

Methylaluminium-stabilisierte Seltenerdmetallhydride**

Christoph Schädle, Dorothea Schädle, Klaus Eichele und Reiner Anwander*

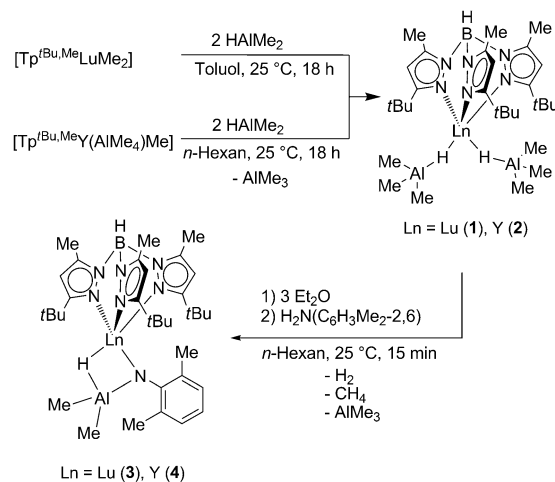
Verbindungen, die sowohl die großen Seltenerdmetalle (Ln) als auch den kleinsten anionischen Liganden, H^- (Hydrido), enthalten, werfen sowohl in der Grundlagen- als auch in der angewandten Forschung Fragen auf.^[1] Die inhärenten Bindungsverhältnisse in binären LnH_x -Festkörperphasen (z.B. Ursache für metallisches Verhalten) wie auch in den Ligand-stabilisierten, molekularen Pendants (mit einzigartiger Clusterchemie, siehe Hintergrundinformationen (ESI), Chart S1) standen im Mittelpunkt intensiver Forschung. Des Weiteren finden Heterodimetall-Festkörpermateriale wie Ni_5LaH_x als Komponenten in zugelassenen wiederaufladbaren Batterien Verwendung oder werden wie LnAlH_6 (erhalten aus LnCl_3 und NaAlH_4 unter Freisetzung von Wasserstoff) als Mitteltemperatur-Wasserstoffspeichermaterialien diskutiert.^[2]

Nach löslichen, molekularen Hydriden wurde intensiv gesucht. Zwischenzeitlich wurde Mono- und Dihydrid-Verbindungen entsprechend „ L_2LnH^- “ und „ LLnH_2^- “ (L = monoanionischer Ligand) eine entscheidende Rolle bei einer Reihe stöchiometrischer und katalytischer Umsetzungen zugesprochen,^[3] wogegen Komplexe des Typs $[\text{LnH}_3(\text{Do})_x]$ (Do = Donor) immer noch nicht gefasst werden konnten. Während Monohydrid-Komplexe als Monomere existieren können, z.B. $[(\text{C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3)_2\text{CeH}]$,^[4] tendieren Dihydrid-Spezies „ LLnH_2^- “, die nur einen Hilfsliganden pro Lanthanoid-Zentrum tragen, dazu, mehrkernige Komplexe mit zwei^[5] bis sechs^[6] Lanthanoid-Zentren zu bilden (siehe ESI, Chart S1). Verschiedenste Hilfsliganden wurden beim Versuch der Stabilisierung niedermolekularer Komplexe verwendet, darunter sterisch anspruchsvolle Cyclopentadienyl-Derivate wie $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$,^[6] „Skorpionat“-Hydridotris(pyrazolyl)borato-^[7] Tetraazacycloamido-,^[8] Bis(phosphanylphenyl)amido-, „Pinzetten“-^[5] und Pyridylamido-^[9] sowie chelatisierende Diamido-Liganden (siehe ESI, Chart S1).^[10] Allerdings gelang bisher keine Synthese eines monomeren Seltenerdmetallhydrids.

Die Gruppe um Takats verwendete den sterisch anspruchsvollen Hydrotis(3-*tert*-butyl-5-methyl-pyrazolyl)borato-Liganden ($\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}$), um Spezies mit zweiwertigen Lanthanoid-Zentren, darunter Alkylverbindungen,^[11] Carbene,^[12]

Amide,^[11b] Halogenide^[11,13] oder Hydride,^[14] zu stabilisieren, und war auch in der Lage, Lanthanoiddihydrid-Komplexe zu erhalten, indem sie sterisch weniger anspruchsvolle Dimethyl-, Diisopropyl- oder unsubstituierte Derivate des Tp -Liganden verwendete; für den größeren $\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}$ -Liganden berichteten die Autoren hingegen von der Bildung eines Produktgemisches aufgrund von Nebenreaktionen unter Einbeziehung der *tert*-Butyl-Gruppe des Liganden.^[7,15] Da sowohl das tetramere $[(\text{Tp}^{\text{R}}\text{LnH}_2)_4]$ als auch die anderen beschriebenen Dihydrid-Cluster ausgehend von einer Alkylvorstufe durch Umsetzung mit H_2 oder Silanen erhalten wurden, versuchten wir einen anderen Weg einzuschlagen, indem wir HAlMe_2 als Hydrido-Quelle verwendeten. Dieser Reaktionsweg könnte z.B. über einen direkten Alkyl-Hydrido-Austausch, bei dem Trimethylaluminium als Nebenprodukt erzeugt wird, den angestrebten $[\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}\text{LnH}_2]$ -Komplex als einkernige, durch den sperrigen Hilfsliganden stabilisierte Spezies hervorbringen oder auch in der Bildung eines Addukt-Dimetallkomplexes resultieren.

Da wir wussten, dass der sterisch sehr anspruchsvolle Tris(pyrazolyl)borato-Ligand ($\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}$) schon früher die Isolierung löslicher, monomerer Seltenerdmetalldimethyl-Komplexe ermöglicht hatte,^[16] setzten wir den Komplex $[\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}\text{LuMe}_2]$ mit zwei äquivalenten HAlMe_2 in Toluol bei Raumtemperatur um (Schema 1). Es fand keine Niederschlagsbildung statt, und nach Einengen der Reaktionslösung und Aufbewahrung bei -35°C konnten für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle erhalten werden.^[17] Die isolierte Verbindung wurde als monomeres Lutetium-Aluminiumhydrid-Addukt $[\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}\text{Lu}(\mu\text{-H})\text{AlMe}_3]$ (**1**) identifiziert – das erste Hydrido-verbrückte Seltenerdmetall-Trialkylaluminium-Addukt.^[18–21]



Schema 1. Synthesewege zu den Dihydriden $[\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}\text{Ln}(\text{HAlMe}_3)_2]$ und Imiden $[\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}\text{Ln}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)(\text{HAlMe}_2)]$ (Ln = Y, Lu).

[*] C. Schädle, D. Schädle, Dr. K. Eichele, 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://www.mnf.uni-tuebingen.de/fachbereiche/chemie/institute/anorganische-chemie/institut/ag-anwander.html>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306783> zu finden.

Zu den wenigen weiteren Beispielen strukturell charakterisierter, Hydrido-verbrückter Lanthanoid-Aluminium-Dimetallkomplexe gehören die von Bulychev, Soloveichik et al. veröffentlichten: $[(C_5H_5)_2LnAlH_4 \cdot Do]_2$ ($Ln = Lu$, $Do = NEt_3$,^[22] thf ,^[22] $Ln = Y$, $Do = NEt_3$,^[23] OEt_2 ,^[23] thf ,^[24] $Ln = Yb$, $Do = NEt_3$,^[25]) sowie der von Piers et al. kürzlich beschriebene Scandium-Komplex $[(LScCl)(AlH_4 \cdot thf)_2]$ ($L = (Ar)NC(tBu)CHC(tBu)N(Ar)$; $Ar = 2,6-C_6H_3iPr_2-2,6$).^[26]

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1** zeigten nur einen Signalsatz für das $Tp^{tBu,Me}$ -Ligandrückgrat, was ein Hinweis auf das Vorliegen dreier äquivalenter Pyrazolyl-Ringe ist, wie es auch für die Ausgangsverbindung $[Tp^{tBu,Me}LuMe_2]$ berichtet wurde.^[16] Breite Singulett-Signale für die verbrückenden Hydrido-Liganden bei $\delta = 7.82$ ppm und die Aluminat-Methylgruppen ($\delta = -0.35$ ppm) im 1H -NMR-Spektrum sprechen für eine gewisse Beweglichkeit in diesen Moleküleinheiten. Der erhaltene Komplex löst sich nur schwer in aliphatischen Lösungsmitteln, ist aber in aromatischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Allerdings zersetzt sich der Komplex in Lösung bei Raumtemperatur bereits nach einem Tag.

Ähnlich wurde $[Tp^{tBu,Me}Y(Me)(AlMe_4)]$ ^[27] mit $HALMe_2$ umgesetzt, allerdings nach einem leicht veränderten Synthesansatz. Da wir ein Produkt vergleichbar zu **1** erwarteten, wurde die Reaktion in *n*-Hexan ausgeführt (Schema 1), um Zersetzung zu vermeiden und die Entfernung des anfallenden Reaktionsprodukts Trimethylaluminium zu erleichtern. Die geringe Löslichkeit der Tp -Komplexe in *n*-Hexan ermöglichte die Isolierung des reinen Produkts durch einfaches Waschen mit *n*-Hexan. Das Produkt wurde als $[Tp^{tBu,Me}Y((\mu-H)AlMe_3)_2]$ (**2**) identifiziert, das Yttrium-Analogon zu **1**. Die NMR-Spektren von **2** gewährten weitere Einblicke in die Bindungssituation wegen des Auftretens von ausgeprägten Kopplungsmustern, die durch das Vorhandensein des ^{89}Y -Kerns verursacht werden. Wie im Fall von **1** wurde in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für den $Tp^{tBu,Me}$ -Liganden nur ein Signalsatz erhalten. Das 1H -NMR-Spektrum zeigte außerdem ein Dublett bei $\delta = 5.05$ ppm mit einer Kopplungskonstanten $^1J(Y,H) = 30.8$ Hz für die verbrückenden Hydrido-Liganden, einem Wert, der beträchtlich größer ist als die Y-H-Kopplungskonstanten von $[(Tp^{Me_2}YH_2)_4]$ ($^1J(Y,H) = 12.1$ Hz)^[15] und $[(Tp^{iPr_2}YH_2)_3]$ ($^1J(Y,H) = 15.6$ Hz),^[28] der aber im Bereich der Kopplungskonstanten liegt, die von Hou et al. für Komplexe der Art $[(C_5Me_4R)YH_2]_n(thf)_x$ ($R = SiMe_3$, $n = 5$, $x = 0$, $^1J(Y,H) = 35.8$ Hz; $R = Me$, $n = 5$, $x = 2$, $^1J(Y,H) = 32.8$ Hz)^[6] mithilfe von Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie ermittelt wurden. Zwischen den Aluminat-Methylgruppen und dem Yttrium-Metallzentrum wird keine Kopplung beobachtet, ein Hinweis darauf, dass die Bindung nur über den Hydrido-Liganden erfolgt. Das ^{89}Y -NMR-Spektrum von **2**, das mithilfe eines ^{89}Y -DEPT45-NMR-Experiments erhalten wurde, zeigt ein scharfes Signal bei $\delta = 404.27$ ppm, das sich gut mit dem von $[(Tp^{Me_2}YH_2)_4]$ ($\delta = 453.76$ ppm)^[15] vergleichen lässt, zieht man den Bereich der chemischen Verschiebung für ^{89}Y von ungefähr $\delta = 1300$ ppm mit in Betracht. Die eher tieffeldverschobene Resonanz von **2** könnte dabei auf eine geringe Abschirmung des ^{89}Y -Kerns hindeuten.^[29]

Die Festkörperstrukturen von **1** und **2** konnten eindeutig röntgenkristallographisch bestimmt werden, wobei sich

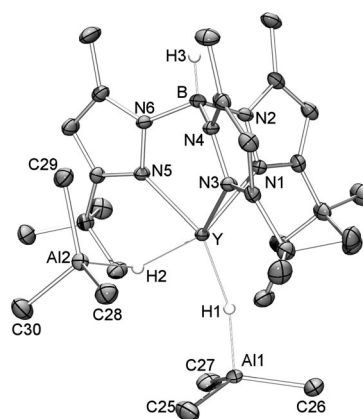


Abbildung 1. Festkörperstruktur von **2** mit Ellipsoiden, die 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit beschreiben. Wasserstoffatome außer B-H und den verbrückenden Hydrido-Liganden sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für **2**: Y-N1 2.389(2), Y-N3 2.314(2), Y-N5 2.312(2), Y-H1 2.05(2), Y-H2 2.11(2), Al-H1 1.72(2), Al-H2 1.70(2), Y...Al1 3.7471(7), Y...Al2 3.712(2); H1-Y-H2 92.7(7), Y-H1-Al1 165(2), Y-H2-Al2 153(2), N1-Y-H2 154.2(5), N5-Y-H1 134.1(5), N3-Y-H1 131.0(5); und **1**: Lu-N1 2.351(2), Lu-N3 2.264(2), Lu-N5 2.261(2), Lu-H1 2.04(3), Lu-H2 2.09(2), Al-H1 1.71(3), Al-H2 1.68(2), Lu...Al1 3.7090(8), Lu...Al2 3.6667(9); H1-Lu-H2 94.6(10), Lu-H1-Al1 162(2), Lu-H2-Al2 153(2), N1-Lu-H2 156.1(7), N5-Lu-H1 134.6(8), N3-Lu-H1 128.8(8).

zeigte, dass die Strukturen der beiden Komplexe, von denen die repräsentative Yttrium-Struktur in Abbildung 1 dargestellt ist, isomorph sind. In beiden Komplexen kann man die Koordinationsgeometrie um die Lanthanoid-Metallzentren am besten als verzerrt trigonal-bipyramidal beschreiben, wobei N1 und H2 die apikalen Positionen besetzen ((N1-Ln-H2: $Ln = Lu$ 156.1(7)°, $Ln = Y$ 154.2(5)°)) und N3, N5 sowie H1 in der äquatorialen Ebene liegen. Der Tp -Ligand nimmt den häufig beobachteten κ^3 -Koordinationsmodus ein, mit zwei kürzeren und einer längeren Ln-N-Bindung.

Insgesamt sind die Ln-N-Bindungen in **1** (2.261(2)–2.251(2) Å) und **2** (2.312(2)–2.389(2) Å) etwas kürzer als in den jeweiligen Ausgangsverbindungen $[Tp^{tBu,Me}LuMe_2]$ (2.339(2)–2.383(2) Å)^[16] und $[Tp^{tBu,Me}Y(Me)(AlMe_4)]$ (2.357(2)–2.318(2) Å).^[27a] Vergleicht man die Ln-H-Abstände (**1**: 2.04(3)/2.09(2) Å; **2**: 2.06(2)/2.11(2) Å) mit denjenigen, die in anderen $[TpLnH_2]$ -Komplexen gefunden werden, zeigt sich, dass sie gut innerhalb des beobachteten Bereichs für $[(Tp^{Me_2}LuH_2)_4]$ (1.87(6)–1.91(4) Å),^[15] $[(Tp^{iPr_2}LuH_2)_3]$ (2.00(3)–2.05(3) Å),^[28] $[(Tp^{Me_2}YH_2)_4]$ (1.94(4)–1.97(4) Å)^[15] und $[(Tp^{iPr_2}YH_2)_3]$ (2.01(2)–2.08(2) Å) liegen.^[28] Dementsprechend sind die Ln...Al-Abstände in beiden Komplexen viel kleiner als in $[Tp^{tBu,Me}Y(Me)(AlMe_4)]$ (4.7086(7) Å), was nicht weiter überrascht, da die Verbrückung über eine Hydrido- und nicht über eine Methylgruppe erfolgt.

Versuche, die Trimethylaluminium-Reste durch Anlegen von Hochvakuum oder donorinduzierte Aluminat-Spaltung mithilfe von Diethylether zu entfernen, um die Dihydrid-Komplexe $[Tp^{tBu,Me}LnH_2]$ zu erhalten, führten nur zur Bildung von Produktmischungen und Zersetzung, angezeigt durch die Entstehung von Methan. Um zu untersuchen, ob diese Dimetallkomplexe eine Hydrid-artige Reaktivität

zeigen, wurden **1** und **2** mit Dimethylanilin umgesetzt; eine kleine Menge an Diethylether wurde zugegeben, um der Adduktbildung zwischen Trimethylaluminium und Anilin entgegenzuwirken (Schema 1). Im Falle einer zweifachen Deprotonierung des Dimethylanilins würde dies letztlich zu Imid-Komplexen führen.^[30] Nach Aufarbeitung der Reaktionsgemische konnten die Imid-Dimetallkomplexe $[\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\text{Ln}\{\mu\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})(\mu\text{-H})\text{AlMe}_2\}]$ ($\text{Ln} = \text{Lu}$ (**3**), Y (**4**)) isoliert und charakterisiert werden. Die Komplexe **3** und **4** sind nur schwer löslich in aliphatischen Lösungsmitteln, lösen sich aber in aromatischen Solventien, wobei allerdings wie auch bei **1** und **2** Zersetzung eintritt.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **3** und **4** enthalten jeweils nur einen Signalsatz für den $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}$ -Liganden, der im Vergleich zu denen der Dihydrid-Ausgangsverbindungen leicht verschoben ist. Auch ist für die Imid-Dimethylphenylgruppe nur ein Signalsatz im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum vorhanden. Für Komplex **4** kann ein breites Dublett bei $\delta = 6.57$ ppm dem verbrückenden Hydrido-Liganden zugeordnet werden; die Kopplungskonstante von $^1J(\text{Y,H}) = 36.2$ Hz ist größer als die für **2** beobachtete, aber immer noch im Bereich der Yttrium-Hydrido-Kopplungskonstanten, die von Hou et al. berichtet wurden (siehe oben).^[6] Im ^{89}Y -NMR-Spektrum ist nur ein scharfes Signal bei $\delta = 467.81$ ppm zu sehen, das weiter tieffeldverschoben ist als bei **2**.

Wie für die Dihydrid-Komplexe **1** und **2** kann man die Koordinationsgeometrie um das Yttrium-Metallzentrum am besten als verzerrt trigonal-bipyramidal beschreiben, mit N1 und H2 in der apikalen Position ($\text{N1-Y-H2 } 173(2)^\circ$) sowie N3, N5 und N7 in der äquatorialen Ebene (Abbildung 2).^[17] Der $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}$ -Ligand nimmt den üblichen κ^3 -Koordinationsmodus an, aber die Y-N-Bindungen sind in **4** fast gleich lang, im Unterschied zu den regelmäßig beobachteten zwei kürzeren und einer längeren Ln-N-Bindung (siehe oben). Der Y-H-

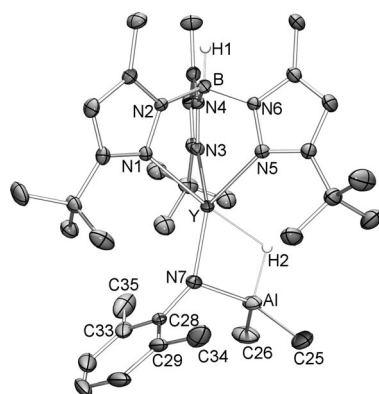


Abbildung 2. Festkörperstruktur von **4** mit Ellipsoiden, die 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit beschreiben. Gezeigt ist das Strukturmodell mit verbrückendem Hydrido-Liganden zwischen Yttrium und Aluminium.^[17] Die Fehlordnung in einer der *tert*-Butylgruppen, das Lösungsmittel Toluol und die Wasserstoffatome außer B-H und verbrückendem Hydrido-Liganden sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **4**: Y-N1 2.428(2), Y-N3 2.433(2), Y-N5 2.430(2), Y-N7 2.133(2), Y-H2 2.18(5), Al-H2 1.61(4), Al-N7 1.891(2), Y...Al 3.0534(7); N1-Y-H2 173(2), N5-Y-N7 132.56(7), N1-Y-N7 115.79(7), N7-Y-H2 68(2), N7-Al-H2 87(2), Y-N7-C28 145.1(2), Y-H2-Al 107(2).

Abstand in **4** ist etwas größer als in **2** (2.18(5) gegenüber 2.05(2)/2.11(2) Å), während der Al-H-Abstand kleiner ist. Vergleicht man die Y-N(Imid)-Bindungslänge in **4** (Y-N7 2.133(2) Å) mit denen anderer Yttrium-Imid-Komplexe wie des tetrameren $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3\text{Y}(\mu_3\text{-N})\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]$ (2.193(3)–2.342(3) Å)^[30] und des dimeren $[(\text{AlMe}_4)\text{Y}(\mu_2\text{-NMe}_2)_2]$ (2.1089(9)/2.2909(9) Å)^[31] ($\text{Me}_2 = \text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3\text{-2,4,6}$), zeigt sich, dass sie im erwarteten Bereich liegt. Der Abstand zwischen Yttrium und Aluminium ist viel kleiner als in der Ausgangsverbindung **2**, was durch die Bildung eines viergliedrigen Metallacyclus bedingt ist. Es ist erwähnenswert, dass Monoseltenerdmetall-Imid-Komplexe immer noch schwer zu fassen sind und bisher nur im Falle des kleinsten Sc^{III} -Metallzentrums strukturell bestätigt wurden (siehe ESI, Chart S2).^[26,32–34]

In der hier vorgestellten Studie konnten wir die ersten Hydrido-verbrückten Lanthanoid-Hydrid-Trimethylaluminium-Komplexe von Yttrium und Lutetium synthetisieren, ausgehend von den Methylvorstufen unter Verwendung des sperrigen Tris(pyrazolyl)borato-Liganden $\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}$. ^{89}Y -DEPT45-NMR-Spektroskopie sowie Einkristalldiffraktometrie wiesen eindeutig die Bildung monomerer Monoseltenerdmetallkomplexe $[\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\text{Ln}(\text{HAlMe}_2)_2]$ nach. Die Umsetzung mit äquimolaren Mengen an Dimethylanilin resultiert in seltenen Monoseltenerdmetall-Imid-Komplexen des Typs $[\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\text{Ln}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})(\text{HAlMe}_2)]$. Folglich zeigen die Heterodimetallkomplexe $[\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\text{Ln}(\text{HAlMe}_2)_2]$ Hydrid-ähnliche Reaktivität und können als „maskierte Hydrid-Komplexe“ bezeichnet werden, ähnlich den Tetramethylaluminat-Komplexen, die auch „getarnte Alkyle“ genannt werden.^[35]

Experimentelles

Synthese von 2: Eine Suspension von $[\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\text{Y}(\text{Me})(\text{AlMe}_2)]$ (50 mg, 0.08 mmol) in 2 mL *n*-Hexan wurde mit einer Lösung von HAlMe_2 (9 mg, 0.16 mmol) in 1 mL *n*-Hexan versetzt und die Reaktionsmischung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden die in *n*-Hexan löslichen Bestandteile entfernt, der übrige weiße Feststoff wurde mit 2×2 mL *n*-Hexan gewaschen und vorsichtig unter Vakuum getrocknet (30 mg, 0.05 mmol, 62%). Umkristallisieren aus einer Toluol/*n*-Hexan-Mischung (3:1) ergab für die kristallographische Analyse geeignete Kristalle. ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 500 MHz, -35°C): $\delta = 5.34$ (s, 3H, 4-pz-H), 5.05 (d, 2H, $^1J(\text{Y,H}) = 30.8$ Hz, Y-H-Al), 4.41 (vbs, 1H, B-H), 1.87 (s, 9H, pz-CH₃), 1.30 (s, 27H, pz-C(CH₃)), -0.41 ppm (s, 18H, Al(CH₃)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 126 MHz, -35°C): $\delta = 165.0$ (5-pz-C), 148.2 (3-pz-C), 103.4 (4-pz-C), 33.1 (pz-C(CH₃)), 31.6 (pz-C(CH₃)), 12.9 (pz-CH₃), -6.7 ppm (Al(CH₃)). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 160 MHz, 25°C): $\delta = -8.13$ ppm. ^{89}Y -DEPT45-NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25 MHz, -35°C): $\delta = 404.27$ ppm. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3129$ w, 2965 s, 2934 s, 2880 s, 2815 s, 2569 m, 1692 vbrs, 1534 m, 1475 w, 1437 m, 1381 w, 1341 m, 1325 w, 1243 w, 1166 s, 1126 m, 1065 m, 1030 m, 987 w, 838 w, 805 m, 770 s, 688 s, 599 m, 519 cm^{-1} . Elementaranalyse [%] ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{BN}_6\text{Y}$ (658.53 g mol^{-1}): C 54.71, H 9.18, N 12.76; gef.: C 55.14, H 8.21, N 12.78.

Synthese von 4: Eine Suspension von **2** (66 mg, 0.1 mmol) in *n*-Hexan (1 mL) wurde tropfenweise mit drei Äquivalenten Diethylether (31 μL , 0.3 mmol) und einer Lösung von $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6})$ (12 mg, 0.1 mmol) in *n*-Hexan (1.5 mL) versetzt. Während die Reaktionsmischung 15 min gerührt wurde, war Gasentwicklung zu beobachten, und die Suspension verfärbte sich gelblich. Danach wurde der weiße Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt, mit $2 \times$

1.5 mL *n*-Hexan gewaschen und unter Vakuum getrocknet, um **4** in 77% Ausbeute zu erhalten (53 mg, 0.077 mmol). Kristalle für die kristallographische Analyse wurden durch Umkristallisieren aus Toluol erhalten. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 500 MHz, 25°C): δ = 7.11 (d, 2H, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, Ar- H_{meta}), 6.68 (t, 1H, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, Ar- H_{para}), 6.57 (d, 1H, $^1J(\text{Y,H})$ = 36.2 Hz, Y- $H\text{-Al}$), 5.57 (s, 3H, 4- pz-H), 4.16 (brs, 1H, B- H), 2.34 (s, 6H, Ar- CH_3), 1.97 (s, 9H, pz-CH_3), 1.35 (s, 27H, $\text{pz-C}(\text{CH}_3)_3$), 0.09 ppm (s, 6H, Al- CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 126 MHz, 25°C): δ = 166.5 (5- pz-C), 160.5 (Ar- C_{ipso}), 147.3 (3- pz-C), 127.9 (Ar- C_{meta}), 126.4 (Ar- C_{ortho}), 115.0 (Ar- C_{para}), 104.4 (4- pz-C), 32.0 ($\text{pz-C}(\text{CH}_3)_3$), 30.8 ($\text{pz-C}(\text{CH}_3)_3$), 22.9 (Ar- CH_3), 12.9 (pz-CH_3), -4.3 ppm (Al(CH_3)₂). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 160 MHz, 25°C): δ = -7.93 ppm. $^{89}\text{Y-DEPT45-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 MHz, 25°C): δ = 467.81 ppm. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056 w, 3022 w, 2964 s, 2930 s, 2881 m, 2817 w, 2578 w, 1586 w, 1541 s, 1506 w, 1489 m, 1471 s, 1460 s, 1419 s, 1380 m, 1374 m, 1363 s, 1343 s, 1322 s, 1244 s, 1205 s, 1194 s, 1175 s, 1126 m, 1097 m, 1067 s, 1026 m, 1015 m, 985 m, 942 w, 911 w, 873 s, 845 w, 831 w, 803 m, 795 s, 786 m, 770 s, 759 s, 732 s, 720 s, 705 s, 697 s, 679 s, 648 s, 617 w, 606 m, 569 w, 533 w, 518 m, 499 m, 466 w, 442 w cm^{-1} . Elementaranalyse [%] ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{AlBN}_7\text{Y}$ (689.55 g mol^{-1}): C 59.22, H 8.19, N 14.22; gef.: C 59.00, H 7.39, N 13.67.

Die kompletten experimentellen und analytischen Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen enthalten.

Eingegangen am 2. August 2013,
veränderte Fassung am 5. September 2013
Online veröffentlicht am 16. Oktober 2013

Stichwörter: Aluminium · Hydride · Lutetium ·
NMR-Spektroskopie · Yttrium

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4354–4361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4280–4286.
- [2] a) C. Weidenthaler, A. Pommerin, M. Felderhoff, W. Sun, C. Wolverson, B. Bogdanović, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16735–16743; b) A. Pommerin, A. Wosylus, M. Felderhoff, F. Schüth, C. Weidenthaler, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4143–4150.
- [3] a) M. Nishiura, Z. Hou, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 257–268; b) M. Konkol, J. Okuda, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1577–1591; c) Z. Hou, M. Nishiura, T. Shima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2535–2545.
- [4] L. Maron, E. L. Werkema, L. Perrin, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 279–292.
- [5] J. Cheng, T. Shima, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1897–1900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1857–1860.
- [6] T. Shima, M. Nishiura, Z. Hou, *Organometallics* **2011**, *30*, 2513–2524.
- [7] J. Cheng, K. Saliu, M. J. Ferguson, R. McDonald, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2696–2702.
- [8] E. Abinet, D. Martin, S. Standfuss, H. Kulinna, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 15014–15026.
- [9] D. M. Lyubov, C. Döring, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. S. Shavrin, R. Kempe, A. A. Trifonov, *Organometallics* **2008**, *27*, 2905–2907.
- [10] A. G. Avent, F. G. N. Cloke, B. R. Elvidge, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 1083–1096.
- [11] a) L. Hasinoff, J. Takats, X. W. Zhang, A. H. Bond, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8833–8834; b) J. Cheng, J. Takats, M. J. Ferguson, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1544–1545; c) X. W. Zhang, G. H. Maunders, S. Giessmann, R. MacDonald, M. J. Ferguson, A. H. Bond, R. D. Rogers, A. Sella, J. Takats, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 195–210.
- [12] G. M. Ferrence, A. J. Arduengo, A. Jockisch, H.-J. Kim, R. McDonald, J. Takats, *J. Alloys Compd.* **2006**, *418*, 184–188.
- [13] G. H. Maunders, A. Sella, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2689–2690.
- [14] G. M. Ferrence, R. McDonald, J. Takats, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2372–2376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2233–2237.
- [15] J. Cheng, K. Saliu, G. Y. Kiel, M. J. Ferguson, R. McDonald, J. Takats, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4988–4991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4910–4913.
- [16] M. Zimmermann, R. Litlabø, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Organometallics* **2009**, *28*, 6646–6649.
- [17] **1** ($\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{BN}_6\text{Lu}$, M_r = 744.58 g mol^{-1}) kristallisiert aus Toluol in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit a = 11.1043(15), b = 31.265(4), c = 12.1721(17) Å, β = 114.812(2)°, V = 3835.8(9) Å³ und $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.289 g cm^{-3} für Z = 4. Die Daten wurden bei 173(2) K auf einem Bruker-SMART-APEX-II-System aufgenommen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, und die Verfeinerung des Strukturmodells nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf 7027 (alle Daten) und 6814 Reflexen ($I > 2.0\sigma(I)$) konvergierte zum jeweils finalen $R1$ = 0.0178 und $wR2$ = 0.0388. **2** ($\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{BN}_6\text{Y}$, M_r = 658.52 g mol^{-1}) kristallisiert aus Toluol in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit a = 11.0804(3), b = 31.3878(9), c = 12.2230(4) Å, β = 114.4610(10)°, V = 3869.5(2) Å³ und $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.130 g cm^{-3} für Z = 4. Die Daten wurden bei 100(2) K auf einem Bruker-APEX-DUO-System gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, und die Verfeinerung des Strukturmodells nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf 11916 (alle Daten) und 10301 Reflexen ($I > 2.0\sigma(I)$) konvergierte zum jeweils finalen $R1$ = 0.0300 und $wR2$ = 0.0717. **4** ($\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{AlBN}_7\text{Y}$, M_r = 689.55 g mol^{-1}) kristallisiert aus Toluol in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit a = 20.3531(4), b = 9.5377(2), c = 22.3930(4) Å, β = 112.7592(10)°, V = 4008.51(14) Å³ und $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.224 g cm^{-3} für Z = 2. Die Daten wurden bei 100(2) K auf einem Bruker-APEX-DUO-System gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, und die Verfeinerung des Strukturmodells nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf 9938 (alle Daten) und 7959 Reflexen ($I > 2.0\sigma(I)$) konvergierte zum jeweils finalen $R1$ = 0.0410 und $wR2$ = 0.0843. Die Festkörperstruktur von **4** zeigt eine Besetzungsfehlordnung auf der Position des Hydrido-Liganden, welcher das Yttrium- und Aluminium-Metallzentrum verbrückt, unter Beteiligung des Hydrido-Liganden und einer Methylgruppe. Die Modellierung dieser Besetzungsfehlordnung zeigte, dass die Struktur mit dem verbrückenden Hydrido-Liganden zwischen den Metallzentren zu 67% zum finalen Strukturmodell beiträgt und die methylverbrückte Struktur (siehe ESI) entsprechend zu 33%. Für den Fall der verbrückenden Methylgruppe konnte keine zweite Besetzungsfehlordnung gefunden werden, die die Position eines terminalen Hydrido-Liganden gezeigt hätte. CCDC 942759 (**1**), 942760 (**2**) und 953181 (**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.
- [18] Die Bildung solcher Addukte ist jedoch für Übergangsmetallkomplexe sehr wohl bekannt, wo mehrere Komplexe wie $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\mu\text{-H})\text{AlEt}_3]^{[19]}$, $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}][(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-Me}_3\text{SiCCH})(\mu\text{-H})(\text{iBu}_2\text{Al})]^{[20]}$ und $[(\text{Me}_2\text{Si})_2(\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Zr}(\mu\text{-H})_3(\text{Al}(\text{iBu})_2)]^{[21]}$ strukturell charakterisiert wurden.
- [19] J. Kopf, H. J. Vollmer, W. Kaminsky, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, *9*, 985–990.
- [20] V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2004**, *23*, 4160–4165.
- [21] S. M. Baldwin, J. E. Bercaw, L. M. Henling, M. W. Day, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1805–1813.
- [22] S. Y. Knjazhanski, B. M. Bulychov, V. K. Belsky, G. L. Solovchik, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 173–179.

- [23] V. K. Belsky, A. B. Erofeev, B. M. Bulychov, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 265, 123–133.
- [24] V. K. Bel'skii, B. M. Bulychov, A. B. Erofeev, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, 107–111.
- [25] S. Y. Knjazhanskij, B. M. Bulychov, O. K. Kireeva, V. K. Belsky, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 11–22.
- [26] Die Reaktion von Komplex $[\text{LScCl}_2]$ ($\text{L} = (\text{Ar})\text{NC}(\text{tBu})\text{CHC}(\text{tBu})\text{N}(\text{Ar})$; $\text{Ar} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) mit LiBEt_3H resultierte in der nucleophilen Zersetzung eines β -Diketiminato-Hilfsliganden und Bildung eines Imids: K. D. Conroy, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2009**, 28, 6228–6233.
- [27] a) R. Litlabø, M. Zimmermann, K. Saliu, J. Takats, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9702–9706; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9560–9564; b) M. Zimmermann, J. Takats, G. Kiel, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Chem. Commun.* **2008**, 612–614.
- [28] J. Cheng, M. J. Ferguson, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2–3.
- [29] a) C. J. Schaverien, *Organometallics* **1994**, 13, 69–82; b) R. E. White, T. P. Hanusa, *Organometallics* **2006**, 25, 5621–5630.
- [30] Der tetramere Komplex $[\{(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Y}(\mu_3\text{-N})\text{CH}_2\text{Ph}\}]_4$ wurde durch Umsetzung des Dihydrid-Komplexes $[\{(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Y}(\mu\text{-H})_2\}_4(\text{thf})]$ mit Benzonitril erhalten: a) D. Cui, O. Tardif, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1312–1313; b) D. Cui, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 981–984; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 959–962.
- [31] D. Schädle, C. Schädle, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Organometallics* **2012**, 31, 5101–5107.
- [32] a) E. Lu, Y. Li, Y. Chen, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4469–4471; b) T. Chu, W. E. Piers, J. L. Dutton, M. Parvez, *Organometallics* **2013**, 32, 1159–1165; c) E. Lu, J. Chu, Y. Chen, M. V. Borzov, G. Li, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 743–745; d) J. Chu, E. Lu, Z. Liu, Y. Chen, X. Leng, H. Song, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7819–7822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7677–7680.
- [33] Umsetzung des primären Amid-Komplexes $[(\text{PNP})\text{Sc}(\text{NHAr})(\text{Me})]$ ($\text{PNP} = \text{N}[2\text{-P}(\text{CHMe}_2)_2\text{-4-methylphenyl}]_2$; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{iPr}_2\text{-2,6}$) mit Trimethylaluminum ergab den Imid-Komplex $[(\text{PNP})\text{Sc}[\text{N}(\text{Ar})\text{Al}(\text{CH}_3)_3]]$; J. Scott, F. Basuli, A. R. Fout, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8630–8633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8502–8505.
- [34] Übersichtsartikel zum Thema Seltenerdmetall-Imid-Komplexe: a) O. T. Summerscales, J. C. Gordon, *RSC Adv.* **2013**, 3, 6682–6692; b) G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, *Dalton Trans.* **2004**, 2387–2393.
- [35] 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.