

Preliminary communication

METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANIDEN

VI*. NEUTRALE UND ANIONISCHE ALKYLIDEN-KOMPLEXE VON ERBIUM UND LUTETIUM

H. SCHUMANN* und J. MÜLLER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)

(Eingegangen den 10. Januar 1979)

Summary

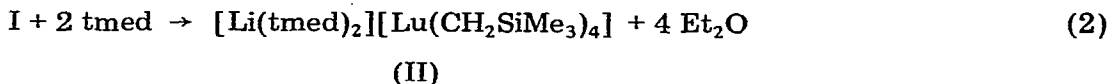
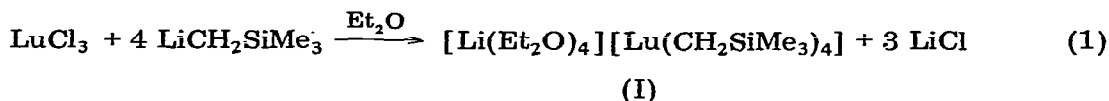
Lutetium trichloride reacts with trimethylsilylmethyl lithium in ether under formation of $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$, which decomposes slowly losing SiMe_4 and yielding $\text{Li}[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{CHSiMe}_3)]$. Neutral $\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CHSiMe}_3)$ is isolated from the decomposition of $\text{Er}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3 \cdot (\text{THF})_2$ in pentane.

Lanthanidalkylverbindungen gehören immer noch zu den metallorganischen Verbindungen, über deren Bildungsweisen und Reaktionen sehr wenig bekannt ist. So konnten wir kürzlich feststellen, dass die Reaktionen zwischen Lanthanidtrichloriden und Trimethylsilylmethyl lithium nicht immer und beim Einsatz aller möglichen Lanthanidtrichloride mitunter nicht eindeutig ablaufen. In einigen Fällen treten zu einem wesentlichen Teil Folgeprodukte auf, die wir durch α -Eliminierung an der Methylengruppe erklärt haben [2]. Inzwischen haben wir die Untersuchungen an dem System LiR/LnCl_3 neben Thulium und Ytterbium auch auf die diamagnetischen Lutetiumverbindungen (f^{14}) ausgedehnt, was uns über NMR-spektroskopische Untersuchungen einen besseren Einblick in die Reaktionsweisen des Systems gestattet.

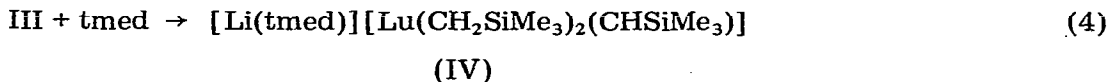
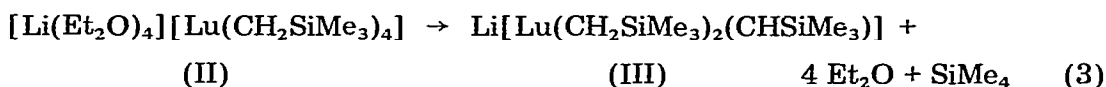
Unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3/\text{LnCl}_3$ beobachtet man bei $\text{Ln} = \text{Er, Tm, Yb}$ und Lu neben der gewünschten Verbindung $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ immer das Auftreten von anionischen Komplexen $[\text{LiL}_4]-[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ ($\text{L} = \text{Lösungsmittel}$), die teilweise isoliert werden können (siehe auch [3]), meistens unter den angewandten Reaktionsbedingungen instabil sind und zerfallen. Zur Klärung dieser Zerfallsreaktionen liessen wir LuCl_3 mit der vierfachen Menge $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in Diethylether reagieren. Es entsteht in fast 100%-iger Ausbeute der gewünschte "at"-Komplex I, der NMR-spektro-

*V. Mitteilung siehe Ref. 1.

skopisch identifiziert werden konnte. Dieser kinetisch labile Diethyletherkomplex I lässt sich durch Zugabe von Tetramethylethylendiammin (tmed) stabilisieren und als II vollständig charakterisieren (siehe auch [3]):



Beim Versuch, I in Substanz zu isolieren, spalten sich im Vacuum rasch 2 Moleküle Ether und langsamer der restliche Ether und ein Äquivalent SiMe_4 ab. Den verbleibenden solvathfreien Komplex III kann man bei -10°C aus Pentan als extrem pyrophores, grünlich-weißes Pulver isolieren und seine Zusammensetzung durch Elementaranalyse, IR-Spektren und Deuterolyse mit nachfolgender massenspektroskopischer Bestimmung der Produkte sichern. Koordinierende Basen wie THF, Dimethoxyethan oder tmed reagieren mit III unter Bildung stabilerer Komplexe, wobei IV mit tmed als Ligand als grünlich-weißes Pulver ausfällt, das bei 113 bis 115°C unter Zersetzung schmilzt, sich aber nicht mehr in Benzol löst:



Im ^1H -NMR-Spektrum von IV (Tabelle 1) erscheinen 2 getrennte Signale für die SiCH_3 -Protonen bei 0.02 und -0.05 ppm im Flächenverhältnis 2/1 und bei -1.02 ppm ein bei Raumtemperatur verbreitertes Signal für die CH_2 -Protonen. Ein Signal für das CH -Proton bei sehr niedrigem Feld konnte noch nicht eindeutig lokalisiert werden [4]. Die bei -40°C scharfen Signale bei -0.05 und -1.02 ppm verbreitern sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur bis auf 5 Hz, was auf ein dynamisches Verhalten schliessen lässt. Das IR-Spektrum zeigt die erwarteten Banden für die SiMe_3 -Gruppen und den Liganden. Nachdem der Lu—C-Valenzschwingungsbereich nur eine stark verbreiterte Bande um 440 cm^{-1} zeigt, was auf Assoziation hindeutet, nehmen wir eine dimere, über CHSiMe_3 -Gruppen verbrückte Struktur an. Höhere Assoziate in Lösung können zum gegen-

TABELLE 1

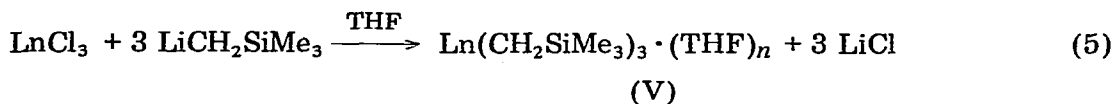
KERNRESONANZSPEKTREN DER LUTETIUMVERBINDUNGEN I, II UND IV

(Bruker WH 270 und Varian CFT 20, chemische Verschiebungen in ppm gegen TMS extern)

Verbindung	Spektrum	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{NCH}_2)$ $\delta(\text{OCH}_2)$	$\delta(\text{NCH}_3)$ $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$
I	^1H in C_6D_6	-0.64	0.42	3.14	0.87
II	^1H in Et_2O	-1.03	-0.02	2.46	2.32
II	^{13}C in THF (d_8)/ C_6D_6	46.44	5.12	57.50	45.93
IV	^1H in THF (d_8)	-1.02	0.02		
			-0.05		

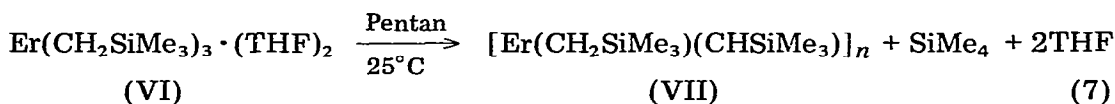
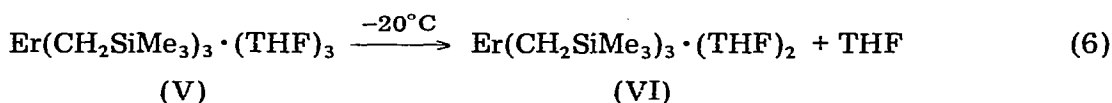
wärtigen Zeitpunkt jedoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Auch die prozentuale Verteilung von 68.6% $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{D}$, 20.8% $\text{Me}_3\text{SiCHD}_2$ und 10.4% Me_3SiCD_3 im Massenspektrum der Deuterolyseprodukte von IV stützt diesen Strukturvorschlag.

Prinzipiell gleiche Beobachtungen wurden auch an den neutralen Verbindungen $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3 \cdot (\text{THF})_{2-3}$ gemacht, die in 30 bis 40% Ausbeute als farblose bis rosafarbene Kristalle zugänglich sind [2,3,5]:



$\text{Ln} = \text{Er, Tm } (n = 3), \text{ Yb, Lu } (n = 2)$.

Das Er-Derivat V spaltet bereits bei -20°C ein THF ab unter Bildung von VI, das bei 48°C ohne Zersetzung schmilzt, aber im Verlauf einer Woche in Pentan bei Raumtemperatur quantitativ ein Mol SiMe_4 verliert unter Bildung des extrem pyrophoren, in unpolaren Lösungsmitteln unlöslichen VII. Diese Unlöslichkeit und der ungewöhnlich hohe Zersetzungspunkt von 380°C lassen Assoziation vermuten:



Die analytischen Daten, das IR-Spektrum und die massenspektroskopische Untersuchung der Deuterolyseprodukte, bei der neben 50.5% $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{D}$ 31.9% $\text{Me}_3\text{SiCHD}_2$ gefunden werden, stützen den Strukturvorschlag. Die Tm- und Lu-Derivate zerfallen analog [5].

Arbeitsvorschriften

Alle Versuche wurden unter strengstem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt.

$[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ (I). 1.25 g (4.45 mMol) LuCl_3 werden in 40 ml Et_2O und 25 ml Pentan suspendiert. Bei Raumtemperatur werden dazu rasch 28.2 mMol $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in 14 ml Pentan getropft und noch 0.5 h gerührt. Man frittet vom LiCl ab und entfernt das Lösungsmittel im Vacuum. Danach nimmt man in Benzol auf und dekantiert vom restlichen LiCl ab. Die so erhaltene Lösung ist NMR-spektroskopisch rein.

$[\text{Li}(\text{tmed})_2][\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ (II). Anstelle mit Benzol nimmt man das Rohprodukt von I mit Pentan auf, dekantiert vom restlichen LiCl und versetzt die Lösung mit 1.05 g (9 mMol) *tmed*. Die Pentan-Lösung wird eingeeengt und bei -10°C abgefrittet. Danach wäscht man mit je 5 ml Pentan und trocknet im Vacuum. Ausbeute: 2.0 g (59% d.Th.). F.p.: 138 bis 142°C unter Zersetzung. Ber.: C, 44.06; H, 10.04; N, 7.34; Li, 0.91; Lu, 22.93. $\text{C}_{28}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{LiLuSi}_4$ gef.: C, 43.81; H, 9.80; N, 7.24; Li, 1.00; Lu, 22.90%.

[LiLu(CH₂SiMe₃)₂(CHSiMe₃)] (III). Ausgehend von 1.25 g (4.45 mMol) LuCl₃ wird eine Pentanlösung von I hergestellt. Man zieht das Pentan ab und nimmt die honigartige, farblose Substanz in wenig Benzol auf und rührt 7 Tage. Nach einiger Zeit verfärbt sich die anfangs farblose Lösung grünlich. Nach Beendigung der TMS-Abspaltung wird das Benzol abgezogen und die grünlich-weiße Verbindung in Pentan aufgenommen. Bei -10°C lässt sich dann aus einer eingeeengten Lösung solvatfreies III als extrem pyrophores Pulver isolieren. Ausbeute: 1.5 g (76% d.Th. bez. auf eingesetztes LuCl₃). Ber.: C, 32.57; H, 7.29; Li, 1.57; Lu, 39.54. C₁₂H₃₂LiLuSi₃ gef.: C, 32.24; H, 7.08; Li, 1.65; Lu, 38.90%.

[Li(tmed)][Lu(CH₂SiMe₃)₂(CHSiMe₃)] (IV). Etwas III wird in Pentan suspendiert und mit einem Moläquivalent tmed versetzt. Die ausgefallene Verbindung wird bei -10°C abfiltriert und gründlich mit kaltem Pentan gewaschen. F.p.: 113 bis 115°C unter Zersetzung. Ber.: C, 38.69; H, 8.66; N, 5.01; Li, 1.24; Lu, 31.32. C₁₈H₄₈N₂LiLuSi₃ gef.: C, 38.44; H, 8.36; N, 4.82; Li, 1.31; Lu, 31.70%.

[Er(CH₂SiMe₃)₂(CHSiMe₃)] (VII). 0.86 g (1.5 mMol) VI, gewonnen aus 0.97 g (1.5 mMol) V durch Umkristallisieren aus Pentan, werden in Pentan gelöst und bei Raumtemperatur unter strengstem Ausschluss von Luft und Wasser eine Woche stehen gelassen. Nach ca. 24 h beginnt die Lösung sich zu verfärben und nach ca. 48 h fällt langsam eine gelbe Substanz aus. Nach einigen Tagen wird die Lösung eingeeengt und abgefrittet. Nach zweimaligem Waschen mit Pentan und sechstündigem Trocknen im Vacuum erhält man extrem pyrophores, gelb-rosa gefärbtes VII. Ausbeute: 0.4 g (78% d.Th.). F.p.: ca. 385°C bei langsamer Zersetzung. Ber.: Er, 49.08; Si, 16.49. C₈H₂₁ErSi₂ gef.: Er, 48.89; Si, 15.42%.

Dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit (ERP-Sondervermögen, Projekt 2395).

Literatur

- 1 H. Schumann und J. Müller, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 307.
- 2 H. Schumann und J. Müller, *J. Organometal. Chem.*, **146** (1978) C5.
- 3 J.L. Atwood, W.E. Hunter, R.D. Rogers, J. Holten, J. McMeeking, R. Pearce und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 140.
- 4 R.R. Schrock und P.R. Sharp, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2389.
- 5 J. Müller, Dissertation TU Berlin, 1978.