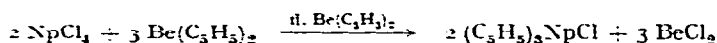


Tricyclopentadienylneptunium-chlorid

Vor kurzem konnten wir berichten¹, dass bei Neutronenbeschuss von $(C_5H_5)_3\text{-}^{238}\text{UCl}$ und $(C_5H_5)_3\text{-}^{238}\text{UF}$ (Ref. 2) über eine ^{239}U ranverbindung als Zwischenstufe, durch nachfolgenden β^- -Zerfall des Zentralatoms, die entsprechenden Tricyclopentadienylhalogenide des ^{239}Np eptuniums trägerfrei gebildet werden. Die Eigenschaften der entstandenen Komplexe, wie Sublimierbarkeit, Löslichkeit in organischen Medien und thermische Stabilität, liessen es sinnvoll erscheinen eine präparative Synthese, ausgehend von Neptuniumhalogeniden durchzuführen.

Durch Chlorieren von $^{237}\text{NpO}_2$ mit einem Gemisch von Cl_2 und CCl_4 bei 450–800° erhielten wir reines, braunes, aus der Reaktionszone absublimerendes NpCl_4 . Dieses wurde in einer Schmelzenreaktion mit $\text{Be}(C_5H_5)_2$ bei etwa 70° gemäss



zu Tricyclopentadienylneptunium-chlorid umgesetzt und anschliessend durch fraktionierende Sublimation bei 100° im Hochvakuum mit 45 % Ausbeute isoliert.

Tricyclopentadienylneptunium-chlorid stellt eine dunkelbraune, mässig luftempfindliche, sich oberhalb 330° zersetzende Substanz dar, die sich in trockenem, luftfreiem Benzol monomer mit brauner Farbe löst. Stehenlassen der Lösung an der Luft führt nach einigen Minuten zur Abscheidung weisser Flocken. Halbkonz. HNO_3 greift $(C_5H_5)_3\text{NpCl}$ unter Bildung einer rotbraunen Lösung an, in der das Halogen nachgewiesen werden kann.

Die IR-Spektren, aufgenommen in Nujol/Hostaflon, beweisen das Vorhandensein von symmetrischen Fünfringen durch die Anwesenheit der Banden bei 789/806/825 cm^{-1} (ν_{CH}), 866 cm^{-1} , 907 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} (δ_{CH}), 1060 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} (ν_{CH}), 1393 cm^{-1} (ω_{CC}), 3094 cm^{-1} (ν_{CH}). Anzahl und Lage der Banden stimmen fast vollständig mit denen des $(C_5H_5)_3\text{UCl}$ überein, sodass für $(C_5H_5)_3\text{NpCl}$ eine dem Tricyclopentadienyluranchlorid analoge Struktur und ähnliche Bindungsverhältnisse zu folgern sind.

Wie wir auf Grund unserer Versuche zur trägerfreien Darstellung des Tricyclopentadienylneptuniumchlorid- ^{239}Np erwartet haben, schliesst sich demnach das Element Neptunium in seiner Tendenz Cyclopentadienylkomplexe zu bilden, eng an das Uran an. Verbindungstypen $(C_5H_5)_3\text{MHal}$ scheinen auch hier bevorzugt zu sein. Deswegen entstehen bei Neptunium analog dem Uran² und im Gegensatz zu Plutonium³, und Americium⁴ aus NpCl_3 und NpF_3 in Reaktionen mit $\text{Be}(C_5H_5)_2$ leicht Produkte, denen wir auf Grund des Halogengehaltes, der Farbe und der Sublimationseigenschaften die Zusammensetzung $(C_5H_5)_3\text{NpCl}$ und $(C_5H_5)_3\text{NpF}$ (grüne Substanz) zuschreiben müssen.

Präparative Vorschrift

In einem senkrecht stehenden, mit zwei seitlichen Schliffansätzen versehenen Sublimationsrohr werden unter völligem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit 290 mg (0.76 mMol) sublimiertes NpCl_4 und 910 mg (6.55 mMol) $\text{Be}(C_5H_5)_2$ zusammengegeben, ein Rührmagnet wird hinzugefügt und das Rohr so verschlossen, dass ein Druckausgleich gegenüber der Atmosphäre durch ein Quecksilberventil möglich ist. Man erwärmt dann den mit Substanz gefüllten Teil des Gefässes vorsichtig etwa

4 Stdn. auf 65–70° und rührt die dabei entstehende Schmelze während dieser Zeit durch den Magneten. Am Ende der Reaktionszeit lässt man erkalten, führt unter Schutzgasgegenstrom einen mit Wasser kühlbaren Sublimationsfinger in das Rohr ein, schliesst das Rohr an eine Hochvakuumanlage an und heizt vorsichtig das Reaktionsgemenge auf. Bei der nun folgenden Sublimation sammelt man in einer ersten, bis 90° reichenden Fraktion, die gesamte Menge des nicht umgesetzten $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ am wassergekühlten Finger. Dieses Sublimat wird vollständig aus dem Rohr entfernt, anschliessend wird an den gereinigten Finger durch Steigern der Temperatur auf 100–105° das entstandene $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{NpCl}$ analysenrein sublimiert. Ausbeute ~ 150 mg entspr. etwa 45 % bez. auf NpCl_4 . (Gef.: C, 39.53; H, 3.86; Np, 51.19; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol, 462. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClNp}$ ber.: C, 38.52; H, 3.23; Np, 50.67%; Mol.-Gew., 467.75.)

Dank

Dem Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung danken wir für die grosszügige Unterstützung der Arbeit. Die Herren H. BILICH, M. BARTH und E. DORNBERGER halfen uns in wertvoller Weise bei der Durchführung der präparativen und analytischen Untersuchungen.

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule, München (Deutschland)*

*Lehrstuhl für Radiochemie, Universität Heidelberg (Deutschland)
und Kernforschungszentrum Karlsruhe (Deutschland)*

E. O. FISCHER

P. LAUBEREAU

F. BAUMGÄRTNER

B. KANELAKOPULOS

1 F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER UND P. LAUBEREAU, *Naturwissenschaften*, 20 (1965) 560.

2 E. O. FISCHER UND P. LAUBEREAU, unveröffentlicht.

3 F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER, B. KANELAKOPULOS UND P. LAUBEREAU, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 866.

4 F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER, B. KANELAKOPULOS UND P. LAUBEREAU, *Angew. Chem.*, im Erscheinen.

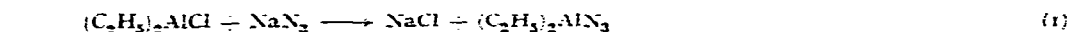
Eingegangen den 21. Oktober 1965

J. Organometal. Chem., 5 (1966) 583–584

Organoaluminum chemistry

III*. Diethylaluminum azide

Sodium azide is a convenient reagent for the preparation of organometallic azides, as evidenced by its utilization in the formation of dimethylgermanium diazide and trimethylgermanium azide from the corresponding chlorogermanium compounds². Alkylaluminum halides also readily undergo displacement reactions with some metallic salts, and we have used the reaction of diethylaluminum chloride with sodium azide to prepare diethylaluminum azide (eqn. 1) in good yield.



* For Part II see ref. 1.

J. Organometal. Chem., 5 (1966) 584–586