

LaAl₃Et₁₂: ein homoleptischer Lanthanethylkomplex**

H. Martin Dietrich, Karl W. Törnroos und Reiner Anwander*

In Memoriam Alfred G. Gahn

„By any criterion, simple transition metal alkyls are very unstable.“^[1] Diese sehr allgemein gehaltene Behauptung von Parshall und Mrowca aus dem Jahre 1968 unterscheidet zwar nicht zwischen thermodynamischen und kinetischen Einflüssen, hat sich aber trotzdem bis heute bewahrheitet. Speziell die einfachsten Alkyliganden Methyl und Ethyl gelten als extrem labil in Komplexen der späten Übergangsmetalle, letztere aufgrund ihrer Tendenz zur β -H-Eliminierung.^[2] d⁰-Komplexe wiederum weisen im Hinblick auf die β -H-Eliminierung eine relativ hohe kinetische Stabilität auf, was insbesondere in Bezug auf die von frühen Übergangsmetallen katalysierte Ziegler-Natta-Polymerisation von großer Bedeutung ist.^[3] Hierbei spielen Ethylaluminiumreagentien eine entscheidende Rolle als Cokatalysatoren bei der Aktivierung des Übergangsmetallzentrums durch Ethylgruppenübertragung.^[4] Verglichen mit Methylaluminiumreagentien gelten Ethylderivate als vorteilhaft aufgrund 1) ihrer relativ kostengünstigen Herstellung, 2) ihrer erhöhten Löslichkeit und 3) der daraus resultierenden oftmals gesteigerten Polymerisationsaktivität.^[5] Leider neigen Ethylkomplexe der frühen Übergangs- und Seltenerdmetalle zu weiteren Abbaureaktionen. Neben α - und β -Hydridabsplaltung wurden, besonders in Abwesenheit von stabilisierenden Hilfsliganden, β -Alkylübertragungen nachgewiesen.^[6] Bis heute konnten nur wenige homometallische Seltenerdmetall-Ethylkomplexe mithilfe von Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden, während Methylderivate das Gebiet der bimetalischen Ln-Al-Ziegler-Katalyse beherrschen.^[7] Die stabilisierende Wirkung von N-Donor-funktionalisierten Hilfsliganden wurde für Scandium-Diethylkomplexe wie $[(ArNC(tBu)CHC(tBu)NAr)ScEt_2]$ ($Ar = C_6H_3iPr_2-2,6$)^[8] und $[(N(SiMe_2CH_2P^iPr_2)_2)ScEt_2]$ ^[9] gezeigt. Deren Herstellung über Salzmetathesereaktionen gelang durch Verwendung von Ethyl-Grignard-Reagentien. Die Monoethylkomplexe $[(dadmb)YEt(thf)_2]$ ($dadmb = 2,2'$ -bis-[(*tert*-butyldimethyl-

silyl)amido]-6,6'-dimethylbiphenyl)^[10] und $[Lu(\mu-Et)(\mu-H)\{\mu-Et_2Si(C_5H_4)(C_5Me_4)\}_2Lu]$ ^[11] wurden aus den Hydridderivaten durch Ethyleninsertion erhalten. Tetraethylaluminatgruppen $(AlEt_4)^-$ scheinen insbesondere mit zweiwertigen Seltenerdmetall-Kationen stabile Komplexe zu bilden, wie anhand der Isolierung der homoleptischen Komplexe $[Ln(AlEt_4)_2]_n$ ($Ln = Eu, Sm, Yb$)^[12] und deren monomerer Donoraddukte wie $[Ln(AlEt_4)_2(thf)_2]$ ($Ln = Yb, Sm$) gezeigt wurde.^[13] Ln^{III}-Tetraethylaluminatkomplexe sind selten, vermutlich weil ihr Reaktionsverhalten dem von $\{LnEt(AlEt_3)\}$ -Einheiten („maskiertes Ethyl“) sehr nahe kommt und somit eine starke Ähnlichkeit zu den entsprechenden, intrinsisch instabilen Gruppe-4-Verbindungen besteht.^[14] Nur die heteroleptischen Metallocenkomplexe $[(C_5Me_5)_2Sm(AlEt_4)]$,^[15] $[(C_5Me_5)_2Sm(AlEt_4)(thf)]$ ^[16] und $rac-[Me_2Si(2-Me-C_5H_5)_2Y(AlEt_3Me)]$,^[17] sowie das Lanthancarboxylat $[(2,4,6-iPrC_6H_2CO_2AlEt_3)_2La(AlEt_4)]$ ^[18] wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

Hier möchten wir die Festkörperstruktur des homoleptischen Lanthan(III)-Tetraethylaluminats **1** präsentieren und dessen thermische Zersetzung in Lösung durch β -H-Transfer und Ethanentwicklung mithilfe von NMR-Spektroskopie analysieren. Ein früherer Versuch, $[La(AlEt_4)_3]$ (**1**) eindeutig durch Röntgenbeugung zu analysieren, scheiterte an der geringen Kristallqualität, die auf einen suboptimalen Syntheseweg und teilweise Zersetzung von **1** zurückzuführen war.^[19] Wir untersuchten nun die Herstellung von **1** erneut, indem wir $[La(NMe_2)_3(LiCl)_3]$ anstatt von $[La\{N(SiHMe_2)_2\}_3(thf)_2]$ mit einem Überschuss an $AlEt_3$ umsetzten. Bedingt durch die leichte Abtrennbarkeit vom Nebenprodukt $[Et_2AlNMe_2]_2$, führte dieses Protokoll zu reinem **1** in guten Ausbeuten. Glücklicherweise wandelten sich die bei $-40^\circ C$ in Hexan erhaltenen stark verzwilligten Einkristalle (federartige Morphologie), innerhalb ca. einer Woche unter denselben Bedingungen in wohlgeformte quaderförmige Kristalle um.

Verbindung **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Experimente bei 203 und 103 K zeigten, dass die notorische, durch rotierende Ethylgruppen hervorgerufene, Fehlordnung bei niedriger Temperatur unterdrückt wird (siehe Abbildung 1 und die Hintergrundinformationen).^[20] Das formal sechsfach koordinierte Lanthanzentrum zeigt zwei unterschiedlich ausgerichtete η^2 -gebundene $(AlEt_4)^-$ -Liganden mit entweder in Richtung des Lanthans (Al1 and Al2: Al-C-C 117.24(13)–120.41(13)°) oder entgegen (Al3-C23-C24 113.17(17)°) ausgerichteten terminalen Methylgruppen der endständig ans Aluminium gebundenen Ethylliganden. Im Vergleich dazu zeigt $[La(AlMe_4)_3]$ drei verschiedene Koordinationsmodi der Tetramethylaluminat-einheiten: η^2 , verzerrt- η^2 und η^3 .^[21] Die ausschließlich η^2 -koordinierten Ligan-

[*] Dr. H. M. Dietrich, Prof. Dr. R. Anwander
Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: reiner.anwander@uni-tuebingen.de
Homepage: <http://anorganik.uni-tuebingen.de/akanwander>
Prof. Dr. K. W. Törnroos
Department of Chemistry, University of Bergen
Allégaten 41, N-5007 Bergen (Norwegen)

[**] Diese Arbeit wurde vom Norwegian Research Council (Projekt Nr. 182547/I30) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (zusätzliche analytische Daten für die Komplexe **1** und **4** und NMR-spektroskopische Details für **2** und **3**) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201105251> zu finden.

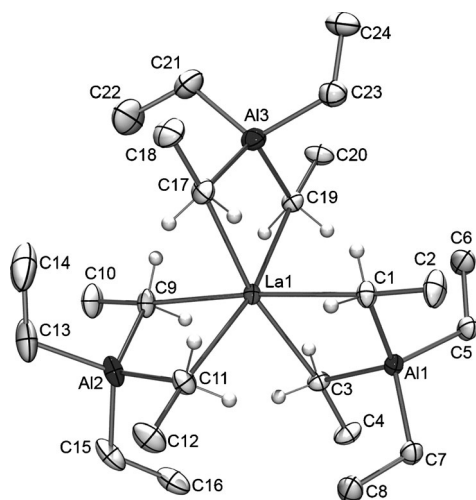
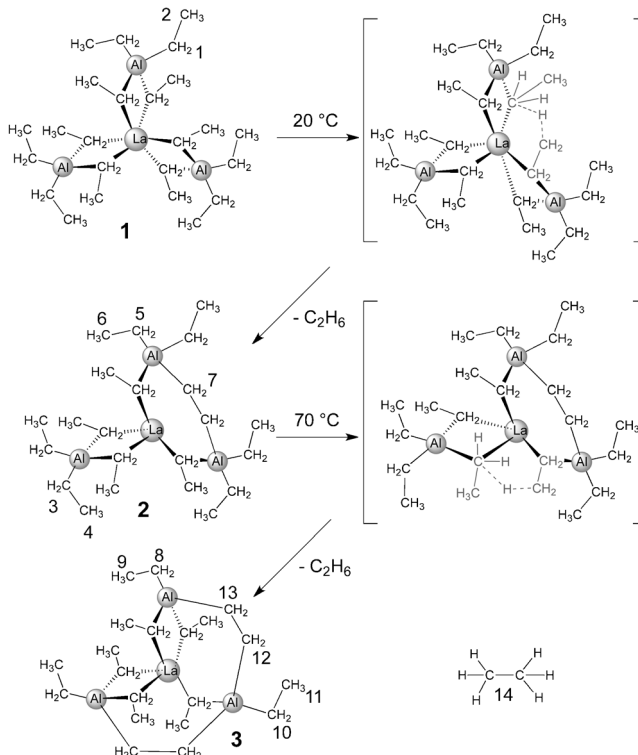


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[\text{La}(\text{AlEt}_4)_3]$ (**1**) bei 103 K. Gezeigt ist Molekül **1** (ohne periphere Wasserstoffatome) mit Auslenkungsparametern entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: La1–C 2.6533(18)–2.7016(17), Al–C_i 1.972(2)–2.002(2), Al–C_μ 2.0934(19)–2.1189(18), C_μ–C 1.545(2)–1.548(3), C_i–C 1.520(3)–1.535(3).

den in **1** sind zweifellos Ausdruck des erhöhten Raumbedarfs der Ethylgruppen. Allerdings hat der Austausch von Methyl- gegen Ethylgruppen nur einen geringen Einfluss auf die Metall-Kohlenstoff(η^2)-Bindungslängen ($[\text{La}(\text{AlMe}_4)_3]$: La–C 2.696(3), 2.701(3), Al–C_μ 2.080(3), Al–C_i 1.972(3), 1.965(4) Å). Generell sind Methylaluminatkomplexe, auch $[\text{La}(\text{AlMe}_4)_3]$, thermisch recht stabil. Sie können jedoch in Anwesenheit von Donormolekülen durch α -C–H-Abstraktion Tebbe-analoge Alkyliden- und Alkylidinkomplexe bilden.^[22] Gruppe-4- und Scandium-Alkylkomplexe zeigen allerdings sehr schwache Wechselwirkungen mit Alkylaluminiumverbindungen und bilden nur in Ausnahmefällen^[23] oder mit Gruppen (R), welche wie $(\text{C}_6\text{F}_5)^-$ ^[24] die Lewis-Acidität des Aluminiumkerns stark erhöhen, stabile M–AlR₄-Koordinationsverbindungen.

Lösungen von Komplex **1** in aliphatischen (*n*-Hexan, Cyclohexan) oder aromatischen (Benzol, Toluol) Lösungsmitteln sind zunächst farblos, wechseln aber mit der Zeit bei Raumtemperatur ins Bräunliche, gleichbedeutend mit einer Zersetzung. NMR-spektroskopische Untersuchungen führten zu gleichen Spektrenzusammensetzungen mit leicht verschiedenen chemischen Verschiebungen für die verwendeten Lösungsmittel ($[\text{D}_6]$ Benzol, $[\text{D}_8]$ Toluol, $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan), was eine Reaktion mit den Lösungsmitteln unwahrscheinlich macht und auf einen intra- oder intermolekularen Abbau von **1** hinweist. Für die Identifizierung der Abbauprodukte erwiesen sich HMBC-Experimente als hilfreich. Sie zeigten einen weiten Bereich an Kopplungen ($^1J \rightarrow ^3J$), selbst über Al-Kerne. Zur Bestätigung der Zahl an kohlenstoffgebundenen Protonen wurden ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen, die bessere und aussagekräftigere Resultate lieferten als DEPT-Spektren. Die Entstehung von Ethan^[25] wurde genauso eindeutig nachgewiesen wie Ethylengruppen des Typs Al–CH₂–CH₂–Al, mit chemischen Verschiebungen vergleichbar denen der verbrückenden Ethylgruppen in

$[(\text{AlEt}_3)_2]$ (siehe die Tieftemperaturspektren in den Hintergrundinformationen). In Abhängigkeit von der Reaktionszeit und -temperatur wird die Bildung von zwei unterschiedlichen Spezies **2** und **3** beobachtet, die wahrscheinlich aus einem La^{III}-vermittelten β -H-Transfer als einleitendem Zersetzungsschritt von **1** resultiert (Schema 1, zusätzliche NMR-Spektren in den Hintergrundinformationen).



Schema 1. Zersetzung von $[\text{La}(\text{AlEt}_4)_3]$ über β -H-Abstraktion ergibt $[(\text{AlEt}_4)\text{La}\{(\mu\text{-Et})(\text{AlEt}_2)_2(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2)\}]$ (**2**) und $[\text{La}\{(\text{Et}_3\text{Al})(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2)_2(\text{AlEt}_3)\}]$ (**3**).

Bei einer Temperatur von 20 °C bildete sich der Komplex $[(\text{AlEt}_4)\text{La}\{(\mu\text{-Et})(\text{AlEt}_2)_2(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2)\}]$ (**2**) langsam als Hauptprodukt (siehe Abbildung 2 und die Hintergrundinformationen). Geringfügige Mengen an **3** wurden nach längerer Reaktionszeit (2 Wochen) beobachtet. Aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit konnte keine komplette Umsetzung erreicht werden, und alle Versuche der Isolierung von **2** schlugen bisher fehl. Insbesondere konnte **1** nicht aus Mischungen mit hohem Gehalt an **2** kristallisiert werden und umgekehrt. Die Signale der Al–CH₂–CH₂–Al Gruppe (7: ^1H -NMR (^{13}C -NMR), 20 °C: 0.81 (22.0) (in C_6D_6), 0.82 (21.7) (in C_7D_8), 1.01 ppm (21.4) (in C_6D_{12})) sind beträchtlich tieffeldverschoben verglichen mit dem Ethylensignal im Scandium-Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NtBu})\text{Sc}(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)]$ (^1H -NMR: –0.17, ^{13}C -NMR: 35.2 ppm in C_7D_8).^[6]

Das protonengekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Triplett mit deutlich geringerer Kopplungskonstante als im vorher erwähnten Scandium-Komplex ($J_{\text{CH}} = 116$ gegenüber 142 Hz). Die Ethylengruppe zeigt Singuletts in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, in Übereinstimmung mit magnetischer Äquivalenz und eine hohe Molekülsymmetrie sowie

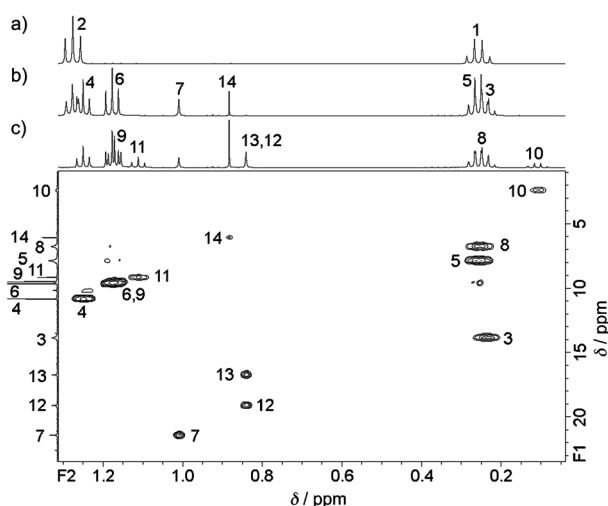


Abbildung 2. ^1H - ^{13}C -HSQC-Spektren einer Mischung von **2** und **3** in $[\text{D}_{12}]\text{Cyclohexan}$ mit einer Signalzuordnung gemäß Schema 1. Die oberen drei ^1H -NMR-Spektren zeigen die Bildung von **2** und **3** aus a) reinem **1** über b) Bildung von **2** nach 10 d bei 20°C , resultierend in einer Mischung aus **1** und **2**, zu c) Bildung von **3** nach zusätzlichem Erhitzen auf 70°C für 12 h, resultierend in einer Mischung aus **2** und **3**.

ungehinderte Rotation implizierend. Dies steht im Gegensatz zu einer starren Koordination, wie sie für den Ethylenliganden in $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{Sc}(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_4)]$ diskutiert wird.^[6] Die sechs Ethylgruppen der $[\text{Et}_3\text{Al-CH}_2\text{CH}_2\text{-AlEt}_3]^{2-}$ -Einheit und die vier Ethylgruppen des $(\text{AlEt}_4)_3$ -Liganden ergeben jeweils, auch bei tiefer Temperatur, einen Signalsatz, im Einklang mit einem schnellen Austausch der verbrückenden $\text{La}(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_3)\text{Al}$ - und endständigen $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -Ethygruppen (vergleiche das VT-NMR-Experiment von **1**).

Es ist bekannt, dass an d^0 -Metallionen gebundene Ethylyliganden leicht über σ -Bindungsmetathesen unter C-H-Aktivierung benachbarter Alkylgruppen reagieren können.^[3b,26,27] β -Hydrideliminierung und β -Hydridtransfer sind hierbei die beiden üblichen Reaktionswege.^[8] Insbesondere zwei benachbarte Ethylgruppen sind anfällig für β -Hydridabstraktionen unter Bildung eines $\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$ -Liganden und Freisetzung von Ethan.^[28] Dieser Mechanismus wurde vor kurzem für die Bildung von $[\text{Li}(\text{tmed})]_2[\text{Et}_4\text{Hf}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (tmed = Tetramethylethylenediamin) bewiesen, indem man den teilweise deuterierten Liganden $(\text{CH}_2\text{CD}_3)^-$ einsetzte und CH_2DCD_3 als Zersetzungsprodukt nachweisen konnte.^[28c] Früher wurden bereits Ethylenliganden durch die Addition von Ethylen an niedervalente Gruppe-4-Komplexe,^[29] Ligandenaustausch^[30] oder die Fragmentierung von Titanacyclopentadienen erhalten.^[31] Unseres Wissens ist $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{Sc}(\text{PMe}_3)_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_4)]$ der einzige literaturbekannte Seltenerdmetall-Komplex, der einen $[\text{C}_2\text{H}_4]^{2-}$ -Liganden beinhaltet; er bildet sich in situ aus $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}t\text{Bu})\text{Sc}(\text{PMe}_3)\text{Et}]$.^[6] Für $[(\text{ArNC}(t\text{Bu})\text{CHC}(t\text{Bu})\text{NAr})\text{NScEt}_2]$ wurde eine Zersetzung über C-H-Aktivierung von phenylgebundenen Isopropylgruppen unter Ethanbildung berichtet.^[8] Ethylenliganden enthaltende bimetalliche Komplexe sind selten, obwohl die ersten Beispiele bis ins Jahr 1974 zurück datieren, als Kaminsky et al. $\text{Zr-CH}_2\text{CH}_2\text{-Zr-}$ und $\text{Zr-CH}_2\text{CH}_2\text{-Al-}$ Gruppen

sowie Ethan als Zersetzungsprodukte im Gemisch von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2]$ und AlEt_3 nachweisen konnten.^[32] Weiterhin zeigen die at-Komplexe $[\text{Li}(\text{tmed})]_2[\text{Et}_4\text{Hf}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ^[28c] und $[[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Zr}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{H}]_2\text{Mg}]$ ^[33] sowie der Gruppe-5-Metallkomplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ta}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4\text{-AlEt}_3)]$ ^[34] sehr schön die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten des Liganden.

Das Erhitzen der Reaktionsmischung von Raumtemperatur (Abbildung 2b) auf 70°C führte innerhalb von 2 h zum vollständigen Verbrauch der Ausgangsverbindung $[\text{La}(\text{AlEt}_4)_3]$ (**1**) und zur Bildung eines zweiten Ethaneliminierungsprodukts $[\text{La}\{(\text{Et}_3\text{Al})(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2)(\text{AlEt}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2)_2(\text{AlEt}_3)\}]$ (**3**). Die vermutete starke Bindung des ursprünglich gebildeten $[\text{Et}_3\text{Al-CH}_2\text{CH}_2\text{-AlEt}_3]^{2-}$ in **2** kann als Hinweis darauf gesehen werden, dass die weitere Ethaneliminierung zu **3** intramolekular verläuft. Alternativ ist eine intermolekulare Eliminierungsreaktion unter Einbeziehung organoaluminiumverbrückter Lanthanzentren, wie sie in der Festkörperstruktur von **4** gefunden wurden, mit anschließender Ligandenneuordnung denkbar. In Komplex **3** weist das $[\text{Et}_3\text{Al-CH}_2\text{CH}_2\text{-AlEt}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-AlEt}_3]^{3-}$ -Rückgrat zwei chemisch inäquivalente CH_2 -Gruppen auf. Ausgehend von einem AA'BB'-Spinsystem höherer Ordnung ist im aliphatischen $[\text{D}_{12}]\text{Cyclohexan}$ nur ein Pseudosingulett für beide CH_2 -Gruppen sichtbar, während in aromatischen Lösungsmitteln ein überlagertes Multiplett mit sehr kleinen Kopplungskonstanten beobachtet werden konnte. Die ^{13}C -Signale der beiden CH_2 -Gruppen sind klar unterscheidbar, was die Separierung der ^1H -Signale mit 2D-NMR-Spektroskopie erleichtert. Die Ethylgruppen der AlEt_3 - und AlEt_2 -Fragmente zeigen jeweils nur einen Signalsatz als Folge ähnlich hoher Mobilität, wie sie bereits für **1** und **2** beobachtet wurde. Es sollte erwähnt werden, dass $^3J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungen über Al in den HMBC-Spektren für $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al-CH}_2\text{CH}_2\text{-Al-}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Al-}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al-CH}_2\text{CH}_2\text{-Al-}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Al-}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, nicht aber für $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al-CH}_2\text{CH}_2\text{-Al-}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-Al-}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ nachgewiesen wurden. Dennoch schlagen wir, aufgrund von Symmetrieüberlegungen und den durch Dekonvolution der ^1H -NMR-Spektren gefundenen Integralen, eine molekulare Zusammensetzung von **3** wie in Schema 1 gezeigt vor. Die hohen Löslichkeiten von **2** und **3** verhinderten bisher ihre Trennung mittels fraktionierender Kristallisation. Längeres Erhitzen (2 Wochen bei 70°C) führte zur Bildung von weiterem Ethan und neuen Produkten. Während die Interpretation der daraus resultierenden NMR-Spektren nicht mehr eindeutig ist, weisen die 2D-Spektren auf Protonensignale hin, die zu neuen $\text{M-CH}_2\text{CH}_2\text{-M}$ -Fragmenten ($\text{M} = \text{Al, La}$) passen. Dies könnte mit einer fortschreitenden Zersetzung über C-H-Aktivierungen, wie sie bei der Bildung von **2** und **3** postuliert wurden, erklärt werden. Die Aufspaltung der neuen Signale steht in Übereinstimmung mit einer erheblich eingeschränkten Mobilität dieser Gruppen, als sie bei **2** und **3** beobachtet wurden.^[36]

1 reagiert mit HC_5Me_5 gemäß einer Protonolyse analog zu den verwandten Methylkomplexen.^[35,36] Das Metallocen **4** wird allerdings bereits bei Raumtemperatur gebildet. Es kristallisiert bei -40°C als Dimer $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{La}(\text{AlEt}_4)]_2$ mit $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -verbrückenden Ethylaluminatliganden (Abbil-

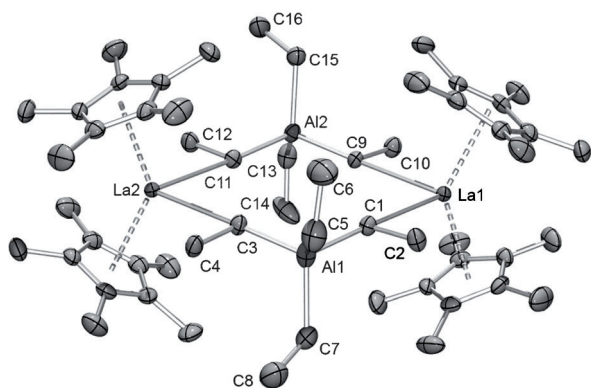


Abbildung 3. Molekülstruktur von $[(C_5Me_5)_2La(AlEt_4)]_2$ (**4**) ohne Wasserstoffatome mit Auslenkungsparameter entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: La–C_{tr} 2.547–2.561, La1–C_μ 2.896(4)–2.929(4), Al–C_{tr} 1.974(5)–1.990(5), Al–C_μ 2.012(4)–2.058(4), C_μ–C 1.539(5)–1.542(5), C_μ–C 1.477(7)–1.541(7); C_{tr}1–La1–C_{tr}2 135.54, C_{tr}1–La1–C1 109.67, La1–C1–C2 80.7(2), La1–C1–Al1 170.48(19), C1–La1–C9 79.13(11), C3–La2–C11 79.05(11). C_{tr}1, C_{tr}2 = Ringzentren.

dung 3). Der bei -20°C aus Hexan kristallisierte Samarium-Komplex $[(C_5Me_5)_2Sm(AlEt_4)]$ zeigt im Vergleich eine monomere Festkörperstruktur.^[15] Die Bindungslängen und Winkel in **4** ähneln denen in $[(C_5Me_5)_2La(AlMe_4)]_2$ sehr^[37] (La–C_μ 2.848(2)–2.849(2), Al–C_μ 2.042(2)–2.043(2) Å, C_μ–La–C_μ: 87.36°; La–C_μ–Al: 175.05(7)–175.74(8)°), bis auf einen etwas stumpferen C_μ–Al–C_μ-Winkel (100.76(7) gegenüber 112.3(2)°). VT-NMR-Spektren zeigen ein für derartige Komplexe bereits bekanntes Monomer-Dimer-Gleichgewicht für **4** (siehe die Hintergrundinformationen).^[38]

$[La(AlEt_4)_3]$ lässt sich in hoher Reinheit und mit guten Ausbeuten herstellen. Es zeigt ähnliche Reaktivität wie sein Methylanalogon $[La(AlMe_4)_3]$, z.B. in der Protonolyse zu $[(C_5Me_5)_2La(AlEt_4)]$. Im Gegensatz zum thermisch stabilen $[La(AlMe_4)_3]$ findet in Lösung Zersetzung statt. Die Freisetzung von Ethan ist auf eine β -H-Abstraktion zurückzuführen, die den Angriff eines stark basischen Ethylliganden an einer benachbarten Ethylgruppe voraussetzt. Dieser aus der Gruppe-4-Chemie bekannte Zersetzungsweg ist von grundlegender Bedeutung für Mehrkomponenten-Ziegler-Katalysatoren, die Ethylaluminiumreagentien enthalten. Die in industriellen Anwendungen vorherrschenden Temperaturen machen derartige C–H-Aktivierungen sehr wahrscheinlich. Die vorgeschlagenen Zersetzungsprodukte $[(AlEt_4)La\{\mu\text{-Et}(AlEt_2)\}_2(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2)]$ und $[La\{Et_3Al(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2)(AlEt_2)(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2)_2(AlEt_3)\}]$ sind seltene Beispiele für ethylenverbrückte Aluminium-Komplexe. Die Zersetzung von $[La(AlEt_4)_3]$ und die bisher gescheiterte Synthese von homoleptischen Derivaten der kleineren Seltenerdmetalle unterstreichen die große Bedeutung der Ergebnisse in Hinblick auf kommerziell eingesetzte Neodym-basierte Ziegler-Polymerisationskatalysatoren, die standardmäßig mit Ethylaluminiumreagentien als Alkylierungsmittel kombiniert werden.

Eingegangen am 26. Juli 2011

Online veröffentlicht am 20. Oktober 2011

Stichwörter: Aluminate · C–H-Aktivierung · Ethyl · Ethylen · Lanthanoide

- [1] G. W. Parshall, J. J. Mrowca, *Adv. Organomet. Chem.* **1969**, *7*, 157–209.
- [2] Übersichtsartikel: a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 209–217; b) G. Wilkinson, *Science* **1974**, *185*, 109–112; c) P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 219–242; d) M. Zimmermann, R. Anwender, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6194–6259.
- [3] Übersichtsartikel: a) M. E. Thompson, J. E. J. Bercaw, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1–11; b) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51–56; c) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; d) *Ziegler Catalysts* (Hrsg.: G. Fink, R. Mühlhaupt, H.-H. Brintzinger), Springer, Berlin, **1995**.
- [4] Für die Ziegler-Katalyse ist es wichtig, dass Alkylaluminiumverbindungen in Abwesenheit von Übergangsmetallen extrem stabil sind. C–H-Aktivierungen über β -Hydrideleminierung unter Bildung von Olefinen und Aluminiumhydriden benötigen hohe Aktivierungsenergien, z.B. erfolgt die Rückreaktion der Aufbaureaktion bei 320°C .
- [5] L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *204*, 1–154.
- [6] P. J. Shapiro, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, W. D. Cotter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623–4640.
- [7] A. Fischbach, R. Anwender, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *204*, 155–284.
- [8] P. G. Hayes, W. E. Piers, L. W. M. Lee, L. K. Knight, M. Parvez, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *Organometallics* **2001**, *20*, 2533–2544.
- [9] M. D. Fryzuk, G. Giesbrecht, S. J. Rettig, *Organometallics* **1996**, *15*, 3329–3336.
- [10] T. I. Gountchev, T. D. Tilley, *Organometallics* **1999**, *18*, 2896–2905.
- [11] D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9558–9575.
- [12] a) M. G. Klimpel, R. Anwender, M. Tafipolsky, W. Scherer, *Organometallics* **2001**, *20*, 3983–3992; b) H.-M. Sommerfeldt, C. Meermann, M. G. Schrems, K. W. Törnroos, N. Å. Frøystein, R. J. Miller, E.-W. Scheidt, W. Scherer, R. Anwender, *Dalton Trans.* **2008**, 1899–1907; c) G. Occhipinti, C. Meermann, H. M. Dietrich, R. Litlabø, F. Auras, K. W. Törnroos, C. Maichle-Mössmer, V. R. Jensen, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6323–6337.
- [13] M. G. Schrems, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Commun.* **2005**, 5922–5924.
- [14] Beispiel: M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715–1718; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634–1637.
- [15] W. J. Evans, L. R. Chamberlain, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7209–7211.
- [16] W. J. Evans, T. M. Champagne, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics* **2005**, *24*, 570–579.
- [17] M. G. Klimpel, J. Eppinger, P. Sirsch, W. Scherer, R. Anwender, *Organometallics* **2002**, *21*, 4021–4023.
- [18] A. Fischbach, F. Perdih, E. Herdtweck, R. Anwender, *Organometallics* **2006**, *25*, 1626–1642.
- [19] A. Fischbach, M. G. Klimpel, M. Widenmeyer, E. Herdtweck, W. Scherer, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2284–2289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2234–2239.
- [20] Verbindung **1** ($C_{24}H_{60}Al_3La$, $M_r = 568.57$) kristallisierte aus Hexan in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 11.2418(9)$, $b = 14.2020(11)$, $c = 21.6548(17)$ Å, $\alpha = 71.3800(10)$, $\beta = 74.2460(10)$, $\gamma = 89.8990(10)^\circ$, $V = 3139.6(4)$ Å³ und $d_{\text{ber.}} =$

- 1.203 g cm⁻³ für $Z=4$. Die Daten wurden bei 103 K auf einem BRUKER-APEX-2 CCD-Diffraktometer gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Einbeziehung von 19192 (gesamt) und 18168 Reflexen ($I > 2.0\sigma(I)$) bis auf $wR2 = 0.0689$ und $R1 = 0.0285$ verfeinert. Eine zusätzliche Messung von **1** wurde bei 203 K aufgenommen (siehe Hintergrundinformationen). Verbindung **4** (C₅₆H₁₀₀Al₂La₂, $M_r = 1105.14$) kristallisierte aus einer Hexan-Toluol-Mischung in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 18.1011(7)$, $b = 17.9190(7)$, $c = 19.3919(7)$ Å, $\beta = 116.0060(10)^\circ$, $V = 5653.0(4)$ Å³ und $d_{\text{ber.}} = 1.299$ g cm⁻³ für $Z=4$. Die Daten wurden bei 123 K auf einem BRUKER-APEX-2 CCD-Diffraktometer gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Einbeziehung von 16618 (gesamt) und 10770 Reflexen ($I > 2.0\sigma(I)$) bis auf $wR2 = 0.1182$ und $R1 = 0.0432$ verfeinert. CCDC-835110 (**1**, 103 K), -835111 (**1**, 203 K) und -835112 (**4**) 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.
- [21] M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8784–8800.
- [22] a) H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9298–9299; b) H. M. Dietrich, H. Grove, K. W. Törnroos, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1458–1459; c) L. C. H. Gerber, E. Le Roux, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9555–9564.
- [23] a) P. D. Bolton, E. Clot, A. R. Cowley, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2005**, 3313–3315; b) P. D. Bolton, E. Clot, A. R. Cowley, P. Mountford, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15005–15018.
- [24] a) E. Y. X. Chen, W. J. Kruper, G. Roof, D. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 745–746; b) N. G. Stahl, M. R. Salata, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10898–10909.
- [25] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [26] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154–162.
- [27] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6491–6493.
- [28] Beispiele: a) R. Fischer, D. Walther, P. Gebhardt, H. Górls, *Organometallics* **2000**, *19*, 2532–2540; b) F. J. Fernández, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, H. Jacobsen, H. Berke, *Organometallics* **1997**, *16*, 1553–1561; c) P. M. Morse, Q. D. Shelby, D. Y. Kim, G. S. Girolami, *Organometallics* **2008**, *27*, 984–993; d) M. D. Spencer, P. M. Morse, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2057–2059; e) R. R. Schrock, R. Baumann, S. M. Reid, J. T. Goodman, R. Stumpf, W. M. Davis, *Organometallics* **1999**, *18*, 3649–3670; f) H. Lee, T. Hascall, P. J. Desrosiers, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5830–5831.
- [29] a) S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1136–1143; b) F. A. Cotton, P. A. Kibala, *Polyhedron* **1987**, *6*, 645–646; c) M. Horáček, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Štěpnička, M. Polášek, K. Mach, *Organometallics* **1999**, *18*, 3572–3578; d) M. D. Walter, C. D. Sofield, R. A. Andersen, *Organometallics* **2008**, *27*, 2959–2970; e) H. G. Alt, C. E. Denner, U. Thewalt, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C83–C85; f) P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Kruger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1035–1042.
- [30] M. D. Fryzuk, P. B. Duval, S. S. H. Mao, S. J. Rettig, M. J. Zaworotko, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1707–1716.
- [31] J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1992**, *11*, 1771–1773.
- [32] a) W. Kaminsky, J. Kopf, G. Thirase, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1531–1533; b) W. Kaminsky, H. Sinn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 424–437; c) W. Kaminsky, H. Vollmer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 438–448; d) W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 688–689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 629–630.
- [33] C. McDade, V. C. Gibson, B. D. Santarsiero, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1988**, *7*, 1–7.
- [34] C. McDade, V. C. Gibson, B. D. Santarsiero, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1988**, *7*, 1–7.
- [35] H. M. Dietrich, C. Zapilko, E. Herdtweck, R. Anwender, *Organometallics* **2005**, *24*, 5767–5771.
- [36] Wir hatten besonderes Augenmerk auf die mögliche Entstehung von Ethen und dessen Insertionsprodukten, z.B. Alkyle aus einer „Aufbaureaktion“, als Hinweise auf β -H-Eliminierungen gelegt. Obwohl wir keine NMR-Signale für Ethen beobachten konnten, fanden sich nach 2 Wochen bei 70 °C in allen getesteten Lösungsmitteln zwei Signalsätze in der Tieffeldregion mit sehr geringer Intensität, die auf das Vorhandensein geringster Mengen olefinischer Produkte hinweisen könnten. Vorsichtige Hydrolysen von thermisch vorbehandeltem **1** mit D₂O ergaben klare Hinweise auf die Bildung DH₂CCH₃ und DH₂CCH₂D (siehe die Hintergrundinformationen); diese Beobachtung stützt das in Schema 1 gezeigte Szenario.
- [37] H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, R. Anwender, *Organometallics* **2009**, *28*, 6739–6749.
- [38] M. A. Busch, R. Harlow, P. L. Watson, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 15–20.