

## $\sigma$ -PHENYL(PHENYLLITHIUM)-KOMPLEXE DES TANTALS

BRIGITTE SARRY UND MANFRED SCHÖN

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. Januar 1968)

### SUMMARY

Organometallic compounds of tantalum result from reaction of tantalum(V) bromide with an ethereal solution of phenyllithium with exclusion of air and moisture. The final product  $\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  is a black compound, which is pyrophoric, thermally instable, and sensitive against protolysis. The reaction takes place in four distinct steps, characterized by different colours.

$\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{LiC}_6\text{H}_5)_3 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  has been isolated as a green intermediate product.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von wasserfreiem Tantal(V)-bromid mit ätherischer Phenyllithiumlösung unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß führt zur Bildung metallorganischer Tantalverbindungen. Als Reaktionsendprodukt entsteht das schwarze, pyrophore, thermisch instabile und protolyseempfindliche  $\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Die Reaktion verläuft über vier verschiedene Stufen, die sich durch unterschiedliche Farbe der Lösung zu erkennen geben. Als Zwischenprodukt wurde grünes  $\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{LiC}_6\text{H}_5)_3 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  isoliert.

### EINLEITUNG

Lange Zeit hat man vergeblich nach metallorganischen Verbindungen des Tantals gesucht. Erst vor kurzem ist es Fischer und Mitarbeitern gelungen, derartige Verbindungen darzustellen, so das  $\text{Ta}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>1</sup> oder das  $\{\text{Ta}_3[\pi\text{-C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}^2$ . Frühere Versuche von Afanassiew<sup>3</sup>, metallorganische Tantal-Verbindungen durch Umsetzung von Tantal(V)-chlorid mit ätherischer Phenylmagnesium-bromid-Lösung bei  $-10^\circ$  zu erhalten, haben nicht zum Ziel geführt. Obwohl deutliche Anzeichen für die Entstehung organischer Tantal-Verbindungen sprachen, gelang es seinerzeit nicht, die unbeständigen Reaktionsprodukte unzersetzt aus den rötlichbraunen Lösungen zu isolieren.

Nun hat sich in einer ganzen Reihe von Umsetzungen mit Metall-halogeniden Phenyllithium als ein Reagens erwiesen, das dem Phenylmagnesium-bromid in mancher Hinsicht überlegen ist, da es im allgemeinen einheitlicher reagiert und zu leichter isolierbaren Produkten führt. Aus diesem Grunde haben wir die Umsetzung von Tantal-halogeniden mit Phenyllithium versucht und dabei als Reaktionsprodukt

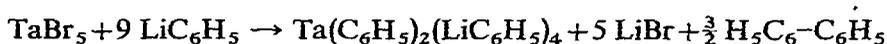
die ersten definierten metallorganischen  $\sigma$ -Phenyl-Verbindungen des Tantal isolieren können.

#### UMSETZUNG VON TANTAL(V)-BROMID MIT PHENYLLITHIUM

##### Reaktionsendprodukt

Die Umsetzung von Tantal(V)-bromid mit ätherischer Phenyllithium-Lösung führt unter starker Wärmeabgabe zu einem in Äther relativ schwer löslichen, schwarzen, feinkristallinen Reaktionsendprodukt\*. Die Substanz besitzt die Zusammensetzung  $\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Die Werte für  $n$  liegen zwischen 3.5 und 4, meist bei etwa 3.6. Trotz scharfen Trocknens im Ölpumpenvakuum mit vorgeschalteter, auf  $-196^\circ$  gekühlter Falle ist es nicht gelungen, eindeutig reproduzierbare Solvate zu erhalten. Doch ist aus den Ergebnissen der Versuche zu schließen, daß dem Reaktionsprodukt die Idealformel  $\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  zukommt und der überschüssige Äther nicht mehr im Gitter gebunden, sondern nur noch adsorbiert ist.

Die Verbindung entsteht unter Reduktion des Tantal durch das Phenyllithium nach:



Sie besitzt ein magnetisches Moment von 1.68 Bohrschen Magnetonen\*\* und zeigt im IR-Spektrum\*\*\* für  $\sigma$ -Phenyl-Verbindungen charakteristische Absorptionsbanden bei 1552, 1543 und  $1536 \text{ cm}^{-1}$ . Von Äther wird die Substanz etwas mit blauvioletter, von Benzol wesentlich besser mit intensiv blauer Farbe gelöst. Die Lösungen sind sehr oxydations- und hydrolyseempfindlich, das trockene Pulver ist pyrophor. Langsame Einwirkung von Luft führt zu einem gelblichbraunen Oxydationsprodukt, das sich ohne Rückstand in Methanol löst. Von dieser Eigenschaft kann für die Analyse Gebrauch gemacht werden.

##### Reaktionsablauf

Wenn auch die Verbindung  $\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3.5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  in Entstehung, Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen der analogen Verbindung des Niobs<sup>4</sup> entspricht, so weicht der Ablauf der Reaktion—rein äußerlich gesehen—doch auffällig von dem mit Niob-bromid beobachteten ab.

Zusatz von Tantal(V)-bromid zu einer ätherischen Phenyllithiumlösung bewirkt bereits bei minimalen Mengen, daß sich die hellgelbe Lösung dunkelbraun färbt. Nach etwa 10 Minuten jedoch, lange bevor die gesamte Tantal-bromid-Menge zugefügt worden ist, schlägt die Farbe in ein dunkles Rot um. Drei bis vier Stunden später ist ein erneuter Farbwechsel zu beobachten. Nach Durchlaufen einer nur für wenige Minuten sichtbaren violetten Mischfarbe zeigt die Lösung ein klares Dunkelblau, das nach weiteren 5–6 Stunden in ein kräftiges Violett übergeht. Diese Farbe bleibt bestehen, bis nach insgesamt 24 Stunden das Reaktionsendprodukt isoliert wird.

\* Es empfiehlt sich, nicht von Tantalchlorid auszugehen, da das entstehende Lithiumchlorid gleichfalls ausfällt und die Trennung der beiden Substanzen umständlich und zeitraubend ist.

\*\* Herrn Professor Dr. H. Schäfer und Herrn Priv.-Doz. Dr.W. Bronger, Münster, danken wir herzlich für die Ausführung der magnetischen Messungen.

\*\*\* Für die Aufnahme des IR-Spektrums danken wir Herrn Dipl.-Ing. H. Großmann.

Die auffälligen Farbwechsel geben Hinweise auf den stufenweisen Ablauf der Reaktion, die von Tantal(V)-bromid zum komplex stabilisierten Diphenyltantal(II) führt. Orientierende Messungen der Absorptionsspektren während des gesamten Reaktionsverlaufs zeigen, daß jede einzelne Stufe ein charakteristisches Absorptionsmaximum der folgenden Wellenlänge besitzt:

rote Lösung	$\lambda_{max}$	543 nm
blaue Lösung		614 nm
violette Lösung		584 nm

Das Absorptionsspektrum der zuerst auftretenden braunen Lösung konnte bisher noch nicht aufgenommen werden, da die Farbe bereits in Rot überging, bevor die Vorbereitungen für die Absorptionsmessungen an einem Reaktionsansatz beendet waren.

### Zwischenprodukt

Es liegt nahe zu versuchen, die so sichtbar in Erscheinung tretenden Zwischenprodukte aus den einzelnen Reaktionsphasen zu isolieren. Diese Versuche habe jedoch nur zum Teil zum Erfolg geführt. Die rote Lösung hinterläßt beim Filtrieren keinen Rückstand. Jedoch ist bereits kurz nach Erscheinen der blauen Farbe, die die vorletzte Reaktionsstufe kennzeichnet, die Bildung eines feinkristallinen Niederschlages zu beobachten. Durch Filtration der Lösung nach Ablauf etwa der halben "Lebensdauer" der blauen Reaktionsphase erhält man das Zwischenprodukt als hellgrünes Pulver, das ähnlich empfindlich wie das schwarze Endprodukt und in festem Zustand gleichfalls pyrophor ist. Die Analysen sprechen für eine Verbindung  $Ta(C_6H_5)_3(LiC_6H_5)_3 \cdot n(C_2H_5)_2O$  mit  $2.5 \leq n \leq 3$ . Die Substanz ist in Äther etwas löslich. Die dabei entstehende fast farblose Lösung zeigt keine Absorption im sichtbaren Gebiet.

### DISKUSSION

Mit der Bildung der Verbindung  $Ta(C_6H_5)_2(LiC_6H_5)_4 \cdot 3.5(C_2H_5)_2O$  schließt sich das Tantal in seinem Verhalten gegenüber Phenyllithium an seine leichteren Homologen Niob und Vanadin sowie an die Elemente Chrom und Wolfram in der benachbarten 6. Nebengruppe an. Von diesen Elementen sind durch Umsetzung ihrer Halogenide mit Phenyllithium die folgenden analogen Verbindungen als Endprodukte erhalten worden:

5. Nebengruppe	6. Nebengruppe
$V(C_6H_5)_2(LiC_6H_5)_4 \cdot 3.5(C_2H_5)_2O^5$	$Cr(C_6H_5)_3(LiC_6H_5)_3 \cdot 2.5(C_2H_5)_2O^6$
$Nb(C_6H_5)_2(LiC_6H_5)_4 \cdot 3.5(C_2H_5)_2O^4$	
$Ta(C_6H_5)_2(LiC_6H_5)_4 \cdot 3.5(C_2H_5)_2O$	$W(C_6H_5)_2(LiC_6H_5)_4 \cdot 4(C_2H_5)_2O^7$

Ein entsprechender Komplex des Molybdäns ist nicht bekannt. Die Umsetzung von Molybdän-halogeniden mit Phenyllithium führt ausschließlich zu löslichen metallorganischen Substanzen<sup>8</sup>, die jedoch noch nicht in reiner Form isoliert werden konnten\*.

\* Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen hat B. Heyn (Jena) eine analoge Molybdän-Verbindung darstellen können (Privatmitteilung).

In ihren Eigenschaften entsprechen sich die Verbindungen der fünf Metalle praktisch vollkommen. Es sind nur graduelle Unterschiede festzustellen. Umso auffälliger ist der Unterschied, den sie im magnetischen Verhalten zeigen. Während die Komplexe von Vanadin(II) und Chrom(III) das für 3 ungepaarte Elektronen erwartete magnetische Moment besitzen (3.85 bzw. 3.61 B.M.), weisen die Verbindungen aus den höheren Perioden einen unerwartet niedrigen Paramagnetismus auf. Das experimentell bestimmte magnetische Moment ist in allen 3 Fällen um den Wert für 2 ungepaarte Elektronen niedriger als erwartet. Eine entsprechende Beobachtung ist auch bei dem Methyllithium-Komplex von Chrom(II),  $\text{Cr}(\text{CH}_3)_2(\text{LiCH}_3)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  gemacht worden<sup>9</sup>.

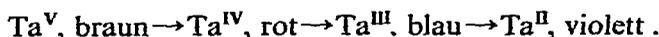
	$\mu_{\text{eff}}$	Ungepaarte Elektronen	
		Gefunden	Erwartet
$\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4$	1.81	1	3
$\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4$	1.68	1	3
$\text{Cr}(\text{CH}_3)_2(\text{LiCH}_3)_2$	0.5	0	2
$\text{W}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4$	0	0	2

Die magnetische Anomalität weist auf das Vorliegen von "low-spin"-Komplexen hin. Sie könnte jedoch auch durch Metall-Metall-Wechselwirkungen zustande kommen. Diese sind gerade für die Oxydationsstufe +2 der besprochenen Metalle charakteristisch und treten z.B. bei den Halogenid-Cluster-Verbindungen auf. Sie werden auch für den Diamagnetismus der Niob- und Tantal-Verbindungen  $\{\text{M}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_3\text{Cl}_6\}\text{Cl}$  verantwortlich gemacht<sup>2</sup>. Zwar war es wegen der geringen Löslichkeit sowohl der Niob- als auch der Tantal-Verbindung bisher noch nicht möglich, eine etwaige Assoziation durch Molekulargewichtsbestimmung nachzuweisen. Für die oben angeführte Chrom(II)-Verbindung wurden jedoch bei der Röntgenstrukturuntersuchung ein außergewöhnlich kurzer Cr-Cr-Abstand von 1.96 Å gefunden, der eine Wechselwirkung zwischen den Chrom-Atomen ermöglicht.

Das IR-Spektrum stimmt praktisch vollkommen mit dem der entsprechenden Niob-Verbindung überein. Die Absorptionsbanden bei 1552, 1543 und 1536  $\text{cm}^{-1}$  zeigen, daß es sich auch bei der Tantal-Verbindung um einen  $\sigma$ -Phenyl-Komplex handelt.

Bei der Darstellung der Verbindungen  $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{LiC}_6\text{H}_5)_4$  erfolgt neben der Reduktion der Metalle von der Oxydationsstufe +5 zur Oxydationsstufe +2 die Verdrängung des Halogenids von dem Metall durch Phenyl, und außerdem tritt Komplexbildung durch das Phenyllithium ein. Es ist nicht ohne weiteres vorauszusagen, wie weit diese drei Reaktionen nebeneinander bzw. in welcher Reihenfolge sie nacheinander ablaufen. Aus der Umsetzung von Tantal(V)-bromid mit Phenyllithium läßt sich hierzu jedoch wenigstens ein Hinweis entnehmen.

Es liegt nahe, die verschiedenen Farben, die bei der Reaktion auftreten, mit den Oxydationsstufen des Tantals in Verbindung zu bringen, das heißt, folgende Übergänge anzunehmen:



Wann der Ersatz von Bromid durch Phenyl beginnt, läßt sich noch nicht sagen. Fest steht jedoch, daß er nach der dritten, der blauen Phase beendet ist. Etwas genauere

Aussagen lassen sich über die Komplexbildung machen. Alle bisher bekannten durch Phenyllithium stabilisierten Übergangsmetall-phenyle sind in Äther schwer löslich. Aus der Tatsache, daß das Produkt der roten Phase löslich ist, läßt sich daher schließen, daß hier noch keine Komplexbildung stattgefunden hat, daß sie vielmehr erst in der blauen Phase eintritt, aus der Tantal(III) als  $\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{LiC}_6\text{H}_5)_3 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  ausfällt. Überraschend ist die Feststellung, daß sich aus der blauen Lösung eine hellgrüne Substanz abscheidet, die—erneut in Äther gelöst—keine Absorption im sichtbaren Gebiet zeigt. Es ist vorläufig noch unbekannt, durch welche Molekel oder welches Ion die blaue Farbe hervorgerufen wird.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten müssen unter sorgfältigstem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ausgeführt werden. Allgemeine Vorschriften zur Lösungsmittelreinigung, Phenyllithium-Darstellung usw. sind in der vorangehenden Arbeit<sup>4</sup> angegeben.

#### *Tantal(V)-bromid*

Tantalpulver\* (Kondensatorqualität, 99.8%) wird bei 450° im  $\text{N}_2/\text{Br}_2$ -Strom bromiert. Durch eine relativ hohe Strömungsgeschwindigkeit des Gases erhält man sehr feinkristallin sublimiertes Tantal-bromid. Da eine Verunreinigung mit Oxidbromid nicht an der Farbe des Sublimats festzustellen ist, wurde das Produkt analytisch geprüft. (Gef.: Ta, 31.08; Br, 68.84.  $\text{TaBr}_5$  ber.: Ta, 31.15; Br, 68.85%)

#### *Analysen*

Lithium wurde in der Lösung der vorsichtig an der Luft oxydierten Einwaage in destilliertem absolutem Methanol flammenphotometrisch bestimmt (Flammenphotometer Eppendorf). Tantal wurde aus einer entsprechenden methanolischen Lösung der Einwaage, nach Einengen, Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure, Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure und Überchlorsäure<sup>11</sup> gravimetrisch als  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  bestimmt. Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff vergleiche Ref. 4.

#### *Umsetzung zwischen Tantal(V)-bromid und Phenyllithium*

*Endprodukt.* Für die Umsetzung ist es wesentlich, daß Phenyllithium stets im Überschuß vorhanden ist. Deshalb werden 12–14 Mol pro Tantalbromid eingesetzt. In die Phenyllithium-Lösung (213 ml 0.66 M, 141 mMol) wird aus einem seitlich an das Reaktionsgefäß angesetzten Schlenkrohr unter Kühlung (Eisbad) und intensivem magnetischem Rühren sehr langsam (in 30–40 Minuten) das Tantal(V)-bromid (6.1 g, 10.5 mMol) zugegeben. Man läßt das Eisbad auftauen, was ungefähr 2 Stunden in Anspruch nimmt, und läßt bei Zimmertemperatur weiterreagieren. Am nächsten Tage wird der ausgefallene schwarze Niederschlag abfiltriert (G 3-Fritte), dreimal mit je etwa 20 ml absolutem Äther gewaschen, an der Ölpumpe mit vorgeschalteter Kühlfalle (–196°) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in Schlenkrohre abgefüllt. Ausbeute 3.3 g (35%)  $\text{Li}_4\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5)_6 \cdot 3.6(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . [Gef.: C, 64.51; H, 7.08; Li, 2.96; O (aus dem Äthergehalt berechnet), 6.10;  $\text{C}_6\text{H}_5$  (aus den C- und H-Werten nach der

\* Wir danken der Firma Hermann C. Starck Berlin, für die kostenlose Überlassung des Tantalpulvers.

in Ref. 4 erläuterten Methode erhalten), 49.46;  $(C_2H_5)_2O$  (wie  $C_6H_5$  berechnet), 28.30.  $C_{50.4}H_{66}Li_4O_3Ta$  ber.: C, 64.52; H, 7.09; Li, 2.96; O, 6.14; Ta, 19.29;  $C_6H_5$ , 49.31;  $(C_2H_5)_2O$ , 28.44%.]  $\chi_g^{90}$   $3.30 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g;  $\chi_g^{195}$   $1.27 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g;  $\chi_g^{295}$   $0.68 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g;  $\mu_{eff}$  1.68 B.M.

*Zwischenprodukt.* Die Darstellung des Zwischenproduktes erfolgt unter denselben Bedingungen wie die des Endproduktes: 6 g (10.3 mMol) TaBr<sub>5</sub> in 180 ml 0.72 M Phenyllithium-Lösung (130 mMol). Etwa 2 Stunden nach Auftreten der blauen Lösungsfarbe wird das grüne Zwischenprodukt abfiltriert, gewaschen und getrocknet, wie bei dem Endprodukt beschrieben. Ausbeute 3.1 g (34.5%) Li<sub>3</sub>Ta(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>·2.8-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O. (Gef.: C, 65.01; H, 6.55; Li, 2.33; Ta, 20.73. C<sub>47.2</sub>H<sub>58</sub>Li<sub>3</sub>Ta ber.: C, 65.02; H, 6.70; Li, 2.39; Ta, 20.75%.)

#### Lösung für photometrische Messungen

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren im Beckman-Spektralphotometer DK-2A wurden 0.58 g (1 mMol) TaBr<sub>5</sub> zu 600 ml 0.022 M Phenyllithium-Lösung (13.2 mMol) gegeben. Etwa 10 Minuten nach Beginn des Versuchs konnte die erste Messung in einer Durchflußküvette, die durch Stickstoffüberdruck aus dem Reaktionsgefäß gefüllt wurde, erfolgen.

DANK

Frau HELGA SINGH danken wir herzlich für experimentelle Mitarbeit, dem Senator für Wirtschaft Berlin sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND A. TREIBER, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2193.
- 2 E. O. FISCHER UND F. RÖHRSCHEID, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 53
- 3 B. N. AFANASSIEW, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 245 (1941) 281.
- 4 B. SARRY UND V. DOBRUSSKIN, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 1.
- 5 E. KURRAS, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 2 (1960) 109.
- 6 FR. HEIN UND R. WEISS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 295 (1958) 145.
- 7 H. FUNK UND W. HANKE, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 408, B. SARRY, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 776; B. SARRY UND H. GROSSMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck
- 8 B. SARRY UND M. SCHÖN, *Z. Chem.*, im Druck.
- 9 E. KURRAS UND J. OTTO, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 114.
- 10 J. KRAUSE, *Proc. 9th Int. Conf. Coord. Chem.*, St. Moritz-Bad, 1966, p. 168.
- 11 T. F. BOYD UND M. GALAN, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 1568.

*J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 9–14