

Ernst Bayer, Eberhard Breitmaier und Volker Schurig

¹H-Kernresonanz-Untersuchungen an Fünfringchelaten

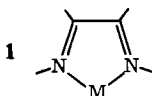
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 17. November 1967)

Die Protonenresonanzspektren von Fünfringchelaten der α -Diimine, des Glyoxal-bis-hydrazons und von Ferrolen weisen auf eine cyclische Delokalisierung der π -Elektronen hin.

Bei Fünfringchelaten der Struktur **1** ist durch infrarotspektroskopische Bestimmung der MO- π -Bindungsordnung eine Delokalisierung der π -Elektronen nachgewiesen worden¹⁾. Wenn es sich hierbei um eine cyclische Delokalisierung handelt, sollte in den Protonenresonanzspektren ein „Ringstromeffekt“²⁻⁴⁾ meßbar sein.

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß bei Ferrolderivaten **2** die Resonanzabsorption der Protonen im Bereich aromatischer Protonen liegt^{5,6)}. Es erschien daher sinnvoll, vor Chelaten der Struktur **1** die ¹H-Kernresonanzspektren der Ferrolderivate näher zu untersuchen.



Ferrolerivate

Die freien Ferrolerivate sind unbeständig und nicht in reiner Form isolierbar. Als π -Komplexe lassen sie sich jedoch ohne Schwierigkeit darstellen. So sind von Stone und Mitarbb.⁷⁾ aus Thiophen und Triäsen-dodecacarbonyl Verbindung **2a** und von Bayer, Brune und Hock⁵⁾ aus α,α' -Dichlor-*trans.trans*-muconsäure-dimethylester und Dinatrium-eisentetracarboxyl Verbindung **2b** dargestellt worden. In Tab. 1 sind die τ -Werte der α - und β -Protonen von **2a**–**c** zusammen mit einigen Vergleichs-substanzen aufgeführt.

Die Resonanzabsorption der β -Protonen liegt in **2b** und **2c** bei $\tau = 3.46$ bzw. 3.45. Der unsubstituierte Ferrolring zeigt zwei Signale bei $\tau = 3.22$ und 3.69. In Analogie

¹⁾ E. Bayer und G. Häfelinger, Chem. Ber. **99**, 1689 (1966).

²⁾ J. A. Pople, J. chem. Physics **24**, 1111 (1956).

³⁾ J. A. Pople, Molecular Physics **1**, 175 (1958).

⁴⁾ H. Bernstein, W. G. Schneider und J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **236**, 515 (1956).

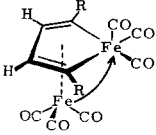
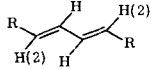

⁵⁾ E. Bayer, H. A. Brune und K.-L. Hock, Angew. Chem. **74**, 872 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 552 (1962).

⁶⁾ W. Hübel und E. H. Braye, J. organomet. Chem. **3**, 38 (1965).

⁷⁾ H. D. Kaesz, R. B. King, T. A. Manuel, L. D. Nichols und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4749 (1960).

zu Thiophen (**3a**) und Thiophen-dicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (**3b**) wird die Resonanzabsorption bei niedrigerer Feldstärke in **2a** den α -Protonen zugeordnet. Nur so erhält man die durch Eintritt einer Estercarbonylgruppe zu erwartende Verschiebung der β -Protonen nach tieferem Feld beim Übergang von **2a** nach **2b** und **2c**.

Tab. 1. Zuordnung der ¹H-Kernresonanzspektren (in CDCl₃) bei Eisencarbonylkomplexen und Vergleichssubstanzen

Verbindung	τ	Zu- ordnung	Lite- ratur	
	2a : R = H	3.22 α -Protonen 3.69 β -Protonen	8)	
	2b : R = CO ₂ CH ₃	3.46 β -Protonen 6.26 CH ₃ -Gruppe		
	2c : R = CO ₂ C ₂ H ₅	3.45 β -Protonen 5.80 CH ₂ -Gruppe 8.72 CH ₃ -Gruppe		
	3a : R = H	2.70 α -Protonen 2.90 β -Protonen		9)
		3b : R = CO ₂ CH ₃		
		4a : R = H (1)		4.95 α (1)-Protonen 4.84 α (2)-Protonen 3.74 β -Protonen
4b : R = CO ₂ C ₂ H ₅		3.85 α -Protonen 2.75 β -Protonen 5.76 CH ₂ -Gruppe 8.70 CH ₃ -Gruppe		
5a : R = H		8.32 α -Protonen 9.78 β -Protonen	11)	
		5b : R = CO ₂ C ₂ H ₅		4.12 α -Protonen 3.94 β -Protonen 5.87 CH ₂ -Gruppe 8.75 CH ₃ -Gruppe
	6a : R = H	4.71 Vinyl-Protonen	12)	
	6b : R = Fe(CO) ₂ Cp (Cp = Cyclopentadienyl)	3.07 α -Proton 4.18 β (1)-Proton 4.68 β (2)-Proton	13)	

- 8) M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1960**, 989.
 9) High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra Catalog (1), Varian Associates, Palo Alto, California, USA.
 10) R. T. Mobgood und J. H. Goldstein, J. molecular Spectroscopy **12**, 76 (1964).
 11) M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3753.
 12) G. S. Reddy und J. H. Goldstein, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2045 (1961).
 13) R. B. King und M. B. Bisnette, J. organomet. Chem. **2**, 15 (1964).

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	τ	Zuordnung	Literatur	
	7a: R = CH₃	1.84	α -Proton	14)
		6.19	β (1)-Proton	
		7.15	β (2)-Proton	
	7b: R = CH=CH₂	1.84	α -Proton	14)
		6.18	β (1)-Proton	
		7.22	β (2)-Proton	
		4.30	S-Vinyl-Protonen	
	8	1.10	α -Proton	14)
		4.60	β -Proton	
		3.05	Benzolring-Protonen	
	9: R =	1.15	α -Proton	15)
		4.98	β -Proton	
		3.66	γ -Proton	
		3.07	Thiophenring-Protonen	

Daß die τ -Werte der α - und β -Protonen der Ferrollderivate im Bereich der aromatischen Resonanzabsorption liegen, ist allein kein hinreichendes Kriterium für einen durch cyclische Elektronendelokalisierung verursachten „Ringstromeffekt“, wenn nicht der Beitrag der π - und der σ -Bindung je einer Eisentricarbonyl-Gruppierung zur chemischen Verschiebung abgeschätzt werden kann.

Bei einem Dien bewirkt eine π -gebundene Eisen(0)-tricarbonyl-Gruppierung eine Verschiebung der τ -Werte der α - und β -Protonen nach höherem Feld, wie in Tab. 1 am Beispiel des Butadiens (**4a**, **5a**) sowie des Muconsäure-diäthylesters (**4b**, **5b**) gezeigt wird. Diese Verschiebung wird einerseits durch die Abschirmung der über der Ebene des organischen Liganden liegenden π -Fe(CO)₃-Gruppierung, andererseits durch Rückbindung („back donation“) von Elektronen des Eisens in den organischen Liganden hervorgerufen¹⁶⁾. Beide Effekte vergrößern die magnetische Abschirmung des Protons und führen zur beobachteten chemischen Verschiebung nach höherem Feld.

Eine π -gebundene Fe(CO)₃-Gruppierung führt zu einer Verschiebung der β -Protonenresonanzsignale eines Diens um etwa 1 ppm nach höherem Feld. Beobachtet wird bei den Ferrollderivaten trotzdem eine Verschiebung der Ringprotonen nach tieferem Feld, wie der Vergleich von **2a** und **2b** mit **4a** und **4b** sowie mit **5a** und **5b** zeigt.

Für die Verschiebung könnte somit lediglich die zusätzliche, σ -gebundene Fe(CO)₃-Gruppierung verantwortlich sein. Um deren Einfluß zu ermitteln, wäre abzuschätzen, welcher Beitrag auf die σ -Bindung und welcher auf eine cyclische Delokalisierung

¹⁴⁾ R. B. King, P. M. Treichel und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3600 (1961).

¹⁵⁾ T. A. Manuel und T. J. Meyer, Inorg. Chem. **3**, 1049 (1964).

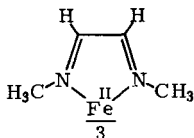
¹⁶⁾ H. P. Fritz und H. J. Keller, Chem. Ber. **96**, 1676 (1963).

zurückgeführt werden kann. Eine Trennung der beiden Effekte ist außerordentlich schwierig. Man kann aber von der Überlegung ausgehen, daß bei einer σ -Bindung eines Metalls an eine Doppelbindung ohne cyclische Konjugationsmöglichkeit insbesondere die nachbarständigen α -Atome beeinflußt werden, während die β -Atome vergleichsweise weniger verschoben werden. Dieser Effekt wird beim Vergleich der Verbindungen **6a** und **6b** deutlich. Während die α -Protonen in **6b** eine starke Verschiebung nach tiefem Feld erfahren, ist die Verschiebung der β -Protonen relativ klein. Die Einführung einer π -gebundenen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe führt in Übereinstimmung mit den bei den Butadien- π -Komplexen **5a** und **5b** erhaltenen Ergebnissen zu einer Verschiebung der β -Protonen nach höherem Feld (Verbindungen **7** in Tab. 1).

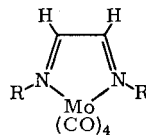
Es ist nun von besonderem Interesse, mit den Ferrolderivaten andere Ringe zu vergleichen, die sowohl eine σ - als auch π -gebundene Eisentricarbonyl-Gruppierung enthalten, aber nicht in dem Maß zur cyclischen Konjugation wie die Fünfringe geeignet sein sollten. Dies ist bei den Verbindungen **8** und **9** der Fall, in denen ein σ -gebundenes Eisen im Ring steht. Wie bei den Olefinkomplexen **6** und **7** weisen diese Verbindungen eine starke Verschiebung der τ -Werte der α -Protonen nach tiefem Feld auf, während die β -Protonen kaum beeinflußt werden und im Bereich zwischen $\tau = 4.6$ bis 5 liegen. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen liegt die Resonanzabsorption der β -Protonen der Ferrolderivate **2a** – **c** bei $\tau = 3.45$ bis 3.69 . Es ist daher anzunehmen, daß in den Fünfringen eine cyclische Elektronendelokalisation auftritt. Für einen „Ringstromeffekt“ spricht weiterhin, daß die τ -Werte der α - und β -Protonen in **2a** im Gegensatz zu den Verbindungen **7** – **9** nahe beieinander liegen.

α -Diiminchelate

Die bei den Infrarotspektren als Vergleichssubstanzen herangezogenen Komplexbildner vom Typ des Bi- Δ^1 -piperideyls-(2,2')¹⁷⁾ und Bi- Δ^1 -pyrrolinyls-(2,2')¹⁸⁾ können bei den Protonenresonanzuntersuchungen nicht verwendet werden, da sie keine Azomethinprotonen aufweisen.



10



11: R = Cyclohexyl

Als aliphatisches α -Diimin ist Glyoxal-bis-cyclohexylimin¹⁷⁾ zugänglich. Damit ist es möglich, die Lage der Azomethinprotonen in den ^1H -NMR-Spektren der α -Diimine und ihrer Chelate **1** zu lokalisieren (Tab. 2).

Das Azomethinprotonensignal von Tris(glyoxal-bis-methylimin)-eisen(II)-jodid (**10**) (Tab. 2) ist gegenüber dem von Glyoxal-bis-cyclohexylimin¹⁷⁾ um 0.9 ppm nach tieferem Feld verschoben. Eine geringere Verschiebung um 0.3 ppm nach tieferem Feld zeigt der Tetracarbonylmolybdän(0)-Komplex des Glyoxal-bis-cyclohexylimins (**11**)

¹⁷⁾ V. C. Barry und P. W. D. Mitchell, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3610; L. A. Cort und N. R. Francis, ebenda **1964**, 2799.

¹⁸⁾ E. Bayer und Mitarbb., Angew. Chem. **76**, 76 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 325 (1964).

Tab. 2. NMR-Signale der Azomethinprotonen von α -Diiminen und vergleichbaren Chelaten

Nr.	Chelatbildner/Chelat	Lösungs- mittel	Standard	τ	τ -Diffe- renz*)
1	Glyoxal-bis-cyclohexylimin	Methanol	TMS intern	4.3	
2		CDCl ₃	TMS intern	2.05	
3	Glyoxal-bis-hydrazon (12)	D ₂ O	TMS extern	2.1	
4	Tetracarbonyl-glyoxal-bis-cyclohexylimin-molybdän(0) (11)	CDCl ₃	TMS intern	1.75	0.3 (Nr. 2)
5	Tris(glyoxal-bis-methylimin)-eisen(II)-jodid (10)	Methanol	TMS intern	3.4	0.90 (Nr. 1)
6	Tris(glyoxal-bis-hydrazon)-eisen(II)-chlorid (13)	D ₂ O	TMS extern	1.66	0.44 (Nr. 3)

*) gegenüber Chelatbildner der angegebenen Nr.

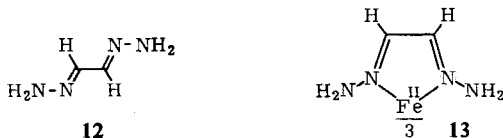
(Tab. 2). Für analoge Molybdänkomplexe der Diazabutadiene wurde ein aromatisches Verhalten anhand von UV-Messungen in Frage gestellt¹⁹⁾.

Komplexe des Glyoxal-bis-hydrazons

Die Eisen(II)-Chelate der α -Diimine sowie entsprechende Komplexe isoelektronischer Wertigkeitsstufen anderer Übergangsmetalle sind besonders stabil. Infolgedessen sollte ein Komplexbildner und ein Eisen(II)-Komplex mit identischer Komplexbildender Gruppierung auf die Lage ihrer Azomethinprotonensignale untersucht werden. Bei den α -Diiminen ist dies schwer möglich, da Eisen(II)-Chelate vermutlich aus sterischen Gründen nur mit Glyoxal und Methylamin als aliphatischer Aminkomponente gebildet werden, und das Glyoxal-bis-methylimin nicht in freier Form zugänglich ist.

Durch Kondensation von Glyoxal und Hydrazin sollte das bisher noch unbekannte Bis-hydrazon **12** entstehen, das mit Eisen(II)-Salzen zu einem Chelat der Struktur **13** reagieren könnte.

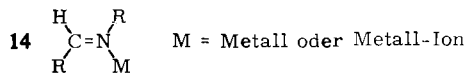
Bei der Umsetzung von überschüssigem Hydrazin mit Glyoxal in Methanol unterhalb 0° erhält man **12** als farblose, nach der Molekulargewichtsbestimmung monomere Verbindung. Bei höheren Temperaturen werden gelbe Polymere gebildet. Das monomere Glyoxal-bis-hydrazon bildet einen roten Eisenkomplex, dessen Zusammensetzung mit Tris(glyoxal-bis-hydrazon)-eisen(II)-chlorid (**13**) übereinstimmt. Die Kernresonanzspektren zeigen eine Verschiebung der Azomethinprotonen um 0.44 ppm nach tieferem Feld (Tab. 2).



Die Frage, ob die Verschiebung der Signale der Azomethinprotonen nach tiefem Feld in den Komplexen der Diimine und des Glyoxal-bis-hydrazons durch eine cyclische Delokalisierung verursacht wird, ist schwieriger zu lösen als bei den Ferrol-

¹⁹⁾ H. Bock und H. tom Dieck, Chem. Ber. **100**, 228 (1967).

derivaten: es ist nicht vorauszusagen, welchen Beitrag ein an Stickstoff σ -gebundenes Metall-Ion in einer hypothetischen Verbindung der Struktur **14** liefert. Die Synthese solcher Verbindungen ist bisher nicht gelungen, da sich anstelle der σ - bevorzugt eine π -Bindung bildet.



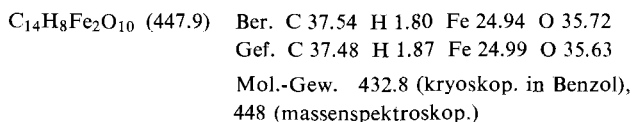
Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Unterstützung dieser Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

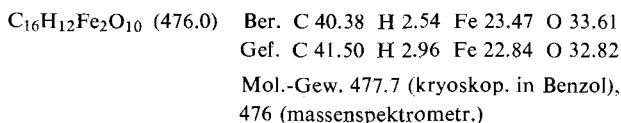
Die ^1H -Kernresonanzspektren wurden mit dem Gerät Varian A 60-A bei Raumtemp. aufgenommen. Die Lösungsmittel sind in den Tabellen angegeben.

1.1.1-Tricarbonyl-ferrol- π -eisentricarbonyl (2a) wurde nach Stone und Mitarbb.⁷⁾ dargestellt. Schmp. 55.0—55.5°.

1.1.1-Tricarbonyl-ferrol-dicarbon säure-(2.5)-dimethylester- π -eisentricarbonyl (2b): Zu einer Suspension von 5 g $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 100 ccm flüssigem Ammoniak gibt man bei -75° portionsweise die über eine G 2-Fritte gereinigte blaue Lösung von 1.4 g Natrium in flüssigem Ammoniak. Nach Abziehen des Ammoniaks i. Wasserstrahlvak. hinterbleibt weißes Dinatriumeisentetracarbonyl. Unter Reinststickstoff destilliert man 250 ccm ketyl gereinigten Äther in den Kolben, gibt zur Suspension 5 g *a.a'*-Dichlor-trans.trans-muconsäure-dimethylester und kocht 24 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Die braunrote Lösung wird unter Stickstoff abfiltriert, der Äther i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Benzol extrahiert und der konzentrierte Benzolextrakt an einer Silicagelsäule (Fa. Merck, 0.02—0.05 mm, 2×40 cm) chromatographiert. Petroläther eluiert grünes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, Methylenchlorid zunächst ein nicht näher untersuchtes rotes Öl und danach 400 mg **2b**. Nach Abziehen des Methylenchlorids wird der Rückstand in wenig Petroläther ($30-50^\circ$) gelöst. Nach 2stdg. Stehenlassen im Eisschrank sind rote Nadeln auskristallisiert. Ausb. 385 mg, löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, an der Luft unzerstört haltbar; Schmp. 61.5—62.0°.



1.1.1-Tricarbonyl-ferrol-dicarbon säure-(2.5)-diäthylester- π -eisentricarbonyl (2c): Wie vorstehend aus 5 g $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, 1.4 g Natrium und 5 g *a.a'*-Dibrom-trans.trans-muconsäure-diäthylester. Ausb. 800 mg. Der rote Komplex ist durch Ausgangsmaterial stark verunreinigt und läßt sich nur durch mehrmaliges Chromatographieren und Sublimieren ($80^\circ/0.2$ Torr) rein erhalten. Endausb. 250 mg vom Schmp. 60.5—61.0°.



*trans.trans-Muconsäure-diäthylester (4b)*²⁰⁾, *trans.trans-Muconsäure-diäthylester- π -eisentricarbonyl (5b)* (analog zum Dimethylester²¹⁾), *Thiophen-dicarbon säure-(2.5)-dimethylester*

²⁰⁾ C. K. Ingold und J. P. Chandrasena, J. chem. Soc. [London] **121**, 1306 (1922).

²¹⁾ M. Cais und N. Maoz, J. organomet. Chem. **5**, 370 (1966).

(3b)²², α,α' -Dichlor-trans.trans-muconsäure-dimethylester²³ und α,α' -Dibrom-trans.trans-muconsäure-diäthylester²⁴ sowie Tris(glyoxal-bis-methylimin)-eisen(II)-jodid (10)²⁵ waren nach der Literatur zugänglich.

Tetracarbonyl-glyoxal-bis-cyclohexylimin-molybdän (11): 2.204 g (10 mMol) Glyoxal-bis-cyclohexylimin¹⁷ und 2.64 g (10 mMol) Molybdänhexacarbonyl werden unter Reinststickstoff und Rühren in 75 ccm absol. Benzol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dabei setzt unter Schäumen (CO-Entwicklung) die Reaktion ein, deren Fortschreiten sich an der Intensitätszunahme der violetten Farbe verfolgen läßt. Die tiefviolette Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand (4.5 g) dreimal aus Petroläther (Sdp. 130–150°) umkristallisiert: grün schimmernde Nadeln. Ausb. 2.1 g (49%).

$C_{18}H_{24}MoN_2O_4$ (428.4) Ber. C 50.51 H 6.65 Mo 22.37 N 6.54 O 14.93

Gef. C 50.60 H 5.62 Mo 22.29 N 6.71 O 14.83

Mol.-Gew. 452 (kryoskop. in Benzol), 431 (massenspektrometr., entsprechend dem häufigsten Mo-Isotop ⁹⁸Mo)

Glyoxal-bis-hydrazon (12): 50 g (1 Mol) Hydrazinhydrat (100proz.) und 50 ccm Methanol werden bei maximal 0° unter Rühren tropfenweise mit 72.5 g (0.375 Mol) 30proz. wäbr. Glyoxal-Lösung versetzt. Nach beendeter Reaktion läßt man 1/2 Stde. stehen und dampft im Rotationsverdampfer i. Vak. bei 50° Badtemp. zur Trockne ein. Der fast weiße Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 30 g (93%) farblose Prismen vom Schmp. 100 bis 102° (unter teilweiser Zersetzung).

$C_2H_6N_4$ (86.1) Ber. C 27.90 H 7.02 N 65.09 Gef. C 27.91 H 6.98 N 65.34

Mol.-Gew. 85.1 (kryoskop. in 1,4-Dioxan)

Tris(glyoxal-bis-hydrazon)-eisen(II)-chlorid (13): 2.58 g (30 mMol) 12 in 25 ccm Methanol werden unter Rückfluß tropfenweise mit einer Lösung von 1.99 g (10 mMol) Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat in 25 ccm Methanol versetzt. Der tiefrotbraune Niederschlag wird heiß auf einem G 3-Glasfiltertiegel abgesaugt und mit siedendem Methanol gründlich gewaschen. Ausb. 3.5 g (91%) rotbraune Kristalle, etwas löslich in Methanol, sehr leicht löslich in Wasser.

$C_6H_{18}Cl_2FeN_{12}$ (385.1) Ber. C 18.71 H 4.72 Cl 18.41 Fe 14.49 N 43.68

Gef. C 18.69 H 4.98 Cl 18.22 Fe 13.88 N 43.29

²²) J. M. Griffing und L. F. Salisbury, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3416 (1948).

²³) E. H. Farmer, J. chem. Soc. [London] **123**, 2531 (1923).

²⁴) H. Gault und E. Gordon, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **245**, 971 (1957).

²⁵) P. Krumholz, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2163 (1953).