

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoiden, XIII [1]

Tris(di-*t*-butylarsin)-Derivate von Yttrium, Lanthan, Praseodym, Holmium, Erbium, Thulium und Lutetium

Organometallic Compounds of the Lanthanides, XIII [1]

Tris(di-*t*-butylarsine) Derivatives of Yttrium, Lanthanum, Praseodymium, Holmium, Erbium, Thulium, and Lutetium

Herbert Schumann* und Georg-Michael Frisch

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

Z. Naturforsch. **37b**, 168–171 (1982); eingegangen am 5. Juni 1981

Organolanthanide Compounds, *t*-Butylarsines

Lithium(di-*t*-butyl)arsenide reacts with the trichlorides of yttrium, lanthanum, praseodymium, holmium, erbium, thulium, and lutetium under elimination of lithium chloride and formation of the corresponding tris(di-*t*-butylarsine) derivatives.

Einleitung

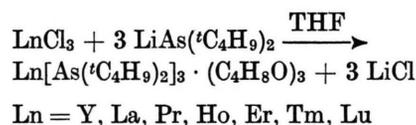
Lanthanoidtrichloride reagieren in Tetrahydrofuran mit Lithium-di-*t*-butylphosphid unter Bildung extrem empfindlicher Tris(di-*t*-butylphosphin)-Derivate des jeweiligen Lanthanoidenmetalls, die als Komplexe mit zwei Molekülen Tetrahydrofuran isoliert werden können [2]. Diese teilweise sehr schön kristallisierenden Verbindungen zerfallen schon beim geringfügigen Erwärmen unter Abgabe des gebundenen Tetrahydrofurans. Wie Molekulargewichtsbestimmungen der dabei entstandenen Produkte zeigen, bleibt nach dieser Abgabe der THF-Liganden die über 3 hinaus vergrößerte Koordinationszahl am Lanthanoid erhalten. Die Verbindungen assoziieren und bilden Koordinationspolymere, was im Einklang mit Erkenntnissen bei weiteren bekannten Lanthanoid-Phosphin-Derivaten steht [3–5].

In Fortführung unserer Untersuchungen an metallorganischen Verbindungen der Lanthanoiden synthetisierten wir entsprechende Derivate mit Di-*t*-butylarsenidresten am Lanthanoid, um die Koordinationsverhältnisse in dieser bisher unbekannteren Verbindungsklasse kennen zu lernen.

Synthese und Eigenschaften

Durch Reaktion von Butyllithium mit Di-*t*-butylarsin zugängliches Lithium(di-*t*-butyl)arsenid [6] reagiert mit den in Tetrahydrofuran suspendierten

Trichloriden von Yttrium, Lanthan, Praseodym, Holmium, Erbium, Thulium und Lutetium bei Zimmertemperatur in Inertgasatmosphäre im Verlauf von 4 bis 6 Tagen unter Bildung der entsprechenden Tris(di-*t*-butylarsenid)-Derivate, die nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion aus dem verbleibenden Rückstand mit Pentan in Ausbeuten bis zu 80% als gelbe bis rosa gefärbte Kristalle erhalten werden können. Elementaranalysen zeigen, daß in allen Fällen 3 Moleküle THF zusätzlich als Liganden an die Lanthanoiden gebunden sind, was die Koordinationszahl auf 6 erhöht:

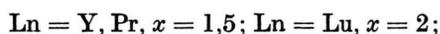
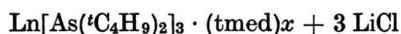
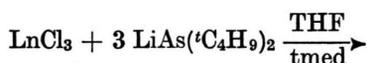


Im kristallinen Zustand sind diese Komplexe nur kurze Zeit haltbar. Sie zerfließen langsam schon bei Zimmertemperatur in Argonatmosphäre und geben dabei Tetrahydrofuran ab. Aus Elementaranalysen der erhaltenen pulverigen Rückstände geht hervor, daß für Ln = Lu lösungsmittelfreies Tris(di-*t*-butylarsenid)lutetium entsteht, während alle anderen Komplexe nur ein Äquivalent THF abgeben unter Bildung der entsprechenden Tris(di-*t*-butylarsenid)-lanthanoid-Komplexe mit 2 THF. Der Versuch einer Molekulargewichtsbestimmung beim Praseodym-Derivat zeigt, daß auch dieser Komplex nicht monomer, sondern assoziiert vorliegt, wie es von entsprechenden Di-*t*-butylphosphin-Derivaten bekannt ist [2]. Eine vollständige Reinigung dieser

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schumann.

Verbindungen ist wegen ihrer extremen Empfindlichkeit sehr schwierig. Wir konnten deshalb auch nicht in allen Fällen vollständige Elementaranalysen erhalten.

Führt man die Darstellung der Tris(di-*t*-butylarsenide)-Lanthanoide in Gegenwart einer dem Lithiumdi-*t*-butylarsenid äquivalenten Menge an Tetramethylethyldiamin (tmed) durch, so gelingt es, Tris(di-*t*-butylarsenido)lanthanoid-Komplexe zu erhalten, in denen die, verglichen mit THF, stärkere Base tmed neben den Di-*t*-butylarsingruppen an das Lanthanoid gebunden ist. Elementaranalysen und das ^1H -NMR-Spektrum des Lanthan-Derivates zeigen, daß für Ln = La und Er drei Moleküle tmed als stabilisierende zusätzliche Liganden gebunden sind. Die Analysen der sehr schwer zu reinigenden, extrem feuchtigkeitsempfindlichen Derivate von Yttrium und Praseodym weisen auf Koordination von 1,5 Molekülen tmed pro Komplex und auf 2 tmed bei der Lutetiumverbindung:



Trocknet man den Lanthanokomplex 30 min bei 10^{-1} Torr, so gelingt es, 1 tmed abzuspalten und den Komplex $\text{Ln}[\text{As}(\text{}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3 \cdot (\text{tmed})_2$ in Form eines empfindlichen weißen Pulvers zu isolieren. Gewinnt man die Komplexe der anderen Lanthanoiden nicht durch Kristallisieren nach langsamem Einengen der Reaktionslösung, sondern durch vollständiges Abziehen der Lösungsmittel, so erhält man luft- und feuchtigkeitsempfindliche Pulver, die sich laut Elementaranalysen als Komplexe der Zusammensetzung $\text{Ln}[\text{As}(\text{}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3 \cdot (\text{tmed})_{0,5}$ erweisen.

Spektroskopische Untersuchungen

In den Infrarot-Spektren der Komplexe findet man die charakteristischen Banden für die inneren Schwingungen der Di-*t*-butylarsin-Liganden und des koordinativ gebundenen Tetrahydrofurans bzw. Tetramethylethyldiamins, die sich nur unwesentlich von der Lage der Banden in den als Ausgangsmaterial verwendeten Verbindungen Di-*t*-butylarsin, Tetrahydrofuran und Tetramethylethyldiamin unterscheiden [7]. Eine Zuordnung von Banden zu den Schwingungen der Triarsinlanthanoid-

Einheit LnAs_3 konnte nicht getroffen werden. Die diesem Atomskelett zuzuordnenden Banden dürften im längerwelligen Infrarot unterhalb 300 cm^{-1} zu suchen sein. In diesem Bereich konnten wir wegen der extremen Empfindlichkeit der Komplexe keine Spektren erhalten. Die Verbindungen hydrolysierten während der Probenpräparation für FIR-Spektren. Auch Raman-Spektren konnten nicht erhalten werden, da die Komplexe im Laserlicht zerfielen.

Die ^1H -NMR-Spektren der diamagnetischen Yttrium-, Lanthan- und Lutetium-Derivate $\text{Ln}[\text{As}(\text{}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_3$ erlauben nur die eindeutige Zuordnung der vom koordinierten Tetrahydrofuran verursachten Signale. Eine Zuordnung des *tert*-Butylarsin-Signals gelingt nicht. So erscheinen zwar zwischen 1,3 und 1,7 ppm im Bereich der THF-Protonen teilweise mehrere Signale, deren unterschiedliche Intensität bei aufeinanderfolgenden Messungen auf Zersetzungsreaktionen hinweist. Die Hydrolyse der Komplexe an Luft führt zur Bildung von Di-*t*-butylarsinoxid. Eine mit Wasser versetzte Probe des Lutetiumkomplexes zeigt neben den THF-Signalen nur noch ein Singulett bei 1,2 ppm für freies Di-*t*-butylarsin.

Auch die kernresonanzspektroskopische Untersuchung der durch Tetramethylethyldiamin stabilisierten Komplexe zeigt keine wesentlich besseren Ergebnisse. So findet man in den ^1H -NMR-Spektren der Yttrium- und Lutetium-Komplexe neben den etwas hochfeldverschobenen Signalen für den tmed-Liganden mehrere Linien im Bereich zwischen 1,3 und 2,2 ppm, die nach Zugabe von wenig Wasser an Luft verschwinden. Es bilden sich zwei neue Signale bei 1,2 ppm für Di-*t*-butylarsinoxid und bei 1,35 ppm für Di-*t*-butylarsin. Ein eindeutiges ^1H -NMR-Spektrum konnte nur für die Verbindung

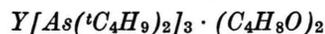
$\text{La}[\text{As}(\text{}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3 \cdot (\text{tmed})_3$ erhalten werden. Im 100-MHz-Spektrum finden sich zwei Signale bei 1,99 und 2,15 ppm. Eine Integration ergibt, daß das Signal bei 2,15 ppm der Summe der Methylenprotonen der tmed-Liganden und der *t*-Butylprotonen der Di-*t*-butylarsin-Liganden zuzuordnen ist, während bei 1,99 ppm die Methylprotonen der tmed-Liganden erscheinen. Bei der Hydrolyse der Probe schrumpft das Signal bei 2,15 ppm; dafür wächst ein Signal bei 1,35 ppm für das Hydrolyseprodukt Di-*t*-butylarsin. Die beiden ursprünglichen Signale sind nach niedrigerem Feld verschoben und zeigen eine Intensität, die dem Verhältnis der Methylen- zu den Methylprotonen im tmed exakt entspricht.

Ein weiterer Beweis für diese Interpretation der Spektren konnte durch die Aufnahme eines 270-MHz-Spektrums erbracht werden. Das ursprünglich intensivste Signal bei 2,15 ppm spaltet auf in zwei diskrete Signale für die *t*-Butylprotonen und die Methylprotonen des tmed.

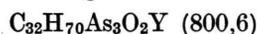
Experimentelles

Alle Versuche wurden unter peinlichstem Ausschluß von Wasser und Sauerstoff unter getrocknetem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet.

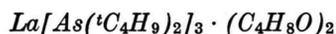
In einem 250 ml Schlenk Kolben werden etwa 3,5 mmol Lanthanoidtrichlorid in 50 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Dazu tropft man eine frisch bereitete Lösung von etwa 10 mmol Lithium-di-*t*-butylarsenid in ca. 100 ml Tetrahydrofuran, wobei sich intensiv gefärbte Lösungen bilden, die 4 bis 6 Tage bei Zimmertemperatur gerührt werden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum vorsichtig abgezogen und die Verbindung aus dem Rückstand mit Pentan extrahiert. Aus der Pentanlösung wird die Verbindung kristallisiert. Die Ausbeuten liegen durchwegs bei 80% d.Th. Die Verbindungen sind im kristallinen Zustand auch bei Zimmertemperatur unter Schutzgas nur begrenzt haltbar. Sie zerfallen schon beim gelinden Erwärmen, ohne einen definierten Schmelzpunkt aufzuweisen. In einigen Fällen war deshalb auch die Elementaranalyse sehr erschwert.



Aus 0,7 g (3,5 mmol) YCl_3 und 10 mmol $LiAs(^tC_4H_9)_2$. Gelbe Kristalle, die bei 100 °C zu einem gelben Öl zerfließen.



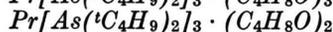
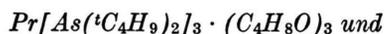
Ber.	C 48,01	H 8,81	As 28,07	Y 11,11,
Gef.	C 47,99	H 8,64	As 27,96	Y 11,00.



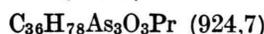
Aus 0,86 g (3,5 mmol) $LaCl_3$ und 10 mmol $LiAs(^tC_4H_9)_2$. Hellgelbe Kristalle, die beim Anlegen von Vakuum ein hellgelbes Pulver ergeben, das bei 89–105 °C schmilzt und sich oberhalb 235 °C zersetzt.



Ber.	C 45,19	H 8,30	As 26,42	La 16,33,
Gef.	C 45,23	H 8,30	As 26,20	La 16,28.

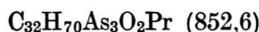


Aus 0,8 g (3,2 mmol) $PrCl_3$ und 10 mmol $LiAs(^tC_4H_9)_2$. Gelbe Kristalle.

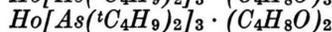
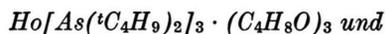


Ber.	C 46,76	H 8,50	As 24,31	Pr 15,24,
Gef.	C 47,02	H 8,37	As 24,74	Pr 15,36.

Im Vakuum erhält man eine pulvrige hellbraune Verbindung, die bei 122–127 °C schmilzt und sich oberhalb 230 °C zersetzt.



Ber.	C 45,08	H 8,28	As 26,36	Pr 16,53,
Gef.	C 45,40	H 8,29	As 26,24	Pr 16,28.



Aus 9,5 g (3,5 mmol) $HoCl_3$ und 10 mmol $LiAs(^tC_4H_9)_2$. Gelbe Kristalle.

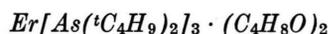


Ber.	C 45,58	H 8,29	As 23,69	Ho 17,38,
Gef.	C 45,38	H 8,11	As 24,01	Ho 17,28.

Nach Anlegen von Vakuum beim leichten Erwärmen erhält man ein Pulver, das bereits unterhalb 100 °C schmilzt und sich oberhalb 230 °C zersetzt.



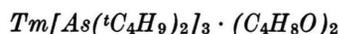
Ber.	C 43,85	H 8,05	As 25,64	Ho 18,81,
Gef.	C 43,73	H 7,85	As 25,54	Ho 18,78.



Aus 0,96 g (3,5 mmol) $ErCl_3$ und 10 mmol $LiAs(^tC_4H_9)_2$. Hellgelbe Kristalle, die im Vakuum ein hellgelbes Pulver ergeben, das bei 138–144 °C schmilzt und sich oberhalb 230 °C zersetzt.



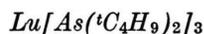
Ber.	C 43,73	H 8,03	As 25,57	Er 19,03,
Gef.	C 43,91	H 7,28	As 25,60	Er 18,89.



Aus 0,96 g (3,5 mmol) $TmCl_3$ und 10 mmol $LiAs(^tC_4H_9)_2$. Farblose Kristalle, die im Vakuum ein hellgelbes Pulver ergeben, das bei 131 °C schmilzt und sich oberhalb 228 °C zersetzt.



Ber.	C 43,65	H 8,01	As 25,52	Tm 19,18,
Gef.	C 44,71	H 7,65	As 24,91	Tm 18,32.



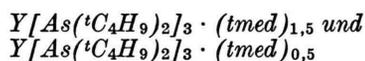
Aus 0,98 g (3,5 mmol) $LuCl_3$ und 10 mmol $LiAs(^tC_4H_9)_2$. Farblose Kristalle, die beim Abziehen des Lösungsmittels am Vakuum ein weißes Pulver ergeben. Schmelzpunkt: 150–152 °C, Zersetzungspunkt: 226 °C.



Ber.	C 38,83	H 7,33	As 30,27	Lu 23,57,
Gef.	C 38,99	H 7,32	As 30,16	Lu 23,32.

Zur Synthese der tmed-koodinierten Komplexe verfährt man analog. Der Reaktionsmischung werden zusätzlich 1,72 ml (12 mmol) Tetramethylethyldiamin zugegeben, bevor $LiAs(^tC_4H_9)_2$ zugegropft wird. Bei Raumtemperatur wird zwei Tage gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen

und die Komplexe werden mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert. Die Verbindungen entstehen in kristalliner Form in ca. 60% Ausbeute.



gelbe Kristalle.

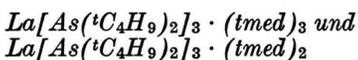


Ber. Y 10,70,
Gef. Y 11,18.

Bei der Isolierung der Verbindung durch vollständiges Abdestillieren des Lösungsmittels entsteht ein gelbes Pulver.



Ber. Y 12,44,
Gef. Y 12,98.



hellgelbe Kristalle.

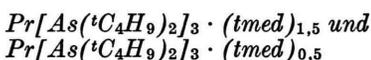


Ber. C47,82 H9,75 N7,97 As21,30 La13,17,
Gef. C47,56 H9,51 N8,06 As21,20 La13,03.

Beim Anlegen von Vakuum entsteht ein weißes Pulver.



Ber. C46,06 H9,23 N5,97 As23,94 La14,80,
Gef. C45,82 H9,07 N5,94 As23,73 La14,64.



tiefgelbe Kristalle.

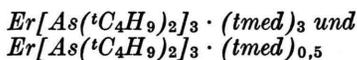


Ber. C44,90 H8,91 N4,76 As25,46 Pr15,96,
Gef. C44,65 H8,62 N4,59 As25,22 Pr16,27.

Bei der Isolierung der Verbindung durch Abziehen des Lösungsmittels aus der Reaktionslösung entsteht ein gelbes Pulver.



Ber. C42,31 H8,15 N1,83 As29,32 Pr18,38,
Gef. C42,40 H8,94 N2,02 As28,82 Pr18,72.



gelbe Kristalle.

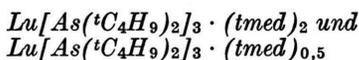


Ber. C46,37 H9,49 N7,76 As20,75 Er15,44,
Gef. C46,45 H9,26 N7,54 As20,95 Er15,18.

Im Vakuum verliert der Komplex tmed unter Bildung eines gelben Pulvers.



Ber. Er 21,10,
Gef. Er 21,68.



gelbe Kristalle.



Ber. C44,36 H8,89 N5,75 As23,06 Lu17,95,
Gef. C44,24 H8,62 N5,87 As22,90 Lu17,88.

Die Verbindung verliert im Vakuum tmed unter Bildung von



Ber. Lu 21,86,
Gef. Lu 21,17.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin (ERP Sondervermögen, Projekt 2327) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

[1] Teil XII: H. Schumann u. G.-M. Frisch, Z. Naturforsch. **36b**, 904 (1981).

[2] H. Schumann u. G.-M. Frisch, Z. Naturforsch. **34b**, 748 (1979).

[3] R. D. Fischer u. H. Fischer, J. Organomet. Chem. **4**, 412 (1965).

[4] G. Bielang u. R. D. Fischer, J. Organomet. Chem. **161**, 335 (1978).

[5] H. Schumann u. H. Jarosch, Z. Anorg. Allg. Chem. **426**, 127 (1976).

[6] A. Tzschach u. W. Deyling, Z. Anorg. Allg. Chem. **336**, 36 (1965).

[7] G.-M. Frisch, Dissertation, TU Berlin 1980.