

ÜBER DICYCLOPENTADIENYLEUROPIUM UND DICYCLOPENTADIENYL- YTTERBIUM UND TRICYCLOPENTADIENYLE DES TERBIUMS, HOLMIUMS, THULIUMS UND LUTETIUMS

ERNST OTTO FISCHER UND HARTMUT FISCHER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 7. August 1964)

Bisher waren drei Gruppen von Cyclopentadienylverbindungen der Lanthaniden bekannt: $M(C_5H_5)_3^1$, $M(C_5H_5)_2Cl^2$ und $M(C_5H_5)Cl_2 \cdot (C_4H_9O)_3^3$. In allen diesen Verbindungen weist das Metall die Oxydationszahl $+3$ auf. Die Besetzung der $4f$ -Zustände der Zentralatome ist derjenigen der entsprechenden freien Ionen M^{3+} gleich⁴, wie aus den gemessenen Suszeptibilitäten zu folgern ist.

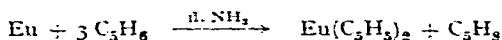
Wir versuchten nun, Lanthaniden-dicyclopentadienyle darzustellen, in denen dem Metall die Oxydationsstufe $+2$ zukommt.

Besonders aussichtsreich erschienen die Versuche am Europium und Ytterbium, nicht nur weil deren zweiwertige Ionen stabiler sind als die aller anderen Lanthaniden, sondern auch weil beide Metalle, die in vielen ihrer Eigenschaften den schweren Erdalkalimetallen ähneln, sich wie diese in flüssigem Ammoniak lösen. Diese blauen Lösungen enthalten Eu^{2+} - bzw. Yb^{2+} -Ionen. Es war daher zu erwarten, dass sie mit Cyclopentadien zu den Metall-dicyclopentadienylen reagieren würden.

DICYCLOPENTADIENYLEUROPIUM UND DICYCLOPENTADIENYLTYTTERBIUM

Versetzt man in flüssigem Ammoniak gelöstes Europium mit Cyclopentadien, so entsteht eine klare, gelbe Lösung, aus der durch Abdampfen des Solvens ein gelbes Produkt isoliert werden kann. Dieses spaltet beim Erhitzen im Hochvakuum über 120° Ammoniak ab. Bei weiterer Temperatursteigerung auf 400 – 420° sublimiert Dicyclopentadienyleuropium in kleinen, gelben Kristallen.

Die Reaktion verläuft unter Bildung von Cyclopenten, das gaschromatographisch nachgewiesen wurde, nach folgender Gleichung:



Analog dieser Synthese, über die wir bereits kurz berichteten⁵, lässt sich auch Dicyclopentadienylytterbium darstellen. Allerdings entstehen dabei als Nebenprodukte stets Verbindungen der dreiwertigen Stufe, deren Zustandekommen noch nicht sicher geklärt werden konnte.

Dicyclopentadienyleuropium wird von Sauerstoff augenblicklich oxydiert und durch Wasser sofort hydrolysiert. Es ist in Kohlenwasserstoffen und gebräuchlichen Äthern unlöslich, löst sich aber in Dimethylformamid und flüssigem Ammoniak.

Die Verbindung ist paramagnetisch:

$$\chi_{Mol}^{300^{\circ}K} = + (24600 \pm 1100) \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{Mol}^{50^{\circ}K} = + (88800 \pm 4600) \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\mu_{eff} = (7.63 \pm 0.17) \text{ B.M.}$$

Das magnetische Moment von 7.63 B.M. zeigt, dass zwischen den π -Elektronen der Ringe und den d -Elektronen des Metalls keine Spinkoppelung besteht. Zwar ist das gemessene Moment etwas kleiner als das für das freie Ion Eu^{2+} berechnete ($\mu_{eff} = 7.9$ B.M.), jedoch ist die Abweichung im wesentlichen wohl nur auf den diamagnetischen Anteil zurückzuführen, den die zwei Ringe zur Gesamtsuszeptibilität beisteuern.

Das in roten Kristallen anfallende Dicyclopentadienyltterbium gleicht der Europiumverbindung weitgehend, ist jedoch diamagnetisch, wie für die Elektronenkonfiguration des Yb^{2+} zu erwarten ist.

$$\chi_{Mol}^{300^{\circ}K} = - (90 \pm 20) \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

Die Ähnlichkeit beider Substanzen kommt in den nahezu identischen IR-Spektren zum Ausdruck (Tabelle 1). Vier der Banden, die den Normalschwingungen des C_5H_5^- -Anions zugeordnet werden können, beweisen das Vorliegen symmetrischer Fünfringe, während vor allem die Lage der γ_{CH} -Schwingung den salzartigen Charakter bestätigt⁶, wie er auch aus den anderen, oben angeführten Eigenschaften zu schließen ist.

TABELLE 1

IR-SPEKTREN VON $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

Aufgenommen in Nujol/Hostarlon, angegeben in cm^{-1} . Intensitäten: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breite Bandenform.

$\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	Zuordnung
3077 m	3077 m	3086 m	3049 m	ν_{CH}
		2933 m		
2681 w	2667 w	2681 w		
1724 w	1724 w			
1621 w	1621 w	1658 w		
1590 w	1590 w	1590 w	1590 w	
1435 m	1435 m	1433 m	1433 m	ω_{CC}
1349 w		1344 w	1362 w	
1119 w	1119 w	1120 w	1119 w	
1057 m	1057 m	1053 m		
1007 s	1008 s	1006 s	1006 s	δ_{CH}
880 m	891 w	890 w	889 w	
863 m	865 m	870 m		
838 m	840 m	841 m		
782 s, br	784 s, br	774 s, br	778 s, br	
739 ss, br	739 ss, br	752 ss, br	750 ss, br	γ_{CH}

Aufgrund der überwiegend ionogenen Bindungsbeziehung zwischen Ringen und Metall ist ein Vergleich mit den Dicyclopentadienylen des Calciums und Strontiums⁷ naheliegend, da diese ebenfalls stark polar und zudem die Radien der Ionen⁸ Eu^{2+} und Sr^{2+} bzw. Yb^{2+} und Ca^{2+} fast gleich sind. Während die IR-Spektren aller vier Verbindungen (Tabelle 1) sich nicht wesentlich unterscheiden, was auf übereinstimmenden Molekülbau hinweist, deuten vorläufig ausgewertete Debye-Scherrer-Aufnahmen darauf hin, dass nur Dicyclopentadienyleuropium und -strontium gleiche Gitter haben. Die Ytterbiumverbindung kristallisiert in einem anderen, mit dem des Dicyclopentadienylcalciums wahrscheinlich nicht übereinstimmenden Gitter. Im Dampfzustand jedoch dürften sie alle die gleiche, symmetrische, dipollose, ferrocen-analoge Molekülgestalt haben.

TRICYCLOPENTADIENYLE DES TERBIUMS, HOLMIUMS, THULIUMS UND LUTETIUMS

Im Rahmen dieser Untersuchungen synthetisierten wir für weitere vergleichende Messungen auch die noch nicht beschriebenen Tricyclopentadienyle des Terbioms, Holmiums, Thuliums und Lutetiums. Wir modifizierten dabei das von Birmingham und Wilkinson¹ angewandte Verfahren etwas, indem wir anstelle von Tetrahydrofuran Diäthyläther oder Benzol verwendeten. Nach unseren Erfahrungen führt ersteres nämlich infolge seiner Donoreigenschaften vor allem bei schwereren Lanthaniden leicht zu sauerstoffhaltigen Produkten.

In ihrem chemischen Verhalten gleichen die dargestellten Verbindungen den anderen Vertretern dieser Gruppe¹; einige ihrer physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 verzeichnet. Die Suszeptibilitäten wurden an kristallinen Proben auf der

TABELLE 2

EIGENSCHAFTEN DER TRICYCLOPENTADIENYLE

	$\text{Tb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$	$\text{Ho}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$	$\text{Tm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$	$\text{Lu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$
Farbe	farblos	gelb	gelbgrün	farblos
Schmp. ($^{\circ}\text{C}$)	316	295	278	264
$\chi_{\text{Mol}}^{300^{\circ}\text{K}}$ ($10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$)	+33500	+44700	+21800	-190
$\chi_{\text{Mol}}^{295^{\circ}\text{K}}$ ($10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$)	+114000	+148000	+69000	—
μ_{eff} (B.M.)	8.9	10.2	7.1	—

magnetischen Waage bestimmt, der Fehler beträgt $\pm 5\%$. Die IR-Spektren aller vier Verbindungen sind fast gleich, wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist.

Danach enthalten diese Verbindungen drei gleichartige, symmetrische Fünfringe, deren Bindung an das Zentralmetall zwar stark polaren Charakter hat, aber doch nicht mehr rein elektrostatisch sein dürfte. Die ν_{CH} -Schwingungen im Bereich $800/770 \text{ cm}^{-1}$ (im ionogenen KC_5H_5 erscheint sie bei $731/702 \text{ cm}^{-1}$) deuten auf zentrische σ -Bindungsanteile hin.

Vom diamagnetischen $\text{Lu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ konnten ^1H -NMR-Spektren aufgenommen werden. Sie weisen stets nur ein Signal auf, in Tetrahydrofuran bei $\tau = 4.17$, in Benzol bei $\tau = 4.10$. Dies steht mit dem IR-spektroskopisch gefolgerten Vorliegen symmetrischer Fünfringe in bester Übereinstimmung. Überraschend erscheint vor-

TABELLE 3

IR-SPEKTREN VON Tb(C₅H₅)₃, Ho(C₅H₅)₃, Tm(C₅H₅)₃ UND Lu(C₅H₅)₃Aufgenommen in Nujol/Hostaflon, angegeben in cm⁻¹. Intensitäten: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breite Bandenform.

Tb(C ₅ H ₅) ₃	Ho(C ₅ H ₅) ₃	Tm(C ₅ H ₅) ₃	Lu(C ₅ H ₅) ₃	Zuordnung	
3077 w	3077 w	3072 w	3072 w	ν _{CH}	
2941 w	2941 w	2915 w	2937 w		
1658 w	1656 w	1656 w	1669 w		
1443 m	1443 m			ω _{CC}	
1435 m	1435 m	1439 m	1438 m		
1351 w	1351 w	1353 w	1357 w		
1120 w	1120 w	1119 w	1119 w		
1063 m	1066 m	1065 m	1072 m		
			1057 m	δ _{CH}	
1006 s	1005 s	1009 s	1007 s		
887 m	887 m	890 m	890 m		
842 m	841 m	845 m	855 s		
798 s, br	792 s, br	794 s, br	800 s, br		
770 ss, br	771 ss, br	774 ss, br	776 ss, br		γ _{CH} CCC-Def.
622 m	621 m	625 m	620 m		

erst noch, dass für Lu(C₅H₅)₃ in Benzol ein Dipolmoment $\mu_{25^\circ} = (0.86 \pm 0.05)D$ gefunden wurde. Eine röntgenographische Untersuchung der Verbindung ist aus diesem Grunde beabsichtigt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt werden.

f) Eu(C₅H₅)₂

In einen 250 ml-Dreihalskolben, der drei Hahnaufsätze trägt, wovon die beiden seitlichen zum Einleiten von NH₃ und N₂ dienen, während der dritte mit einem Hg-Rückschlagventil verbunden ist, werden 150 ml trockenes Ammoniak einkondensiert. Man nimmt dann den Kolben aus dem Kühlbad und ordnet ihn über einem Magnetrührer an. Nachdem im N₂-Strom der zum Einleiten des Ammoniaks benutzte Hahnaufsatz entfernt worden ist, bringt man 460 mg (3 mg-Atom) metallisches Europium in das Reaktionsgefäß ein und setzt den Rührer in Gang. Aus einer durch den offenen seitlichen Hals eingeführten Kolbenpipette werden 0.8 ml (640 mg; 9.7 mMol) frisch destilliertes, monomeres, trockenes Cyclopentadien zur blauen Metalllösung zugetropft. Die Farbe des Kolbeninhalts ändert sich dabei über Rotbraun nach Gelb. Man verschliesst den seitlichen Hals mit einem Schliffstopfen und lässt das Lösungsmittel über das Hg-Rückschlagventil verdampfen. Es verbleibt ein hellgelber, sehr luftempfindlicher Rückstand, der zum grössten Teil aus einem Ammoniakat des Eu(C₅H₅)₂ besteht. Dieser wird in ein Sublimationsrohr überführt und mit einem festen Glaswollepfropfen bedeckt. Beim langsamen Erwärmen im Hochvakuum auf 120–200° erfolgt im Verlauf von 1 h die Abspaltung alles Ammoniaks, und das entstandene rohe Eu(C₅H₅)₂ kann durch rasches Erhitzen auf 400–420° sublimiert werden. Ausbeute 170 mg (0.6 mMol) entspr. 20% d.Th. bez. auf Eu. (Gef.: C, 42.3; H, 3.7; Eu, 54.4. C₁₀H₁₀Eu ber.: C, 42.6; H, 3.6; Eu, 53.9%.)

2) $Yb(C_5H_5)_2$

Wie unter 1) beschrieben, setzt man 520 mg (3 mg-Atom) metallisches Ytterbium mit 0.6 ml (480 mg, 7.3 mMol) Cyclopentadien um. Die Zugabe des C_5H_6 muss langsam erfolgen, auch soll dessen angegebene Menge nicht erhöht werden, da ein Überschuss während der Reaktion die Bildung von $Yb(C_5H_5)_3 \cdot (NH_3)_x$ begünstigt. Nach Filtrieren der entstandenen Suspension (die Ammoniakate des Tricyclopentadienyl-ytterbiums sind in flüssigem Ammoniak schwer löslich) über eine mit Glaswolle bedeckte G3-Fritte und Eindampfen der dabei erhaltenen klaren, roten Lösung bekommt man ein dunkelrotes Produkt. Dieses wird in ein Sublimationsrohr umgefüllt, mit Glaswolle bedeckt, bei 120–200° im Hochvakuum zunächst vom koordinativ gebundenen NH_3 befreit und nachfolgend durch rasches Erhitzen auf 400–420° sublimiert. Meistens erscheint dabei vor der roten Zone des $Yb(C_5H_5)_2$ noch wenig einer gelbgrünen Substanz, die sich infolge grösserer Flüchtigkeit jedoch in einer zweiten Zone an den kälteren Stellen des Rohres niederschlägt und aus diesem separat entfernt werden kann. Ausbeute 100 mg (0.33 mMol) entspr. 11 % d.Th. bez. auf Yb. (Gef.: C, 39.3; H, 3.4; Yb, 56.7. $C_{10}H_{10}Yb$ ber.: C, 39.6; H, 3.3; Yb, 57.1 %.)

3) $Tb(C_5H_5)_3$

In einem 100 ml-Kolben mit N_2 -Ansatz werden in 60 ml luft- und wasserfreiem Diäthyläther 1.7 g (16.3 mMol) KC_5H_5 gelöst und 1.0 g (3.78 mMol) fein gepulvertes, wasserfreies $TbCl_3$ zugegeben. Die Suspension wird mit einem Magnetrührer kräftig gerührt und 20 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen filtriert man das voluminöse Reaktionsprodukt auf einer G4-Fritte ab, wäscht zweimal mit je 5–10 ml Äther und trocknet 1 h im Vakuum bei Raumtemperatur. Das Filtrat enthält nur überschüssiges KC_5H_5 und wird verworfen. Der getrocknete Rückstand wird in ein Sublimationsgefäß gebracht und durch eine Glaswollschicht im Hochvakuum bei 230° sublimiert. Man erhält fast farblose, kleine Kristalle vom Schmp. 316°. Ausbeute: 460 mg (1.3 mMol) entspr. 34 % d.Th. bez. auf $TbCl_3$. Die Verbindung [wie auch die unter 4), 5) und 6) beschriebenen] ist mit 10–15 % Verlust resublimierbar. (Gef.: C, 50.4; H, 4.3; Tb, 44.9. $C_{15}H_{15}Tb$ ber.: C, 50.9; H, 4.3; Tb, 44.9 %.)

4) $Ho(C_5H_5)_3$

Wie unter 3) beschrieben, werden 1.0 g (3.7 mMol) $HoCl_3$ zu einer Lösung von 1.5 g (14.4 mMol) KC_5H_5 in 60 ml Äther gegeben. Man kocht und rührt die Mischung 16 h und trennt dann das feste, schwach gelb gefärbte Reaktionsprodukt von der Lösung. Die Hochvakuumsublimation des getrockneten Rückstandes bei 230° ergibt 1.0 g (2.78 mMol, entspr. 75 % d.Th. bez. auf $HoCl_3$) gelbes, kristallines $Ho(C_5H_5)_3$ vom Schmp. 295°. (Gef.: C, 50.2; H, 4.4; Ho, 45.6. $C_{15}H_{15}Ho$ ber.: C, 50.0; H, 4.2; Ho, 45.8 %.)

5) $Tm(C_5H_5)_3$

Analog der Vorschrift 3) setzt man 1.0 g (3.64 mMol) $TmCl_3$ mit 1.5 g (14.4 mMol) KC_5H_5 in 60 ml Äther um. Nach 16 h wird das entstandene graugrüne Produkt abfiltriert, getrocknet und im Hochvakuum bei 220° sublimiert. Man erhält 800 mg (2.20 mMol, entspr. 60 % d.Th. bez. auf $TmCl_3$) $Tm(C_5H_5)_3$ in Form gelbgrüner Kristalle vom Schmp. 278°. (Gef.: C, 49.0; H, 4.1; Tm, 46.4. $C_{15}H_{15}Tm$ ber.: C, 49.5; H, 4.2; Tm, 46.4 %.)

6) $\text{Lu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$

Die unter 3), 4) und 5) angegebenen Verbindungen können auch durch Umsetzung der Metalltrichloride mit NaC_5H_5 in Benzol dargestellt werden. Die präparative Durchführung dieses Verfahrens ist im folgenden am Beispiel des $\text{Lu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ beschrieben. In einen 100 ml-Kolben mit N_2 -Ansatz wägt man 1.55 g (5.50 mMol) LuCl_3 und 2.0 g (22.8 mMol) NaC_5H_5 ein, übergießt mit 60 ml trockenem, N_2 -gesättigtem Benzol und kocht unter kräftigem Rühren 20 h am Rückflusskühler. Danach wird das Solvens abgezogen, der fast farblose Rückstand im Vakuum bei Raumtemperatur völlig getrocknet, in ein Sublimationsrohr umgefüllt und mit einer Glaswollschicht bedeckt. Bei $180\text{--}210^\circ$ sublimieren im Hochvakuum farblose Kristalle von $\text{Lu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, die bei 264° schmelzen.

Ausbeute: 1.34 g (3.62 mMol), entspr. 66 %, d.Th. bez. auf LuCl_3 . (Gef.: C, 47.9; H, 4.3. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Lu}$ ber.: C, 48.7; H, 4.1 %.)

DANK

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk für ein wertvolles Stipendium für den einen von uns (H.F.), dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, Bad Godesberg, sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung der Untersuchungen, ferner Herrn Dipl.-Chem. K. E. SCHWARZHANS für die Durchführung der magnetischen Messungen und Herrn Dipl.-Chem. G. HUTTNER für eine Dipolmomentbestimmung.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung der Metalle im Ammonosystem mit Cyclopentadien wurden gelbes, paramagnetisches (7.6 B.M.) Dicyclopentadienyleuropium, $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, und rotes, diamagnetisches Dicyclopentadienyltterbium, $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, als erste Metallorganyle mit zweiwertigen Lanthaniden erhalten. Die chemischen Eigenschaften und IR-Spektren der ionogenen sandwich-Verbindungen gleichen denen des $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Die Tricyclopentadienyle des Terbiums, Holmiums, Thuliums und Lutetiums, farbloses $\text{Tb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, gelbes $\text{Ho}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, gelbgrünes $\text{Tm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ und farbloses $\text{Lu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, wurden nach einem modifizierten Verfahren in Diäthyläther oder Benzol aus Metalltrichloriden und Alkalicyclopentadienyl dargestellt. Schmelzpunkte, molare Suszeptibilitäten und IR-Spektren der Verbindungen sind angegeben; vom diamagnetischen $\text{Lu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ wurden ausserdem ^1H -NMR-Spektren aufgenommen und das Dipolmoment bestimmt.

SUMMARY

The reaction of the metallic europium and ytterbium in liquid ammonia with cyclopentadiene yielded yellow, paramagnetic (7.6 B.M.) dicyclopentadienyleuropium and red, diamagnetic dicyclopentadienyltterbium. These are the first organometallic derivatives of divalent lanthanides. The chemical properties and infrared spectra of the ionic sandwich compounds are similar to those of $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

The tricyclopentadienyl derivatives of terbium, holmium, thulium and lutetium were prepared using an improved method, by reaction of the metal chloride with an

alkali metal cyclopentadienyl in diethyl ether or benzene. The melting points, susceptibilities and infrared spectra of these compounds are presented and the ^1H NMR spectrum of the diamagnetic $\text{Lu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ is described.

LITERATUR

- 1 J. M. BIRMINGHAM UND G. WILKINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 42.
- 2 R. E. MAGINN, S. MANASTYRSKYJ UND M. DUBECK, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 672.
- 3 S. MANASTYRSKYJ, R. E. MAGINN UND M. DUBECK, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 904.
- 4 J. H. VAN VLECK UND N. FRANK, *Phys. Rev.*, 34 (1929) 1494.
- 5 E. O. FISCHER UND H. FISCHER, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 52.
- 6 H. P. FRITZ, Habilitationsschrift, Univ. München, 1962, p. 47; H. P. FRITZ UND L. SCHÄFER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1829.
- 7 E. O. FISCHER UND G. STÖLZLE, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2107.
- 8 W. H. ZACHARIASEN, in G. T. SEABORG UND J. J. KATZ, *The Actinide Elements*, McGraw Hill, New York, 1954, chapter 18.

J. Organometal. Chem., 3 (1965) 181-187