

KOMPLEXE VON LANTHANIDEN-TRICYCLOPENTADIENYLEN MIT BASEN

ERNST OTTO FISCHER UND HARTMUT FISCHER

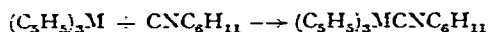
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)

(Eingegangen den 26. November 1965)

Bereits in der ersten ausführlichen Veröffentlichung über Tricyclopentadienyle der Lanthaniden¹ wird erwähnt, dass $(C_5H_5)_3Pr$ und $(C_5H_5)_3Sm$ mit Ammoniak Additionsverbindungen der ungefähren Zusammensetzung $(C_5H_5)_3MNH_3$ bilden. Wie man auf Grund der sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften der Lanthaniden erwarten durfte, ist diese Adduktbildung nicht auf die Tricyclopentadienyle des Praseodyms und Samariums beschränkt. Unsere Untersuchungen zeigten, dass ausser Ammoniak auch andere Liganden L mit Lanthaniden-tricyclopentadienyle zu Komplexen des Typs $(C_5H_5)_3ML$ reagieren. So konnten wir eine Reihe von Cyclohexylisonitril-Komplexen darstellen, über die wir schon kurz berichteten², ausserdem isolierten wir die Additionsverbindungen des $(C_5H_5)_3Yb$ mit Triphenylphosphin, Ammoniak und Tetrahydrofuran. Während der Durchführung unserer Arbeiten wurde von Dubeck³ das Tetrahydrofuranat des Tricyclopentadienyleuropiums beschrieben. Diese Verbindung, die gleichfalls zur Reihe der Additionsverbindungen der Lanthaniden-tricyclopentadienyle mit Basen gehört, ist insofern besonders bemerkenswert, als das reine Tricyclopentadienyleuropium bis jetzt nicht dargestellt werden konnte.

DIE KOMPLEXE DER TRICYCLOPENTADIENYLE DES YTTRIUMS, NEODYMS, TERBIUMS, HOLMIUMS UND YTTERBIUMS MIT CYCLOHEXYLISONITRIL

Die Synthese dieser Komplexe gelingt auf einfachem Wege, indem man die Metall-tricyclopentadienyle mit Cyclohexylisonitril in Benzol umsetzt. Die Reaktion verläuft schnell und quantitativ nach der Gleichung



Die durch die Extraktion mit Pentan oder auch Sublimation aus dem Rohprodukt erhältlichen reinen Verbindungen sind alle oxydations-, vor allem aber extrem hydrolyse empfindlich. Durch Wasser werden sie augenblicklich unter Bildung von Metallhydroxid, Cyclopentadien und Cyclohexylisonitril zersetzt. Thermisch sind sie jedoch relativ beständig. Unter N_2 sind sie schmelzbar, und erst bei stärkerem Erhitzen, ca. oberhalb 240° , deutet Dunkelfärbung der Schmelzen auf beginnende Zersetzung hin. Wie bei den Lanthaniden-tricyclopentadienyle ändern sich auch bei deren Cyclohexylisonitril-Komplexen die Schmelzpunkte systematisch mit dem Ionenradius. Während bei ersteren die Schmelzpunkte sinken, je kleiner das Zentralion wird, steigen sie bei den Cyclohexylisonitril-Komplexen etwas an.

In Benzol und Äthern lösen sich die Komplexe gut, in Pentan und Hexan jedoch

nur mässig. Aus dem Elektronen-Spektrum des $(C_5H_5)_3YbCNC_6H_{11}$ in Benzol ist zu erkennen, dass in diesem Solvens keine merkliche Dissoziation im Sinne einer Umkehrung der Bildungs-gleichung erfolgt⁴.

Die Komplexe des Nd, Tb, Ho und Yb sind erwartungsgemäss paramagnetisch. Die Suszeptibilitäten wurden in benzolischer Lösung aus der Verschiebung von NMR-Signalen bestimmt^{5,6}. Die daraus berechneten magnetischen Momente, die mit den für die entsprechenden freien Ionen ermittelten nahezu übereinstimmen, sind in Tabelle 1 nebst Farben und Schmelzpunkten der einzelnen Verbindungen aufgeführt.

TABELLE 1

EIGENSCHAFTEN DER CYCLOHEXYLISONITRIL-KOMPLEXE DER TRICYCLOPENTADIENYLE DES YTTRIUMS, NEODYMS, TERBIUMS, HOLMIUMS UND YTTERBIUMS

Verbindung	Farbe	Schmp. (°C)	$\chi_{Mol}^{2500^{\circ}K}$ ($10^{-6} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)	$\mu_{eff} \text{ gef.}$ (B.M.)	$\mu_{eff} \text{ theor.}^7$ (B.M.)
$(C_5H_5)_3YCNC_6H_{11}$	farblos	165	diamagnet.		
$(C_5H_5)_3NdCNC_6H_{11}$	violett	147	+ 4.740	3.4	3.7
$(C_5H_5)_3TbCNC_6H_{11}$	farblos	162	+ 42.100	10.1	9.7
$(C_5H_5)_3HoCNC_6H_{11}$	gelb	165	+ 47.300	10.6	10.4
$(C_5H_5)_3YbCNC_6H_{11}$	dunkelgrün	167	+ 8.120	4.4	4.5

Die IR-Spektren aller fünf bisher untersuchten Cyclohexylisonitril-Komplexe sind, wie zu erwarten ist, ausserordentlich ähnlich. Die wichtigsten Banden sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die für die Fünfringe nach der Lokalsymmetrie C_{5v} zu erwartenden 7 infrarot-aktiven Normalschwingungen lassen sich in den Spektren, wie unten angegeben ist, zuordnen, ausgenommen lediglich die CH-Valenzschwingung

TABELLE 2

IR-SPEKTREN DER CYCLOHEXYLISONITRIL-KOMPLEXE DER TRICYCLOPENTADIENYLE DES YTTRIUMS, NEODYMS, TERBIUMS, HOLMIUMS UND YTTERBIUMS

Aufgenommen in Nujol; Hostaffon, angegeben in cm^{-1} . Die Intensitäten wurden geschätzt. Es bedeuten: w = schwache, m = mittlere, s = starke, ss = sehr starke Absorption, sh = Schulter und br = breite Bande. \perp und \parallel bedeuten senkrecht bzw. parallel zu den fünfzähligen Achsen. Die in der Tabelle zugeordneten Banden kommen den Schwingungen der C_5H_5 -Ringe zu (ausgenommen die CN-Valenz), während die anderen aufgeführten Frequenzen den CC- und CH-Schwingungen des Cyclohexyrestes zuzuschreiben sind.

$(C_5H_5)_3Y-$ CNC_6H_{11}	$(C_5H_5)_3Nd-$ CNC_6H_{11}	$(C_5H_5)_3Tb-$ CNC_6H_{11}	$(C_5H_5)_3Ho-$ CNC_6H_{11}	$(C_5H_5)_3Yb-$ CNC_6H_{11}	Zuordnung
3096 w-m	3110 w-m	3077 w-m	3091 w-m	3091 w-m	CH-Valenz
2960 m-s	2963 m-s	2933 m-s	2950 m-s	2941 m-s	
2882 m	2886 m	2857 m	2874 m	2865 m	
2208 s	2207 s	2205 s	2205 s	2203 s	C≡N-Valenz
1452 m-s	1455 m-s	1449 m-s	1451 m-s	1449 m-s	
1445 m, sh	1447 m, sh	1443 m, sh	1443 m, sh	1445 m, sh	CC-Valenz
1371 m	1371 m	1369 m	1369 m	1368 m	
1320 w-m	1326 w	1318 w-m	1320 w-m	1321 m	CC-Valenz
1015 s	1014 s	1014 s	1015 s	1014 s	CH-Def. \perp
789 ss, br	781 ss, br	787 ss, br	789 ss, br	794 ss, br	CH-Def. \parallel
762 ss, br	755 ss, br	759 ss, br	762 ss, br	766 ss, br	

bei etwa 2940 cm^{-1} , die mit der entsprechenden, aber intensiveren Bande des Cyclohexylrestes zusammenfällt. Da keine Banden auftreten, die für konjugierte oder isolierte CC-Doppelbindungen charakteristisch sind, darf man annehmen, dass in diesen Verbindungen drei symmetrische Fünfringe zentrisch an das Zentralmetall gebunden sind.

Die CH-Deformationsbanden (||) erscheinen ebenso wie in den Lanthaniden-tricyclopentadienyle⁸ bei wesentlich höheren Frequenzen als in den "ionogenen" Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{K}$ oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$. Daraus ist eine erhebliche Verminderung der negativen Ladung an den Ringen und damit eine Abnahme der Polarität der Ring-Metall-Bindungen zu folgern.

Einen eindeutigen Hinweis auf kovalente Ring-Metall-Bindungen geben die IR-Spektren zwischen $600\text{--}60\text{ cm}^{-1}$. Nach den bisher durchgeführten Untersuchungen, die noch nicht abgeschlossen sind, zeigen sowohl die Lanthaniden-tricyclopentadienyle als auch deren Cyclohexylisonitril-Komplexe in diesem Bereich intensive Banden, die mit hoher Wahrscheinlichkeit Ring-Metall-Schwingungen zuzuordnen sind. Derartige Schwingungen lassen sich jedoch nur mit kovalenten Ring-Metall-Bindungen vereinbaren. Die vorläufige Auswertung dieser Spektren deutet zudem darauf hin, dass in den Tricyclopentadienyle der Lanthaniden die zentrisch gebundenen Fünfringe trigonal-pyramidal um das Metall angeordnet sind. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den in Benzol gefundenen Dipolmomenten des $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}$ von $\mu = + (0.85 \pm 0.09)$ D bzw. des $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Y}$ von $\mu = + (1.46 \pm 0.06)$ D, die ebenfalls für C_{3v} -Symmetrie dieser Moleküle sprechen.

In den IR-Spektren der Cyclohexylisonitril-Komplexe der Lanthaniden-tricyclopentadienyle erscheint erwartungsgemäss nur eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung. Aus ihrer Lage kann man Schlüsse auf die Art der Metall-Ligand-Bindung ziehen. Nach Cotton und Zingales⁹ sind die Isonitrile Liganden, die sowohl starke reine Donoren sein als auch Donor-Acceptor-Wirkung besitzen können. Welche der beiden Funktionen in einem Komplex für die Bildung stabiler Bindung überwiegend massgebend ist, hängt vor allem von der Oxydationsstufe und der Art des Zentralmetalls ab. Charakteristisch für solche Isonitril-Komplexe, deren Stabilität in erster Linie auf der Donorwirkung des Liganden beruht, ist eine Erhöhung der CN-Frequenz.

In den IR-Spektren der bisher untersuchten fünf Tricyclopentadienyl-cyclohexylisonitril-lanthaniden liegt die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande bei $2208\text{--}2203\text{ cm}^{-1}$, ist also um $73\text{--}78\text{ cm}^{-1}$ gegenüber der CN-Schwingung des freien Liganden, die bei 2130 cm^{-1} auftritt, nach grösseren Wellenzahlen verschoben. Die Kohlenstoff-Metall-Bindung in diesen Komplexen dürfte demnach eine σ -Donorbindung sein. In den Tricyclopentadienyl-cyclohexylisonitril-Komplexen der Lanthaniden tritt also erstmals eine stabile σ -Bindung zwischen diesen Metallen und Kohlenstoff auf.

KOMPLEXE DES TRICYCLOPENTADIENYLTTERBIUMS MIT TRIPHENYLPHOSPHIN, TETRAHYDROFURAN UND AMMONIAK

Da in den Cyclohexylisonitril-Komplexen die Ligand-Metall-Bindung überwiegend eine σ -Donorbindung ist, obwohl dieser Ligand sehr wohl π -Bindungen zu bilden vermag, darf man annehmen, dass die Lanthaniden-tricyclopentadienyle nur als Acceptoren wirken können. Es ist daher verständlich, dass sie mit Liganden, die selbst überwiegend Acceptoreigenschaften haben, keine stabilen Komplexe bilden. So

konnte z.B. mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur keinerlei Reaktion festgestellt werden.

Erwartungsgemäss reagieren die Tricyclopentadienyle der Lanthaniden jedoch mit Liganden, die genügend starke Donoren sind (z.B. Amine, Phosphine und Äther). Die dabei entstehenden Verbindungen sind hinsichtlich ihrer Struktur den entsprechenden Cyclohexylisonitril-Komplexen sehr ähnlich. Nachfolgend seien drei derartige Addukte kurz beschrieben, die in erster Linie für spektroskopische Untersuchungen synthetisiert wurden.

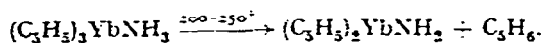
So führt die Umsetzung äquimolekularer Mengen von $(C_5H_5)_3Yb$ und $(C_6H_5)_3P$ in Benzol quantitativ zu $(C_5H_5)_3YbP(C_6H_5)_3$, das nach zweimaliger Pentanextraktion in dunkelgrünen Kristallen vom Schmp. 185° analysenrein erhalten wird. Die Verbindung ist luft-, vor allem aber sehr hydrolyseempfindlich. Sie löst sich gut in Benzol und Tetrahydrofuran, nur mässig dagegen in Pentan. Das IR-Spektrum (in Nujol/Hostafion) zeigt Absorptionen bei 3077 (w), 3039 (w), 2903 (w), 1475 (m), 1433 (m-s), 1311 (w), 1089 (m), 1014 (s), 790 (ss), 768 (ss), 748 (ss) und 698 (ss) cm^{-1} . Nachdem auch hier keine Banden erscheinen, die für isolierte oder konjugierte CC-Doppelbindungen kennzeichnend sind, darf man wiederum annehmen, dass drei symmetrische Fünfringe zentrisch an das Metall gebunden sind.

Als erster stabiler Tetrahydrofuran-Komplex eines Lanthaniden-tricyclopentadienyls war vor einiger Zeit das $(C_5H_5)_3EuOC_4H_8$ beschrieben worden³. Zur Bildung derartiger Tetrahydrofuranate erwiesen sich erwartungsgemäss auch andere Lanthaniden-tricyclopentadienyle als befähigt. So konnten wir die Verbindungen $(C_5H_5)_3MO-C_4H_8$ mit $M = Tb, Ho$ und Yb darstellen. Sie zeigen eine beachtliche thermische Stabilität und geben den komplex gebundenen Äther im Hochvakuum erst oberhalb -60° wieder ab. Im IR-Spektrum (Nujol/Hostafion) des grünen $(C_5H_5)_3YbOC_4H_8$ erscheinen Banden bei 3077 (w), 2963 (m), 2915 (m), 1443 (m), 1342 (m), 1242 (w), 1164 (m), 1010 (s), 838 (m-s), 797/781/764 (ss, br) cm^{-1} . Danach enthält auch diese Verbindung drei gleiche, zentrisch gebundene, symmetrische Fünfringe.

Die Anlagerung von Ammoniak an Lanthaniden-tricyclopentadienyle erfolgt in flüssigem NH_3 , obwohl sie sich darin nicht merklich lösen, sehr schnell⁴. Bei Einsatz von Tricyclopentadienylttrerbium erhält man grünes $(C_5H_5)_3YbNH_3$, in dem das Ammoniak so fest gebunden ist, dass der Komplex unverändert bei $150-160^\circ$ sublimiert werden kann. Die Ammoniak-Komplexe der Tricyclopentadienyle der leichteren Lanthaniden sind demgegenüber nicht mehr unzersetzt sublimierbar. $(C_5H_5)_3YbNH_3$ löst sich nur sehr wenig in Benzol.

Im IR-Spektrum (Nujol/Hostafion) erscheinen neben den Banden, die den sieben Normalschwingungen der Ringe nach C_{5v} zuzuordnen sind [3096 (w), 2941 (w), 1443 (m), 1353 (w), 1008 (s), 796/781 (ss, br) cm^{-1}], zwei NH-Valenzschwingungen bei 3322 (m) und 3252 (m) cm^{-1} und zwei NH-Deformationsschwingungen bei 1603 (s) und 1230 (s) cm^{-1} .

Erhitzt man $(C_5H_5)_3YbNH_3$ unter Stickstoff, so läuft oberhalb 200° folgende Reaktion ab:

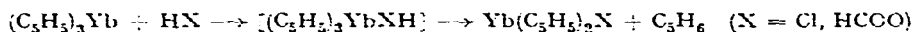


Das Cyclopentadien konnte gaschromatographisch identifiziert werden. Dicyclopentadienylttrerbium-amid liess sich nach wiederholter Hochvakuum-

sublimation in Form gelber Kristalle vom Schmp. 345° erhalten. Die Verbindung ist in Benzol mässig, in Pentan dagegen nahezu unlöslich.

Ausser den Banden bei 3086 (w), 2933 (w), 1437 (m), 1320 (w), 1009 (s) und 784/767 (ss, br) cm^{-1} , die den sieben infrarotaktiven Normalschwingungen der zwei Fünfringe zuzuordnen sind, treten im IR-Spektrum (Nujol/Hostafion) vier weitere Absorptionen der NH_2 -Gruppe auf. Die Frequenzen 3306 (m) und 3289 (m, sh) cm^{-1} kommen den NH -Valenz-, 1558 (s) und 1370 (s) cm^{-1} den NH -Deformationsschwingungen zu.

Ob auch die Ammoniakaddukte der anderen Lanthaniden-tricyclopentadienyle beim Erhitzen zu den entsprechenden Dicyclopentadienyl-metall-amiden reagieren ist vorerst noch nicht untersucht worden. Die Auffindung dieser Umsetzung des $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{YbNH}_3$, die offensichtlich in der Wanderung eines Protons vom Stickstoff zu einem C_5H_5 -Ring besteht, macht es jedoch wahrscheinlich, dass auch andere Reaktionen der Lanthaniden-tricyclopentadienyle mit HX , die zu $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}$ führen, über eine primäre Addition verlaufen. Als Beispiele seien folgende, schon länger bekannte Umsetzungen¹⁰ erwähnt:



Dass die Zwischenprodukte in diesen Fällen nicht isoliert werden können, liegt sicher an der sehr viel höheren Acidität von HX im Vergleich zum NH_3 und der dadurch bedingten, ausserordentlich schnellen Weiterreaktion des intermediär gebildeten Komplexes.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten müssen unter N_2 ausgeführt werden.

(I). $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{YbCNC}_6\text{H}_{11}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{NdCNC}_6\text{H}_{11}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{TbCNC}_6\text{H}_{11}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{HoCNC}_6\text{H}_{11}$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{YbCNC}_6\text{H}_{11}$

In einen 100 ml-Kolben werden 3 mMol Metall-tricyclopentadienyl [0.85 g $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Y}$; 1.02 g $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Nd}$; 1.06 g $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Tb}$; 1.08 g $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ho}$ oder 1.10 g $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Yb}$] eingewogen und 50 ml Benzol zugegeben, in dem sich ersteres jedoch nur teilweise löst. Nunmehr fügt man 1 ml (ca. 9 mMol) Cyclohexylisonitril zu und rührt die Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer. Dabei entsteht schnell eine klare Lösung. Nach 1 h zieht man das Benzol unter leichtem Erwärmen ab. Der Komplex kristallisiert dabei zwar aus, doch ist er stark mit Cyclohexylisonitril verunreinigt. Je nach dem angewandten Überschuss an Cyclohexylisonitril erhält man einen mehr oder minder flüssigen Kristallbrei. Zu diesem gibt man 50 ml Pentan und rührt kräftig mit einem Magnetrührer, bis eine Suspension entsteht. Eventuell an der Kolbenwand festhaftende Kristallkrusten müssen mit einem Spatel gelöst werden. Das in Pentan aufgeschlammte feinkristalline Pulver wird auf einer G₄-Fritte gesammelt, einmal mit 5–10 ml Pentan gewaschen und anschliessend im Vakuum (~ 1 mm) getrocknet. Das Filtrat enthält neben dem überschüssigen Cyclohexylisonitril nur eine geringe Menge des Komplexes und wird verworfen.

Das getrocknete Rohprodukt bringt man auf die Frittenplatte (G₂) einer Extraktionsapparatur, bedeckt es mit einer Glaswollschicht und extrahiert etwa

16–20 h mit 50–60 ml Pentan. Nach Beendigung der Extraktion wird das im 100 ml-Kolben der Apparatur auskristallisierte reine Produkt auf einer G₄-Fritte von der Lösung getrennt, einmal mit 10 ml Pentan gewaschen und schliesslich im Vakuum (~ 1 mm) 2 h getrocknet.

Die Ausbeuten betragen, obwohl die Reaktion quantitativ abläuft, infolge der unvermeidlichen Verluste bei der Aufarbeitung, 70–80 % der Theorie bezogen auf eingesetztes $(C_5H_5)_3M$.

Das zur Extraktion verwendete Pentan muss völlig luft- und wasserfrei sein. Steht solches nicht zur Verfügung, so lässt sich das Rohprodukt auch durch zweimalige Sublimation im Hochvakuum bei 150–160° reinigen.

Die erste Sublimation muss in einem Sublimationsrohr *ohne* Kühlfinger, das horizontal angeordnet sein sollte, vorgenommen werden. Der Komplex schlägt sich dann in der noch warmen Zone nieder, die unmittelbar neben dem geheizten Rohrteil liegt, während sich das eventuell vorhandene überschüssige Cyclohexylisonitril dort noch nicht kondensiert.

Zur Gewinnung einer völlig reinen Substanz kann nochmals durch eine mindestens 2 cm starke Glaswollschicht an einen Kühlfinger sublimiert werden. Jede Sublimation ist mit ungefähr 10 % Verlust verbunden.

TABELLE 3

ANALYSEN DER KOMPLEXE $(C_5H_5)_3MCNC_6H_{11}$

M	Gefunden (°)				Berechnet (°)			
	C	H	N	M	C	H	N	M
Y	67.2	6.9	3.3	22.2	67.2	6.7	3.6	22.6
Nd ^a	58.5	5.9	3.0	32.1	58.9	5.8	3.1	32.2
Tb	56.4	5.6	3.0	34.9	57.0	5.7	3.0	34.3
Ho	56.7	5.7	3.1	35.2	56.3	5.6	3.0	35.1
Yb	55.3	5.7	3.1	36.2	55.3	5.5	2.9	36.2

^a Molgewichtsbestimmung $(C_5H_5)_3NdCNC_6H_{11}$: gef. osmometr. in Benzol 438; ber. 448.7.

(2). $(C_5H_5)_3YbP(C_6H_5)_3$

Die Addition des Triphenylphosphins an $(C_5H_5)_3Yb$ erfolgt ähnlich leicht wie die Anlagerung des Cyclohexylisonitrils. Im Unterschied zu diesem lässt sich aber überschüssiges $(C_6H_5)_3P$ vom gebildeten Komplex nur sehr schwer abtrennen. Die Reindarstellung der Verbindung gelingt deshalb nur dann ohne Schwierigkeiten, wenn die Reaktionskomponenten in äquimolekularen Mengen und in reiner Form eingesetzt werden.

In einen 100 ml-Kolben mit N₂-Ansatz werden 1.135 g (3.08 mMol) $(C_5H_5)_3Yb$ eingewogen, sodann 50 ml Benzol und schliesslich 0.807 g (3.08 mMol) Triphenylphosphin zugegeben. Man rührt die Mischung mit einem Magnetrührer und erwärmt auf 60°. Dabei bildet sich eine klare, dunkelgrüne Lösung. Nach 2 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der trockene, feinkristalline Rückstand auf die Frittenplatte (G₂) einer Extraktionsapparatur gebracht, mit Glaswolle bedeckt und 24 h mit 50–60 ml Pentan extrahiert. Die im Kolben angesammelten Kristalle werden von der Lösung durch Dekantieren getrennt. Ihre nochmalige Extraktion mit Pentan ergibt analysenreines $(C_5H_5)_3YbP(C_6H_5)_3$ in Form grosser Kristalle mit fast schwarz glän-

zenden Flächen, die jedoch unter schlecht getrocknetem Schutzgas schnell weiss anlaufen. Das Produkt wird auf einer G₄-Fritte von der hellgrünen Lösung abfiltriert, einmal mit 10 ml Pentan gewaschen und 2 h im Vakuum (*ca.* 1 mm) getrocknet. Schmp. 185°. Ausbeute 1.32 g (2.10 mMol) entspr. 68% d.Theorie bezogen auf (C₅H₅)₃Yb. (Gef.: C, 63.5; H, 4.9; P, 4.9; Yb, 27.0. C₃₃H₃₀PYb ber.: C, 62.9; H, 4.8; P, 4.9; Yb, 27.4%.)

(3). (C₅H₅)₃YbOC₄H₈

Man löst 1.10 g (3.0 mMol) (C₅H₅)₃Yb in 50 ml Tetrahydrofuran. Das Lösungsmittel wird wieder abgezogen, ohne dabei zu erwärmen. Das zurückbleibende grüne Produkt bringt man auf die G₂-Frittenplatte einer Extraktionsapparatur. Die Extraktion mit 50–60 ml Pentan verläuft nur sehr langsam und lässt sich meistens nicht quantitativ zu Ende führen. Um ein reines Produkt zu erhalten sollte man sie nach 48–60 h abbrechen.

Die dunkelgrünen Kristalle werden auf einer G₄-Fritte abfiltriert, mit 10 ml Pentan gewaschen und 2 h im Vakuum (*~* 1 mm) getrocknet. Ausbeute 0.80 g (1.8 mMol) entspr. 60% der Theorie bezogen auf (C₅H₅)₃Yb. (Gef.: C, 50.8; H, 5.0. C₁₉H₂₃OYb ber.: C, 51.8; H, 5.3%.)

(4). (C₅H₅)₃YbNH₃

1.05 g (2.85 mMol) (C₅H₅)₃Yb werden in 100 ml flüssiges Ammoniak gegeben. Man rührt dann die Mischung mit einem Magnetrührer und erhält nach kurzer Zeit eine weisse Suspension. Unter weiterem Rühren lässt man das Ammoniak verdampfen. Es bleibt ein zunächst farbloses Produkt zurück, das aber beim Erwärmen auf 20° schnell unter Abgabe weiteren Ammoniaks grün wird. Das so gewonnene rohe (C₅H₅)₃YbNH₃ wird im Hochvakuum bei 150° sublimiert. Ausbeute 0.83 g (2.16 mMol) entspr. 77% der Theorie bezogen auf (C₅H₅)₃Yb. (Gef.: C, 46.7; H, 5.0; N, 3.3; Yb, 45.5. C₁₅H₁₃NYb ber.: C, 46.8; H, 4.7; N, 3.6; Yb, 44.9%.)

(5). (C₅H₅)₂YbNH₂

Das nach der oben gegebenen Vorschrift aus 0.95 g (2.58 mMol) (C₅H₅)₃Yb dargestellte rohe (C₅H₅)₃YbNH₃ wird in ein Sublimationsrohr ohne Kühlfinger übergeführt, mit Glaswolle bedeckt und unter 1 Atm. N₂ im horizontal angeordneten Rohr langsam erhitzt. Man steigert die Temperatur bis auf 250°. Nach 3 h lässt man abkühlen und reinigt das Sublimationsrohr von geringen Mengen Sublimat und Polymerisationsprodukten des entstandenen Cyclopentadiens.

Anschließend wird das nunmehr gelb gefärbte Produkt im selben Sublimationsrohr im Hochvakuum bei 230° sublimiert. Dabei erscheint neben der gelben Substanz immer etwas grünes (C₅H₅)₃Yb, das sich jedoch infolge seiner grösseren Flüchtigkeit in grösserer Entfernung von dem geheizten Teil des Rohres niederschlägt als (C₅H₅)₂YbNH₂ (deshalb keinen Kühlfinger). Grünes und gelbes Sublimat werden getrennt aus dem Rohr entfernt. Das gelbe Produkt wird nochmals in einem Sublimationsgefäss ohne Kühlfinger sublimiert. Meistens erhält man wieder zwei Zonen, doch ist die grüne diesmal nur noch sehr klein. Eine dritte Sublimation durch eine 2 cm starke Glaswollschicht bei 230° liefert schliesslich analysenreines (C₅H₅)₂YbNH₂. Ausbeute 0.48 g (1.5 mMol) entspr. 58% der Theorie bezogen auf (C₅H₅)₃Yb. (Gef.: C, 37.6; H, 4.1; N, 4.2; Yb, 54.5. C₁₀H₁₂NYb ber.: C, 37.6; H, 3.8; N, 4.4; Yb, 54.2%.)

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Privatdozent Dr. I. UGI für die Überlassung von Cyclohexylisonitril und Herrn Dr. K. E. SCHWARZHANS für die Durchführung der magnetischen Messungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch direkte Umsetzung von Cyclohexylisonitril mit den Metall-tricyclopentadienylen des Yttriums und verschiedener Lanthaniden liessen sich die stabilen Komplexe $(C_5H_5)_2YCN C_6H_{11}$, $(C_5H_5)_3NdCN C_6H_{11}$, $(C_5H_5)_3TbCN C_6H_{11}$, $(C_5H_5)_3HoCN C_6H_{11}$ und $(C_5H_5)_3YbCN C_6H_{11}$ erhalten. Die den normalen Magnetismus der M^{3+} -Ionen zeigenden, in organischen Medien löslichen, sublimierbaren Verbindungen sind luft- und oxydationsempfindlich. Sie weisen nach IR-Untersuchungen eine $C \rightarrow M$ -Donorbindung des Isonitrils zum Metall auf. Als Beispiele weiterer Additionskomplexe mit Basen werden ferner $(C_5H_5)_2YbP(C_6H_5)_3$, $(C_5H_5)_3YbOC_4H_9$ und $(C_5H_5)_3YbNH_3$ beschrieben.

$(C_5H_5)_3YbNH_3$ reagiert bei 250° unter Abspaltung von C_5H_6 zu $(C_5H_5)_2YbNH_2$. Vermutlich dürften auch andere Reaktionen von Lanthaniden-tricyclopentadienylen mit HX , die zu $(C_5H_5)_2MX$ und C_5H_6 führen, über primäre Addukte des Typs $(C_5H_5)_3MNH$ verlaufen.

SUMMARY

Direct reaction between cyclohexyl isonitrile and the tricyclopentadienyl-metal complexes of yttrium and other lanthanides yields the stable complexes $(C_5H_5)_2YCN C_6H_{11}$, $(C_5H_5)_3NdCN C_6H_{11}$, $(C_5H_5)_3TbCN C_6H_{11}$, $(C_5H_5)_3HoCN C_6H_{11}$ and $(C_5H_5)_3YbCN C_6H_{11}$. The complexes, which have the normal magnetic moments expected for M^{3+} ions, are soluble in organic media and sublimable. The complexes are unstable in air and are readily oxidised. Infrared spectroscopic studies show the presence of a $C \rightarrow M$ donor bond between the isonitrile and the metal. Examples of other addition complexes with bases such as $(C_5H_5)_2YbP(C_6H_5)_3$, $(C_5H_5)_3YbOC_4H_9$ and $(C_5H_5)_3YbNH_3$ are described.

$(C_5H_5)_3YbNH_3$, when heated to 250° , yields $(C_5H_5)_2YbNH_2$ and C_5H_6 . It seems probable that other reactions of tricyclopentadienyl-lanthanides with HX , which yield $(C_5H_5)_2MX$ and C_5H_6 , also proceed via a primary adduct of the type $(C_5H_5)_3MNH$.

LITERATUR

- 1 J. M. BIRMINGHAM UND G. WILKINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 42.
- 2 E. O. FISCHER UND H. FISCHER, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 261.
- 3 S. MANASTYRSKYJ UND M. DUBECK, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1647.
- 4 R. D. FISCHER UND H. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 412.
- 5 D. E. EVANS, *J. Chem. Soc.*, (1959) 2003.
- 6 H. P. FRITZ UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 208.
- 7 J. H. VAN VLECK, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford, Univ. Press, 1932.
- 8 E. O. FISCHER UND H. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 181.
- 9 F. A. COTTON UND F. ZINGALES, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 351.
- 10 R. E. MAGINN, S. MANASTYRSKYJ UND M. DUBECK, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 672.