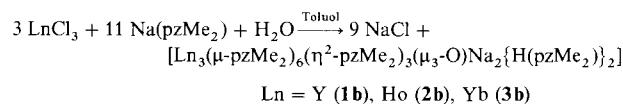
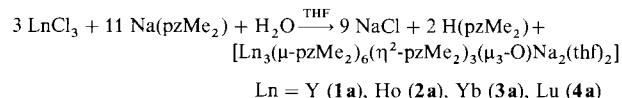


# Trigonal-bipyramidale Lanthanoid-Komplexe mit interstitiellem Sauerstoffatom \*\*

Von Herbert Schumann\*, Pil Ryul Lee und Jörg Loebel

Lanthanoidtrichloride bilden mit  $K[HB(pz)_3]$  die Tris(pyrazolyl)borato-Komplexe  $\{[HB(pz)_3]_3LnCl_2\}^{[1]}$ ,  $\{[HB(pz)_3]_2LnCl\}^{[1,2]}$ ,  $\{[HB(pz)_3]_3Ln\}^{[1,3]}$  und  $\{[HB(pz)_3]_2Ln(CH_3COCHCOCH_3)\}^{[4]}$ , in denen die Tris(pyrazolyl)borato-Liganden über je ein Stickstoffatom ihrer drei Pyrazolringe an das Lanthanoidatom koordinieren. Der Pyrazolyl-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> (pz) und der 3,5-Dimethylpyrazolyl-Ligand (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>HN<sub>2</sub><sup>+</sup> (pzMe<sub>2</sub>) enthalten dagegen zwei zur Koordination befähigte Stickstoffatome, so daß sie als 1,2- $\mu$ -Brückenliganden zur Bildung von ( $\eta^2$ -pzMe<sub>2</sub>)-Komplexen, z. B. in  $[Ni(NO)(pzMe_2)]_2$ <sup>[5]</sup>, und von ( $\eta^2$ -pz)-Komplexen, z. B. in  $[(C_5H_5)_2Ti(pz)_2Ti(C_5H_5)_2]$ <sup>[6]</sup>, herangezogen werden können. Für die ersten Pyrazolyl-Komplexe der inneren Übergangsmetalle  $[(C_5H_5)_3U(pz)]$ <sup>[7]</sup> und  $[(C_5Me_5)_2U(pz)_2]$ <sup>[8]</sup> zeigen Röntgenstrukturanalysen eine  $\eta^2$ -Koordination.

Wir fanden nun, daß Lanthanoidtrichloride LnCl<sub>3</sub> mit Na(pz) und Na(pzMe<sub>2</sub>) in Tetrahydrofuran unter Ausschluß von Luft und Wasser zu teilweise kompliziert zusammengesetzten Organolanthanoidpyrazolaten reagieren, die sich durch Elementaranalysen und NMR-Spektren charakterisieren lassen<sup>[9]</sup>. Spuren von Wasser in der Reaktionsmischung führen dabei auch zur Einlagerung eines O<sup>2-</sup>-Ions zwischen die stark oxophilen Lanthanoide. Aus YCl<sub>3</sub>, HoCl<sub>3</sub>, YbCl<sub>3</sub> und LuCl<sub>3</sub> entstehen so mit Na(pzMe<sub>2</sub>) die Komplexe **1a–4a** als farblose bis rosa Kristalle, in denen an jedes Natriumatom ein Tetrahydrofuran-Molekül koordiniert ist<sup>[10]</sup>. Extrahiert man die Reaktionsprodukte mit Toluol, so findet man die beiden im Cluster gebundenen 3,5-Dimethylpyrazol-Molekül koordiniert (**1b–3b**)<sup>[10]</sup>.



Wie Röntgenstrukturanalysen ergaben<sup>[11]</sup>, liegen in den Kristallen von **2b** und **3a** trigonale Bipyramiden mit jeweils einem Sauerstoffatom im Zentrum, drei Lanthanoidatomen in den äquatorialen Positionen und zwei Natriumatomen an den Spitzen vor (Abb. 1 und 2). Sowohl Holmium als auch Ytterbium sind von jeweils vier Stickstoffatomen der verbrückenden und zwei der terminalen Pyrazolyl-Liganden sowie dem zentralen Sauerstoffatom siebenfach koordiniert. In beiden Clustern sind die N-N-Bindungen der verbrückenden Pyrazolylgruppen nicht parallel zu den Schenkeln des durch die Lanthanoidatome gebildeten Dreiecks, so daß nur jeweils eines der Stickstoffatome an ein Natriumatom koordiniert ist (mittlerer Abstand 248.5 pm in **2b**, 242.9 pm in

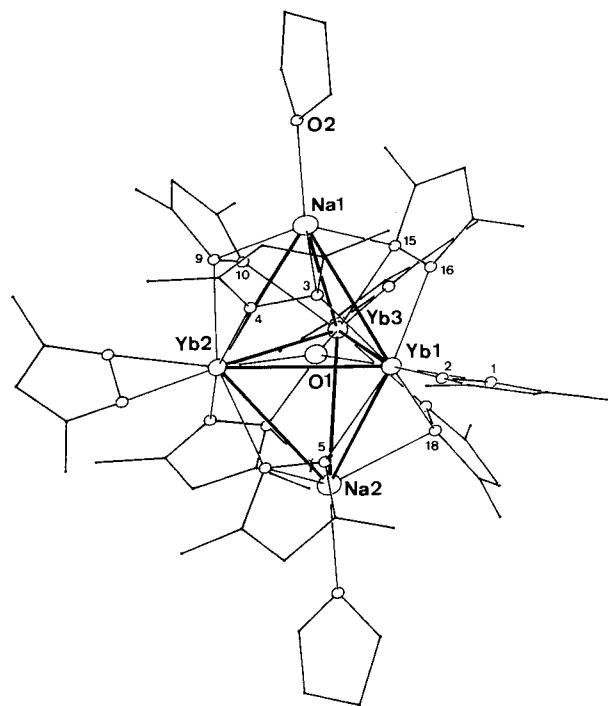


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall mit Angabe der Numerierung der N-Atome (C-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit vereinfacht dargestellt, H-Atome weggelassen). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Yb1-N1 234.8(5), Yb1-N2 229.8(5), Yb1-N3 244.6(4), Yb1-N5 243.9(5), Yb1-N16 244.5(4), Yb1-N18 244.8(4), Yb1-O1 213.8(4), Yb2-O1 213.0(4), Yb3-O1 213.2(3), Na1-O1 274.4(3), Na1-O2 227.0(4), Na1-N3 243.5(5), Na1-N4 270.3(5), Na1-N9 240.2(6), Na1-N10 297.6(5), Na1-N15 242.5(5), Na1-N16 274.8(5); Na1-O1-Na2 178.0(2), Yb1-O1-Yb2 120.3(1), Yb1-O1-Yb3 121.3(2), Yb2-O1-Yb3 118.4(2).

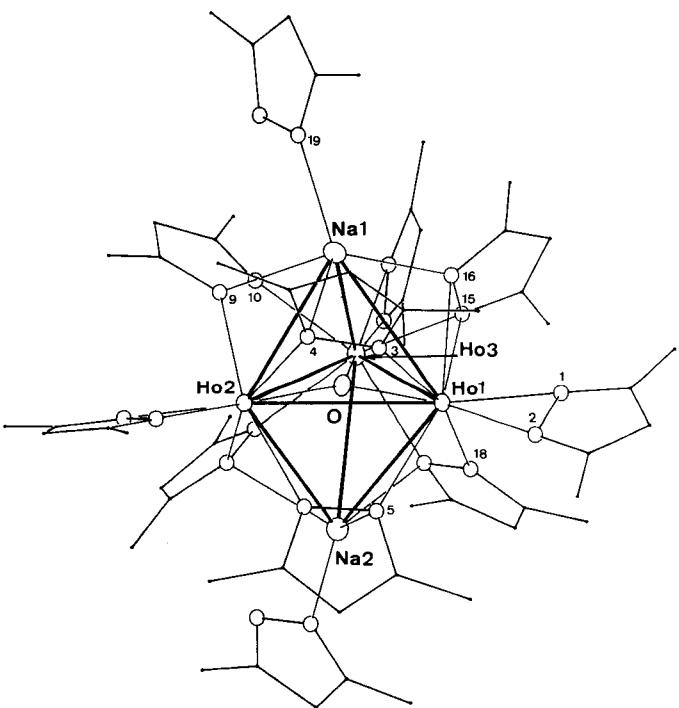


Abb. 2. Struktur von **2b** im Kristall mit Angabe der Numerierung der N-Atome (C-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit vereinfacht dargestellt, H-Atome weggelassen). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ho1-N1 233.8(3), Ho1-N2 236.8(3), Ho1-N3 244.4(3), Ho1-N5 250.3(3), Ho1-N15 255.5(3), Ho1-N16 256.7(3), Ho1-N18 245.3(4), Ho1-O 217.8(3), Ho2-O 214.2(3), Ho3-O 214.2(3), Na1-O 272.8(3), Na1-N3 278.0(4), Na1-N4 247.6(4), Na1-N9 259.2(4), Na1-N10 283.2(4), Na1-N16 236.6(4), Na1-N19 236.3(5); Na1-O-Na2 174.5(1), Ho1-O-Ho2 123.1(1), Ho1-O-Ho3 111.2(1), Ho2-O-Ho3 125.7(1).

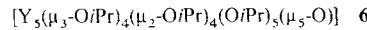
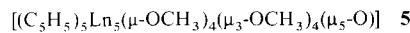
[\*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. P. R. Lee, Dipl.-Chem. J. Loebel  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 49. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 48. Mitteilung: H. Schumann, R. D. Köhn, F. W. Reier, A. Dietrich, J. Pickardt, *Organometallics* 8 (1989) 1388.

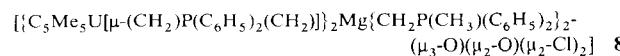
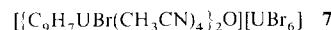
**3a).** Zusammen mit dem THF-Sauerstoffatom bzw. einem Stickstoffatom des neutralen Pyrazol-Liganden ergibt sich so für jedes Natriumatom eine tetraedrische Umgebung.

Die Koordination des relativ zu Tetrahydrofuran sterisch anspruchsvolleren 3,5-Dimethylpyrazols an Natrium bewirkt, daß in **2b** einer der terminalen Pyrazol-Ringe mit einem Winkel von 99.93° nahezu senkrecht zur Ebene der Holmiumatome steht, während die anderen terminalen Pyrazol-Liganden in **2b** und **3a** nur um 14.95–33.06° gegen diese Ebene geneigt sind. Einer der verbrückenden Pyrazol-Liganden ist in **2b** so stark verkippt, daß N15 an zwei Holmiumatome koordiniert ist und N16 einen mit 236.6(4) pm relativ kurzen Abstand zu Na1 aufweist. Die Stickstoffatome der endständigen  $\eta^2$ -Dimethylpyrazolyl-Liganden sind mit Ln-N-Abständen zwischen 227.5 und 234.8 pm in **3a** sowie 230.7 und 239.1 pm in **2b** ca. 10 pm dichter am Metallatom als die der verbrückenden Liganden (240.2–247.6 in **3a** und 243.7–256.7 pm in **2b**). In **2b** sind die Na-O-Abstände mit 272.8(3) und 290.7(3) pm ebenso wie die Ho-O-Abstände mit zweimal 214.2(3) und einmal 217.8(3) pm deutlich verschieden, während sie in **3a** mit 274.4(3) und 276.7(3) bzw. 213.0(4), 213.2(3) und 213.8(4) pm nahezu gleich sind. Auch weicht der Na-O-Na-Winkel in **2b** mit 174.5(1)° stärker von der Linearität ab als in **3a**, in dem er 178.0(2)° beträgt.

Die Tendenz zum Erreichen hoher Koordinationszahlen vereint mit der starken Oxophilie führt zur bevorzugten Bildung von Organolanthanoid-Clustern mit zentralem Sauerstoffatom, wie es schon bei der Synthese von Cyclopentadienyllanthanoidalkoxiden mit der Isolierung von **5** für  $\text{Ln} = \text{Y}^{[12]}$  und  $\text{Gd}^{[13]}$  und bei der Umsetzung von Yttrium mit siedendem 2-Propanol mit der Bildung von **6**<sup>[14]</sup> festgestellt



wurde. Die gleiche Neigung zur Aufnahme von Sauerstoff aus „reinen“ organischen Lösungsmitteln, um damit Oxozentrierte Cluster zu bilden, zeigen auch Organouranverbindungen, wie die wohl ebenfalls ungeplant erhaltenen Verbindungen **7**<sup>[15]</sup> und **8**<sup>[16]</sup> belegen.



Eingegangen am 20. März 1989 [Z 3239]

- [1] K. W. Bagnall, A. C. Tempest, J. Takats, A. P. Masino, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 12 (1976) 555.
- [2] D. L. Reger, J. A. Lindeman, L. Lebioda, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3923.
- [3] M. V. R. Stainer, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 410.
- [4] M. A. J. Moss, C. J. Jones, A. J. Edwards, *Polyhedron* 7 (1988) 79.
- [5] K. S. Chong, S. J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 3090.
- [6] B. F. Fieselmann, D. G. Stucky, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2074.
- [7] C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1553.
- [8] C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2653.
- [9] P. R. Lee, *Dissertation*, Technische Universität Berlin 1988.
- [10] *Arbeitsvorschriften*: Alle Arbeiten wurden in sorgfältig entgasten Lösungsmitteln und in reiner Argonatmosphäre durchgeführt. – **1a**: Zu einer Suspension von 0.97 g (5 mmol)  $\text{YCl}_3$  in 150 mL THF werden langsam 1.87 g (16 mmol) 3,5-Dimethylpyrazolylnatrium in 50 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt und dann 5 d unter Rückfluß gekocht. Nach Dekantieren von  $\text{NaCl}$  und Einengen der Lösung fallen farblose Kristalle von **1a** aus. Ausbeute: 0.85 g (44%). Korrekte C,H,N-Analyse.  $\text{Fp} = 270\text{--}272^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.27$  (m, THF), 2.21 (s,  $\text{CH}_3(\mu-\text{pzMe}_2)$ ), 2.37 (s,  $\text{CH}_3(\eta^2-\text{pzMe}_2)$ ), 3.20 (m, THF), 5.82 (s,  $\text{H}(\mu-\text{pzMe}_2)$ ), 6.40 (s,  $\text{H}(\eta^2-\text{pzMe}_2)$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.67$  ( $\text{CH}_3$ ), 25.45 (THF), 70.60 (THF), 105.23, 110.02, 145.53, 152.23. – **1b**: Das Reaktionsgemisch aus 0.41 g (2.1 mmol)  $\text{YCl}_3$  und 0.78 g (6.6 mmol)  $\text{Na}(\text{pzMe}_2)$  in 70 mL THF wird 6 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen und durch 30 mL Toluol ersetzt. Nach Filtration vom ausgefallenen  $\text{NaCl}$  wird auf die Hälfte eingeeignet. Es fallen 0.43 g (52%) farblose Kristalle von **1b** aus. Zersetzungspunkt: 230 °C. Korrekte C,H,N-Analyse.  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.92$  (s,  $\text{CH}_3(\text{H}(\text{pzMe}_2))$ ), 2.19 (s,  $\text{CH}_3(\mu-\text{pzMe}_2)$ ), 2.36 (s,  $\text{CH}_3(\eta^2-\text{pzMe}_2)$ ), 5.60 (s,  $\text{H}(\text{H}(\text{pzMe}_2))$ ), 5.83 (s,  $\text{H}(\mu-\text{pzMe}_2)$ ), 6.40 (s,  $\text{H}(\eta^2-\text{pzMe}_2)$ ), 9.76 (s,  $\text{NH}(\text{H}(\text{pzMe}_2))$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.53, 13.31, 13.45, 103.81, 104.75, 110.09, 144.31, 145.31, 152.24$ .

- [11] *Kristallstrukturanalysen*: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $T = 138(5)$  K, empirische Absorptionskorrekturen, SHELLX76-Rechenprogramme, Patterson-Methoden. – **3a**: triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $a = 1298.1(3)$ ,  $b = 1423.3(4)$ ,  $c = 2213.3(3)$  pm,  $\alpha = 92.01(2)$ ,  $\beta = 94.88(2)$ ,  $\gamma = 114.84(2)$ °,  $V = 3686 \times 10^{-30}$  m<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.620$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 36.64$  cm<sup>-1</sup>, Kristalldimensionen 0.432 × 0.360 × 0.288 mm<sup>3</sup>, ( $\omega$ -2θ)-Scan,  $2\theta_{\text{max.}} = 50$ °, 12358 unabhängige Reflexe,  $R(R_w) = 0.0321$  (0.0341) für 11276 Reflexe mit  $F_0 \geq 6 \sigma(F_0)$ , alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, H-Positionen berechnet. – **2b**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 1677.8(2)$ ,  $b = 1855.3(4)$ ,  $c = 2067.4(4)$  pm,  $\beta = 97.78(1)$ °,  $V = 6376.1 \times 10^{-30}$  m<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.672$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 35.74$  cm<sup>-1</sup>, Kristalldimensionen 0.756 × 0.403 × 0.396 mm<sup>3</sup>, ( $\omega$ -2θ)-Scan,  $2\theta_{\text{max.}} = 55$ °, 13726 unabhängige Reflexe,  $R(R_w) = 0.0274$  (0.0313) für 12416 Reflexe mit  $F_0 \geq 6 \sigma(F_0)$ , alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, H-Positionen berechnet. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53951, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Herrn Prof. G. Schmid und Herrn Dr. R. Boese, Essen, danken wir für ihre Hilfe beim Erstellen der Abbildungen.
- [12] W. J. Evans, M. S. Sollberger, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6095.
- [13] H. Schumann, G. Kociok, J. Loebel, unveröffentlicht.
- [14] O. Poncet, W. J. Stainer, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 263.
- [15] W. Beeckman, J. Goffart, J. Rebizant, M. R. Spirlet, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) 23.
- [16] R. E. Cramer, M. A. Bruck, J. W. Gilje, *Organometallics* 7 (1988) 1465.

## Addition von freiem $\text{Me}_2\text{Ge}$ : an Alkene und Alkine in Gegenwart von Wasser auf Glasoberflächen\*\*

Von Wilhelm P. Neumann\*, Hideki Sakurai\*, Gilbert Billeb, Hartmut Brauer, Jürgen Köcher und Sabine Viebahn

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Freies  $\text{Me}_2\text{Ge}$ : **1** (Dimethylgermandiyl oder „Dimethylgermylen“) überraschte durch die Vielfalt seiner meist regio- oder stereospezifischen Additionen an die π-Systeme von Alkenen, 1,3-Dienen, Alkinen und Enonen<sup>[1]</sup>. Nunmehr stießen wir bei Umsetzungen von **1** mit konjugiert substituierten Alkenen **2** sowie mit Alkinen **4** auf Produkte, die zwei Ge-Atome pro Molekül enthalten und für deren Bildung an der Oberfläche von Glas oder Silicagel adsorbiertes Wasser erforderlich ist.

Acrylnitril **2a** und andere konjugiert substituierte Alkene, **2b,e**, ergaben mit thermisch erzeugtem, freiem **1** unter dem üblichen sorgfältigen Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit im Glaskolben in mäßiger Ausbeute die Verbindungen **3**, bei denen NMR-spektroskopisch sofort der höhere Gehalt an Wasserstoff auffiel. Dieser war nicht eine Folge von, wie

[\*] Prof. Dr. W. P. Neumann, Dipl.-Chem. G. Billeb, Dipl.-Chem. H. Brauer, Dr. J. Köcher, Dipl.-Chem. S. Viebahn  
Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität  
D-4600 Dortmund 50

Prof. Dr. H. Sakurai  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Tohoku University, Sendai 980 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für sehr sorgfältige massenspektrometrische Untersuchungen danken wir Herrn Dr. H. Hillgärtner.