

Preliminary communication

METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANIDEN.

**III*. DICYCLOPENTADIENYLLANTHANID-TRIPHENYLGERMANE
 BZW. -STANNANE**

HERBERT SCHUMANN* und MANFRED CYGON

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

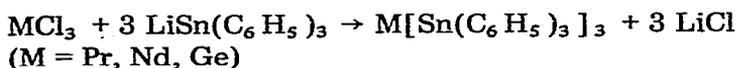
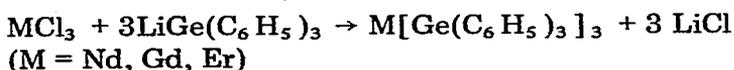
(Eingegangen den 20. Oktober 1977)

Summary

Dicyclopentadienyl-erbium and -ytterbium chloride react with lithium triphenyl-germane or -stannane under formation of dicyclopentadienylerbium-triphenylgermane, -triphenylstannane and dicyclopentadienylytterbium-triphenylstannane.

In bisher nur wenigen Arbeiten wird über die Darstellung von metallorganischen Verbindungen der Lanthaniden berichtet, in denen kovalente Metall—Kohlenstoff σ -Bindungen vorliegen. Es handelt sich dabei vor allem um Methyl-, Phenyl-, Phenylacetylid- und Ylid-Derivate der Elemente der Seltenen Erden [2—8], die durchwegs extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Unser Interesse galt nun in einem grösseren Zusammenhang beim Studium der Chemie von metallorganischen Verbindungen der Seltenen Erden der Synthese und den Eigenschaften von bisher unbekanntem Verbindungen mit kovalenten Bindungen zwischen den Lanthaniden und den höheren Homologen des Kohlenstoffs, nämlich Silicium, Germanium, Zinn und Blei.

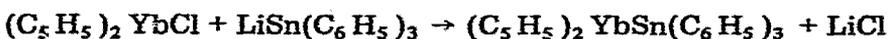
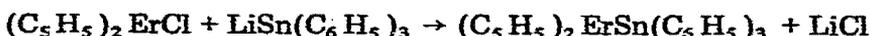
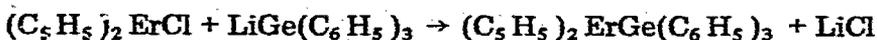
Die wasserfreien Trichloride von Praseodym, Neodym, Gadolinium und Erbium reagieren mit einer Suspension von Lithium-triphenylgerman oder Lithium-triphenylstannan in Tetrahydrofuran unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter Abspaltung von Lithiumchlorid und Bildung von Verbindungen des Typs $M[Ge(C_6H_5)_3]_3$ und $M[Sn(C_6H_5)_3]_3$.



*II. Mitteilung siehe Ref. 1

Die Reinsolierung stiess jedoch bis jetzt auf Schwierigkeiten. Zum einen zeigte sich, dass unterschiedliche Mengen an THF koordinativ an die Reaktionsprodukte gebunden sind und zum anderen sind Hinweise dafür vorhanden, dass teilweise auch Verbindungen vom Typ $\text{LiM}[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4 \cdot \text{THF}$ gebildet werden*.

Setzt man Dicyclopentadienylerbiumchlorid oder Dicyclopentadienylttrerbiumchlorid mit Lithium-triphenylgerman oder Lithium-triphenylstannan bei -78°C in THF im Molverhältnis 1/1 um, so bilden sich in glatter Reaktion die Verbindungen Dicyclopentadienylerbium-triphenylgerman, Dicyclopentadienylerbium-triphenylstannan und Dicyclopentadienylttrerbium-triphenylstannan, die sich durch Benzolextraktion von nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen, nebenher gebildetem Hexaphenyldigerman bzw. Hexaphenyldistannan und Lithiumchlorid gut trennen lassen.



Versuche zur Darstellung analoger Derivate der leichteren Lanthaniden führten ebensowenig zu klaren Ergebnissen, wie die angestrebte Synthese von Dicyclopentadienyllanthanid-triphenylsilanen.

Die beiden hellrosa gefärbten Erbiumverbindungen schmelzen ohne vorherige Zersetzung bei $98-100^\circ\text{C}$ (Ge-Derivat) bzw. bei 200 bis 205°C , während das gelbe Dicyclopentadienylttrerbium-triphenylstannan zwischen 185 und 190°C ohne Zersetzung im geschlossenen Rohr schmilzt. Die Messung der magnetischen Momente über die paramagnetische Verschiebung der Lösungsmittelsignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergab für $\text{Cp}_2\text{ErGePh}_3$ einen Wert von 9.7 BM was in etwa den Werten für ionische Er^{3+} -Verbindungen (ca. 9.5 BM) entspricht. Deutliche Veränderungen des magnetischen Momentes zeigen sich bei den Triphenylstannylderivaten. Das mit zwei Molekülen THF komplexierte $\text{Cp}_2\text{YbSnPh}_3$ zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine paramagnetische Verschiebung des Lösungsmittelsignals mehr, was für eine rein kovalent gebundene Verbindung spricht. Das magnetische Moment von $\text{Cp}_2\text{ErSnPh}_3$ liegt dagegen mit 7.2 BM ebenfalls deutlich unter dem für Er^{3+} Verbindungen zu fordernden Wert.

Die IR-Spektren der Verbindungen zeigen die charakteristischen Schwingungen für die C_5H_5 -Ringe und die $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}$ - bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}$ -Einheiten. Für die Er-Ge-, Er-Sn- und Yb-Sn-Bindungen konnten keine Banden zugeordnet werden.

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten erfolgten unter strengstem Ausschluss von Sauerstoff und Wasser in Argonatmosphäre.

Dicyclopentadienylerbium-triphenylgerman. In einem 100 ml Kolben mit Argonzuleitung werden 1.5 g (4.5 mmol) Cp_2ErCl in 30 ml THF bei -78°C vorgelegt. Ph_3GeLi (aus 1.7 g (5 mmol) Ph_3GeCl und 0.4 g (57 mmol) Li) wird als

*Inzwischen konnten Verbindungen vom Typ $(\text{R}_3\text{Ge})_3\text{M}$ und $(\text{R}_3\text{Sn})_3\text{M}$ mit $\text{M} = \text{Pr}, \text{Nd}$ auf anderem Wege dargestellt werden [9].

Suspension in THF langsam zugetropft. Anschliessend wird bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird am Vakuum eingeeengt. Aus dem Rückstand erhält man durch Extraktion mit Benzol 1.4 g (51.8% d. Th.) $\text{Cp}_2\text{ErGePh}_3$ als hellrosa Pulver. Gef.: C, 55.70; H, 4.33; Er, 27.39. $\text{C}_{28}\text{H}_25\text{ErGe}$ ber.: C, 55.93; H, 4.19; Er, 4.33%.

Dicyclopentadienylerbium-triphenylstannan. Analog entstehen aus 1.66 g (5 mmol) Cp_2ErCl und Ph_3SnLi aus 1.93 g (5 mmol) Ph_3SnCl und 0.2 g (28.6 mmol) Li 1.66 g rosa $\text{Cp}_2\text{ErSnPh}_3$ (51.5% d. Th.). Gef.: C, 52.42; H, 4.10; Er, 24.51. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{ErSn}$ ber.: C, 51.95; H, 3.89; Er, 24.83%.

Dicyclopentadienylytterbium-triphenylstannan. Analog entstehen aus 1.7 g (5 mmol) Cp_2YbCl und Ph_3SnLi aus 2.2 g (5.7 mmol) Ph_3SnCl und 0.5 g (71.4 mmol) Li 1.8 g gelbes $\text{Cp}_2\text{YbSnPh}_3 \cdot 2\text{THF}$ (54.9% d. Th.). Gef.: C, 54.82; H, 4.98; Yb, 21.55. $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{SnYb}$ ber.: C, 54.22; H, 5.18; Yb, 21.70%. Mol-Masse ber.: 797.47, gef.: 803 (Kryoskop. in Benzol).

Dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit (ERP Sondervermögen, Projekt 2327).

Literatur

1. H. Schumann und H. Jarosch, Z. Anorg. Allgem. Chem., 426 (1976) 127.
2. F.A. Hart, A.G. Massey und M.S. Saran, J. Organometal. Chem., 21 (1970) 147.
3. M. Tsutsui und N.M. Ely, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 1280.
4. M. Tsutsui, N.M. Ely, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 4042.
5. N.M. Ely und M. Tsutsui, Inorg. Chem., 14 (1975) 2680.
6. M. Tsutsui und N.M. Ely, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 3551.
7. J. Holton, M.F. Lappert, G.R. Scollary, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood und W.E. Hunter, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1976) 480.
8. H. Schumann und S. Hohmann, Chemiker-Zeitg., 100 (1976) 336.
9. G.A. Razuvaev, G.S. Kalinina, E.A. Fedorova, L.N. Bochkarev und S.P. Markelov, Proc. VIIIth Intern. Conf. Organometal. Chem., Kyoto 1977, p.64.