

Eine Seltenerdmetallvariante des Tebbe-Reagens**

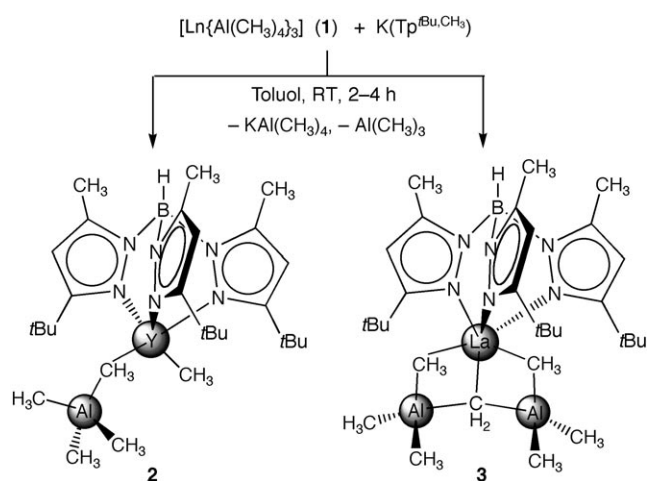
Rannveig Litlabø, Melanie Zimmermann, Kuburat Saliu, Josef Takats, Karl W. Törnroos und Reiner Anwander*

Das Tebbe-Reagens $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}]$ (**A**; Cp = Cyclopentadienyl) gehört zu den schillerndsten metallorganischen Verbindungen.^[1] Seine Herstellung war das Resultat detaillierter Untersuchungen der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ mit zwei Äquivalenten $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ und wurde durch entscheidende Entdeckungen auf zwei fundamental unterschiedlichen Gebieten der Homogenkatalyse – der Ziegler-Natta-Polymerisation und der Olefinmetathese – angetrieben: Erste Untersuchungen zur Methanbildung (und Methylenbildung) in $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]/\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ -Mischungen standen zwar im Zusammenhang mit der Ziegler-Natta-Polymerisationskatalyse,^[2] doch wurde die Methyleneinheit zuerst in Alkylenkomplexen von Tantal (z. B. $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)]$)^[3] und Wolfram-Methylen-Verbindungen (vorgeschlagen als Olefinmetathese-Katalysatoren)^[4] röntgenographisch charakterisiert.^[3] Obgleich katalytisch aktiv in der Olefinmetathese,^[5] wird das Tebbe-Reagens derzeit als effizientes Carbonyl-Methylenierungsreagens eingesetzt.^[6] Im Rahmen seiner einleitenden Studien erwähnte Tebbe außerdem die Synthese des strukturell verwandten Methylderivats $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}]$ (**B**), das aus labilem $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2]$ und $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ hergestellt wurde; hierbei wurde $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2\{\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**B⁺**) als stabilisiertes Intermediat vorgeschlagen.^[1] Zwar wurden bereits die Molekülstrukturen des Bis(neopentyl)-Derivats $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})\text{Al}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\}]$ ^[7] und eines Zirconiumanalogons $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{(\mu\text{-CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\mu\text{-Cl})\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}]$ ^[8] veröffentlicht, allerdings gibt es bisher weder eine Röntgenstruktur des Tebbe-Reagens noch Strukturen von definierten Metallacyclen des Typs $[\text{M}(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-R})\text{Al}(\text{CH}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{CH}_3$).^[9,10]

Vorangegangene Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe befassten sich mit Seltenerdmetall(III)-Tetramethylaluminat-Komplexen $[\text{L}_x\text{Ln}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}_y]$ ($y = 1, 2, 3$; $x + y = 3$, L = einzähliger Hilfsligand, Ln = Seltenerdmetall und Sc, Y, La) als Polymerisationskatalysatoren^[11,12] und führten zur Isolation von Ln^{III} -Clustern mit Methylen-,^[13,14] Methin-^[15] und Carbifunktionalitäten.^[16] Des Weiteren stellten wir fest, dass der

Komplex $[\text{Cp}^*_3\text{Y}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_3\text{-CH}_2)(\text{thf})_3]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) Tebbe-artige Reaktivität aufweist.^[13] Hier schildern wir die einzigartige Fähigkeit des sterisch anspruchsvollen Tris(pyrazolyl)borat-Liganden $\text{Tp}^{\text{tBu,CH}_3}$ („Trofimenkos Skorpionat“, Kegelwinkel: 244°), definierte Seltenerdmetall-Methyl-Methylen-Spezies zu stabilisieren und deren Isolierung zu ermöglichen.^[17] Solche Verbindungen ähneln dem Tebbe-Reagens strukturell und zeigen Tebbe-ähnliche Reaktivität.

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von $[(\text{Tp}^{\text{tBu,CH}_3})\text{Y}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}(\text{CH}_3)]$ (**2**) durch Protonolyse von $[\text{Y}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}_3]$ (**1a**) mit $\text{H}(\text{Tp}^{\text{tBu,CH}_3})$ (Schema 1).^[14] Unter Anwendung einer Salzmetathese gelang es uns nun, Komplex **2** in einkristalliner Form herzustellen (Schema 1).^[18,19] Bei der



Schema 1. Ln^{III} -Größenabhängigkeit der salzmetathetischen Umsetzung von $[\text{Ln}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}_3]$ mit $[\text{K}(\text{Tp}^{\text{tBu,CH}_3})]$.

Zugabe von $[\text{Y}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}_3]$ (**1a**)^[20] zu einer weißen Suspension von $\text{K}(\text{Tp}^{\text{tBu,CH}_3})$ in Toluol wurde keine sichtbare Veränderung beobachtet. Extraktion des Produktes vom ausgefallenen $\text{KAl}(\text{CH}_3)_4$ mit anschließendem Trocknen unter Vakuum lieferte einen weißen Feststoff, der ein ^1H -NMR-Spektrum identisch zu dem von Komplex **2** aufwies.^[14] Die Röntgenstrukturanalyse, die an den farblosen Kristallen (das Rohprodukt wurde aus einer Toluol/Hexan-Mischung kristallisiert)^[21] durchgeführt wurde, bestätigte die Molekülstruktur, die auf der Grundlage VT- ^1H -NMR-spektroskopischer Studien (VT = variable Temperatur) vorgeschlagen worden war (Abbildung 1).^[14] In Einklang mit der ausgeprägten Mobilität des CH_3 -Liganden kann **2** auch als $[(\text{Tp}^{\text{tBu,CH}_3})\text{Y}(\text{CH}_3)_2\{\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}]$ angesehen werden und re-

[*] R. Litlabø, Dr. M. Zimmermann, Prof. Dr. K. W. Törnroos, Prof. Dr. R. Anwander
Department of Chemistry, University of Bergen
Allégaten 41, 5007 Bergen (Norwegen)
Fax: (+47) 55589490
E-Mail: reiner.anwander@kj.uib.no

K. Saliu, Prof. Dr. J. Takats
Department of Chemistry, University of Alberta
Edmonton, AB, T6G2G2 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom Norwegian Research Council (Projekt-Nr. 185206/V30) und dem NSERC unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803856> zu finden.

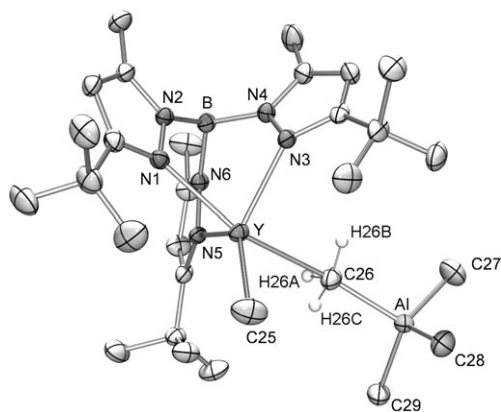


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). Eine der *t*Bu-Gruppen weist eine Lagefehlordnung auf (nur die Hauptkomponente ist abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Y–C25 2.382(3), Y–C26 2.715(3), Y–N1 2.418(2), Y–N3 2.361(2), Y–N5 2.357(2), Al–C26 2.057(3), Al–C27 2.002(3), Al–C28 1.999(3), Al–C29 1.994(3); Y–C26–Al 161.0(1), C25–Y–C26 89.1(1), N1–Y–C26 153.2(1).

präsentiert damit ein Struktur analogon zum postulierten Tebbe-Intermediat **B**⁺.^[1]

Komplex **2** weist eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination auf, wobei die terminale CH₃-Gruppe (C25) sowie das N3- und N5-Atom zweier Pyrazolyrings die äquatoriale Ebene aufspannen. Die verbrückende Methylgruppe (C26) des Al(CH₃)₄-Liganden und das N1-Atom des dritten Pyrazolyrings besetzen die apikalen Positionen. Der Tp^{*t*Bu,CH₃}-Ligand zeigt eine κ³-Koordination an das Yttriumzentrum, wobei die Y–N-Bindungen zwischen 2.361(2) und 2.418(2) Å lang sind. Die längste Bindung besteht zum Pyrazolylring, der in *trans*-Position zur verbrückenden CH₃-Gruppe steht (Y–N1). Die Al(CH₃)₄-Einheit zeigt die ungewöhnliche η¹-Koordination, die bereits in der Festkörperstruktur von [(NNN)La{(μ-CH₃)Al(CH₃)₃}(thf)] mit NNN = 2,6-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)NC(CH₃)₂]₂C₅H₃N beobachtet worden ist.^[22] Diese η¹-Koordination des Al(CH₃)₄-Liganden, in Kombination mit der terminalen CH₃-Gruppe, illustriert die sterische Absättigung des Yttriumzentrums durch den hohen Raumanspruch des Tp^{*t*Bu,CH₃}-Liganden sowie dessen Fähigkeit zur Stabilisierung von Metallkomplexen mit niedrigen Koordinationszahlen.^[23] Die Y–C-Bindungslängen unterscheiden sich deutlich voneinander: Die Y–C(CH₃)-Bindung ist kurz (2.382(3) Å), die Y–C[(μ-CH₃)Al(CH₃)₃]-Bindung relativ lang (2.715(3) Å). Die Y–C-Bindungslängen im fünffach koordinierten Komplex [(Tp^{*t*Bu,CH₃})Y(CH₂Si(CH₃)₃)₂] sowie im Alkyl-Alkyliden-Komplex [Y(CH₂Si(CH₃)₃)=C(PPh₂=NSi(CH₃)₃)₂](thf)] betragen 2.393(2) und 2.421(2) Å^[24] bzw. 2.406(3) und 2.408(3) Å.^[25]

Interessanterweise konnte bei der Anwendung der gleichen Salzmetatheseprozeder auf das größere Seltenerdmetall Lanthan (Radien: La³⁺ 1.032 Å, Y³⁺ 0.900 Å bei Sechsfachkoordination)^[26] der neue Komplex [(Tp^{*t*Bu,CH₃})La{(μ-CH₂)-(μ-CH₃)Al(CH₃)₂}] (**3**) aus [La{Al(CH₃)₄}₃] (**1b**)^[27] und K(Tp^{*t*Bu,CH₃}) gewonnen werden (Schema 1). Nach der Abtrennung vom Nebenprodukt KAl(CH₃)₄, dem Abdampfen

des Lösungsmittels und dem Waschen mit geringen Mengen an kaltem Hexan wurde **3** als weißes Pulver in über 50 % Ausbeute erhalten.^[19] Die molekulare Zusammensetzung von **3** wurde VT-NMR-spektroskopisch und röntgenographisch bestätigt.^[21]

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** in C₆D₆ bei Raumtemperatur hat geringen Informationswert: Es zeigt nur einen Signalsatz für die 39 Protonen der Pyrazolygruppen des Tp^{*t*Bu,CH₃}-Liganden (δ = 5.60, 1.85 und 1.33 ppm) und das Signal des BH-Protons bei δ = 4.43 ppm. Für die metallgebundenen CH-Protonen werden zwei Signale beobachtet: ein breites Singulett bei δ = 0.97 ppm (2H) und ein Singulett bei δ = –0.02 ppm mit einer Integralintensität von 18. Die spektroskopische Information schließt somit die erwartete Bildung des Bis(tetramethylaluminat)-Komplexes [(Tp^{*t*Bu,CH₃})La{Al(CH₃)₄}₂] aus (CH-Integralintensität von 24). Durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen konnte die Zusammensetzung von **3** jedoch aufgeklärt werden (Abbildung 2).

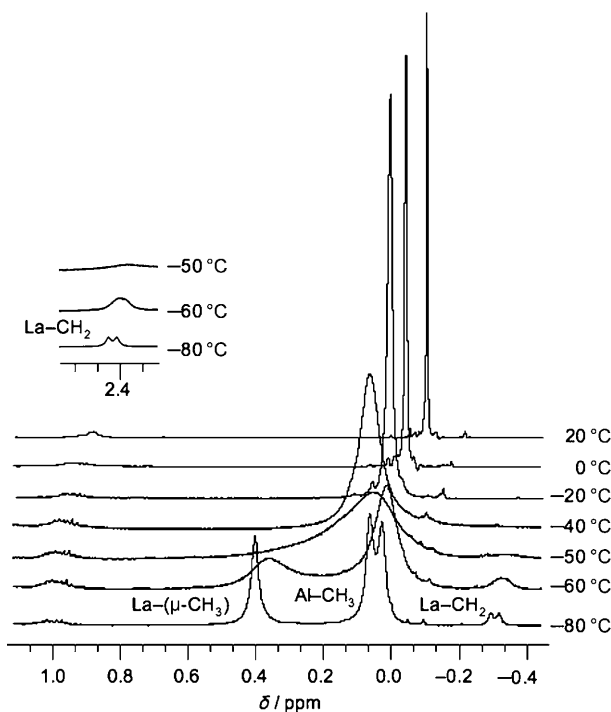


Abbildung 2. Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren (500.13 MHz) von **3** in [D₈]Toluol; Ausschnitt aus dem Bereich der Signale metallgebundener CH-Protonen.

Bei –60 °C zeigen alle Protonen außer dem BH-Proton Dekoaleszenz. Die Protonen des Tp^{*t*Bu,CH₃}-Liganden erscheinen nun als zwei Signalsätze in einem 2:1-Verhältnis, was darauf schließen lässt, dass sich die Pyrazolyrings in zwei unterschiedlichen Umgebungen befinden. Das Signal bei δ = 0.97 ppm, das den CH₂-Protonen zugeordnet wird, spaltet sich in zwei breite Singuletts bei δ = 2.39 und –0.35 ppm auf. Durch weiteres Abkühlen auf –80 °C spalten sich diese beiden Signale weiter in Dubletts mit einer geminalen Kopplungskonstante von ²J_{H,H} ≈ 12 Hz auf. Der große Un-

terschied in den chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen zeigt eine deutlich unterschiedliche räumliche Orientierung bezüglich des Lanthanzentrums an. Das zu tiefem Feld hin verschobene Signal deutet auf einen kleinen La...H-Abstand hin (siehe Röntgenstrukturanalyse).^[28] Bei -60°C spalten sich die Signale der metallgebundenen CH_3 -Gruppen ($\delta = -0.02$ ppm) in zwei breite Singulets bei $\delta = 0.35$ und 0.00 ppm auf (2:4-Verhältnis). Diese Singulets können den beiden verbrückenden bzw. den vier terminalen CH_3 -Gruppen zugeordnet werden. Letztere dekoaleszieren bei -80°C weiter in zwei Singulets, in Übereinstimmung mit den in der Kristallstruktur gefundenen, eindeutig definierten terminalen Al- CH_3 -Einheiten.

Farblose Einkristalle von **3** wurden durch Kristallisation aus einer Toluol/Hexan-Mischung erhalten (Abbildung 3). Das Lanthanzentrum in **3** ist verzerrt oktaedrisch koordiniert.

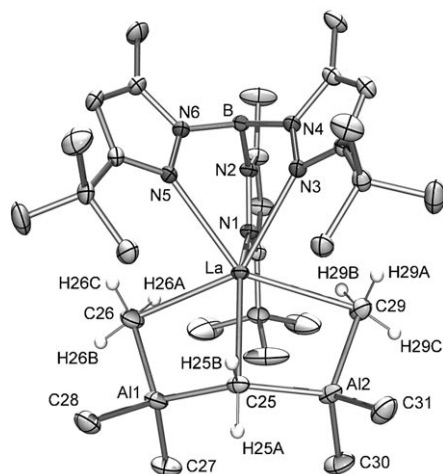
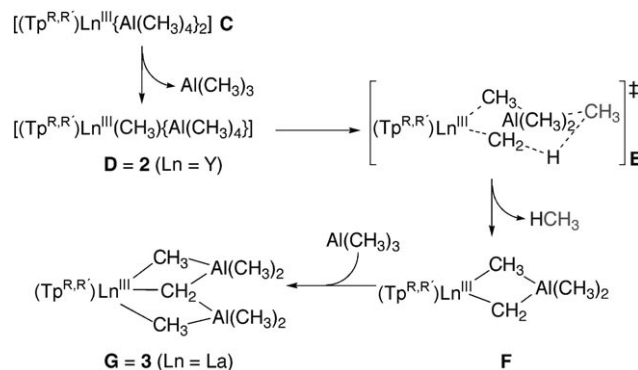


Abbildung 3. Molekülstruktur von **3** (die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: La–C25 2.519(2), La–H25B 2.60(3), La–C26 2.809(2), La–C29 2.833(2), La–N1 2.567(2), La–N3 2.595(2), La–N5 2.608(2), Al1–C25 2.073(2), Al1–C26 2.074(2), Al1–C27 1.990(2), Al1–C28 1.989(2), Al2–C25 2.075(2), Al2–C29 2.085(2), Al2–C30 1.983(2), Al2–C31 1.988(2); La–C25–H25B 84(2), La–C25–H25A 171(4), La–C25–Al1 90.1(1), La–C25–Al2 89.9(1), La–C26–Al1 82.5(1), La–C29–Al2 81.5(1).

Wie beim Yttriumkomplex **2** koordiniert der $\text{Tp}^{\text{tBu,CH}_3}$ -Ligand im κ^3 -Modus an das Lanthanzentrum, wobei die La–N-Bindungen zwischen 2.567(2) und 2.608(2) Å lang sind. Die schmetterlingsförmige Tebbe-artige $[(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2]_2$ -Einheit (Diederwinkel $39.28(8)^{\circ}$) hat eine relativ kurze La–C(Methylen)-Bindung (2.519(2) Å), in guter Übereinstimmung mit den La–C(σ)-Bindungslängen im homoleptischen, dreifach koordinierten $[\text{La}\{\text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_3]$ (2.515(9) Å).^[29] Eines der Methylenprotonen orientiert sich in Richtung des Lanthanzentrums, was an eine α -agostische La–(HC)-Wechselwirkung erinnert (La–H25B 2.60(3) Å und La–C25–H25B $84(2)^{\circ}$).^[30] Die einzigen literaturbekannten La–C(Methylen)-Einheiten wurden in molekularen Clusterverbindungen wie den dodecametallischen $[\text{La}_4\text{Al}_8(\text{CH})_4(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_{20}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]]$ (La–CH₂: 2.588(4) und 2.629(4) Å) und

$[\text{La}_4\text{Al}_8(\text{C})(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_{22}(\text{toluol})]$ (2.549(7) bis 2.889(7) Å)^[16] sowie in $[\text{Cp}^*\text{La}_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_3\text{-CH}_2)(\text{thf})_3]$ (2.537(3) bis 2.635(3) Å) beobachtet.^[13] Die beiden La–($\mu\text{-CH}_3$)-Bindungslängen in **3** (La–C26 2.809(2), La–C29 2.833(2) Å) liegen im erwarteten Bereich.^[22,27]

Schema 2 zeigt eine postulierte Reaktionssequenz, die zu den Komplexen **2** und **3** führen könnte. Offensichtlich verhindert der hohe sterische Anspruch des $\text{Tp}^{\text{tBu,CH}_3}$ -Liganden die Bildung von stabilen Bis(tetramethylaluminat)-Derivaten



Schema 2. Vorgeschlagener Aktivierungsmechanismus für die Bildung der Tebbe-Einheit $[\text{Ln}(\mu\text{-CH}_2)\{(\mu\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}_n]$ ($n = 1, 2$; $\text{Tp}^{\text{R,R'}} = \text{Tp}^{\text{tBu,CH}_3}$).

C, die für eine Reihe von anderen einzähnigen Hilfsliganden bekannt sind.^[12,18,22] Die Eliminierung eines Moleküls $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ führt zur Bildung von **D**, das nur im Fall von Yttrium (= **2**) stabil ist. Sterische Hinderung und/oder schnell ablaufende Nebenreaktionen, bedingt durch das freigesetzte $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, verhindern im Yttriumkomplex **2** die Bildung eines cyclischen Übergangszustandes **E**, der auf der Basis kinetischer Studien für die Bildung des Tebbe-Reagens postuliert worden war.^[31,32] Der sechsgliedrige Heterodimetallcyclus **E** würde dann nach Abspaltung von CH_4 zum Ln-Analogon des Tebbe-Reagens **F** führen.^[33] **F** enthielte ein Lanthanzentrum, das zur sterischen Absättigung wieder ein $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ -Molekül bindet, um **G** (Komplex **3**) zu bilden.^[34]

Im Unterschied zu Komplex **2**, der gegenüber Fluorenol bei Raumtemperatur ausschließlich als Alkylierungsreagens wirkt,^[14] geht **3** ersten NMR-Experimenten zufolge Carbonyl-Methylenierungsreaktionen ein. Die Reaktion von **3** mit 9-Fluorenol in C_6D_6 führt binnen ca. 2 h zur kompletten Umsetzung des Substrates in das Methylenierungsprodukt 9-Methylidenfluoren (ca. 50 %) und das Produkt der 1,2-Addition, 9- CH_3 -Fluorenoxy-Dimethylaluminium $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{OC}_{14}\text{H}_{11})]$ (ca. 50 %).^[35] Die Bildung des Alkylierungsprodukts kann durch Zugabe von Diethylether als Abfangreagens für das freigesetzte $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ unterdrückt werden.

Wir haben hier demonstriert, dass der sterisch anspruchsvolle, monoanionische $\text{Tp}^{\text{tBu,CH}_3}$ -Skorpionatligand eine einzigartige Umgebung zur Isolierung von definierten Seltenerdmetallkomplexen mit $\text{Y}(\text{CH}_3)_3\{\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}$ - und $\text{La}(\text{CH}_2)$ -Einheiten bietet. Aktuelle Untersuchungen befassen sich mit der Feinabstimmung des sterischen Einflusses durch Variation der Größe der Seltenerdmetallkationen sowie des

Substitutionsmusters am $\text{Tp}^{\text{R,R'}}$ -Hilfsliganden. Auf diese Weise soll ein umfassendes Verständnis der Bildung und Reaktivität solcher Seltenerdmetall-Methylen-Funktionalitäten erlangt werden.

Experimentelles

Synthese von **3**: In einem Handschuhkasten wurde $[\text{La}\{\text{Al}(\text{CH}_3)_4\}_3]$ (**1b**; 140 mg, 0.35 mmol) in 3 mL Toluol gelöst und unter Rühren zu einer Suspension von $\text{K}(\text{Tp}^{\text{tBu,CH}_3})$ (162 mg, 0.35 mmol) in 3 mL Toluol gegeben. Die resultierende weiße Suspension wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Überstand wurde abdekantiert, und der verbleibende Feststoff (Produkt und $\text{KAl}(\text{CH}_3)_4$) wurde mit 3×3 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden am Ölpumpenvakuum getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt **3**, kontaminiert mit geringen Mengen von Zersetzungsprodukten, wurde mit wenig kaltem Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. **3** wurde als weißer Feststoff (128 mg, 0.18 mmol, 51 %) isoliert. ^1H -NMR (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 5.60 (s, 3H, 4-pz-H), 4.43 (br. d, $^1J_{\text{H-H}} \approx 90$ Hz, 1H, BH), 1.85 (s, 9H, pz-CH₃), 1.33 (s, 27H, pz-C(CH₃)₃), 0.97 (br. s, 2H, La(CH₂)), -0.02 ppm (s, 18H, Al(CH₃)); ^1H -NMR (500 MHz, $[\text{D}_8]\text{ToI}$, -80 °C): δ = 5.40 (s, 1H, 4-pz-H), 5.25 (s, 2H, 4-pz-H), 4.28 (br. s, 1H, BH), 2.41 (br. d, $^2J_{\text{H-H}} \approx 12$ Hz, 1H, La(CH₂)), 1.90 (s, 3H, pz-CH₃), 1.58 (s, 6H, pz-CH₃), 1.34 (br. s, 18H, pz-C(CH₃)₃), 1.29 (br. s, 9H, pz-C(CH₃)₃), 0.39 (br. s, 6H, Al(μ-CH₃)), 0.05 (br. s, 6H, Al(CH₃)), 0.01 (br. s, 6H, Al(CH₃)), -0.33 ppm (br. d, $^2J_{\text{H-H}} \approx 12$ Hz, 1H, La(CH₂)); ^{13}C -NMR (126 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 166.0 (3-pz-C), 149.0 (5-pz-C), 104.9 (4-pz-C), 50.9 (La(CH₂)), 32.9 (pz-C(CH₃)₃), 31.5 (pz-C(CH₃)₃), 13.3 (pz-CH₃), 0.3 ppm (Al(CH₃)); ^{13}C -NMR (126 MHz, $[\text{D}_8]\text{ToI}$, -60 °C): δ = 165.9 (3-pz-C), 164.4 (3-pz-C), 148.8 (5-pz-C), 147.5 (5-pz-C), 105.3 (4-pz-C), 104.4 (4-pz-C), 48.9 (La(CH₂)), 32.7 (pz-C(CH₃)₃), 31.5 (pz-C(CH₃)₃), 31.0 (pz-C(CH₃)₃), 13.6 (pz-CH₃), 13.2 (pz-CH₃), -5.0 ppm (br., Al(CH₃)); $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (130 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 167 ppm (br. s, Al(CH₃/CH₂)); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 22.1 ppm (br. s, BH). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{Al}_2\text{BLa}$ (720.54 g mol⁻¹): C 51.67, H 8.39, N 11.66; gef.: C 51.30, H 7.85, N 11.02.

Experimentelle und analytische Details sind als Hintergrundinformationen erhältlich.

Eingegangen am 5. August 2008

Online veröffentlicht am 29. Oktober 2008

Stichwörter: Aluminium · Lanthanoide · Seltenerdmetalle · Skorpionatliganden · Tebbe-Reagenzien

- [1] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611.
- [2] Beispiel: E. Heins, H. Hinck, W. Kaminsky, G. Oppermann, P. Paulinat, H. Sinn, *Makromol. Chem.* **1970**, *134*, 1.
- [3] a) L. J. Guggenberger, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6578; b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98.
- [4] N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 401.
- [5] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, D. W. Ovenall, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5074.
- [6] Übersichtsartikel: a) R. C. Hartley, G. J. McKiernan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 2763; b) K. C. Rana, *Synlett* **2007**, 1795.
- [7] U. Klabunde, F. N. Tebbe, G. W. Parshall, R. L. Harlow, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 37; wegen einer Fehlordnung der betreffenden verbrückenden Chlorid- und Methyldengruppe fehlen die metrischen Parameter für das wichtige cyclische Heterodimetallfragment.
- [8] F. M. Hartner, Jr., S. M. Clift, J. Schwartz, T. H. Tulip, *Organometallics* **1987**, *6*, 1346.
- [9] Verwandte röntgenographisch charakterisierte Methylen-/Alkyliden-Ti-Al-Heterodimetallkomplexe: a) J. E. Kickham, F. Guérin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11486; $[(\text{tBu}_3\text{PN})\text{Ti}(\mu_2\text{-tBu}_3\text{PN})(\mu_3\text{-CH}_2)_2\{\text{Al}(\text{CH}_3)_2\}_2\{\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}]$; b) B. C. Bailey, A. R. Fout, H. Fan, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8394; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8246; $[(\text{PNP})\text{Ti}\{\text{C}(\text{tBu})\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}]$ (PNP = $[2\text{-}(\text{P}(\text{Pr}_2\text{-4-Methylphenyl})_2\text{N}^-)]$).
- [10] Ein strukturell verwandter Ti-Rh-Heterodimetall-Methylenkomplex (J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6402): $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CH}_3)\text{Rh}(\text{cod})]$ (cod = 1,5-Cyclooctadien).
- [11] Übersichtsartikel: A. Fischbach, R. Anwender, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *204*, 155.
- [12] Beispiele: a) A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234; b) A. Fischbach, F. Perdihi, E. Herdtweck, R. Anwender, *Organometallics* **2006**, *25*, 1626; c) C. Meermann, K. W. Törnroos, W. Nerdal, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6508; d) M. Zimmermann, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 787; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 775; e) M. Zimmermann, H. Sitzmann, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7266.
- [13] H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9298.
- [14] M. Zimmermann, J. Takats, G. Kiel, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Commun.* **2008**, 612.
- [15] H. M. Dietrich, H. Grove, K. W. Törnroos, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1458.
- [16] L. C. H. Gerber, E. Le Roux, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2008**, DOI: 10.1002/chem.200801175.
- [17] a) Die Bildung von polymeren Ln-Alkyliden-Komplexen des Typs $\{[\text{Ln}(\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3)(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]_n\}$ (Ln = Er, Lu) durch langsame thermische Zersetzung von $\{[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3(\text{thf})_2]_n\}$ wurde postuliert, konnte jedoch nicht durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden: K. A. Ruffanow, D. M. M. Freckmann, H.-J. Kroth, S. Schutte, H. Schumann, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60*, 533, zit. Lit. b) Methyldenspezies des Typs $[(\text{CH}_2)\text{LnH}_2]$ (Ln = Sc, Y, La) wurden durch Methanaktivierung an durch Laserablation abgetragenen Metallen gebildet. Die Charakterisierung erfolgte durch Matrix-IR-Spektroskopie: H.-G. Cho, L. Andrews, *Organometallics* **2007**, *26*, 633.
- [18] E. Le Roux, F. Nief, F. Jaroschik, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Dalton Trans.* **2007**, 4866.
- [19] Die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Reaktionsvorschriften hinsichtlich grundlegender Einflussfaktoren, wie Reaktionszeit und -temperatur sowie des bei der Reaktion freigesetzten Trimethylaluminiums, sollen ausführlich in einem Folgeartikel behandelt werden. Dieser soll ferner auf die spektroskopische und strukturelle Charakterisierung von Nebenprodukten mit aktivierten C-H- und B-N-Bindungen eingehen.
- [20] W. J. Evans, R. Anwender, J. W. Ziller, *Organometallics* **1995**, *14*, 1107.
- [21] **2** ($\text{C}_{29}\text{H}_{55}\text{AlBN}_6\text{Y}$, $M_r = 614.49$) kristallisiert aus einer Toluol/Hexan-Mischung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 13.4920(4)$, $b = 16.8964(5)$, $c = 15.2229(4)$ Å, $\beta = 90.293(1)$, $V = 3470.26(17)$ Å³, und $d_{\text{ber.}} = 1.176$ g cm⁻³ für $Z = 4$. Die Daten wurden bei 100(2) K auf einem BRUKER-AXS-SMART-2-K-CCD-Diffraktometer aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden und wurde nach der Kleinstes-Fehlerquadrat-Methode unter Einbeziehung von 6615 (vollständige Daten) und 5462 Reflexen ($I > 2.0\sigma(I)$) verfeinert; endgültige Werte: $R1 = 0.0327$ und $wR2 = 0.0811$. **3** ($\text{C}_{45}\text{H}_{76}\text{Al}_2\text{BLaN}_6$, $M_r = 904.80$) enthält zwei Moleküle des Lö-

sungsmittels Toluol und kristallisiert aus einer Toluol/Hexan-Mischung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 13.1926(4)$, $b = 9.9430(3)$, $c = 37.0228(12)$ Å, $\beta = 98.396(1)$, $V = 4804.4(3)$ Å³, und $d_{\text{ber.}} = 1.251$ g cm⁻³ für $Z = 4$. Die Daten wurden bei 100(2) K auf einem BRUKER-AXS-SMART-2-K-CCD-Diffraktometer aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden und wurde nach der Kleinsten-Fehlerquadrate-Methode unter Einbeziehung von 16015 (vollständige Daten) und 13845 Reflexen ($I > 2.0\sigma(I)$) verfeinert; endgültige Werte: $R1 = 0.0358$ und $wR2 = 0.0695$. CCDC 696636 und 696637 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [22] M. Zimmermann, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3126.
- [23] a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170; b) S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordinational Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**; c) N. Marques, A. Sella, J. Takats, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2137.
- [24] J. Cheng, K. Saliu, G. Y. Kiel, M. J. Ferguson, R. McDonald, J. Takats, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4988; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4910.
- [25] S. T. Liddle, J. McMaster, J. C. Green, P. L. Arnold, *Chem. Commun.* **2008**, 1747.
- [26] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751.
- [27] M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784.
- [28] M. Zimmermann, F. Estler, E. Herdtweck, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Organometallics* **2007**, *26*, 6029.
- [29] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1007.
- [30] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1816; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782.
- [31] K. C. Ott, E. J. M. deBoer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1984**, *3*, 223.
- [32] Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der äquimolaren Reaktion von reinem **2** mit Al(CH₃)₃ deutet auf die Bildung verschiedener Yttrium-Methylen-Spezies hin; siehe auch Lit. [19] und [28].
- [33] Auch vorstellbar wäre die Deprotonierung von **D** unter Bildung eines intermediären Ionenpaars $\{[(\text{Tp}^{\text{tBu,CH}_3})\text{Ln}(\text{CH}_3)][\text{Al}(\text{CH}_3)_4]\}$, mit nachfolgender Abstraktion eines Methylprotons durch eine der basischen Methylgruppen des $[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]^-$ -Ions. Ein solches Szenario wurde bereits für die Herstellung von $[\text{Cp}_2\text{Ta}\{\text{CH}_2\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}(\text{CH}_3)]$ aus $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CH}_3)_3]$ und Al(CH₃)₃ vorgeschlagen: R. R. Schrock, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2389.
- [34] Bemerkenswerterweise treten bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2]$ mit Al(CH₃)₃ keine Tebbe-ähnlichen Produkte auf. Hier wird lediglich der Austausch von Methylgruppen beobachtet: A. R. Siedle, R. A. Newmark, J. N. Schroepfer, P. A. Lyon, *Organometallics* **1991**, *10*, 400.
- [35] H. M. Dietrich, C. Meermann, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Organometallics* **2006**, *25*, 4316.