

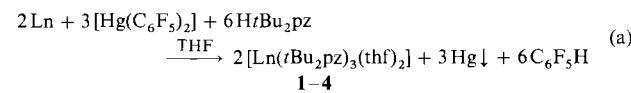
Monomere Tris(η^2 -pyrazolato)-Lanthanoidkomplexe mit dem sterisch anspruchsvollen 3,5-Di(tert-butyl)pyrazolatoliganden **

Von Joanna E. Cosgriff, Glen B. Deacon*,
Bryan M. Gatehouse, Holger Hemling
und Herbert Schumann*

Professor Bruce West zum 65. Geburtstag gewidmet

Da sich die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen von Pyrazolat(pz)-Ionen ausrichten, treten diese in Übergangsmetallkomplexen in der Regel als Brückenliganden auf^[1] mit Ausnahme einiger Lanthanoid- und Actinoidkomplexe mit chelatisierenden η^2 -Pyrazolatoliganden^[2-5]. In all diesen Komplexen sind an die f-Metallatome zusätzlich noch Cyclopentadienyl^[2, 3] oder auch verbrückende pz-Liganden koordiniert^[4, 5]. Tris(η^2 -pyrazolato)-Lanthanoidkomplexe wurden bislang nicht beschrieben; die bekannten einfachen und schwerlöslichen $[\text{Ln}(\text{pz})_3]$ -Komplexe ($\text{Ln} = \text{Nd}^{[5]}, \text{Yb}^{[6]}$) sind offensichtlich über pz-Brücken polymerisiert. $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{pz})_3(\text{thf})]$ ($\text{Me}_2\text{pz}^- = 3,5\text{-Dimethylpyrazolat}$; $\text{thf} = \text{Tetrahydrofuran}$) ist dagegen dimer mit $\eta^2\text{-Me}_2\text{pz}$ - und auch $\mu\text{-Me}_2\text{pz}$ -Gruppen sowie, unerwarteterweise, verbrückenden THF-Liganden^[5]. Mit dem sterisch anspruchsvollen 3,5-Di(tert-butyl)pyrazolatoliganden ($t\text{Bu}_2\text{pz}^-$) gelang uns die Synthese monomerer, in Kohlenwasserstoffen löslicher Tris(η^2 -pyrazolato)-Lanthanoidkomplexe, den ersten Metallkomplexen mit η^2 -gebundenen Pyrazolatoliganden. Die Röntgenstrukturanalyse des Neodym-Komplexes bestätigt die monomere Natur der Verbindungen.

Bis(pentafluorophenyl)quecksilber reagiert mit 3,5-Di(tert-butyl)pyrazol und mit einem Überschuß an metallischem Lanthanoid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur unter Bildung der luft- und wasserempfindlichen Komplexe **1-4** ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1**), Nd (**2**), Gd (**3**), Er (**4**)) in 36–55% Ausbeute [Gl. (a)].



In den Massenspektren von **1-4** treten die einkernigen Molekülionen $[\text{Ln}(t\text{Bu}_2\text{pz})_3]^+$ auf, während man in den Spektren des oben erwähnten $[\text{Nd}(\text{Me}_2\text{pz})_3(\text{thf})]$ -Komplexes^[5] nur zweikernige Ionen beobachtet. Die aus diesem Resultat sowie der guten Löslichkeit von **1-4** in Petrolether abgeleitete monomere Struktur dieser Komplexe wird durch das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **2** (Abb. 1)^[7] bestätigt. Diese ergab, daß das zentrale Nd-Atom die ungewöhnliche Koordinationszahl 8 aufweist und von drei η^2 -($t\text{Bu}_2\text{pz}$)-Liganden sowie zwei THF-Liganden umgeben ist. Die Nd-N-Abstände (Abb. 1) liegen zwischen den

entsprechenden für $\eta^2\text{-Me}_2\text{pz}$ und denen für $\mu\text{-Me}_2\text{pz}$ in $[\{\text{Nd}(\eta^2\text{-Me}_2\text{pz})_2(\mu\text{-Me}_2\text{pz})(\mu\text{-thf})\}_2]$ **5**^[5]. Die Aufweitung der Struktur von **2** im Vergleich zu der von **5** ist dem größeren Raumbedarf der drei $\eta^2\text{-}t\text{Bu}_2\text{pz}$ -Liganden zuzuschreiben. Die Nd-O-Abstände liegen im Normalbereich von $\text{Ln}-\text{O}(\text{thf})$ -Bindungslängen^[11]. Ein übersichtlicheres Bild der räumlichen Situation um das Neodymzentrum erhält man, wenn man die Sauerstoffatome der THF-Liganden und die Mittelpunkte der N-N-Bindungen (Cen1–Cen3) als Ligandenbeschwerpunkte betrachtet^[15]. Die Struktur kann als Zwischenzustand zwischen einer trigonalen Bipyramide mit O1 und O2 in apikalen und Cen1, Cen2 und Cen3 in äquatorialen Positionen (Cen1, Cen2, Cen3 und Nd sind coplanar, Abweichung $\leq 0.08(4)$ pm) und einer quadratischen Pyramide mit Cen3 als Pyramidenspitze und – in *trans*-Stellung – Cen1, Cen2 und O1, O2 als Grundfläche (Nd 75.71(2) pm oberhalb der Ebene). Die tatsächlichen Gerüstwinkel (Abb. 1) weichen jedoch in beiden Fällen beträchtlich vom Idealwert ab. Während $t\text{Bu}_2\text{pz}$ in dem einzigen, bisher beschriebenen Komplex $[\{\text{Ni}(t\text{Bu}_2\text{pz})(\text{NO})\}_2]$ ^[16] als Brückenligand vorliegt, begünstigt offensichtlich der im Vergleich zu pz^[5, 6] und $\text{Me}_2\text{pz}^{[5]}$ größere Raumbedarf des $t\text{Bu}_2\text{pz}$ -Liganden im Zusammenhang mit dem nicht gerichteten, ionischen Charakter der Lanthanoid-Liganden-Bindung, die Bildung monomerer $[\text{Ln}(\eta^2\text{-pz})_3]$ -Komplexe.

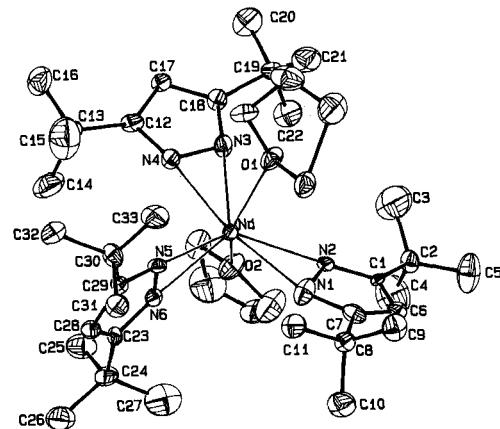


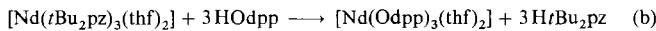
Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] (Cen1, Cen2 und Cen3 sind die Mittelpunkte der Bindungen N1-N2, N3-N4 bzw. N5-N6): Nd-N1 243(1), Nd-N2 246(1), Nd-N3 241.8(8), Nd-N4 238.1(8), Nd-N5 249.2(9), Nd-N6 247.7(6), Nd-O1 247.5(6), Nd-O2 243.2(8), N1-N2 136(1), N3-N4 138(1), N5-N6 140(1); N1-Nd-N2 32.2(3), N3-Nd-N4 33.3(3), N5-Nd-N6 32.7(2), O1-Nd-O2 145.2(6), Cen1-Nd-Cen2 140.3(4), Cen2-Nd-Cen3 109.2(3), Cen1-Nd-Cen3 110.6(4), Cen1-Nd-O1 84.5(3), Cen1-Nd-O2 88.0(4), Cen2-Nd-O1 81.0(4), Cen2-Nd-O2 88.5(3), Cen3-Nd-O1 112.0(6), Cen3-Nd-O2 102.5(3).

[*] Dr. G. B. Deacon, J. E. Cosgriff, Dr. B. M. Gatehouse
Chemistry Department, Monash University
Clayton, Victoria 3168 (Australien)

Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. H. Hemling
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

[**] Organoamido- und Aryloxo-lanthanoids, Part 6, und Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 77. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council und durch ein Australian Postgraduate Research Award (J. C.) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert. – Part 5: G. B. Deacon, T. Feng, P. MacKinnon, R. H. Newham, S. Nickel, B. W. Skelton, A. H. White, *Austr. J. Chem.* **1993**, *46*, 387; 76. Mitteilung: H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, C1.

Die in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslichen Verbindungen **1-4** sind wertvolle Synthesereagentien und in ihrer Eignung für protolytische Ligandenaustauschreaktionen vergleichbar mit $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ -Verbindungen^[17]. Dies veranschaulicht die glatte und in hohen Ausbeuten verlaufende Bildung von **6** [$\text{Odpp}^- = 2,6\text{-Diphenylphenolat}$; Gl. (b)] aus **2**, wobei die Löslichkeit von 3,5-Di(tert-butyl)pyrazol in Petrolether die Trennung der Reaktionsprodukte erleichtert.



Experimentelles

Synthese und Charakterisierung: Alle Arbeiten wurden in gereinigter N_2 - oder Ar-Atmosphäre durchgeführt. **1**: 0.80 g La-Pulver (5.7 mmol), 1.48 g $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ [18] (2.8 mmol) und 1.00 g HtBu_2pz [19] (5.5 mmol) werden zusammen in 40 mL THF bei Raumtemperatur 2 Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert, bis ein Niederschlag ausfällt. Dessen Wiederauflösung durch Erwärmung und erneute Fällung durch Abkühlen auf Raumtemperatur ergibt 0.84 g **1** (55%) als weißes Pulver. Korrekte C, H, La-Analysen. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.13$ (m, 8 H, β -H (thf)), 1.39 (s, 54 H, $t\text{Bu}$), 3.25 (t, $J = 6.5$ Hz, 8 H, α -H (thf)), 6.37 (s, 3 H, $\text{H}_4(\text{tBu}_2\text{pz})$); MS ($\text{L} = \text{tBu}_2\text{pz}$): m/z 676 ($[\text{NdL}_3]^+$, 0.3%), 661 ($[\text{NdL}_3 - \text{Me}]^+$, 0.3%), 479 ($[\text{NdL}_2]^+$, 0.8%), 481 ($[\text{NdL}_2 - \text{MeH}]^+$, 0.9%), 180 ($[\text{LH}]^+$, 20%), 165 ($[\text{LH} - \text{Me}]^+$, 100%); IR (Nujol/Fluorolube, nur starke Banden): ν [cm $^{-1}$] = 2948, 2895, 2858, 1456, 1430, 1412, 1357, 1250, 1224, 1031, 1016, 993, 875, 787. **3** wird entsprechend hergestellt; **2** und **4** werden durch Umkristallisieren des nach dem Eindampfen der filtrierten Reaktionslösung erhaltenen Rückstands aus Pentan/THF bei -10°C erhalten. Die Massenspektren von **2** und **4** entsprechen jenen von **1**, ihre IR-Spektren sind mit jenem von **1** identisch.

Reaktion von **2** mit HODpp: Zu einer *in situ* aus 0.68 g Nd-Pulver (4.7 mmol), 0.74 g $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (1.4 mmol) und 0.50 g HtBu_2pz (2.8 mmol) in 40 mL THF frisch hergestellte Lösung von **2** wurde nach deren Filtration 0.68 g HODpp (2.8 mmol) zugefügt und kurz Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Konzentriert man die entstandene blaue Lösung auf ca. 8 mL, scheidet sich leicht blau gefärbtes **6** ab (0.78 g, 55% nach Herauslösen des gebildeten HtBu_2pz mit Petroläther; IR- und Massenspektren sind in Übereinstimmung mit denen einer authentischen Probe [20, 21]). Eindampfen des Filtrates liefert nochmals HtBu_2pz (IR-Identifizierung).

Eingegangen am 26. Januar 1993 [Z 5827]

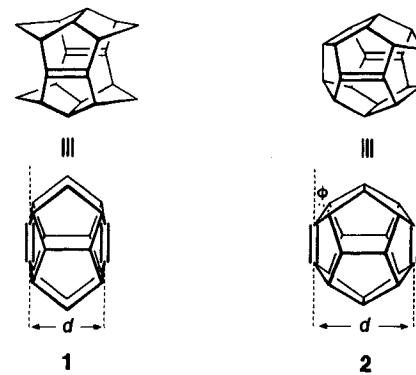
- [1] S. Trofimienko, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497–509.
- [2] C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1553–1556.
- [3] C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2653–2660.
- [4] H. Schumann, P. R. Lee, J. Loebel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1073–1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1033–1035.
- [5] G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, S. Nickel, S. N. Platts, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 613–621.
- [6] G. Bielang, Dissertation, Universität Hamburg, **1979**.
- [7] Kristalldaten von **2**: $\text{C}_{41}\text{H}_{73}\text{N}_6\text{NdO}_2$, $M_r = 826.3$, luftempfindliche blaue Kristalle, $(0.25 \times 0.15 \times 0.30 \text{ mm}^3)$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 976.0(1)$, $b = 1972.7(3)$, $c = 1179.6(2)$ pm, $\beta = 98.76(1)^\circ$, $V = 2244.7(5) \text{ } 10^{-30} \text{ m}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.222 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, Enraf-Nonius-CAD-4, Vierkreis-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, (ω -2 θ)-Scans, $1 \leq 2\theta \leq 49^\circ$, bei 165 K , 3671 unabhängige Reflexe, 3265 beobachtete ($F_0 > 6\sigma(F_0)$) benutzt zur Verfeinerung (SDP-Software-Paket [8], SHELLX76 [9]). 450 verfeinerte Parameter, $R = 0.0398$, Lorentz- und Polarisationskorrektur [10]. Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern, H-Positionen berechnet mit konstanten isotropen Temperaturfaktoren ($U_{\text{iso},\text{H}} = 0.1118 \text{ \AA}^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57054, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] B. A. Frenz, Enraf, SDP-Plus Structure Determination Package, Version 3.0, Enraf-Nonius Delft, **1985**.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELLX 76, Programm for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, **1976**.
- [10] D. Walker, D. Stewart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 321–324.
- [11] Subtraktion des Ionenradius [12] eines achtfach koordinierten Nd^{3+} -Ions vom Nd-O-Abstand ergibt 134 pm; dies entspricht genau den Differenzen (134(5) pm) der Ln-O(thf)-Abstände von Organolanthanoidkomplexen mit Koordinationszahlen 7–10 [13] im Gegensatz zu den Differenzen (149–159 pm) in THF-Komplexen sterisch anspruchsvoller Lanthanoidaryloxide [14].
- [12] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [13] G. B. Deacon, P. I. MacKinnon, T. W. Hambley, J. C. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 91–97.
- [14] G. B. Deacon, T. Feng, S. Nickel, M. I. Ogden, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 671–683.
- [15] In η^2 -Pyrazolato-Ln-Komplexen kann die Bindung als eine nicht gerichtete, ionische Wechselwirkung zwischen der N-N-Bindung und dem Ln^{3+} -Zentrum betrachtet werden [2].
- [16] K. S. Chong, S. J. Rettig, A. Stott, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 3090–3098.
- [17] Beispiele: P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Singh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1499–1501.
- [18] G. B. Deacon, R. N. M. Smith, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1982**, *18*, 1854–1855.
- [19] J. Elguero, E. Gonzalez, R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 707–713.
- [20] G. B. Deacon, S. Nickel, P. MacKinnon, E. R. T. Tieckink, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1245–1257.
- [21] Eine Bande bei $1069(\text{cm})^{-1}$ wurde im zitierten Spektrum [20] versehentlich vergessen.

Elektronendelokalisierung durch den Dodecahedran-Käfig – ein D_{2h} -symmetrisches 4c-3e-Radikalkation in einer strukturellen Grenzsituation**

Von Klaus Weber, Horst Prinzbach*, Reto Schmidlin, Fabian Gerson und Georg Gescheidt*

Professor Herbert Zimmermann
zum 65. Geburtstag gewidmet

Die jeweils sehr spezielle Käfigarchitektur der Diene **1** (7,8;12,19-Bissecoc-1,16-dodecahedradien, Pagodadien) und **2** (1,16-Dodecahedradien)^[1, 2] mit ihren perfekt *syn*-periplanaren, parallelen C=C-Bindungen bedingt bemerkenswerte strukturelle und energetische Unterschiede^[3]: Der Transanularabstand d zwischen den beiden π -Bindungen (π, π -Abstand) nimmt von 2.62 auf 3.52 Å, der Pyramidalisierungswinkel ϕ der olefinischen Zentren von 9.9 auf 42.9°, die Diensspannung (MM2) von 25.3 auf 36.3 kcal mol $^{-1}$ zu^[1–3].



Wichtige Konsequenzen dieser Vorgaben zeigen sich bei **1**: Photo-[2 + 2]-Cycloaddition und homokonjugierte Bromaddition im Neutralmolekül^[11] und vor allem leichte Ein- und Zweielektronenoxidation, begünstigt durch effektive cyclische Elektronendelokalisierung im resultierenden Radikalkation **1** $^{+}$ und Dikation **1** $^{2+}$ (σ -Homoaromatizität)^[4–6].

Von prinzipieller Bedeutung ist die Frage, ob auch die aus **2** resultierenden Ionen **2** $^{+}$ und **2** $^{2+}$ bei dem sehr viel größeren π, π -Abstand von ca. 3.5 Å noch von transanularer Elektronendelokalisierung (**2** $^{+}$, **2** $^{+}$; **2** $^{2+}$, **2** $^{2+}$) profitieren können. Die in **2** und in den Radikalkationen und Dikationen gegebene Grenzsituation für nichtbindende π, π -Wechselwirkungen^[7] wird unter anderem dadurch unterstrichen, daß für **2** direkte Lichtanregung und Bromaddition – anders als bei **1** – nicht zur transanularen C-C-Bindungsbildung führt^[11].

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. K. Weber
Chemisches Laboratorium der Universität
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg
Telefax: Int. + 761/203-2815

Dr. G. Gescheidt, Dipl.-Chem. R. Schmidlin, Prof. Dr. F. Gerson
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Anwendungen der ENDOR-Spektroskopie auf Radikalkationen in Freon-Matrizen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. Wir danken Prof. Dr. E. Haselbach und Prof. Dr. T. Bally, Universität Fribourg, Schweiz, für die Möglichkeit der ^{60}Co -Bestrahlungsversuche, Dr. P. Such, Bruker Analytische Meßtechnik, Rheinstetten, für die Aufnahme von ENDOR-Spektren über 35 MHz. – 10. Mitteilung: A. Arnold, U. Burger, F. Gerson, E. Kloster-Jensen, S. P. Schmidlin, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.