

Journal of Organometallic Chemistry, 182 (1979) 197–202
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN DES 1,4-DIETHINYLBENZOLS VOM TYP $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CMR}_3)_2$ (M = Si, Ge, Sn, Pb)

R. NAST* und H. GROUHI

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

(Eingegangen den 2. Mai 1979)

Summary

The preparation and properties of the compounds $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CMR}_3)_2$ (M = Si, Ge, Sn, Pb, R = CH₃; M = Sn, Pb, R = C₆H₅) are described. The structures and bondings proposed for these molecules are supported by mass spectroscopy, IR, Raman, ¹H NMR and ¹³C NMR data.

Zusammenfassung

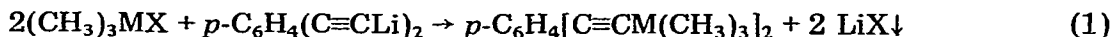
Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CMR}_3)_2$ (M = Si, Ge, Sn, Pb, R = CH₃; M = Sn, Pb, R = C₆H₅) werden beschrieben. Die für diese Moleküle vorgeschlagenen Strukturen und Bindungsverhältnisse werden massenspektroskopisch, sowie durch IR-, Raman-, ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Daten gestützt.

Einleitung

In den letzten Jahren wurde gezeigt, dass die in den Dialkalisalzen des *p*-Diethynylbenzols [1,2] auftretenden Anionen $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}^-$ in den planaren Platin(II)-Komplexen $\text{trans}-(\text{et}_3\text{P})_2(\text{X})\text{PtC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{Pt}(\text{X})(\text{Pet}_3)_2$ (et = C₂H₅; X = Cl, Br, I, NCS, H) und $[\text{trans}-(\text{et}_3\text{P})_2(\text{L})\text{PtC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{Pt}(\text{L})(\text{Pet}_3)](\text{ClO}_4)_2$ (L = CO, Pet₃, Pyridin) [3] röntgenographisch nachweisbar [4] als koordinativ zweizählige Brückenliganden fungieren. Auch oligomere Neutralkomplexe dieses Typs wurden beschrieben, in denen mehr als 2 *trans*-Pt(Pet₃)₂-Gruppen durch *p*-Phenylendiethinylbrücken miteinander verknüpft sind [5]. Im Folgenden wird über Verbindungen berichtet, in denen je 2 R₃M-Radikale der 4. Hauptgruppe des Periodensystems in gleicher Weise verbunden sind.

Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen $R_3MC\equiv C-\text{C}_6\text{H}_4-C\equiv CMR_3$ ($M = \text{Si, Pb; R} = \text{CH}_3; M = \text{Sn, Pb; R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Die Trimethylverbindungen dieses Typs werden durch Umsetzung benzolischer Lösungen der Trimethylhalogenide von Si, Ge, Sn und Pb mit festem *p*-Phenylenbis(ethynyllithium) gemäss Gl. 1 als farblose Kristalle in etwa 90%iger Ausbeute erhalten.



(I: $M = \text{Si, X} = \text{Cl}$; II: $M = \text{Ge, X} = \text{Br}$; III: $M = \text{Sn, X} = \text{Cl}$; IV: $M = \text{Pb, X} = \text{I}$)

Die für einen vollständigen Umsatz benötigte Reaktionszeit nimmt mit zunehmendem Ionencharakter der MX-Bindung ab und beträgt zur Bildung von IV nurmehr 2 Stunden.

Alle Verbindungen schmelzen unzersetzt (Tab. 1) und sind luft- und hydrolysenbeständig, IV zersetzt sich im Tageslicht allmählich unter Gelbfärbung.

Die Verbindungen sind in den meisten organischen Solventien leicht löslich und liegen in benzolischer Lösung monomer vor. Dies gilt auch für I, II und III im gasförmigen Zustand, in deren Massenspektren (Tab. 2) das 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 erscheinenden Fragment $(\text{CH}_3)_3\text{MC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2^+$ auftritt.

Im Massenspektrum von IV hingegen sind neben dem Basispeak $\text{HC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2-$

TABELLE 1

UNKORRIGIERTE SCHMELZPUNKTE (F_p) DER VERBINDUNGEN I–IV

	M			
	Si	Ge	Sn	Pb
Fp. (°C)	119	133	145	159

TABELLE 2

RELATIVE HÄUFIGKEIT (%) DER IN DEN MASSENSPEKTREN VON I–IV AUFTRETENDEN FRAGMENTE

Fragment	M			
	Si	Ge	Sn	Pb
M ⁺	2.5	4.5	16.0	79
MCH ₃ ⁺	—	—	—	49
M(CH ₃) ₃ ⁺	6.0	12.5	8.5	89
HC ₂ C ₆ H ₄ C ₂ H ⁺	—	—	—	20
HC ₂ C ₆ H ₄ C ₂ MH ₃ ⁺	—	—	—	100
HC ₂ C ₆ H ₄ MH ₂ CH ₃ ⁺	—	—	—	20
HC ₂ C ₆ H ₄ MH(CH ₃) ₂ ⁺	—	—	—	88
HC ₂ C ₆ H ₄ M(CH ₃) ₃ ⁺	—	—	—	15
(CH ₃) ₃ MC ₂ C ₆ H ₄ C ₂ M ⁺	3.0	14.0	26.0	—
(CH ₃) ₃ MC ₂ C ₆ H ₄ C ₂ M(CH ₃) ₂ ⁺	100	100	100	—
(CH ₃) ₃ MC ₂ C ₆ H ₄ C ₂ M(CH ₃) ₃ ⁺	39.0	20.0	19.0	—

PbH_3^+ auch andere hydridhaltige Bruchstücke relativ stark vertreten.

Durch Verwendung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$ beim Darstellungsverfahren nach Gl. 1 können auch die Triphenylverbindungen $p\text{-C}_6\text{H}_4[\text{C}\equiv\text{CSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (IIIa) und $p\text{-C}_6\text{H}_4[\text{C}\equiv\text{CPb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (IVa) als farblose, kristalline Pulver in guten Ausbeuten erhalten werden. Beide Verbindungen sind in Benzol monomer löslich und nur in trockener N_2 -Atmosphäre unbegrenzt haltbar. Die Darstellung von IIIa ist früher schon beschrieben worden [6], obiges Verfahren liefert jedoch reinere Präparate in wesentlich besseren Ausbeuten.

Struktur und Bindungsverhältnisse

Aus der röntgenographisch nachgewiesenen linearen Gestalt der koordinativ zweizähligen p -Phenylendiethinylgruppe, sowohl im eingangs erwähnten Platin-komplex [4] als auch im 1,4-Diethinylbenzol [7], ergibt sich für die Verbindungen I–IV zwangsläufig die Struktur $\text{R}_3\text{MC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CMR}_3$ mit annähernd tetraedrisch koordiniertem M, analog $o\text{-C}_6\text{H}_4[\text{C}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ [8]. Damit in Übereinstimmung sind die Schwingungs- und NMR-Spektren (^1H , ^{13}C) aller Verbindungen.

Die IR- und Ramanspektren von I–IV enthalten – mit Ausnahme der gelöschten IR-aktiven $\nu(\text{HC}\equiv)$ -Frequenz (3260 cm^{-1}) – nahezu lagekonstant alle Schwingungen des p -Diethinylbenzols [9,1]. Deutlich verschieden sind jedoch die IR- und ramanaktiven $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenzen der Verbindungen (Tab. 3). Diese steigen in Richtung IV \rightarrow I um maximal 40 cm^{-1} und zeigen somit den gleichen Gang wie die von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MC}\equiv\text{CH}$ ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) [6].

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen I–IV (Tab. 4) enthalten die Resonanzsignale der aromatischen und aliphatischen Protonen im erwarteten Intensitätsverhältnis $\text{H}_{\text{ar}}/\text{H}_{\text{CH}_3} = 4/18$. Während erstere lagekonstant und praktisch identisch sind mit denen des 1,4-Diethinylbenzols, zeigen die ($^1\text{H}_{\text{CH}_3}$)-Werte eine mit steigenden Elektronegativitäten von M^{IV} wachsende Entschirmung der Methylprotonen, analog den ^1H -NMR-spektroskopischen Befunden an den Verbindungen $\text{M}(\text{CH}_3)_4$ ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) [10,11].

Aus den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen (Tab. 5) ergibt sich eine von I \rightarrow IV wachsende Abschirmung der CH_3 -Kerne, analog der in $\text{M}(\text{CH}_3)_4$ ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) [12]. Die Resonanzsignale der aromatischen Kernsorten C^1 und C^2 sind, unabhängig von M, praktisch lagekonstant und fast identisch mit den

TABELLE 3

IR- UND RAMANAKTIVE $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -FREQUENZEN (cm^{-1})^a DER FESTEN VERBINDUNGEN I–IV UND VON IIIa, IVa SOWIE p -DIETHINYLBENZOL

	Verbindung						
	I (Si)	II (Ge)	III (Sn)	IIIa (Sn)	IV (Pb)	IVa (Pb)	$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$
IR	2158sst	2152st	2140st	2142m	2120m	2122m	2100ss
	2125 (sch)	2120(sch)	2188(sch)	2112(sch)			
Ra	2158sst	2155sst	2140sst	2140sst	2125sst	2122sst	2100sst

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

TABELLE 4


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

M	H _{ar} ^c	HCH ₃	H≡CH	Elektronegativitätswerte von M ^{IV} nach Pauling
Si	7.53	0.43		1.90
Ge	7.53	0.64		2.01
Sn	7.53	0.60		1.96
Pb	7.53	1.37		2.33
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$	7.57		3.10	

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

TABELLE 5

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

$(\text{CH}_3)_3\text{MC}\equiv\text{C}$  $\text{C}\equiv\text{CM}(\text{CH}_3)_3$ IN CDCl_3 ^a

M	C ²	C ¹	C ^α	C ^β	C(CH ₃)
Si	131.7	123.1	104.3	96.2	-0.5
Ge	131.6	123.1	103.5	96.2	-0.6
Sn	131.4	123.0	107.6	95.4	-7.8
Pb	131.6	122.9	109.4	90.0	-12.0
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H})_2$	131.9	122.1	79.0	78.2	

^a Innerer Standard TMS = 0.

unter gleichen Bedingungen aufgenommenen des 1,4- und 1,3-Diethinylbenzols [13]. Die ^{13}C -Resonanzen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppen sind gegenüber denen des p -Diethinylbenzols um 25–30 ppm (C^α) bzw. um 18–12 ppm (C^β) nach niedrigeren Feldern verschoben, wobei in Richtung I → IV die Entschirmung der C^α -Kerne wächst und die der C^β -Kerne abnimmt.

Eine Erklärung für die wachsende Entschirmung von C^α durch Annahme zusätzlicher ($p \rightarrow d$) $_\pi$ -Bindungen zwischen besetzten π -Orbitalen der Ethinylgruppe und leeren nd -Orbitalen von M ist allenfalls für Verbindungen des Si ($n = 3$), nicht aber für die der höheren Homologen ($n > 3$) diskutierbar. Möglicherweise ist der ganze Effekt durch eine zunehmende Verschiebung der Elektronendichte der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe in geeignete Akzeptororbitale des Phenylenrings verursacht. Die geringfügige, aber deutlich wachsende Abschirmung der C^β -Kerne mit steigender Ordnungszahl des benachbarten Atoms M entspricht qualitativ einem schon früher postulierten Zusammenhang beider Grössen [14].

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 -Atmosphäre, sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit und Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Das als Ausgangsmaterial verwendete $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CLi})_2$ wurde analog einem kürzlich beschriebenen Verfahren [15] durch Umsetzung einer 20%igen Lösung von n -Butyllithium in n -Hexan with benzolischen Lösungen von p -Diethinylbenzol

(“H₂PDB”) erhalten. Alle Molmassen wurden dampfdruckosmometrisch in Benzol (37°C) bestimmt.

Massenspektren: Massenspektrometer CH7 (70 eV) der Fa. Varian MAT, Bremen. IR-Spektren: Perkin—Elmer 225, KBr- bzw. CsI-Presslinge. Raman-Spektren: Cary 82 (Varian), Argon- bzw. Krypton-Laser-Anregung (488 bzw. 641.7 nm), Kapillar in fester Form. ¹H-NMR-Spektren: Varian HA 60 JL bei 60 MHz. ¹³C-NMR-Spektren: Gerät HK 60/12-2 der Bruker-Physik AG, gemessen bei 15.08 MHz und 20°C nach dem “Puls-Fourier-Transform” Verfahren; Breitbandentkopplung mit 60 MHz, Kernstabilisierung mit ²H des Lösungsmittels.

p-C₆H₄[C≡CSi(CH₃)₃]₂ (I). 16 ml der Lösung von n-C₄H₉Li (50 mMol) werden mit 50 ml Benzol verdünnt und tropfenweise unter 1 stündigem Rühren mit einer Lösung von 2 g (15.8 mMol) H₂PDB in 50 ml Benzol bei Raumtemperatur versetzt. Zur gebildeten Suspension von *p*-C₆H₄(C₂Li)₂ wird eine Lösung von 3.44 g (31.6 mMol) (CH₃)₃SiCl in 50 ml Benzol getropft und 15 Stunden bei 60°C gerührt. Nach Filtration des ausgefallenen LiCl wird die Lösung bei Raumtemperatur im Vakuum auf 20 ml eingengt und dann mit 30 ml n-Pentan versetzt. Nach 1 tägigem Stehen im Kühlschrank fallen farblose Kristalle von I aus, die nach Filtration mit 5 ml n-Pentan gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden. Ausbeute 3.95 g (92%). (Gef.: C, 70.92; H, 8.39; Mol.-Gew., 270. C₁₆H₂₂Si₂ ber.: C, 71.05; H, 8.19%; Mol.-Gew., 270.5).

p-C₆H₄[C≡CGe(CH₃)₃]₂ (II). Unter Verwendung von 16 ml (50 mMol) n-C₄H₉Li-Lösung, 2 g (15.8 mMol) H₂PDB und 6.27 g (31.7 mMol) (CH₃)₃GeBr wird analog der Darstellung von I verfahren, wobei 7 stündiges Rühren bei 60°C genügt. II wird in farblosen Kristallen erhalten. Ausbeute 5.15 g (90.5%). (Gef.: C, 53.14; H, 5.46; Mol.-Gew., 360. C₁₆H₂₂Ge₂ ber.: C, 53.45; H, 6.16%; Mol.-Gew., 359.5).

p-C₆H₄[C≡CSn(CH₃)₃]₂ (III). Unter Verwendung von 16 ml (50 mMol) n-C₄H₉Li-Lösung, 2 g (15.8 mmol) H₂PDB und 7.70 g (38.6 mMol) (CH₃)₃SnCl wird analog der Darstellung von I verfahren. Nach 6 stündigem Rühren bei 60°C wird III in Form farbloses Kristalle erhalten. Ausbeute 6.76 g (95%). (Gef.: C, 43.16; H, 5.41; Mol.-Gew., 460. C₁₆H₂₂Sn₂ ber.: C, 42.54; H, 4.90%; Mol.-Gew., 451.7).

p-C₆H₄[C≡CSn(C₆H₅)₃]₂ (IIIa). Zunächst werden analog I die dort angegebenen Mengen von n-C₄H₉Li und H₂PDB mit 12.23 g (31.7 mMol) (C₆H₅)₃SnCl umgesetzt und 5 Stunden bei 70°C gerührt. Nach Filtration und Einengen der Lösung auf 50 ml wird hieraus farblose, pulveriges IIIa mit Petrolether gefällt, filtriert, fünfmal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Fp. 219°C. Ausbeute 11.8 g (91%). (Gef.: C, 67.82; H, 4.27; Mol.-Gew., 849. C₄₆H₃₄Sn₂ ber.: C, 67.04; H, 4.15%. Mol.-Gew., 824.1).

p-C₆H₄[C≡CPb(CH₃)₃]₂ (IV). Lösungen von 8 ml (25 mMol) der n-C₄H₉Li-Lösung und 1 g (7.9 mMol) H₂PDB in je 50 ml Benzol werden mit einer Lösung von 6 g (15.8 mMol) (CH₃)₃PbI in 50 ml Benzol analog I umgesetzt. Nach 2 stündigem Rühren bei 60°C wird filtriert und die Lösung auf 30 ml eingengt. Hieraus werden analog I farblose Kristalle von IV erhalten. Ausbeute 4.32 g (87%). (Gef.: C, 30.43; H, 3.82; Mol.-Gew., 630. C₁₆H₂₂Pb₂ ber.: C, 30.56; H, 3.52%; Mol.-Gew., 628.7).

p-C₆H₄[C≡CPb(C₆H₅)₃]₂ (IVa). 8 ml (25 mMol) der n-C₄H₉Li-Lösung werden

mit 1 g (7.9 mMol) H_2PDB und 7.5 g (15.8 mMol) $(C_6H_5)_3PbCl$ analog IV umgesetzt. Nach Filtration des $LiCl$ wird aus dem Filtrat mit Petrolether farbloses, pulveriges IVa gefällt, zweimal mit je 5 ml Petrolether gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Fp. $201^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 6.85 g (86%). (Gef.: C, 55.38; H, 3.66; Mol.-Gew., 1009. $C_{46}H_{34}Pb_2$ ber.: C, 55.18; H, 3.42%; Mol.-Gew., 1001).

Dank

Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie ("Fonds der Chemischen Industrie") unterstützt. An der Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren war Herr Dr. D. Rehder wesentlich beteiligt.

Literatur

- 1 R. Nast und J. Moritz, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 2822.
- 2 L. Ballester Reventos, A. Santos Macias, V. Moreno Martinez und M. Cano Esquivel, *An. Quim.*, **72** (1976) 158.
- 3 R. Nast und J. Moritz, *J. Organometal. Chem.*, **117** (1976) 81.
- 4 U. Behrens, K. Hoffmann, J. Kopf und J. Moritz, *J. Organometal. Chem.*, **117** (1976) 91.
- 5 Y. Fujikura, K. Sonogashira und N. Hagihara, *Chem. Lett.*, (1975) 1067.
- 6 M. Le Quan und P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **32** (1965) 35.
- 7 N.A. Ahmed, A.I. Kitaigorodsky und M.I. Sirota, *Acta Cryst. B*, **28** (1972) 2875.
- 8 G. Adiwidjaja und G. Grouhi-Witte, unveröffentlicht.
- 9 G.N. Gorshkova, M.A. Chubarova, L. Yu. Ukhin und V.I. Kasotochkin, *Russ. J. Phys. Chem.*, **38** (1964) 1365.
- 10 A.L. Allred und E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5** (1958) 269.
- 11 N.S. Ham und T. Mole, *Progr. NMR Spectrosc.*, **4** (1969) 91.
- 12 J. Mason, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1038 und die dort zit. Lit.
- 13 D.M. White und G.C. Levy, *Macromolecules*, **5** (1972) 526.
- 14 W.H. Flygare und J. Goodisman, *J. Chem. Physics*, **49** (1968) 3122.
- 15 R. Nast und H. Grouhi, *Chem. Ber.*, im Druck.