Abb. 20)^[183]. Verbindungen vom Typ $(C_5Me_5)_2Yb \cdot L_2$ ($L = THF$ (**194q**), Et_2O (**195q**); $L_2 = dme$ (**15q**)) wurden aus $YbBr_2$ und C_5Me_5Na erhalten. Das rote **194q** geht beim Erhitzen unter Abspaltung eines THF-Liganden in den orangefarbenen Komplex **192q** über^[53]. Das Samarium-Derivat **194h** konnte durch Metallatom-Synthese aus Sm und C_5Me_5H

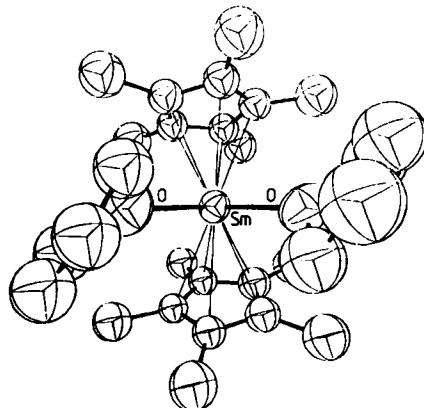
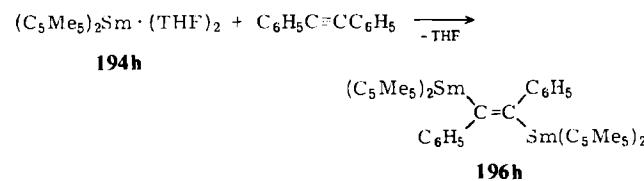


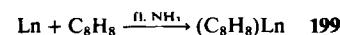
Abb. 21. Molekülstruktur von $(C_5Me_5)_2Sm \cdot (THF)_2$ **194h** im Kristall [184].

in Hexan bei $-120^{\circ}C$ erhalten werden. Die purpurfarbenen Kristalle zeigen einen Sandwich-Aufbau; das von den beiden THF-Liganden koordinierte Sm befindet sich zwischen den Pentamethylcyclopentadienylringen (Abb. 21)^[184]. Mit Diphenylacetylen bildet **194h** den schwarzen Endiyl-Komplex **196h**, der bei der Hydrolyse reines *trans*-Stilben liefert^[136].



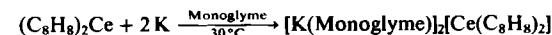
Auch Pyridin sowie *P,P'*-Methylen- und *P,P'*-Ethylenbis(dimethylphosphoran) sind über N bzw. P an $(C_5Me_5)_2Ln$ gebunden, wie durch Synthese und Strukturaufklärung von $(C_5Me_5)_2Yb \cdot (C_5H_5N)_2$ ^[185] bzw. $(C_5Me_5)_2Ln \cdot L$ ($Ln = Eu$ und Yb ; $L = Me_2PCH_2PMe_2$ (**197**) und $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ (**198**)) gezeigt werden konnte^[186].

199i und **199q** bilden sich als orange Verbindungen, wenn Eu bzw. Yb in flüssigem NH_3 mit Cyclooctatetraen umgesetzt werden^[8, 109].



$Ln = Eu$ (**199i**), Yb (**199q**)

Selbst Cer kann durch C_8H_8 -Liganden als Cer(II) stabilisiert werden, wie die Reduktion von $(C_8H_8)_2Ce$ **200d** durch K in Monoglyme zeigt. Hierbei entsteht das grüne, mikrokristalline **201d**^[103].



200d

201d

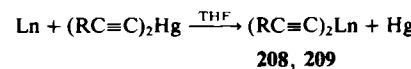
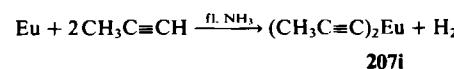
Eu, Sm und Yb bilden in THF zwischen -20 und $+30^{\circ}C$ mit Alkyl- oder Aryliodiden Organolanthanoid(II)-iodide **202–206**.



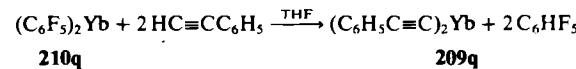
$R = CH_3$ (**202**), C_6H_5 (**203**), $C_6H_4CH_3-(p)$ (**204**), $C_6H_3(CH_3)_2-2,6$ (**205**), $C_6H_2(CH_3)_3-2,4,6$ (**206**); $Ln = Eu, Sm, Yb$

Die farbigen Lösungen, aus denen sich definierte Verbindungen isolieren lassen, verhalten sich ähnlich wie Grignard-Verbindungen^[187, 188]. So reagiert **203q** mit Ketonen und Aldehyden zu Alkoholen, mit Estern entstehen Alkohole und Ketone, und mit Nitrilen erhält man, allerdings nur in geringer Ausbeute, Ketone^[189]. Die Reaktion mit Benzoylchlorid liefert, im Gegensatz zur Grignard-Reaktion, selektiv Benzophenon^[190]. **203i** und **203q** reagieren in THF mit $C_6H_5CF=CF_2$ zu *trans*- α,β -Difluorstilben^[191].

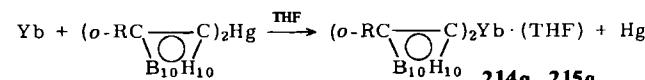
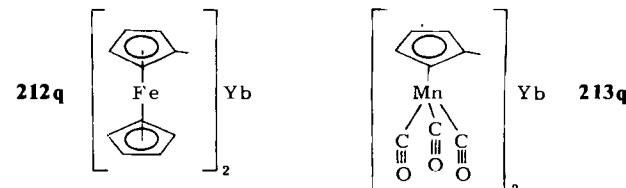
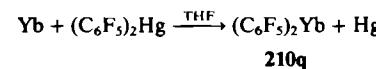
Eu und Yb bilden auch mit Acetylen-Derivaten wie 1-Propin^[192], 1-Hexin^[193] oder Phenylacetylen^[194] sowie mit $Hg(C \equiv CC_6H_5)_2$ ^[194] isolierbare Organolanthanoid(II)-Verbindungen **207–209**. Das Derivat **209q**, das auch aus **210q** und $C_6H_5C \equiv CH$ erhalten werden kann^[194], wandelt Aldehyde $R'CHO$ und Ketone R'_2CO in Alkohole ($C_6H_5C \equiv C-R'CHOH$ bzw. $(C_6H_5C \equiv C)R'_2COH$) um (nach Hydrolyse). Benzophenon wird zu Benzpinakol reduziert^[195].



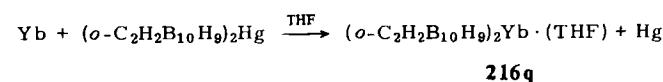
$R = n-C_4H_9$, $Ln = Eu$ (**208i**); Yb (**208q**)
 $R = C_6H_5$, $Ln = Yb$ (**209q**)



210q^[196–198] und **210i**^[198] entstehen durch Transmetallierung aus $(C_6F_5)_2Hg$ und Yb bzw. Eu. Die unbeständigeren Komplexe $(C_6HF_4)_2Ln$ **211** mit H in 2- oder 4-Stellung des Phenylrings konnten bisher nur mit $Ln = Yb$, nicht dagegen mit $Ln = Sm$ in reiner Form isoliert werden^[197, 198].



$R = CH_3$ (**214q**), C_6H_5 (**215q**)



210q dient zur Einführung der C_6F_5 -Gruppe in Übergangsmetall-Komplexe^[198, 199].

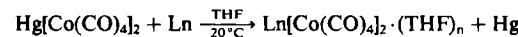
Die Metallaustauschreaktion zwischen Hg und Yb hat sogar die Herstellung von Ferrocen- **212q** und Cymantren- **213q**^[200] sowie von Carbaboran-Derivaten **214q–216q** ermöglicht^[124, 152, 201].

Abschließend sei noch erwähnt, daß auch Organomercurio-ytterbium(II)-iodide **217q**^[202] und Carbonylübergangsmetall-Derivate von Sm, Eu und Yb **218**^[203] bekannt sind.



217q

$R = CF_3, C_5H_5, n = 2-4$



218

$Ln = Sm, Eu, Yb; n = 3, 4$

4. Organometall-Verbindungen mit Lanthanoiden in der Oxidationsstufe +4

Wenn überhaupt eine Chance besteht, Organometall-Verbindungen der Lanthanoide in der Oxidationsstufe +4 zu isolieren, so sollte es bei Cer möglich sein, da dieses bei Abgabe von vier Elektronen die Elektronenkonfiguration des Edelgases Xenon erreicht. 1971 erschien auch ein erster Bericht über die Synthese von $(C_5H_5)_4Ce$ und $(C_9H_7)_4Ce$, ausgehend von $(C_5H_6N)_2CeCl_6$ ^[204]. 1983 wurde jedoch bewiesen, daß bei der Reaktion von $(C_5H_6N)_2CeCl_6$ mit C_5H_5Na in THF nicht die seit langem angezeigte Verbindung $(C_5H_5)_4Ce$ entsteht, sondern ausschließlich $(C_5H_5)_3Ce$ **4d**^[205]. Ein entsprechender Irrtum liegt auch bei $(C_9H_7)_4Ce$ vor^[206], dessen Synthese nicht wiederholt werden konnte^[103]. Auf die ebenfalls beschriebenen Verbindungen vom Typ $(C_5H_5)_3CeX$ oder $(C_9H_7)_2CeX_2$ mit $X = H, BH_4, Cl, N_3, CN, NCO, NCS, NO_2, NO_3, OR, O_2CR, SR, NH_2$, Alkyl, Aryl, für deren Existenz es jedoch keine ausreichenden Beweise gibt, sei aus diesem Grunde nur am Rande verwiesen^[207].

Die einzige Organocer(IV)-Verbindung, deren Existenz noch plausibel erscheint, ist das aus $Ce(O-i-C_3H_7)_4$ und Triethylaluminium in Cyclooctatetraen erhaltenen, pyrophore, gegenüber Wasser aber erstaunlicherweise stabile $(C_8H_8)_2Ce$ **200d**. Sein 1H -NMR-Spektrum weist nur ein scharfes Signal bei $\delta = 5.6$ auf. Die angekündigte Veröffentlichung der Röntgen-Strukturdaten, die für **200d** eine Uranocen-analoge Sandwich-Struktur beweisen sollen, ist bis heute nicht erschienen. Die Reaktion von **200d** mit Alkalimetallen führt unter Reduktion zum Anion $[Ce(C_8H_8)_2]^{2-}$ **201d**^[103].

5. Organometall-Verbindungen mit Lanthanoiden in der Oxidationsstufe Null

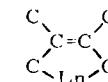
Typische Liganden für Organometall-Verbindungen der Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen sind CO und Olefine. Es hat deshalb auch nicht an Versuchen gefehlt, Carbonyl- und Olefin-Komplexe mit den Elementen der 3. Nebengruppe und den Lanthanoiden herzustellen.

Während Carbonyllanthanoid-Verbindungen bisher nur in der Matrix nachgewiesen werden konnten^[208], liegen erste Anzeichen für die Existenzfähigkeit von Olefin-Komplexen vor.

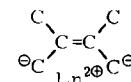
So entstehen bei der Cokondensation von La, Nd, Sm oder Er mit Butadien oder 2,3-Dimethylbutadien bei 77 K braune Festkörper, aus denen mit Toluol oder THF paramagnetische Verbindungen herausgelöst werden können, für die die Formeln **219**, **220** und **221** diskutiert werden (H-Atome weggelassen)^[209].



219



220



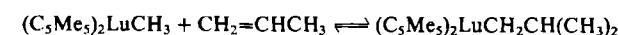
221

Auch mit Ethen, Propen oder Allen bilden Sm, Er und Yb bei 77 K orange bis schwarze Produkte, bei deren Hydrolyse die Kohlenwasserstoffe Methan, Ethan, Propen, Propan, Buten, Butan, Allen oder Propin entstehen. Isoliert und charakterisiert werden konnte jedoch nur $(CH_3CH=CH_2)_3Er$ **222o**^[210]. Durch Cokondensation von 3-Hexin mit Sm, Er und Yb bei 77 K und anschließende Extraktion der entstandenen braunen Feststoffe ließen sich $C_6H_{10}Sm$, $C_{18}H_{30}Er_2$ bzw. $C_6H_{10}Yb$ isolieren. Die Struktur der als Hydrierungskatalysatoren nutzbaren Verbindungen ist noch unbekannt^[133, 211].

6. Reaktivität und Anwendung in Katalyse und Organischer Synthese

Mit den meist hochreaktiven Organolanthanoid-Verbindungen sind dem Chemiker neuartige und vielversprechende Reagentien in die Hand gegeben. Eine systematische Erforschung ihres chemischen Verhaltens war bisher noch nicht möglich, da Synthese und Charakterisierung der Verbindungen selbst meist noch zu große Schwierigkeiten bereiten. Die wenigen bisher durchgeföhrten Untersuchungen lassen jedoch ein gewaltiges Synthese- und Katalysepotential dieser Verbindungen vermuten.

Die ersten Hinweise auf die katalytischen Fähigkeiten der Organolanthanoid-Verbindungen gab die Beobachtung, daß Oxide, Halogenide und Alkoxide nahezu aller Lanthanoide in Gegenwart von Alkylaluminium-, Alkylolithium- oder anderen Organometall-Verbindungen Crackreaktionen, Oligomerisationen oder Polymerisationen katalysieren^[11, 212]. **4h** dimerisiert Diphenylacetylen^[213]; mehrere Alkyl(dicyclopentadienyl)lanthanoid-^[214, 215], Cyclooctatetraen- sowie Allyllanthanoid-Komplexe^[212] polymerisieren Olefine wie Ethen oder Butadien. Einen Einblick in den Mechanismus dieser Katalysen vermitteln erste Untersuchungen der Umsetzung von **64r** mit Propen, die ein Einschiebungsgleichgewicht aufzeigen^[82, 83].



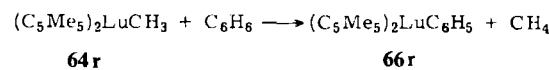
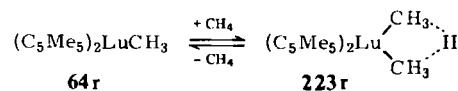
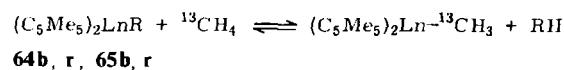
64r

Auch Organolanthanoidhydride^[135, 140, 210, 216], Cyclopentadienylytterbium(II)-Derivate^[182] sowie die Cokondensationsprodukte von Lanthanoiden mit Alkinen^[133, 211, 217] katalysieren die Hydrierung von Alkenen und Alkinen.

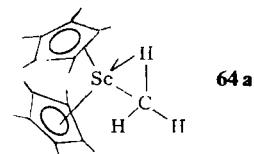
Organocer-Verbindungen, die *in situ* aus CeI_3 und Alkyl-lithium-Verbindungen erzeugt werden, wandeln Ketone bei -65°C in ausgezeichneten Ausbeuten in tertiäre Alkohole um, während bei 0°C zusätzlich reduktive Kupplung beobachtet wird^[218]. Organocer-Verbindungen sind auch zur Synthese von Allylalkoholen^[219] und Pinakolen^[220], für Aldolreaktionen mit Ketonen oder sterisch gehinderten Aldehyden^[221] und zur Reduktion von Alkinen sowie mono- und disubstituierten Alkenen geeignet^[222]. Diese Untersuchungen zeigen, daß Organolanthanoid-Verbindungen manchmal gerade dort helfen, wo das Ziel mit Hauptgruppen- oder Übergangsmetall-Verbindungen nicht erreicht werden kann^[223].

Auch die homoleptischen Methyl-Derivate **114** methylieren α,β -ungesättigte Aldehyde und Ketone in Ausbeuten über 80%, wobei die Bildung von 1,2-Addukten bevorzugt ist^[129].

Besondere Fähigkeiten entwickeln diese Verbindungen bei der Aktivierung von C—H-Bindungen. **64b**, **64r** ($\text{R}=\text{CH}_3$) und **65b**, **65r** ($\text{R}=\text{H}$) spalten selbst C—H-Bindungen von Methan, Benzol und Tetramethylsilan. Durch Verwendung von ^{13}C -markiertem CH_4 wurde der erste Schritt des Austausches bei der Substitution bewiesen; das Durchlaufen des Übergangszustandes **223r** liegt nahe^[85].



Neueste Untersuchungen zeigen, daß die Methan-Aktivierung auch mit **64a** möglich ist. Die agostische^[224] Methylgruppe dieser Verbindung soll das aktive Zentrum sein^[225].



Daß auch CO von Organolanthanoid-Verbindungen aktiviert wird, zeigt die Reaktion von **53r** mit Kohlenmonoxid in THF, die zur Bildung des Acylkomplexes **158r** führt^[154] (siehe Abschnitt 2.9.1).

7. Ausblick

Mit der Synthese einer respektablen Zahl von Organometall-Verbindungen von allen Lanthanoiden wurde in den zurückliegenden 15 Jahren – wenngleich zaghaft – begonnen, eine der letzten großen Lücken im Gebäude der Organometall-Chemie zu schließen. Voraussetzungen dafür waren die inzwischen problemlose, wenn auch in einigen Fällen mit hohen Kosten verbundene Zugänglichkeit „elementreiner“ Lanthanoide, die Ausarbeitung von diffizilen Präparationstechniken und vor allem die schnelle

Verfügbarkeit von Röntgen-Strukturdaten, mit denen anfängliche Zweifel an den Ergebnissen der präparativen Arbeit behoben werden konnten.

Noch liegt das Hauptgewicht der Untersuchungen auf der Suche nach Möglichkeiten für den Aufbau von Lanthanoid-Kohlenstoff-Bindungen sowie auf der Charakterisierung der oft unter unendlicher Mühsal präparierten Verbindungen. In naher Zukunft sollte aber auch die Beantwortung von Fragen möglich werden, die bei fortschreitender Vertiefung dieses Arbeitsgebietes zunehmend auftreten werden. Folgende Fragen seien herausgegriffen:

Wie verändert sich die Stabilität innerhalb einer Verbindungsreihe bei Variation der Lanthanoide? Sind Organocer(IV)-Verbindungen existenzfähig? Können definierte Carbonyl-, Phosphan- oder Olefin-Komplexe der Lanthanoide isoliert werden? Sind Organometall-Verbindungen mit Lanthanoid-Lanthanoid-Bindungen herstellbar? Wie nützlich sind Organolanthanoid-Verbindungen in der Organischen Synthese? Können Organolanthanoid-Verbindungen – aufgrund der fehlenden Toxizität der „harten Lanthanoid-Ionen“ – umweltproblematische Schwermetallverbindungen aus deren Anwendungsbereichen verdrängen?

Nicht zuletzt sollte dieses Teilgebiet der Organometall-Chemie auch eine Fundgrube für Theoretiker sein.

Die in diesem Aufsatz zitierten eigenen Arbeiten sind nur durch den begeisterten und engagierten Einsatz von Frau I. Albrecht und Frau U. Kieper sowie den der Herren N. Bruncks, Dr. M. Cygon, M. Dettlaff, Dr. G. M. Frisch, Dr. W. Genthe, E. Hahn, Dr. S. Hohmann, Dr. H. Jarosch, G. Jeske, H. Lauke, Dr. J. Müller, S. Nickel, Dr. F. W. Reier und R. Zieg möglich gewesen. Ich möchte ihnen allen für ihre Mitarbeit sowie Prof. Dr. J. Pickardt für seine Hilfe bei den Röntgen-Strukturanalysen herzlich danken. Dem Senator für Wirtschaft und Verkehr des Landes Berlin, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt mein Dank für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 30. April 1984 [A 498]

- [1] A. von Grosse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **152** (1926) 133.
- [2] D. F. Herman, W. K. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 2693.
- [3] F. O. Rice, K. K. Rice: *The Aliphatic Free Radicals*. The John Hopkins Press, Baltimore 1935, S. 58.
- [4] W. M. Piets, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **20** (1938) 27; B. N. Afanasev, P. A. Tsyganova, *Zh. Obshch. Khim.* **18** (1948) 306.
- [5] H. Gilman, R. G. Jones, *J. Org. Chem.* **10** (1945) 505.
- [6] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 6210; J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *ibid.* **78** (1956) 42.
- [7] M. Tsutsui, H. J. Gysling, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6880.
- [8] R. G. Hayes, J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6876.
- [9] F. A. Hart, M. S. Saran, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1614.
- [10] F. A. Hart, A. G. Massey, M. S. Saran, *J. Organomet. Chem.* **21** (1970) 247.
- [11] T. J. Marks, R. D. Ernst in F. G. A. Stone, G. Wilkinson, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 3, Pergamon Press, London 1982, S. 173.
- [12] J. H. Forsberg, T. Moeller in: *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Part D6, Sc, Y, La-Lu, Rare Earth Elements, 8. Aufl., Springer, Berlin 1983, S. 137.
- [13] H. Schumann, W. Genthe in K. A. Gschneidner, L. Eyring: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 6, North-Holland, Amsterdam, in Druck.
- [14] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **3** (1965) 181.
- [15] M. Tsutsui, T. Takino, D. Lorenz, *Z. Naturforsch. B* **21** (1966) 1.
- [16] R. Kopunec, F. Macasek, V. Mikulaj, P. Drienovsky, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **1** (1969) 177.
- [17] P. G. Lauberau, J. H. Burns, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1091.
- [18] F. Baumgärtner, E. O. Fischer, P. Lauberau, *Radiochim. Acta* **7** (1967) 188.

- [19] Zusammenfassende Betrachtung dieser Problematik in T. J. Marks, *Prog. Inorg. Chem. Radiochem.* 24 (1978) 51; T. J. Marks, R. D. Fischer: *Organometallics of the f-Elements*, Reidel Publ. Co., Dordrecht 1979; sowie in [12].
- [20] J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1488.
- [21] C. Wong, T. Lee, Y. Lee, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 2580.
- [22] J. H. Burns, W. H. Baldwin, F. H. Fink, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1916.
- [23] W. Hinrichs, D. Melzer, M. Rehwoldt, W. Jahn, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 251 (1983) 299.
- [24] S. Manastyrskyj, M. Dubeck, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1647.
- [25] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 6 (1966) 141.
- [26] F. Calderazzo, R. Pappalardo, S. Losi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 987.
- [27] R. D. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 155.
- [28] R. Pappalardo, *J. Mol. Spectrosc.* 29 (1969) 13.
- [29] R. D. Rogers, R. vann Bynum, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 192 (1980) 65.
- [30] R. D. Rogers, J. L. Atwood, A. Emad, P. J. Sikoric, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) 383.
- [31] G. B. Deacon, A. J. Koplick, T. D. Tuong, *Polyhedron* 1 (1982) 423.
- [32] R. D. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 412.
- [33] R. von Ammon, B. Kanellakopoulos, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76 (1972) 995.
- [34] E. O. Fischer, H. Fischer, *Angew. Chem.* 77 (1965) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 246.
- [35] G. Bielang, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 335.
- [36] H. Schumann, F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [37] A. E. Crease, P. Legzdins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1501.
- [38] L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9 (1959) 86.
- [39] W. Strohmeier, H. Landsfeld, F. Gernet, W. Langhäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 307 (1961) 120.
- [40] J. C. Green, M. R. Kelly, J. A. Long, B. Kanellakopoulos, P. I. W. Yarrow, *J. Organomet. Chem.* 212 (1981) 329.
- [41] G. G. Devyatkh, N. P. Chernyaev, Yu. B. Zverev, E. M. Gavrilchuk, I. V. Runovskaya, E. F. Krupnova, S. G. Chesnikova, *Zh. Neorg. Khim.* 25 (1980) 2109; *Russ. J. Inorg. Chem.* 25 (1980) 1168.
- [42] R. E. Maginn, S. Manastyrskyj, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 672.
- [43] R. S. Coutts, P. C. Wailes, *J. Organomet. Chem.* 25 (1970) 117.
- [44] E. Dornberger, R. Klenze, B. Kanellakopoulos, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 14 (1978) 319.
- [45] L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* 110 (1976) 291.
- [46] F. Gomez-Beltran, L. A. Oro, F. Ibanez, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) 1541.
- [47] H. Schumann, W. Genthe, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) C7.
- [48] J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2487.
- [49] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2008.
- [50] T. D. Tilley, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3267.
- [51] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1190.
- [52] A. L. Wayda, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2190.
- [53] P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 652.
- [54] P. L. Watson, J. F. Whitney, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3271.
- [55] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1191.
- [56] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 206.
- [57] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H. M. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 69.
- [58] J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 140.
- [59] M. F. Lappert, P. I. W. Yarrow, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 987.
- [60] S. Manastyrskyj, R. E. Maginn, M. Dubeck, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 904.
- [61] C. S. Day, V. W. Day, R. D. Ernst, S. H. Vollmer, *Organometallics* 1 (1982) 998.
- [62] G. Z. Suleimanov, Ya. A. Nutriev, O. P. Syutkina, T. Kh. Kurbanov, I. P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 1982, 1671; *Bull. Acad. Sci. USSR* 1982, 1490.
- [63] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 54.
- [64] H. Schumann, H. Jarosch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 426 (1976) 127.
- [65] J. D. Jamerson, A. P. Masino, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* 65 (1974) C33.
- [66] G. Z. Suleimanov, T. Kh. Kurbanov, Ya. A. Nuriev, L. F. Rybakova, I. P. Beletskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 265 (1982) 896; *Proc. Acad. Sci. USSR* 265 (1982) 254.
- [67] B. Kanellakopoulos, E. Dornberger, H. Billich, *J. Organomet. Chem.* 76 (1974) C42.
- [68] E. B. Lobkovskii, G. L. Soloveichik, A. B. Erofeev, B. M. Bilychev, V. K. Belskii, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 151.
- [69] E. B. Lobkovskii, G. L. Soloveichik, B. M. Bilychev, A. B. Erofeev, A. I. Gusev, N. I. Kirillova, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 167.
- [70] M. Tsutsui, N. M. Ely, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1280.
- [71] N. M. Ely, M. Tsutsui, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2680.
- [72] L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8068.
- [73] J. Holton, M. F. Lappert, G. R. Scollary, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 425.
- [74] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 45.
- [75] J. Holton, M. F. Lappert, D. G. H. Ballard, R. Pearce, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 480.
- [76] H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 121.
- [77] H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, J. Pickardt, *Organometallics* 1 (1982) 1194.
- [78] W. J. Evans, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 292.
- [79] H. Schumann, G. Jeske, unveröffentlicht.
- [80] Changtao Qian, Chaoqin Ye, Hanzhang Lu, Yuqin Li, Jialie Zhou, Yuanwen Ge, M. Tsutsui, *J. Organomet. Chem.* 247 (1983) 161.
- [81] H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, M. I. Heeg, D. van der Helm, *Organometallics*, im Druck.
- [82] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 337.
- [83] P. L. Watson, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6471.
- [84] P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 276.
- [85] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6491.
- [86] M. Tsutsui, N. Ely, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3551.
- [87] M. Tsutsui, N. Ely, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4042.
- [88] R. D. Fischer, G. Bielang, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 61.
- [89] W. J. Evans, A. L. Wayda, *J. Organomet. Chem.* 202 (1980) C6.
- [90] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. L. Wayda, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4115.
- [91] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* 2 (1983) 709.
- [92] M. Tsutsui, H. J. Gysling, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3175.
- [93] J. L. Atwood, J. H. Burns, P. G. Lauberau, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1830.
- [94] A. Zazzetta, A. Greco, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 457.
- [95] M. Tsutsui, Li-Ban Chen, D. E. Bergbreiter, T. K. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 855.
- [96] B. L. Kalsotra, R. K. Multani, B. D. Jain, *Curr. Sci.* 41 (1972) 155.
- [97] L. F. Rybakova, A. B. Sigalov, O. P. Syutkina, E. N. Egorova, I. P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 1981, 2415; *Bull. Acad. Sci. USSR* 1981, 1995.
- [98] F. Mares, K. Hodgson, A. Streitwieser, *J. Organomet. Chem.* 24 (1970) C68.
- [99] K. O. Hodgson, F. Mares, D. F. Stark, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8650.
- [100] A. Westerhof, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* 116 (1976) 319.
- [101] T. Aleksanyan, I. A. Garbusova, T. M. Chernyshova, Z. V. Todres, M. R. Leonov, N. I. Gramateeva, *J. Organomet. Chem.* 217 (1981) 169.
- [102] D. W. Clark, K. D. Warren, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) C28.
- [103] A. Greco, S. Cesca, G. Bertolini, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 321.
- [104] K. A. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 3030.
- [105] F. Mares, K. O. Hodgson, A. Streitwieser, *J. Organomet. Chem.* 28 (1971) C24.
- [106] A. Westerhof, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* 144 (1978) 61.
- [107] K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 171.
- [108] A. L. Wayda, *Organometallics* 2 (1983) 565.
- [109] C. W. De Kock, S. R. Ely, T. E. Hopkins, M. A. Brault, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 625.
- [110] S. R. Ely, T. E. Hopkins, C. W. De Kock, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1624.
- [111] J. N. John, M. Tsutsui, *J. Coord. Chem.* 10 (1980) 177.
- [112] J. N. John, M. Tsutsui, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1602.
- [113] Changtao Qian, Chaoqin Ye, Hanzhang Lu, Yuqin Li, Yaozeng Huang, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) 333.
- [114] R. D. Ernst, T. H. Cymbaluk, *Organometallics* 1 (1982) 708.
- [115] H. Schumann, *Comments Inorg. Chem.* 2 (1983) 247.
- [116] M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 126.
- [117] G. K. Barker, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* 76 (1974) C45.
- [118] H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* 146 (1978) C5.
- [119] H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* 169 (1979) C1.
- [120] I. Sh. Guzman, N. N. Chigir, O. K. Sharaev, G. N. Bondarenko, E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 249 (1979) 860; *Proc. Acad. Sci. USSR* 249 (1979) 519.
- [121] B. A. Dolgoplosk, E. I. Tinyakova, I. Sh. Guzman, E. L. Vollershtein, N. N. Chigir, O. K. Sharaev, V. A. Yakovlev, *J. Organomet. Chem.* 201 (1980) 249.
- [122] E. L. Vollershtein, V. A. Yakovlev, E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 250 (1980) 365; *Proc. Acad. Sci. USSR* 250 (1980) 19.
- [123] L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) C6.
- [124] G. Z. Suleimanov, V. I. Bregadze, N. A. Kovalchuk, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) C17.

- [125] V. I. Bregadze, N. A. Kovalchuk, N. N. Godovikov, G. Z. Suleimanov, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) C 13.
- [126] S. A. Cotton, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1225.
- [127] H. Schumann, J. Müller, *Angew. Chem.* 90 (1978) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 276.
- [128] H. Schumann, J. Pickardt, N. Bruncks, *Angew. Chem.* 93 (1981) 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 120.
- [129] H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, H. Schwarz, K. Eckardt, *Organometallics* 3 (1984) 69.
- [130] H. Schumann, R. Ziep, unveröffentlicht.
- [131] H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) 29.
- [132] A. L. Wayda, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7119.
- [133] W. J. Evans, S. C. Engerer, P. A. Piliero, A. L. Wayda, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.* 3 (1979) 941.
- [134] H. Schumann in T. J. Marks, R. D. Fischer: *Organometallics of the f-Elements*, Reidel Publ. Co., Dordrecht 1979, S. 81.
- [135] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1401.
- [136] W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* 2 (1983) 1252.
- [137] T. J. Marks, G. W. Gryniewich, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1302.
- [138] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2015.
- [139] H. Schumann, W. Geuthe, E. Hahn, unveröffentlicht.
- [140] W. J. Evans, S. C. Engerer, K. M. Coleson, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6672.
- [141] H. Schumann, S. Hohmann, *Chem.-Ztg.* 100 (1976) 336.
- [142] H. Schumann, F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 287.
- [143] L. Manzer, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2567.
- [144] H. Schumann, F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) C 10.
- [145] H. Schumann, F. W. Reier, M. Dettlaff, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 305.
- [146] H. Schumann, F. W. Reier, *Inorg. Chim. Acta* 95 (1984) 43.
- [147] H. Schumann, I. Albrecht, F. W. Reier, E. Hahn, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- [148] D. J. Cardin, R. J. Norton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 513.
- [149] G. Campari, F. A. Hart, *Inorg. Chim. Acta* 65 (1982) L 217.
- [150] B. A. Dolgoplosk, E. I. Tinyakova, I. N. Markevich, T. V. Soboleva, G. M. Chernenko, O. K. Sharaev, V. A. Yakovlev, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 71.
- [151] A. B. Sigalov, L. F. Rybakova, O. P. Syutkina, R. R. Shifrina, Yu. S. Bogachev, I. L. Zhuravlev, I. P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR 1983, 918; Bull. Acad. Sci. USSR 1983, 833.*
- [152] O. P. Syutkina, L. F. Rybakova, E. N. Egorova, A. B. Sigalov, I. P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR 1983, 648; Bull. Acad. Sci. USSR 1983, 586.*
- [153] G. Bielang, R. D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* 36 (1979) L 389.
- [154] W. J. Evans, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 706.
- [155] A. Greco, B. Bertolini, S. Cesca, *Inorg. Chim. Acta* 21 (1977) 245.
- [156] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2644.
- [157] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1021.
- [158] H. Schumann, G. M. Frisch, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1244.
- [159] H. Schumann, G. M. Frisch, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 748.
- [160] H. Schumann, G. M. Frisch, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 168.
- [161] H. Schumann, S. Nickel, E. Hahn, unveröffentlicht.
- [162] H. Schumann, M. Cygona, *J. Organomet. Chem.* 144 (1978) C 43.
- [163] G. A. Razuvaeva, L. N. Bochkarev, G. S. Kalinina, M. N. Bochkarev, *Inorg. Chim. Acta* 24 (1977) L 40.
- [164] E. A. Fedorova, G. S. Kalinina, M. N. Bochkarev, G. A. Razuvaeva, *Zh. Obshch. Khim.* 52 (1982) 1187; *J. Gen. Chem. USSR* 52 (1982) 1041.
- [165] M. N. Bochkarev, E. A. Fedorova, Yu. F. Radkov, S. Ya. Khorshev, G. S. Kalinina, G. A. Razuvaeva, *J. Organomet. Chem.* 258 (1983) C 29.
- [166] A. E. Crease, P. Legzdins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 775.
- [167] S. Onaka, N. Furuchi, *J. Organomet. Chem.* 173 (1979) 77.
- [168] T. D. Tilley, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 985.
- [169] T. D. Tilley, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1772.
- [170] R. S. Marinelli, M. T. Durney, *J. Organomet. Chem.* 32 (1971) C 41.
- [171] G. Z. Suleimanov, L. F. Rybakova, A. B. Sigalov, Ya. A. Nuriev, N. S. Kochetkova, I. P. Beletskaya, *Zh. Org. Khim.* 18 (1982) 2482; *J. Org. Chem. USSR* 18 (1982) 2191.
- [172] L. N. Bochkarev, Yu. F. Radkov, G. S. Kalinina, M. N. Bochkarev, G. A. Razuvaeva, *Zh. Obshch. Khim.* 52 (1982) 1381; *J. Gen. Chem. USSR* 52 (1982) 1217.
- [173] L. N. Bochkarev, M. N. Bochkarev, G. S. Kalinina, G. A. Razuvaeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR 1981, 2589; Bull. Acad. Sci. USSR 1981, 2149.*
- [174] E. O. Fischer, H. Fischer, *Angew. Chem.* 76 (1964) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 132.
- [175] G. Z. Suleimanov, L. F. Rybakova, Ya. A. Nuriev, T. Kh. Kurbanov, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) C 19.
- [176] P. Brix, S. Hüfner, P. Kienle, D. Quitmann, *Phys. Lett.* 13 (1964) 140.
- [177] S. Hüfner, P. Kienle, D. Quitmann, P. Brix, *Z. Phys.* 187 (1965) 67.
- [178] R. G. Hayes, J. L. Thomas, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2521.
- [179] J. L. Thomas, R. G. Hayes, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 487.
- [180] G. W. Watt, E. W. Gillow, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 775.
- [181] G. B. Deacon, P. I. MacKinnon, T. W. Hambley, J. C. Taylor, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 91.
- [182] H. A. Zinnen, J. J. Pluth, W. J. Evans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 810.
- [183] T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2999.
- [184] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6507.
- [185] T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2647.
- [186] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 856.
- [187] D. F. Evans, G. V. Fazakerley, R. F. Phillips, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 244.
- [188] D. F. Evans, G. V. Fazakerley, R. F. Phillips, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1931.
- [189] T. Fukagawa, Y. Fujiwara, K. Yokoo, H. Taniguchi, *Chem. Lett.* 1981, 1771.
- [190] T. Fukagawa, Y. Fujiwara, H. Taniguchi, *Chem. Lett.* 1982, 601.
- [191] A. B. Sigalov, L. F. Rybakova, I. P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR 1983, 1208; Bull. Acad. Sci. USSR 1983, 1094.*
- [192] E. Murphy, G. E. Toogood, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7 (1971) 755.
- [193] G. B. Deacon, A. J. Koplick, T. D. Tuong, *Aust. J. Chem.* 35 (1982) 941.
- [194] G. B. Deacon, A. J. Koplick, *J. Organomet. Chem.* 146 (1978) C 43.
- [195] G. B. Deacon, T. D. Tuong, *J. Organomet. Chem.* 205 (1981) C 4.
- [196] G. B. Deacon, D. G. Vince, *J. Organomet. Chem.* 112 (1976) C 1.
- [197] G. B. Deacon, W. D. Raverty, D. G. Vince, *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) 103.
- [198] G. B. Deacon, A. J. Koplick, W. D. Raverty, D. G. Vince, *J. Organomet. Chem.* 182 (1979) 121.
- [199] G. B. Deacon, P. I. MacKinnon, T. D. Tuong, *Aust. J. Chem.* 36 (1983) 43.
- [200] G. Z. Suleimanov, P. V. Petrovskii, Yu. S. Bogachev, I. L. Zhuravleva, E. I. Fedin, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) C 35.
- [201] G. Z. Suleimanov, V. I. Bregadze, N. A. Kovalchuk, K. S. Khalilov, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) C 5.
- [202] G. Z. Suleimanov, L. F. Rybakova, Ya. A. Nuriev, T. Kh. Kurbanov, I. P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR 1983, 190; Bull. Acad. Sci. USSR 1983, 165.*
- [203] G. Z. Suleimanov, V. N. Khandozhko, L. T. Abdullaeva, R. R. Shifrina, K. S. Khalilov, N. E. Kolobova, I. P. Beletskaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 191.
- [204] B. L. Kalsotra, S. P. Anand, R. K. Multani, B. D. Jain, *J. Organomet. Chem.* 28 (1971) 87.
- [205] G. B. Deacon, T. D. Tuong, D. G. Vince, *Polyhedron* 2 (1983) 969.
- [206] B. L. Kalsotra, R. K. Multani, B. D. Jain, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 2265.
- [207] Weitere Einzelheiten über diese Arbeiten von Kalsotra et al. und Kapur et al. siehe [12, 16, 134].
- [208] R. K. Sheline, J. L. Slater, *New Synth. Methods* 3 (1975) 203.
- [209] W. J. Evans, S. C. Engerer, A. C. Neville, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 331.
- [210] W. J. Evans, K. M. Coleson, S. C. Engerer, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3420.
- [211] W. J. Evans, S. C. Engerer, P. A. Piliero, A. L. Wayda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1007.
- [212] A. Mazzei in T. J. Marks, R. D. Fischer: *Organometallics of the f-Elements*, Reidel Publ. Co., Dordrecht 1979, S. 379.
- [213] H. Gysling, M. Tsutsui, *Adv. Organomet. Chem.* 9 (1970) 361.
- [214] D. G. H. Ballard, R. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 621.
- [215] D. G. H. Ballard, A. Courties, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 994.
- [216] W. J. Evans, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 217.
- [217] W. J. Evans, A. L. Wayda, Chia-Wun Chang, W. M. Cwirla, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 333.
- [218] T. Imamoto, T. Kusumoto, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1042.
- [219] T. Imamoto, Y. Hatanaka, T. Tawarayama, M. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4987.
- [220] T. Imamoto, T. Kusumoto, Y. Hatanaka, M. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1553.
- [221] T. Imamoto, T. Kusumoto, M. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5233.
- [222] T. Imamoto, T. Mita, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 163.
- [223] T. Imamoto, Y. Tawarayama, T. Kusumoto, M. Yokoyama, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* 42 (1984) 143.
- [224] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395.
- [225] M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 1.