

- [1] Th. Kauffmann, P. Fiegenbaum, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* 96 (1984) 500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 7.
- [2] Th. Kauffmann, B. Ennen, J. Sander, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* 95 (1983) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 244; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 222.
- [3] W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 533. Siehe auch R. A. Andersen, M. H. Chisholm, J. F. Gibson, W. W. Reichert, I. P. Rothwell, G. Wilkinson, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3934.
- [4] Th. Kauffmann, H. Böcker, unveröffentlicht.
- [5] Auch bei der Umsetzung von MoCl_5 mit zwei Moläquivalenten Phenyllithium wurde das Produkt der reduktiven Eliminierung (Diphenyl) nur zu ca. 50% erhalten.

Pentamethylcyclopentadienyllutetium-Derivate von Dimethylphosphoniobis(methanid)**

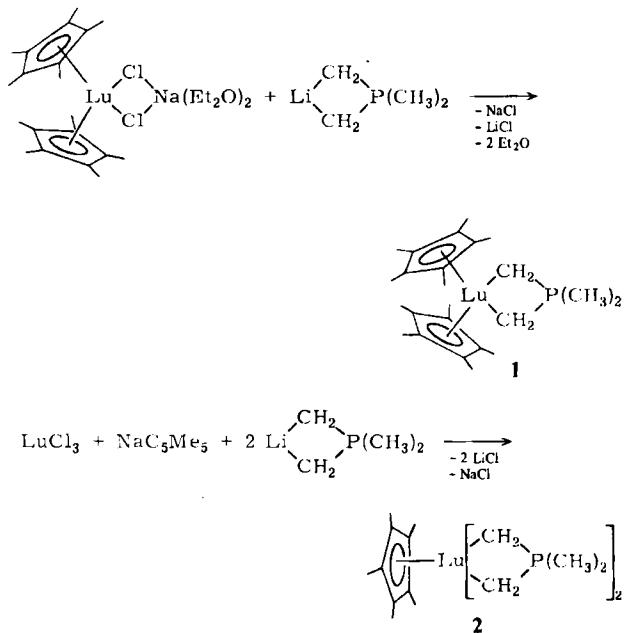
Von **Herbert Schumann***, **Ilse Albrecht**,
Friedrich-Wilhelm Reier und **Ekkehardt Hahn**

Die bereits 1976 durch Umsetzung der Trichloride von La, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er und Lu mit Trimethylphosphoniomethanid und Butyllithium erhaltenen homoleptischen Ylidkomplexe – sie gehörten zu den ersten metallorganischen Verbindungen der f-Elemente – sind polymer und auch in Lösung nur schlecht zu charakterisieren^[2]. Erst die Verwendung von $t\text{Bu}_2\text{MePCH}_2$ ^[3] oder Ph_3PCH_2 ^[4-6] ermöglichte die eindeutige spektroskopische Charakterisierung von Lutetium-Derivaten dieser Ylide. Durch Verwendung von Pentamethylcyclopentadienyllutetium-Verbindungen gelang uns nun erstmals sowohl die Synthese eines auch in Lösung konfigurationsstabilen Lutetium-Derivates von $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2]^\ominus$ als auch die Röntgen-Strukturanalyse eines Ylidkomplexes der Lanthanoide.

$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Lu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2$ ^[7] reagiert in Tetrahydrofuran (THF) mit $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]$ (25°C, Argon) in 65% Ausbeute zum extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, aus Pentan oder Ether in farblosen Nadeln kristallisierenden Komplex 1. Aus LuCl_3 , NaC_5Me_5 und $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]$ entsteht analog der ebenfalls farblose Ylidkomplex 2. Die NMR-Spektren von 1 und 2^[8] bestätigen den Strukturvorschlag. Beide Derivate sind bei Raumtemperatur konfigurationsstabil.

Das aus LuCl_3 und $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]$ in THF bei 25°C erhaltene $\text{Lu}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_3$ zeigt selbst bei -78°C keine einfachen NMR-Spektren. Hier liegen wie bei $\text{Lu}[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2]_3$ ^[3] Austauschgleichgewichte zwischen dem Monomer und oligomeren Assoziaten vor.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse ist das Lu-Atom in 1 (Abb. 1 und 2)^[9] verzerrt tetraedrisch von den Zentren zweier Pentamethylcyclopentadienylringe und von zwei Methylen-Kohlenstoffatomen umgeben. Die Abstände Lu-C1 (2.344(15) Å) und Lu-C2 (2.378(15) Å) fallen nicht aus dem Rahmen bisher bestimmter Längen von Lu- σ -Bindungen [2.376(17) Å in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LuCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (thf) und 2.345(39) Å in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ (thf)]^[10], doch sind sie signifikant kürzer als bei permethylierten homoleptischen Verbindungen von Lutetium [2.53(2) Å in $[\text{Li}(\text{dme})_3\text{Lu}(\text{CH}_3)_6]$ (dme = Dimethoxyethan)]^[11]. Die Abstände des Lutetiums zu den Zentren der Cyclopentadienylgruppen sind auffallend unterschiedlich (Lu-Cp1 2.360(14), Lu-Cp2 2.493(10) Å), wobei der Abstand Lu-Cp1 in guter Übereinstimmung mit bekannten Werten für Dicyclopentadienyl-substituierte Verbindungen ist^[10]. Bei ähnlich gebauten Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Verbindungen des Typs Cp_2LnR_2 tritt dieser Effekt nicht



nylgruppen sind auffallend unterschiedlich (Lu-Cp1 2.360(14), Lu-Cp2 2.493(10) Å), wobei der Abstand Lu-Cp1 in guter Übereinstimmung mit bekannten Werten für Dicyclopentadienyl-substituierte Verbindungen ist^[10]. Bei ähnlich gebauten Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Verbindungen des Typs Cp_2LnR_2 tritt dieser Effekt nicht

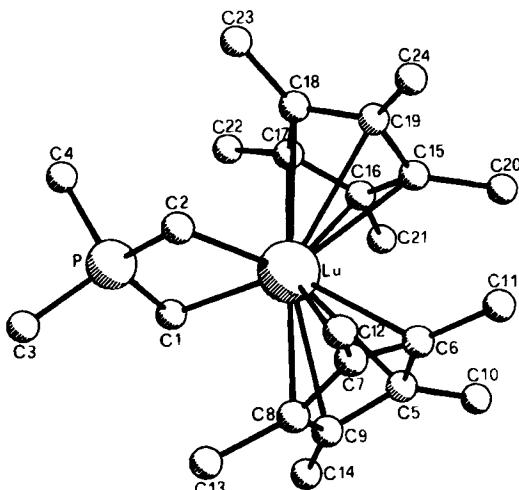


Abb. 1. Molekülstruktur von 1 im Kristall [9]. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Lu-C1 2.344(15), Lu-C2 2.378(15), P-C1 1.769(16), P-C2 1.782(15), P-C3 1.816(22), P-C4 1.823(23), Lu-Cp1 2.360(14), Lu-Cp2 2.493(10) (Cp1 und Cp2 sind die errechneten Mittelpunkte der Cyclopentadienylgruppen mit den Atomen C5 bis C9 und C15 bis C19), Lu-P 2.872(5); Cp1-Lu-Cp2 128.2(5), C1-Lu-C2 76.0(5), C1-P-C2 109.9(8), C1-P-C3 112.2(9), C1-P-C4 107.4(8), C2-P-C3 113.2(7), C2-P-C4 110.9(9), C3-P-C4 102.8(10).

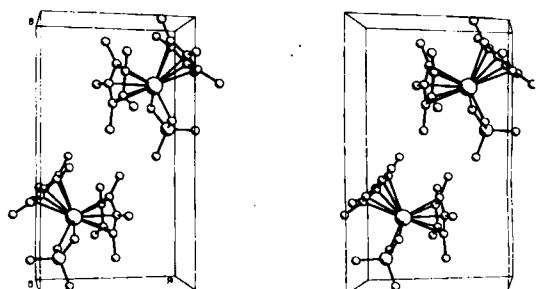


Abb. 2. Stereoansicht der Einheitszelle von 1 [9].

[*] Prof. Dr. H. Schumann, I. Albrecht, Dr. F. W. Reier,
Dipl.-Chem. E. Hahn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Sondermittel der TU Berlin (Materialien für neue Technologien) unterstützt.
Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Stuttgart, danken wir für eine wertvolle Spende von Lu_2O_3 . - 20. Mitteilung: [1].

auf^[7]. Somit kommen nicht sterische Wechselwirkungen zwischen den Pentamethylcyclopentadienylliganden, sondern elektronische Effekte der chelatisierenden Ylidliganden als Ursache für die unterschiedlichen Lu-Cp'-Abstände in Betracht.

Sämtliche Methylgruppen der C_5Me_5 -Liganden liegen jeweils auf der dem Lutetium abgewandten Seite außerhalb der Ebenen der C_5 -Ringe (maximale Abweichung 0.307 Å für C13 in Cp1 und 0.437 Å für C20 in Cp2). Die Bindungslängen P-CH₂ (1.769(16) und 1.782(15) Å) und P-CH₃ (1.816(22) und 1.823(23) Å) sind in sehr guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Abständen in Ylidkomplexen von Ni und Co (P-CH₂ 1.736(3), P-CH₃ 1.825(4) und 1.795(4) Å für $[(CH_3)_2P(CH_2)_2]_4Ni_2$; P-CH₂ 1.734(9) und 1.717(8), P-CH₃ 1.793(8) Å für $Co(CH_3)_2[P(CH_3)_3]_2[(CH_3)_2P(CH_2)_2]$ ^[12]). Der Winkel C1LuC2 (76.0(5)°) weicht am stärksten vom Tetraederwinkel ab; das Phosphoratom ist nahezu tetraedrisch umgeben (102.8(10)-113.2(7)°).

Eingegangen am 28. Februar,
in veränderter Fassung am 29. Mai 1984 [Z 727]

- [1] H. Schumann, F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] a) H. Schumann, S. Hohmann, *Chem. Ztg.* 100 (1976) 336; b) Übersicht: H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907; H. Schumann, *ibid.* 96 (1984) 475 bzw. 23 (1984) Nr. 7.
- [3] H. Schumann, F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 287.
- [4] H. Schumann, F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) C10.
- [5] H. Schumann, F. W. Reier, M. Dettlaff, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 305.
- [6] P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 176.
- [7] P. L. Watson, J. F. Whitney, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3271.
- [8] 1 und 2 wurden durch vollständige Elementaranalysen charakterisiert. Fp und ^{1}H -, ^{13}C - sowie ^{31}P -NMR-Spektren (25°C, C_6D_6 , rel. TMS bzw. H_3PO_4 ext.): 1: Fp = 205°C (Zers.); ^{1}H -NMR (270 MHz): δ = 2.11 (s, $C_5(CH_3)_5$), 1.13 (d, J_{PH} = 11.7 Hz, PCH₃), -0.4 (d, J_{PH} = 12.6 Hz, PCH₂); ^{13}C -NMR (20.149 MHz): δ = 12.02 (s, $C_5(CH_3)_5$), 114.5 (s, $C_5(CH_3)_5$), 19.1 (d, J_{PC} = 38.8 Hz, PCH₃), 17.8 (d, J_{PC} = 26.4 Hz, PCH₂); ^{31}P -NMR (32.380 MHz): δ = -2.2. -2: Fp = 152°C (Zers.); ^{1}H -NMR (80 MHz): δ = 2.32 (s, $C_5(CH_3)_5$), 1.17 (d, J_{PH} = 11.7 Hz, PCH₃), 0.06 (d, J_{PH} = 10.8 Hz, PCH₂); ^{13}C -NMR (20.149 MHz): δ = 12.04 (s, $C_5(CH_3)_5$), 114.8 (s, $C_5(CH_3)_5$), 21.5 (d, J_{PC} = 38.1 Hz, PCH₃), 19.9 (d, J_{PC} = 34.8 Hz, PCH₂); ^{31}P -NMR (32.380 MHz): δ = 4.9.
- [9] 1 kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2₁ (Nr. 4), a = 9.406(14), b = 15.932(26), c = 8.253(11) Å, β = 106.90(12)°, V = 1183.4 Å³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.500 g · cm⁻³; Messung mit Mo_{Kα}-Strahlung bei -140°C, ω -Scan, Kristallpräparation siehe [11]. Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur (μ = 40.46 cm⁻¹). Lösung mit Patterson- und Fourier-Techniken, absolute Konfiguration wurde bestimmt, 2038 unabhängige Reflexe, 1833 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ benutzt für Berechnungen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50766, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, J. Pickardt, *Organometallics* 1 (1982) 1194.
- [11] H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) 29.
- [12] D. Brauner, C. Krüger, P. Roberts, Y. Tsay, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3706.

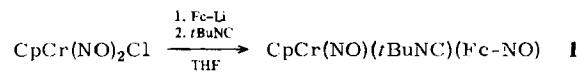
Nitrosoferrocen**

Von Max Herberhold* und Ludwig Haumaier

Unter den Ferrocen(Fc)-Derivaten mit einfachen N-halogenen Substituenten^[1] fehlte bisher Nitrosoferrocen. Ver-

gebliche Versuche zu seiner Darstellung wurden bereits 1959 beschrieben^[2]. Bei der elektrochemischen Oxidation von Fc-NHOH wurde Fc-NO zwar als Produkt postuliert^[3], doch wurde es weder isoliert noch charakterisiert. Es gelang uns nun, Fc-NO als Ligand in einem Metallkomplex zu erzeugen und nach Ablösung vom Metall erstmals zu isolieren.

Ferrocenyllithium, Fc-Li, reagiert mit dem η^5 -Cyclopentadienyl(Cp)chrom-Komplex CpCr(NO)₂Cl unter nucleophiler Addition des Ferrocenylrestes an das N-Atom eines Nitrosyl-Liganden. Das Primärprodukt unbekannter



Struktur läßt sich mit *tert*-Butylisocyanid in den Nitrosoferrocen-Komplex 1 umwandeln.

Der oxidative Abbau von 1 mit H_2O_2 führt zur Freisetzung von Nitrosoferrocen 2. Die Reaktion muß sorgfältig

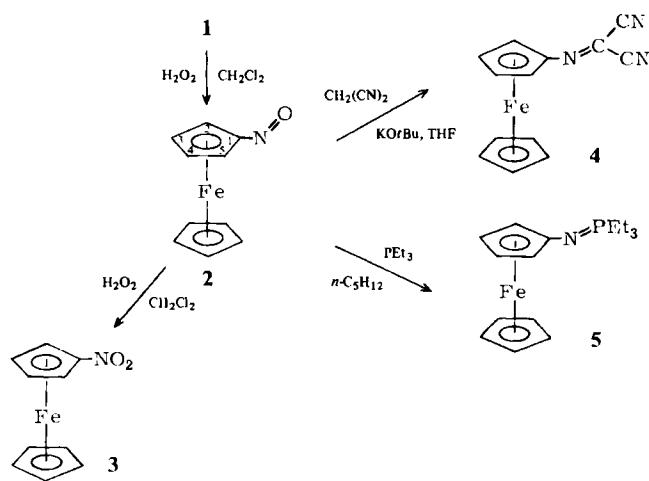


Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen 2-5.

	2	3	4	5
IR [a]: $\nu(N=X)$ [cm ⁻¹]	1465 (X = O)		1520 (X = C(CN) ₂)	1290 (X = PEt ₃)
¹ H-NMR [b]:				
$\delta(C_5H_5)$	4.27 (s)	4.31 (s)	4.37 (s)	4.05 (s)
$\delta(H-2,5)$	5.27 (t)	5.23 (t)	5.23 (t)	3.81 [c]
$\delta(H-3,4)$	4.94 (t)	4.49 (t)	5.06 (t)	3.78 [c, d]
¹³ C-NMR [b]:				
$\delta(C_5H_5)$	71.4	71.6	72.6	68.5
$\delta(C-1)$	121.1	100.6 [c]	96.8	113.1 (d, $J(PC) = 2.6$ Hz)
$\delta(C-2,5)$	65.4 [c]	66.5	69.4	60.6 (d, $J(PC) = 15.4$ Hz)
$\delta(C-3,4)$	74.5	70.6	75.6 [e]	62.2 [f]
MS:				
$m/z (M^+)$	215	231	263	317
UV/VIS [g]:				
λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)	254 (3.80) 294 (3.87) 379 (3.01) 523 (3.12)	238 (3.96) 272 (3.80) 363 (3.11) 468 (2.87)	274 (3.82) 349 (4.12) 614 (3.50)	207 (4.45) 273 (3.66) 293 sh (3.60) 453 (2.38)

[a] In CCl_4 . [b] 90 MHz (1H -NMR) bzw. 22.5 MHz (^{13}C -NMR), in $CDCl_3$. [c] Breites Signal. [d] $\delta(CH_3) = 1.15$ (dt, $J(HH) = 7.8$ Hz, $J(PH) = 16.6$ Hz); $\delta(CH_2) = 1.85$ (dq, $J(PH) = 12.2$ Hz). [e] $\delta(N=C) = 100.6$; $\delta(CN) = 112.6$ und 115.2. [f] $\delta(CH_3) = 6.3$ ($J(PC) = 4.3$ Hz); $\delta(CH_2) = 17.8$ ($J(PC) = 62.4$ Hz). [g] In *n*-Hexan.

[*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. L. Haumaier
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.