

METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN DES 1,2-DIETHINYLBENZOLS VOM TYP $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CMR}_3)_2$ (M = Si, Ge, Pb)

R. NAST* und H. GROUHI

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 2 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 2. August 1979)

Summary

The preparation of the compounds $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CMR}_3)_2$ (M = Si, Ge, Pb; R = CH₃; M = Pb; R = C₆H₅) is described. Their properties are compared with those of $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CSnR}_3)_2$ (R = CH₃, C₆H₅) and those of their *p*-isomers. The structures and bonding conditions proposed for these molecules are supported by dipole measurements, mass spectroscopy, IR, Raman, ¹H NMR and ¹³C NMR data.

Zusammenfassung

Die Darstellung der Verbindungen $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CMR}_3)_2$ (M = Si, Ge, Pb; R = CH₃, M = Pb; R = C₆H₅) wird beschrieben. Ihre Eigenschaften werden mit denen von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CSnR}_3)_2$ (R = CH₃, C₆H₅) und denen ihrer *p*-Isomeren verglichen. Die für diese Moleküle vorgeschlagenen Strukturen und Bindungsverhältnisse werden durch Dipolmessungen, massenspektroskopisch, sowie durch IR-, Raman-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten gestützt.

Kürzlich wurden die zinnorganische Derivate des 1,2-Diethinylbenzols ($o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{SnR}_3)_2$, R = CH₃, C₆H₅) dargestellt und charakterisiert [1]. Im Folgenden werden analoge Verbindungen der übrigen IVB-Metalle beschrieben und untereinander sowie mit ihren *p*-Isomeren [2] verglichen.

Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen

$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CMR}_3)_2$ (M = Si, Ge, Pb; R = CH₃, M = Pb; R = C₆H₅)

Diese werden analog der Darstellung von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{SnR}_3)_2$ [1] (R = CH₃, C₆H₅) gemäss Gl. 1 als farblose Kristalle in etwa 90%iger Ausbeute erhalten, wobei die für einen vollständigen Umsatz benötigte Reaktionszeit, wie bei den

TABELLE 1

ELEKTRISCHE DIPOLMOMENTE (D) VON $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$ UND $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{M}(\text{CH}_3)_3)_2$ IN BENZOL (25°C)

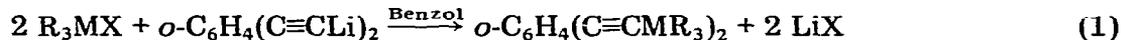
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$	M		
	Si	Ge	Sn
0.774	1.249	1.215	1.675

TABELLE 2

RELATIVE HÄUFIGKEIT (%) DER IN DEN MASSENSPEKTREN VON $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CM}(\text{CH}_3)_3)_2$ AUFTRETENDEN FRAGMENTE

Fragment	M = Si	M = Ge	M = Sn [1]
M^+	1.5	5.0	18.0
$M(\text{CH}_3)_3^+$	100	100	100
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{MC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{M}^+$	4.5	8.0	25.0
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{MC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2^+$	53.0	33.0	48.0
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{MC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{M}(\text{CH}_3)_3^+$	24.0	9.0	5.0

p -Isomeren, mit zunehmendem Ionencharakter der MX-Bindung abnimmt.



(R = CH₃: M = Si, X = Cl; M = Ge, X = Br; M = Pb, X = I. R = C₆H₅: M = Pb, X = Cl)

Die Trimethylverbindungen von Si und Ge sind, wie die früher beschriebene Sn-Verbindung [1], luft- und hydrolysenbeständig. Sie schmelzen unzersetzt um 70–80°C niedriger als ihre p -Isomeren [2]; das nicht unzersetzt schmelzende $o\text{-C}_6\text{H}_4[\text{C}_2\text{Pb}(\text{CH}_3)_3]_2$ wird allmählich durch Licht und Feuchtigkeit zersetzt und besitzt einen unangenehmen, Kopfschmerzen verursachenden Geruch.

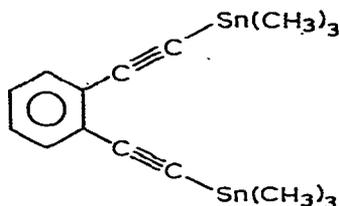
Alle Verbindungen sind in den meisten organischen Solventien leicht löslich und liegen in benzolischer Lösung monomer vor. Die Dipolmomente solcher Lösungen (Tabelle 1) sind erwartungsgemäss grösser als die des unsubstituierten o -Diethinylbenzols und steigen in Richtung Ge < Si < Sn.

In den Massenspektren aller untersuchten Trimethylverbindungen (Tabelle 2) erscheint des Molekülion $(\text{CH}_3)_3\text{MC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{M}(\text{CH}_3)_3^+$ neben dem als Basispeak auftretenden Fragment $M(\text{CH}_3)_3^+$.

Ein Vergleich mit den Massenspektren der p -Isomeren [2] zeigt, dass das $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2)_2$ -Gerüst unter den Aufnahmebedingungen thermodynamisch labiler als sein p -Isomeres ist.

Struktur und Bindungsverhältnisse

Das feste o -Phenylen-bis(ethinylzintrimethyl) wurde kürzlich röntgenographisch untersucht [3]. Es besitzt die Molekülstruktur A mit annähernd



(A)

tetraedrischer Umgebung beider Sn-Atome, fast linearer Anordnung Sn—C≡C—C und Atomabständen Sn—C≡ bzw. C≡C, die mit den für eine SnC-Einfachbindung bzw. CC-Dreifachbindung berechneten gut übereinstimmen. Analoge Molekülstrukturen der homologen Verbindungen können aus deren Schwingungs- und NMR-Spektren gefolgert werden.

Die IR- und Ramanspektren aller Verbindungen zeigen oberhalb 300 cm⁻¹ zahlreiche Banden des freien *o*-Diethynylbenzols [4], ausgenommen dessen $\nu(\text{H}-\text{C}\equiv)$ -Frequenz bei 3290 cm⁻¹. Ihre $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingungen (Tabelle 3) liegen jedoch über der des Dialkyls und steigen in Richtung Pb→Si maximal um ca. 50 cm⁻¹. Sie sind nahezu identisch mit denen ihrer *p*-Isomeren [2] und zeigen somit den gleichen Gang wie diese und wie die von (C₆H₅)₃MC≡CH (M = C—Pb) [5].

Die ¹H-NMR-Spektren der Methylverbindungen (Tabelle 4) enthalten die Resonanzsignale der aromatischen und aliphatischen Protonen im erwarteten Intensitätsverhältnis $H_{\text{ar}}/H_{\text{CH}_3} = 4/18$ und gleichen denen der *p*-Isomeren [2]. In beiden Verbindungstypen ist eine zunehmende Entschirmung der Methylprotonen mit steigenden Elektronegativitäten von M^{IV} zu beobachten. Ein Vergleich der $\delta(^1\text{H})$ -Werte von *o*- und *p*-Diethynylbenzol zeigt, dass in der *o*-Verbindung die Ringprotonen schwächer, die Ethynylprotonen aber stärker entschirmt sind als im *p*-Isomeren.

Aus den ¹³C-NMR-Spektren der Trimethylverbindungen und des *o*-Diethynylbenzols (Tabelle 5) ergibt sich eine Verteilung der Elektronendichte in diesen Molekülen, die nicht unwesentlich verschieden ist von der in den Molekülen der *p*-Isomeren [2]:

1. Im *o*-C₆H₄(C₂H)₂ sind die C-Kerne des Rings (C(1), C(2), C(3)) stärker, die Ethynylkerne C^α und C^β hingegen schwächer abgeschirmt als im *p*-C₆H₄(C₂H)₂.

TABELLE 3

IR- UND RAMANAKTIVE $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -FREQUENZEN (cm⁻¹)^a DER FESTEN VERBINDUNGEN *o*-C₆H₄(C₂MR₃)₂ UND DES *o*-DIETHINYLBENZOLS

	R = CH ₃				R = C ₆ H ₅		<i>o</i> -C ₆ H ₄ (C ₂ H) ₂ [1]
	M = Si	M = Ge	M = Sn [1]	M = Pb	M = Sn [1]	M = Pb	
IR	2158sst	2155st	2135sst	2120s	2135m	2120m	2105st
	2120sch	2130sch	2110sch		2115sch	2100sch	2080sch
Ra	2160sst	2155sst	2136sst		2135m	2102m	2105st
	2120sch	2125sch	2122sch		2125sch		

^a sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, sch = Schulter.

TABELLE 4

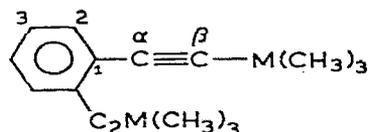
CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^1\text{H})$ (ppm) VON $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{M}(\text{CH}_3)_3)_2$ ^a UND $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$ ^b IN CCl_4

M	H _{ar} ^c	HCH ₃	H≡CH	Elektronegativitätswerte von M ^{IV} nach Pauling
Si	7.50	0.43	—	1.90
Ge	7.50	0.70	—	2.01
Sn [1]	7.53	0.63	—	1.96
Pb	7.53	1.58	—	2.33
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$ [1]	7.33	—	3.21	

^a Innerer Standard TMS = 0. ^b Externer Standard CF_3COOH , umgerechnet auf TMS = 0. ^c Multipletts.

TABELLE 5

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) VON $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ UND IN CDCl_3 ^a



M	C(3)	C(2)	C(1)	C ^α	C ^β	C _{CH₃}
Si	132.2	128.0	125.8	103.3	98.7	0.1
Ge	133.0	128.0	125.9	102.5	98.6	-0.4
Sn	132.5	127.2	125.9	107.1	97.5	-8.0
Pb	132.1	127.1	126.1	109.8	97.9	
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$	122.2	118.2	114.6	82.4	81.9	—

^a Innerer Standard TMS = 0.

2. Die Substitution der Ethinylwasserstoffe durch $\text{M}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen führt im $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$ zu einer deutlichen Entschirmung der aromatischen Kerne, während die des $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2)_2$ -Gerüsts hiervon praktisch unbeeinflusst bleiben.

Gleichartig hingegen ist die Wirkung von M auf die Elektronendichte an den Kernen C_{CH_3} , C^α und C^β in o - und $p\text{-C}_6\text{H}_4[\text{C}_2\text{M}(\text{CH}_3)_3]_2$. In beiden Verbindungstypen ist in Richtung Si → Pb eine wachsende Abschirmung C_{CH_3} -Kerne, eine zunehmende Entschirmung der C^α -Kerne und eine geringfügig wachsende Abschirmung der C^β -Kerne zu beobachten. Die in dieser Richtung wachsende Entschirmung der C^α -Kerne der o -Verbindungen ist zwar kleiner als die in den p -Isomeren, kann aber wie dort [2] interpretiert werden.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen, Molmassebestimmungen sowie die Aufnahmen der Massen-, Schwingungs- und Kernresonanzspektren wurden in der kürzlich beschriebenen Weise [2] durchgeführt. Das als Ausgangsmaterial verwendete $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CLi})_2$ wurde aus n -Butyllithium und o -Diethinylbenzol ("H₂ODB")

nach bekanntem Verfahren [1] gewonnen und sofort weiter umgesetzt.

Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit dem Dipolmeter DM 01 und der Messzelle DFL 2/D (10 ml) der Fa. WTW, Weilheim, gemessen. Die Dichten wurden mit einem Pyknometer nach Briegleb, die Brechungsindices mit einem ABBE-Refraktometer der Fa. Zeiss, Oberkochen, bestimmt. Die Dipolmomente sind hieraus nach bekanntem Verfahren [6] berechnet, wobei die Atompolarisation mit 20% der Elektronenpolarisation berücksichtigt wurde.

o-C₆H₄[C≡CSi(CH₃)₃]₂ (I). 16 ml einer 20%igen Lösung von n-C₄H₉Li (50 mMol) in n-Hexan werden mit 50 ml Benzol verdünnt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2 g (15.8 mMol) H₂ODB in 50 ml Benzol versetzt. Zur gebildeten Suspension von *o*-C₆H₄(C₂Li)₂ wird eine Lösung von 3.4 g (31.3 mMol) (CH₃)₃SiCl in 50 ml Benzol bei Raumtemperatur getropft und 8 Stunden bei 70°C gerührt. Nach Filtration des ausgefällten LiCl wird das Filtrat bei Raumtemperatur im Vakuum zur Dickflüssigkeit eingeengt, auf eine mit Sephadex LH 20 gefüllte Säule gebracht und mit 500 ml n-Pentan eluiert. Aus dem auf 10 ml eingeengten Eluat scheidet sich über Nacht im Kühlschrank die Verbindung in langen, farblosen Kristallen aus, die nach Filtration im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden. Ausbeute 3.85 g (90%). Fp. 50°C. (Gef.: C, 70.62; H, 8.12. Mol.-Gew., 270. C₁₆H₂₂Si₂ ber.: C, 71.05; H, 8.19. Mol.-Gew.: 270.5).

o-C₆H₄[C≡CGe(CH₃)₃]₂ (II). Unter Verwendung von 16 ml (50 mMol) n-C₄H₉Li-Lösung, 2 g (15.8 mMol) H₂ODB und 4.1 g (20.7 mMol) (CH₃)₃GeBr wird analog I verfahren. Nach 8 stündigem Rühren der Suspension von LiBr bei 70°C wird heiss filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockenheit verdampft. Der schmierige Rückstand wird aus n-Pentan umkristallisiert und II in farblosen Kristallen erhalten. Ausbeute 5.2 g (91%). Fp. 54°C. (Gef.: C, 53.87; H, 6.30. Mol.-Gew., 360. C₁₆H₂₂Ge₂ ber.: C, 53.45; H, 6.16. Mol.-Gew., 359.5.)

o-C₆H₄[C≡CPb(CH₃)₃]₂ (III). 8 ml (25 mMol) der n-C₄H₉Li-Lösung werden mit 50 ml Benzol verdünnt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1 g (7.9 mMol) H₂ODB in 25 ml Benzol versetzt. Nach Zugabe einer Lösung von 6 g (16 mMol) (CH₃)₃PbI in 50 ml Benzol wird 2 Stunden bei 60°C gerührt, filtriert und das Filtrat im Vakuum bei Raumtemperatur zur Trockenheit verdampft. Der Rückstand wird in wenig Benzol gelöst, man fällt hieraus mit 5 ml n-Pentan schwach gelbliche Kristalle von III. Diese werden mit 5 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur trockengesaugt. Ausbeute 4.15 g (83%). Zersetzungspunkt 65–68°C. (Gef.: C, 29.72; H, 3.65; Mol.-Gew., 632. C₁₆H₂₂Pb₂ ber.: C, 30.56; H, 3.52; Mol.-Gew., 628.7.)

o-C₆H₄[C≡CPb(C₆H₅)₃]₂ (IV). 8 ml (25 mMol) n-C₄H₉Li-Lösung werden wie bei III mit 1 g (7.9 mMol) H₂ODB umgesetzt, mit einer Lösung von 7.5 g (15.8 mMol) (C₆H₅)₃PbCl in 100 ml Benzol versetzt, unter Rühren 5 Stunden auf 70°C gehalten und dann filtriert. Das Filtrat wird stark eingeengt und hieraus mit Petrolether (Kp. 60–70°C) farbloses, feinkristallines IV gefällt und nach Waschen mit 5 ml n-Pentan im Vakuum bei Raumtemperatur trockengesaugt. Ausbeute 7.3 g (92%). Fp. 130°C. (Gef.: C, 55.37; H, 3.37. Mol.-Gew., 1008. C₄₆H₃₄Pb₂ ber.: C, 55.18; H, 3.42. Mol.-Gew., 1001.1.)

Dank

Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie ("Fonds der Chemischen Industrie") unterstützt.

Literatur

- 1 R. Nast und H. Grouhi, Chem. Ber., im Druck.
- 2 R. Nast und H. Grouhi, J. Organometal. Chem., 182 (1979) 197.
- 3 C. Adiwidjaja und G. Grouhi-Witte, unveröffentlicht.
- 4 R. Nast, G. Wallenheim und M. Ohlinger, Chem. Ber., 102 (1969) 435.
- 5 M. Le Quen und P. Cadiot, Bull. Soc. Chim. France, 32 (1965) 35.
- 6 R.J.W. Le Fèvre und H. Vine, J. Chem. Soc., (1937) 1805.