

## Preliminary communication

# METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN DER LANTHANIDEN

## IV\*. TRIS(TRIMETHYLSILYLMETHYL)ERBIUM-TRIS(TETRAHYDROFURAN)

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)*

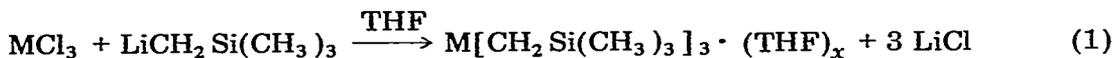
(Eingegangen den 1. Dezember 1977)

### Summary

Erbium trichloride reacts with trimethylsilylmethylithium under formation of lithium chloride and tris(trimethylsilylmethyl)erbium, the latter can be isolated as pink crystals, which are stable up to  $-30^{\circ}\text{C}$ .

Metallorganische Verbindungen der Seltenen Erden sind erst im Lauf der letzten 20 Jahre bekannt geworden. Hierbei handelt es sich, abgesehen von den schon länger bekannten Tricyclopentadienylverbindungen [2] in den meisten Fällen um Derivate vom Typ  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MR}$  [3]. "Echte" Triorganylverbindungen  $\text{MR}_3$  sind bis heute aber nur von den leichteren IIIa-Elementen Scandium und Yttrium in der Literatur beschrieben worden, nämlich Trimethyl- und Triphenyl- [4], sowie Trimethylsilylmethyl- und Neopentyl-Derivate [5]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über metallorganische Verbindungen der Lanthaniden gelang uns die Synthese von Tris(trimethylsilylmethyl)erbium.

Lanthanidtrichloride reagieren bei der Umsetzung mit Trimethylsilylmethylithium in Äther-Pentan-Gemischen unter Zusatz stöchiometrischer Mengen Tetrahydrofuran unter Bildung der gewünschten Trialkylmetallverbindungen, die tetrahydrofuran gebunden enthalten (Gl. 1).



Die Reaktionen verlaufen jedoch nicht einheitlich im Sinne von der Gleichung 1. Neben den gesuchten Verbindungen entstehen in unterschiedlichen Mengen Produkte, deren Bildung durch  $\alpha$ -Eliminierung an der Methylengruppe erklärt werden kann [6,7], die wir aber noch nicht eindeutig charakterisieren konnten.

\* IV. Mitt. siehe Ref. 1.

Lanthan- und Neogym-trichlorid reagieren unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht, Samarium-, Terbium- und Dysprosium-trichlorid ergeben fast ausschliesslich das durch  $\alpha$ -Eliminierung entstehende Produkt. Erbium- und Ytterbium-trichlorid reagieren jedoch unter Bildung der gewünschten THF-Komplexe.

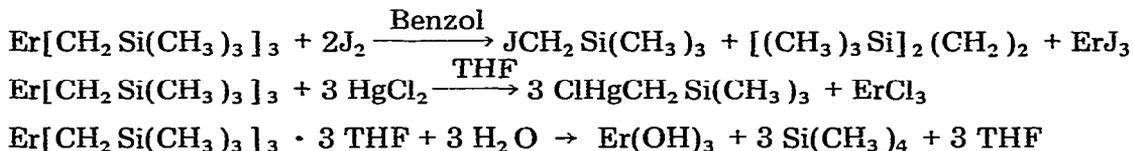
Tris(trimethylsilylmethyl)erbium kann in 25 bis 30%-iger Reinausbeute bei genauer Beachtung der Versuchsbedingungen (Lösungsmittel, Stöchiometrie) in Form rosafarbener, bis  $-30^\circ\text{C}$  stabiler Kristalle aus konzentrierten Pentanlösungen isoliert werden. Die bisher durchgeführten Erbium-Analysen, sowie die Hydrolysereaktion, die NMR-spektroskopisch verfolgt wurde, sprechen für das Vorliegen eines Komplexes mit drei Molekülen THF. Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol, die auf jeden Fall eine monomere Struktur des Komplexes stützen, deuten jedoch eine Abdissoziation des THF in dieser Lösung an.

Die Kristalle sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sie "schmelzen" langsam oberhalb  $-25^\circ\text{C}$  und lösen sich dabei im Solvat-THF. Nach mehrtägigem Stehen einer Pentanlösung bei Raumtemperatur fällt eine gelbe, pyrophore und unlösliche Substanz aus, in der wir solvatfreie Assoziate vermuten.

Das IR-Spektrum der festen Verbindung  $\text{R}_3\text{Er} \cdot 3\text{THF}$  in Nujol zeigt die erwarteten Banden für den  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Rest [8], sowie für komplex gebundenes THF [9], was durch Vergleich mit  $\text{ErCl}_3 \cdot 3.5\text{THF}$  ermittelt werden konnte. Die mittelstarken Banden bei  $422$  und  $389\text{ cm}^{-1}$  lassen sich Er-C-Schwingungen zuordnen. Das Raman-Spektrum ist aufgrund der selbst bei  $-130^\circ\text{C}$  beginnenden Zersetzung in diesem Bereich nicht interpretierbar. Die beiden stärksten Banden bei  $605$  und  $665\text{ cm}^{-1}$  sind jedoch mit Sicherheit der symmetrischen und asymmetrischen Si-C-Valenzschwingung zuzuordnen. Die Lage deutet auf ein am  $\text{CH}_2$ -gebundenes Schweratom hin. Die  $\nu_s(\text{SiC})$  ist im IR-Spektrum sehr intensitätsschwach.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der paramagnetischen Verbindung zeigt in Hexadeuterobenzol vier stark verbreiterte Banden bei  $\tau -0.04, -0.09, -24.1$  und  $-38.6$  ppm. Die Messung des magnetischen Momentes über die paramagnetische Verschiebung der Lösungsmittelsignale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [10] ergab einen Wert von  $9.2 \pm 0.15$  BM. Der Wert liegt in der Grössenordnung bekannter derartiger Verbindungen (z.B.  $\text{Cp}_3\text{Er}$ :  $9.45$  BM).

Bei der Umsetzung mit  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{J}_2$  entstehen die erwarteten Produkte, die quantitative Hydrolyse liefert THF und Tetramethylsilan im Molverhältnis von 1/1, wie an Hand der Integration des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nachgewiesen werden konnte.



### Arbeitsvorschriften

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

*Tris(trimethylsilylmethyl)erbium-tris(tetrahydrofuran)*: Trimethylsilylmethyl-lithium wird bei Raumtemperatur (27 mMol in Pentan) im Verlaufe einer Stunde zu einer Suspension von 2.45 g (9 mMol)  $\text{ErCl}_3$  in Diäthyl-äther-Pentan (1/1) und 18 mMol THF zugetropft. Um Reaktionen von Lithiumalkyl mit gebildetem Erbiumalkyl zu vermeiden, muss jeglicher Überschuss an Lithiumalkyl ausgeschlössen werden. Da intermediär gebildetes Bis(trimethylsilylmethyl)erbiumchlorid unter den Versuchsbedingungen löslich, LiCl jedoch praktisch unlöslich ist, stellt ein negativer Chloridnachweis in der Lösung eine Möglichkeit zur Endpunktsbestimmung dar. Nach Abfiltrieren vom gebildeten LiCl und Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein öliges, nicht einheitliches Rohprodukt. Dieses wird in 30 ml Pentan aufgenommen, wobei sich  $\text{ErR}_3 \cdot 3 \text{ THF}$  in der Pentanphase löst, während Nebenprodukte als unlösliches Öl zurückbleiben. Bei  $-10^\circ\text{C}$  scheidet sich dann der Rest an Nebenprodukten in ölicher Form ab, wovon leicht abdekantiert werden kann. Bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert  $\text{ErR}_3 \cdot 3 \text{ THF}$  aus einer auf 30 ml eingeeengten Pentanlösung analysenrein aus. Ausbeute: 1.693 g (29.2% d. Th). ber.: Er, 25.92,  $\text{C}_{24}\text{H}_{57}\text{ErO}_3\text{Si}_3$ : gef.: Er, 26.13%, Mol-Masse ber.: 645.186, gef.: 475 (kryoskopisch in Benzol). IR-Spektrum (Nujol, in  $\text{cm}^{-1}$ ): 1251st, 1240st ( $\nu\text{SiC}_3$ ), 1170s, 1158Sch, 1071m, 1025st, 963Sch, 920m, 913m, 880Sch, 857sst, 829st, 738st, 723m, 711st, 670st, 422m, 389m, 360Sch.

*Erbiumbestimmung acidimetrisch*. 138.7 mg (0.215 mMol) der Verbindung werden mit 15 ml 0.1 M HCl hydrolysiert und die überschüssige HCl mit 0.05 M NaOH gegen Mischindikator zurücktitriert. Verbrauch an HCl: ber.: 6.45 ml, gef.: 6.44 ml.

*Reaktion mit  $\text{HgCl}_2$* . 352.5 mg (0.5 mMol)  $\text{ErR}_3 \cdot 3 \text{ THF}$  werden mit der 6-fachen Molmenge  $\text{HgCl}_2$  18 h lang in THF gerührt. THF wird abgezogen und der Rückstand mit Benzol extrahiert.  $\text{ClHgCH}_2\text{SiMe}_3$  wird durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum charakterisiert. Ausbeute.: 487.3 mg (92.3% d. Th.), Fp.:  $76^\circ\text{C}$  ( $76^\circ\text{C}$  [11]).

*Reaktion mit  $\text{J}_2$* .  $\text{ErR}_3 \cdot 3 \text{ THF}$  wird mit einem geringen Überschuss an benzolischer  $\text{J}_2$ -Lösung versetzt und 20 h gerührt. NMR-spektroskopisch lassen sich  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{J}$  und Bis(trimethylsilyl)äthan im Verhältnis 4/3 als einzige Produkte nachweisen.

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

## Literatur

- 1 H. Schumann und M. Cygon, *J. Organometal Chem.*, 144(1978) C43.
- 2 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76(1954) 6210; E.O. Fischer und H. Fischer, *J. Organometal Chem.*, 3(1965) 181.
- 3 R.J. Hayes und J.L. Thomas, *Organometal. Chem. Rev. A*, 7(1971) 1; N.M. Ely und M. Tsutsui, *Inorg. Chem.*, 14(1975) 2680.
- 4 F.A. Hart, A.G. Massey und M.S.Saran, *J. Organometal. Chem.*, 21(1970) 147.
- 5 M.F. Lappert und R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 126.
- 6 R. Andersen, A. Galyer und G. Wilkinson, *Angew. Chem.*, 88(1976) 629.
- 7 R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96(1974) 6796.
- 8 W. Mowar, A. Shortland, G. Yagupski, N.J. Hill und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 533.
- 9 T.J. Marks und G. Grynkewich, *Inorg. Chem.*, 15(1976) 1302.
- 10 D.J. Evans, *J. Chem. Soc.*, (1959) 2003.
- 11 F.C. Whitmore und L.H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68(1946) 481.