

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOMETALLISCHEN VERBINDUNGEN

XXVI¹. ¹H-NMR-SPEKTREN VON CYCLOPENTADIENYL-VERBINDUNGEN DES VIERBINDIGEN ZINNS

H. P. FRITZ UND C. G. KREITER

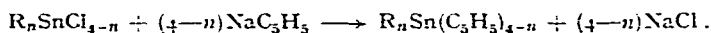
Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Juli 1962)

Zinnorganische Verbindungen mit vierbindigem Zentralatom und Cyclopentadienyl-liganden wurden erstmals 1957² in Form der phenylsubstituierten Derivate beschrieben. Im folgenden wollen wir über Untersuchungen der protonenmagnetischen Resonanz-Spektren derartiger Verbindungen berichten. Da die Messungen auch auf aliphatisch substituierte Stannane ausgedehnt werden sollten, mussten diese erstmals synthetisiert werden.

A. DARSTELLUNG DER CYCLOPENTADIENYL-ALKYL-STANNANE

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt am besten durch heterogene Reaktion von NaC_5H_5 mit benzolischen Lösungen der jeweiligen Chlorverbindungen bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur nach



Man verwendet einen kleinen Überschuss an NaC_5H_5 , rührt einige Stunden und erhält die gewünschten Stannane nach Filtration vom ausgeschiedenen NaCl (das meist durch Nebenprodukte mehr oder weniger stark braun gefärbt ist) und Abziehen des Benzols im Fall von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{SnC}_6\text{H}_5$ und $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ als feste, hellgelbe bis gelbe Substanzen. Die hier untersuchten Stannane mit Alkylresten fallen als hellgelbe bis gelbe Öle an, die sich im Hochvakuum ohne Zersetzung destillieren lassen. Die Farbe wird mit steigender Zahl der Cyclopentadienylreste pro Molekül intensiver. An der Luft findet rasche Polymerisation und Verfärbung statt; unter N_2 sind die Cyclopentadienylstannane sehr gut haltbar. Die Ausbeuten bewegen sich um 70 %.

B. DISKUSSION DER NMR-SPEKTREN

Wie auch andere Metall-cyclopentadienyl-Verbindungen, die nach IR- und UV-Befunden den C_5H_5 -Rest über eine lokalisierte Metall-C-Bindung gebunden haben³ und der demzufolge noch zwei konjugierte CC-Doppelbindungen besitzt, zeigen die von uns untersuchten Stannane ausnahmslos für die fünf Cyclopentadienylprotonen im NMR-

Spektrum nur ein einziges, scharfes Protonensignal. Bei den anderen Verbindungen mit " σ - C_5H_5 "-Resten wäre ein zufälliges Aufeinanderfallen der Signale der drei verschiedenen Protonensorten des C_5H_5 -Restes zumindest noch denkbar; auch ein ionischer Aufbau wäre nicht sofort von der Hand zu weisen, da er die geringere Abschirmung der Ringprotonen im Fall von σ -Cyclopentadienyl-Verbindungen im Vergleich zu π -Cyclopentadienyl-Derivaten erklären würde. Bei den Cyclopentadienyl-stannanen spricht jedoch das Auftreten von nur je zwei Satelliten zu beiden Seiten des C_5H_5 -Protonensignals mit einer der natürlichen Konzentration der magnetisch aktiven Zinnisotope ^{117}Sn und ^{119}Sn entsprechenden relativen Intensität zum Hauptsignal für eine kernmagnetische Ununterscheidbarkeit der fünf Cyclopentadienylprotonen. Bei zufällig gleichen chemischen Verschiebungen der Protonen wären immer noch verschiedene H-Sn-Kopplungskonstanten für die verschiedenen Stellungen zum Zentralmetall zu erwarten, während für $C_5H_5^-$ -Anionen keine Kopplungen mit dem Zentralatom und damit keine Satelliten auftreten sollten.

Nach allem kann man schliessen, dass soweit tatsächlich eine lokalisierte Sn-C- σ -Bindung zwischen Zentralmetall und einem C-Atom des Cyclopentadienylringes besteht, diese eine geringere Lebensdauer als ca. 10^{-4} s haben muss. Ob für einen derartigen Zustand das Bild einer Einfachbindung noch anwendbar ist, sei dahingestellt.

1. Chemische Verschiebungen der C_5H_5 -Signale

Der Substituenteneinfluss auf die chemische Verschiebung des Signals der Cyclopentadienylprotonen ist bei sämtlichen Alkyl-cyclopentadienyl-stannanen nur gering. Wie Tab. 1 zeigt, variieren die Werte nur zwischen $\tau = 4.05$ und 4.13 und liegen somit nahe bei dem Signal des $Sn(C_5H_5)_4$. Viel stärker ist die Änderung der chemischen Verschie-

TABELLE I
CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND H- ^{119}Sn - BZW. H- ^{117}Sn -KOPPLUNGS-
KONSTANTEN SUBSTITUIERTER CYCLOPENTADIENYL-STANNANE

R	Gruppe	$C_2H_5SnR_2$	$(C_2H_5)_2SnR_2$	$(C_2H_5)_3SnR$
CH ₃	CH ₃	+1.3	-12.6	-30.5
	C ₅ H ₅	53.0/50.5 352.5 22.7/21.7	53.0/50.5 358.0 24.4/23.35	53.2/50.7 356.0 25.7/24.65
C ₂ H ₅	CH ₃	69.2 80.77	64.6 94.90	
	CH ₂	42.4	29.3	
	C ₅ H ₅	357.0 ca. 19.5	359.0 ca. 21.6	
π -C ₄ H ₉	C ₅ H ₅	354.5 20.0/19.1	350.7 21.8/20.9	354.4 24.2/23.3
C ₆ H ₅	C ₅ H ₅	368.5 26.0/24.9	362.0 26.35/25.4	358.0 26.65/25.6
	C ₆ H ₅	ca. 441	434.0	429.0
C ₃ H ₅	C ₅ H ₅	—	351.3 26.9/25.9	—

Chemische Verschiebungen in Hz, positiv bei niedrigeren Feldstärken gegen TMS (bei 60 MHz). Darunter: $J(H-^{119}Sn)/J(H-^{117}Sn)$ oder vereinzelt Mittelwerte.

bung bei den Phenyl-cyclopentadienyl-stannanen, bei denen mit jeder Phenylgruppe eine Verschiebung des C_5H_5 -Protonensignals um etwa 0.1 p.p.m. nach niedrigeren Feldern erfolgt. Gemeinsam haben alle Alkyl- bzw. Arylcyclopentadienyl-stannane, dass ihre Cyclopentadienyl-Protonensignale bei niedrigeren Feldstärken zu beobachten sind als bei $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$.

2. Kopplungskonstanten der C_5H_5 -Protonen

Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten der Zinnisotope 119 und 117 mit dem Kernspin $I = \frac{1}{2}$ mit den Cyclopentadienylprotonen zeigen eine "umgekehrte" Substituentenabhängigkeit wie die chemischen Verschiebungen. (Die entsprechende Kopplung mit ^{115}Sn sei wegen dessen geringer Konzentration von 0.34% im folgenden nicht berücksichtigt.) Die grössten Kopplungskonstanten, vgl. Tabelle 1, zeigt das $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$. Wie durch Intensitätsbestimmungen ermittelt werden kann, ist die grössere Kopplungskonstante ganz entsprechend den gyromagnetischen Verhältnissen immer der Kopplung des ^{119}Sn , die kleinere der des ^{117}Sn zuzuordnen. Alkylsubstitution ruft mit steigender Anzahl der Alkylreste eine Verminderung der Sn-C-H -Kopplungskonstanten um 1-2 Hz pro Alkylrest hervor. Die stärkste Wirkung hat dabei der *n*-Butylrest, die schwächste die Methylgruppe. Dagegen bewirkt eine Phenylgruppe mit 0.3 Hz eine viel geringere Erniedrigung der Kopplungskonstanten. Interessant in diesem Zusammenhang ist die relativ kleine Sn-H -Kopplungskonstante von 16 Hz im $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Dies stimmt mit der früher gemachten Erfahrung überein¹, dass π -gebundene oder zumindest zentrisch σ -gebundene C_5H_5 -Liganden kleinere Metall-H-Kopplungskonstanten aufweisen als lokalisiert σ -gebundene.

3. Chemische Verschiebungen der Substituentensignale

Das Signal der Methylprotonen erfährt ebenso wie das der Phenyl- oder (in den Äthylcyclopentadienyl-stannanen) Methylenprotonen mit steigender Anzahl der C_5H_5 -Reste eine Verschiebung nach höheren Feldstärken. In der Methyl- und Äthylreihe beträgt diese im Mittel etwa 15 Hz, in der Phenylreihe etwa 6 Hz.

Triphenyl-cyclopentadienyl-stannan zeigt noch ein relativ breites, deutlich strukturiertes Phenylprotonensignal. Für die beiden anderen Phenyl-cyclopentadienyl-stannane beobachtet man je ein Signal geringer Halbwertsbreite ohne erkennbare Struktur. Ähnliche Phenylprotonensignale sind etwa für Toluol bekannt. Die Signale der Butylgruppen wurden wegen ihres unübersichtlichen Aufbaus nicht näher untersucht.

4. Kopplungskonstanten der Substituentenprotonen

In der Reihe der Methyl-cyclopentadienyl-stannane bleibt die Kopplungskonstante der Methylprotonen mit den kernmagnetisch aktiven Zinnisotopen praktisch konstant. Hingegen nimmt sie in den beiden von uns untersuchten Äthyl-cyclopentadienyl-stannanen mit steigender Anzahl der Äthylgruppen ab. Die Kopplungskonstante der Methylgruppen liess sich in diesen beiden Fällen nicht ermitteln.

C. EXPERIMENTELLES

Die für die verschiedenen Cyclopentadienyl-organyl-stannane praktisch gleichartigen Darstellungen seien durch ein typisches Beispiel genauer erläutert.

Di-cyclopentadienyl-di-n-butyl-stannan, $(C_5H_5)_2Sn(C_4H_9)_2$

2.59 g (29.4 mMol) zerkleinertes NaC_5H_5 und 4.2 g (13.4 mMol) Di-*n*-butyl-dichlorstannan wurden bei Raumtemperatur in 40 ml absolutem, thiophenfreiem Benzol 2 Tage lang mit einem Magnetrührer unter N_2 gerührt. Die gelbgefärbte Lösung wird vom braunen, gallertigen Rückstand, der im wesentlichen aus $NaCl$ und überschüssigem NaC_5H_5 besteht, abfiltriert und der Niederschlag zweimal mit je 5 ml trockenem Benzol gewaschen. Die vereinten Filtrate werden im Wasserstrahlpumpen-Vakuum vom Solvens befreit und man erhält so ein gelbes Öl, das bereits recht reines Di-cyclopentadienyl-di-*n*-butyl-stannan darstellt. Destillation bei 0.001 mm Hg liefert bei 105° (unkorr.) ein hellgelbes Öl in 67 % Ausbeute, (3.3 g). (Gef.: C, 59.36; H, 7.62. $C_{13}H_{23}Sn$ ber.: C, 59.55; H, 7.77 %.)

Zur Aufnahme der Spektren wurden die Stannane soweit fest je einmal umkristallisiert, soweit flüssig im Vakuum destilliert. Tabelle 2 gibt die dabei beobachteten Siedetemperaturen.

TABELLE 2

SIEDETEMPERATUREN DER ALKYL-CYCLOPENTADIENYL-STANNANE

$(CH_3)_3SnC_5H_5$	$85^\circ/10$ mm Hg
$(CH_3)_2Sn(C_5H_5)_2$	$85^\circ/0.001$ mm Hg
$CH_3Sn(C_5H_5)_3$	$115^\circ/0.001$ mm Hg
$(C_2H_5)_3SnC_5H_5$	$65^\circ/0.001$ mm Hg
$(C_2H_5)_2Sn(C_5H_5)_2$	$90^\circ/0.001$ mm Hg
$(n-C_4H_9)_3SnC_5H_5$	$90^\circ/0.001$ mm Hg
$(n-C_4H_9)_2Sn(C_5H_5)_2$	$105^\circ/0.001$ mm Hg
$n-C_4H_9Sn(C_5H_5)_3$	$150^\circ/0.001$ mm Hg

Alle Temperaturen = $2-3^\circ$.

Die NMR-Spektren wurden mit einem A-60 NMR-Spektrometer der VARIAN ASS., Palo Alto, bei 60 MHz an 10 %-igen CS_2 -Lösungen (im Fall des Triphenylcyclopentadienyl-stannans wurde wegen dessen nur mässig guter Löslichkeit in CS_2 eine gesättigte Lösung verwendet) mit ca. 2 % TMS als internem Standard bei einer Arbeitstemperatur von $24^\circ C$ aufgenommen. Die Eichung der Spektren erfolgte mit Hilfe von Seitenbändern geeigneter Signale durch Einstrahlen einer Frequenz von 100.0 Hz. Die Audiofrequenz wurde mit einem Frequenzgenerator H.P. 200 CD erzeugt und mit einem Dekadenzähler H.P. 521 C auf ± 0.05 Hz eingestellt.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Überlassen des vom *Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung* bewilligten NMR-Spektrometers nebst Zusatzteilen. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei für das Gewähren eines grosszügigen Stipendiums für einen von uns (C.G.K.) verbindlichst gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die 1H -NMR-Spektren von Stannanen der allgemeinen Formel $(C_5H_5)_{4-n}SnR_n$, mit $R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9$ und C_6H_5 und $n = 0, 1, 2$ und 3 , angegeben und

diskutiert. Die fünf Protonen der Cyclopentadienylringe zeigen etwa bei $\tau = 4$ nur ein scharfes Signal, zu dessen beiden Seiten Satelliten durch H- ^{117}Sn - und H- ^{119}Sn -Kopplung hervorgerufen werden. Diese Kopplungskonstanten $^{117}\text{SnC}_5\text{H}_5$ und $^{119}\text{SnC}_5\text{H}_5$ zeigen eine deutliche Abhängigkeit von Art und Zahl der weiteren Substituenten der Stannane.

SUMMARY

The $^1\text{H-NMR}$ spectra of stannanes of the type $(\text{C}_5\text{H}_5)_{4-n}\text{SnR}_n$, with $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$, and C_6H_5 and $n = 0, 1, 2$, and 3 , are reported and discussed. The five cyclopentadienyl protons show only one sharp signal at approx. $\tau = 4$, which has satellites at both sides originating from H- ^{117}Sn - and H- ^{119}Sn -coupling. These coupling constants $^{117}\text{SnC}_5\text{H}_5$ and $^{119}\text{SnC}_5\text{H}_5$ show a dependence on the type and number of additional substituents of the stannanes.

LITERATUR

- 1 XNV. Mittlg.: E. AMBERGER *et al.*, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3270.
- 2 H. GILMAN UND L. A. GIST, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 250.
- 3 vgl. etwa T. S. PIPER UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 4 H. P. FRITZ UND C. G. KREITER, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2008.

J. Organometal. Chem., 1 (1964) 323-327