

Journal of Organometallic Chemistry, 76 (1974) 235—240
© Elsevier Séquoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

UNTERSUCHUNGEN ÜBER BENZYLÜBERGANGSMETALL- VERBINDUNGEN

III*. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DES TETRABENZYL- THORIUMS**

E. KÖHLER, W. BRÜSER und K.-H. THIELE

*Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, Sektion Ver-
fahrenschemie, Merseburg (D.D.R.)*

(Eingegangen den 5. März 1974)

Summary

Tetrabenzylthorium can be obtained in crystalline form by interaction of benzyl lithium with thorium tetrachloride. All properties of the compound indicate σ -bonds between the metal atom and the benzyl groups. The IR spectrum of tetrabenzylthorium is discussed together with that of tetrabenzylzirconium.

Zusammenfassung

Tetrabenzylthorium lässt sich durch Einwirkung von Lithiumbenzyl auf Thoriumtetrachlorid in kristalliner Form gewinnen. Alle Eigenschaften der Verbindung sprechen für das Vorliegen von σ -Bindungen zwischen dem Metallatom und den Benzylgruppen. Das IR-Spektrum des Tetrabenzylthorium wird gemeinsam mit dem des Tetrabenzylzirkons diskutiert.

Einleitung

Die Eigenschaften des vor wenigen Jahren aufgefundenen, bis etwa 80° stabilen Tetrabenzyltitans [1—3] unterscheiden sich wesentlich von denen anderer σ -Organotitanverbindungen, z.B. denen des Tetramethyltitans [4], die meist eine weitaus geringere Stabilität aufweisen. Nach der eingehenden chemischen und physikalischen Charakterisierung der Verbindung [5, 6], besonders aber der Röntgenstrukturuntersuchung [7], ist das Titanatom durch σ -Bindungen mit den Benzylgruppen verknüpft. Die auffallende Beständigkeit lässt sich auf das Fehlen β -ständiger Wasserstoffatome, die eine β -Hydridabspaltung ermöglichen könnten, und vor allem auf eine mögliche elektronische Wechsel-

* Für II. Mitteilung siehe Ref. 9.

** Auszüge aus Dissertation E. Köhler, TH für Chemie Merseburg, Fakultät für Naturwissenschaften, 1973.

wirkung zwischen π -Elektronen der Phenylgruppen und energetisch günstigen unbesetzten d -Orbitalen des Titanatoms, zusätzlich zu den vier σ -Ti—C-Bindungen, zurückführen. Ganz ähnliche Verhältnisse gelten für das bis 130° beständige Tetrabenzylzirkonium [5, 8, 9], dessen Struktur ebenfalls auf zusätzliche π -Bindungsanteile schliessen lässt [10] und für das Tetrabenzylhafnium [11].

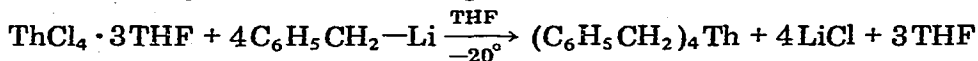
Man sollte erwarten, dass wegen der vielfachen Analogien zwischen Zirkonium-, Hafnium- und Thoriumverbindungen das Thorium ebenfalls zur Bildung einer Tetrabenzylverbindung befähigt sein sollte. Tetraorganothoriumverbindungen kennt man bisher nur wenige, so z.B. das Tetracyclopentadienylthorium $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ [12, 13], das Tetraallylthorium $\text{Th}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ [14] und das Dicyclooctatetraenthorium $\text{Th}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ [15]. In diesen Verbindungen erfolgt die Verknüpfung der Liganden mit dem Metallatom über π -Bindungen. Definierte σ -Organothoriumverbindungen scheinen dagegen bisher unbekannt zu sein.

Ergebnisse und Diskussion

Die für die Darstellung von Tetrabenzyltitan und Tetrabenzylzirkon geeignete Umsetzung von Titan- oder Zirkontetrachlorid mit Benzylmagnesiumchlorid versagt bei Versuchen zur Synthese des Tetrabenzylthoriums. Trägt man Thoriumtetrachlorid in eine ätherische Benzylmagnesiumchloridlösung ein, so erfolgt bei Raumtemperatur keine sichtbare Reaktion, was vermutlich durch die äusserst geringe Löslichkeit des Thoriumhalogenids in Äther bedingt wird. Bei Verwendung von $\text{ThCl}_4 \cdot 3\text{THF}$ als Ausgangsstoff und von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel entstehen dagegen gelbbraune Lösungen, nach deren Aufarbeitung eine gelbbraune, stark luftempfindliche, in Benzol lösliche Substanz erhalten werden kann, die all Eigenschaften einer Benzylthoriumverbindung aufweist. Infolge erheblicher, nicht abtrennbarer Mengen an Magnesiumchlorid und Grignardverbindung gelang jedoch keine eindeutige Charakterisierung der Verbindung.

In mehreren Fällen, z.B. für die Darstellung von Tetrabenzylwolfram [16] und Tetrabenzylvanadin [17] erwies sich Dibenzylmagnesium als günstiges Benzylierungsreagenz. Bei der Umsetzung mit Thoriumtetrachlorid wurden jedoch ähnlich unbefriedigende Ergebnisse erzielt wie bei Verwendung von Benzylmagnesiumchlorid.

Auf relativ einfache Weise lässt sich Tetrabenzylthorium jedoch aus Thoriumtetrachlorid—tris(tetrahydrofuran) und Benzyllithium bei tiefer Temperatur in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel darstellen.



Nach geeigneter Aufarbeitung der Reaktionslösung, wobei bis zur völligen Entfernung der letzten Tetrahydrofuran- und Lithiumchloridanteile die Temperatur -20° nicht überschreiten darf, erhält man reines Tetrabenzylthorium in Form hellgelber, stark luft-, feuchtigkeits- und lichtempfindlicher Nadeln.

Tetrabenzylthorium lässt sich ohne Zersetzung bei Raumtemperatur handhaben, doch ist eine längere Aufbewahrung nur bei Temperaturen unterhalb von 0° möglich. Beim Erhitzen wird die Substanz oberhalb 85° rasch dunkler,

ohne zuvor zu schmelzen. Als Zersetzungsprodukte wurden, ähnlich wie bei der Thermolyse des Tetrabenzylzirkons und -titans, Toluol, Benzol, Dibenzyl und Äthan neben einem schwarzen Festkörper nachgewiesen. Die gleichen Stoffe wurden im Massenspektrum gefunden, während ein thoriumhaltiger Fragment-peak nicht auftrat, was auf die zu geringe Flüchtigkeit unterhalb der Zerfallstemperatur zurückgeführt werden kann.

In aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist Tetrabenzylthorium bei Raumtemperatur mässig löslich. Besser ist die Löslichkeit in Benzol, doch sind diese Lösungen nicht lange haltbar. Äther bewirken eine Destabilisierung der Verbindung, während mit 2,2'-Dipyridyl ein weinrotes Addukt entsteht, das nicht näher untersucht wurde. Tetrabenzylthorium gibt einen positiven Gilman-Test. Bei der Hydrolyse bzw. Deuterolyse entstehen ausschliesslich Toluol bzw. Toluol- d_1 . Bei der Reaktion mit Quecksilber(II)-chlorid werden alle Benzylgruppen in Benzylquecksilberchlorid überführt. Im EPR-Spektrum der diamagnetischen Substanz tritt erwartungsgemäss kein Signal auf.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde bei 28° in Hexadeuterobenzol aufgenommen. Man findet darin bei τ 8.90 ppm ein scharfes Singulett für die Methylenprotonen und zwei Signale für die Protonen der Phenylringe, von denen ein Dublett bei τ 3.60 ppm den *o*-Protonen und ein Multiplett bei τ 2.60–3.15 ppm den *m*- und *p*-ständigen Protonen zuzuordnen ist. Diese Zuordnung wird durch das Intensitätsverhältnis von 2/2/3 bestätigt und steht im Einklang mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Tetrabenzyltitan und -zirkon [5]. Diese und andere Eigenschaften sprechen dafür, dass auch im Tetrabenzylthorium σ -Bindungen zwischen dem Metallatom und den Benzylgruppen vorliegen. Es bleibt vorerst ungeklärt, ob entsprechend anderen Übergangsmetallbenzyle eine zusätzliche Wechselwirkung von π -Elektronen der Phenylringe mit unbesetzten *6d*- oder *5f*-Orbitalen erfolgt. Ein näherer Einblick in die Bindungsverhältnisse muss daher Röntgenstrukturuntersuchungen vorbehalten bleiben.

Einen Überblick über die in den IR-Spektren des Tetrabenzylthoriums und des vergleichsweise aufgenommenen Tetrabenzylzirkons (Nujolsuspensionen) auftretenden Banden gibt Tabelle 1. Ähnlich wie beim Tetrabenzyltitan [6] findet man im Bereich von $700\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ die Schwingungen des aromatischen Systems, die eindeutig auf monosubstituierte Benzolverbindungen hinweisen. Besonders gilt dies für die Obertöne und Kombinationsschwingungen, die im Spektrum der Zirkonverbindung bei $1750, 1800, 1938$ und 1950 cm^{-1} und in dem der Thoriumverbindung bei $1735, 1798, 1865$ und 1937 cm^{-1} auftreten. CH_2 -Valenzschwingungen findet man bei 2858 und 2928 bzw. 2860 und 2930 cm^{-1} , was für sp^3 -hybridisierte Methylengruppen und damit für σ -gebundene Benzylreste spricht.

Schwierigkeiten bereitet die Zuordnung der Banden zwischen 400 und 650 cm^{-1} . Vergleicht man mit dem Spektrum des Tetrabenzyltitans [6], so lassen sich die Banden bei $505, 518$ und 536 cm^{-1} den ν_{as} (Zr-C)-Schwingungen zuordnen. Nach röntgenographischen Untersuchungen von Davies und Mitarbeitern besitzt die Tetrabenzylzirkonmolekel keine Symmetrie, so dass dementsprechend auch keine symmetriebedingten Entartungen auftreten können.

TABELLE 1

IR-SPEKTREN VON TETRABENZYLZIRKON UND TETRABENZYLTHORIUM IM BEREICH VON 400–3200 cm^{-1}

vw = sehr schwach; w = schwach; m = mittelstark; s = stark; vs = sehr stark; (sh) = Schulter; br = breit

Absorptionsbanden (cm^{-1})		Absorptionsbanden (cm^{-1})	
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Zr}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Th}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Zr}$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Th}$
423 s	380	1215 s	1228 m
444 vs	418 w	1230 w (sh)	1261 w
475 vw	463 vw	1272 vw	1296 m
505 m		1306 m	
518 s	516 s	1330 vw	1330 w
536 m	539 m	1383 m (sh)	1381 w
581 m	570 vw (br)	1403 m	1407 m
621 vw	618 vw	1450 s	1447 s
633 vw		1482 vs	1480 vs
700 vs	703 vs	1546 w (br)	
730 s	730 s	1568 m	1568 m
750 vs	745 vs	1590 s	1590 vs
798 s	795 vs (br)	1750 vw	1735 w
814 m	805 s (sh)	1800 vw	1798 w
846 m	830 s (sh)	1860 vw	1865 w
876 s	891 s	1938 w	1937 w
911 vs		1950 vw	
920 vs(sh)	966 m	2858 w	2860 w
965 m	978 m	2928 m	2930 m
980 m	987 m	2972 m	2985 w
1004 m	995 m	3018 m	3010 m
1031 s	1024 m	3057 m	3054 m
1091 m	1088 m	3070 m	3068 m
1108 s	1115 w		
1140 w			
1156 m	1158 m		
1180 s	1179 s		

Für die ν (Zr–C)-Schwingung könnte die sehr schwache Absorption bei 475 cm^{-1} in Betracht gezogen werden. Die Banden bei 423 und 444 cm^{-1} sind wahrscheinlich "out-of-plane"-Deformationsschwingungen der Phenylringe. Das Auftreten zweier solcher Banden resultiert möglicherweise aus verschiedenen starken π -Bindungsanteilen zwischen dem Metallatom und den Phenylringen. Es könnte sich bei der Bande bei 444 cm^{-1} jedoch auch um eine der Zr–C-Deformationsschwingungen handeln, die aber eigentlich erst bei tieferen Wellenzahlen zu erwarten sind.

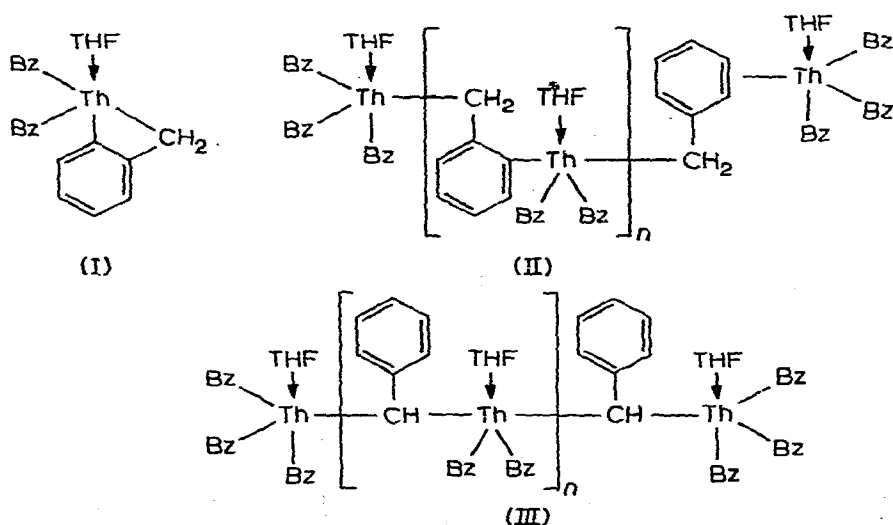
In ähnlicher Weise lässt sich auch der Spektralbereich von 400–650 cm^{-1} beim Tetrabenzylthorium deuten. Dabei sollen die Banden bei 516 und 539 cm^{-1} den ν_{as} (Th–C)-Schwingungen zugeordnet werden. Anlass für diese Zuordnung gibt der Vergleich der M–C-Schwingungen anderer schwerer Elemente [$\nu(\text{Hg–C})$ 515–577; $\nu(\text{Pb–C})$ 420–496; $\nu(\text{Pd–C})$ 435–534; $\nu(\text{Pt–C})$ 508–576 cm^{-1}] [18]. Im Gegensatz zur Zirkonverbindung treten im Spektrum des Tetrabenzylthoriums nur zwei ν_{as} (Th–C)-Schwingungen auf, was auf eine Symmetrieerhöhung schließen lässt. Die ν_{s} (Th–C)-Schwingung wäre dann entweder IR-inaktiv oder sie ist der sehr schwachen Bande bei 463 cm^{-1} zuzuordnen. Die Banden bei 418 und 380 cm^{-1} entsprechen wahrscheinlich "out-of-plane"-Ringdeformationsschwingungen.

Neben den kristallinen wurden auch die in Benzol gelösten Verbindungen vermessen. Die Spektren des Tetrabenzylthoriums sind in beiden Fällen identisch. Beim Tetrabenzylzirkon tritt dagegen statt der beiden als "out-of-plane"-Ring-

deformationsschwingungen gedeuteten Banden nur eine etwas breitere Absorption bei 427 cm^{-1} auf. Da sich die M—C-Banden beider Verbindungen nur unwesentlich in Lage und Intensität ändern, kann man annehmen, dass die Parameter des inneren Bindungsfeldes nicht an den kristallinen Zustand gebunden sein können.

Wie bereits erwähnt, darf bei der Darstellung des Tetrabenzylthorium bis zur Abtrennung des Tetrahydrofurans die Temperatur -20°C nicht überschreiten. Arbeitet man bei Raumtemperatur, so lässt sich kein Tetrabenzylthorium sondern eine rotbraune Substanz isolieren, deren Zusammensetzung der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Th}\cdot\text{THF}$ nahekommt. (Gef.: Th, 40.01; Ber.: 40.18%). Diese in Benzol etwas lösliche Substanz zersetzt sich bei ca. 110° unter Abspaltung von Tetrahydrofuran, Toluol sowie wenig Dibenzyl, Methan und Äthan. Bei der Hydrolyse werden Toluol und Tetrahydrofuran im Molverhältnis 3/1 frei; Wasserstoff wird nicht gebildet. Bei Einwirkung von HgCl_2 entsteht vorwiegend Benzylquecksilberchlorid, jedoch kein Hg_2Cl_2 . Mit 2,2'-Dipyridyl bildet sich ein rotvioletter Komplex der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Th}\cdot 2\text{ dipy}$ (Gef.: Th, 28.83; N, 6.61; Ber.: Th, 28.37; N, 6.85%).

Da bei der Hydrolyse der Tribenzylthoriumverbindung kein Wasserstoff und bei Reaktion mit Quecksilber(II)-chlorid kein Kalomel gebildet wird, kann kein Thorium (III)-derivat vorliegen, sondern es muss sich um eine Thorium(IV)-verbindung handeln. Eine Stütze dieser Anschauung ist die bei der Deuterolyse erfolgende Bildung von Toluol- d_1 und $-d_2$ im Verhältnis 2/1, was auf einen zweifach an Thorium gebundenen Benzylrest schliessen lässt. Das IR-Spektrum des THF-Adduktes zeigt bis auf die dem Liganden zuzuordnenden Banden keine wesentlichen Abweichungen vom Spektrum des Tetrabenzylthorium selbst. Infolge ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse war keine kryoskopische Molmassebestimmung möglich. Massenspektrometrisch war ebenfalls weder der Molekülpeak noch ein thoriumhaltiges Fragment nachzuweisen. Es bleibt daher vorerst ungeklärt, ob die erhaltene Verbindung eine monomere (I) oder eine polymere Struktur (II, III) besitzt.



Experimenteller Teil

Tetrabenzylthorium und Tetrabenzylzirkonium sind äusserst luft- und lichtempfindlich. Sämtliche Operationen wurden daher unter Argon als Schutzgas, unter Vermeidung eines direkten Lichteinfalls und Verwendung "ketyl"-getrockneter Lösungsmittel durchgeführt. Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten Suspensionen beider Substanzen in Nujol bzw. perdeutertem Nujol sowie Lösungen in Benzol. Das erforderliche Füllen einer Schwingmühlenskapsel sowie der Küvette erfolgte in einer für entsprechende Zwecke entwickelten "glove box" [19].

Darstellung des Tetrabenzylthoriums

Innerhalb von 2 Stunden wird bei -20° eine Lösung von 32.2 mmol Benzyl-lithium in 85 ml Äther zu einer solchen von 4.77 g $\text{ThCl}_4 \cdot 3\text{THF}$ (8.05 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Man rührt weitere 4 Stunden, saugt das Lösungsmittel bei -10° ab und extrahiert den Rückstand portionsweise mit 800 ml eines gekühlten Gemisches gleicher Mengen Benzol und Toluol. Der Extrakt wird filtriert, rasch bis auf 50 ml eingengt und mit dem gleichen Volumen Pentan versetzt. Es scheidet sich Tetrabenzylthorium aus, das zur Reinigung in ein Frittenrohr überführt und mit siedendem Pentan extrahiert wird. Man kühlt auf -30° ab, filtriert das ausgeschiedene Tetrabenzylthorium ab, wäscht mit kaltem Pentan nach und trocknet die gelben Kristalle an der Pumpe. (Gef.: C, —*; H, 4.52; Th, 38.52; Ber.: C, 56.37; H, 4.73; Th, 38.90%).

Literatur

- 1 K.S. Boustany, K.S. Bernauer und Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 1081.
- 2 U. Giannini und U. Zucchini, *Chem. Commun.*, (1968) 490.
- 3 P. Zdunneck und K.-H. Thiele, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 659.
- 4 H.J. Berthold und G. Grob, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 319 (1963) 230.
- 5 U. Zucchini, E. Albizzati und U. Giannini, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 357.
- 6 W. Brüser, K.-H. Thiele und F. Brune, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 335.
- 7 J.W. Bassi, G. Allegra, S. Scordamaglia und G. Chioccola, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3787.
- 8 U. Zucchini, U. Giannini, E. Albizzati, *Chem. Commun.*, (1969) 1174.
- 9 K.-H. Thiele, E. Köhler und B. Adler, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 153.
- 10 C.R. Davies, J.A.J. Jarvis, B.T. Kilbourn und A.J. Pioli, *Chem. Commun.*, (1971) 671.
- 11 J.J. Felten und W.P. Anderson, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 87.
- 12 E.O. Fischer und A. Treibner, *Z. Naturforsch. B*, 17 (1962) 276.
- 13 H. Gysling und M. Tsutsui, *Advan. Organometal. Chem.*, 9 (1970) 361.
- 14 E. Steinrücke, Dissertation, TH Aachen, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, 1966.
- 15 A. Streitwieser und N. Yoshida, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7528.
- 16 R. Opitz und A. Russek, Dissertation, TH Merseburg, Fakultät für Naturwissenschaften, noch nicht abgeschlossen.
- 17 S.D. Ibekwe und J. Myatt, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) C65.
- 18 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Ltd., London, 1966.
- 19 W. Brüser, *Chem. Techn.*, 22 (1970) 556.

* Frakte Bestimmung wegen Bildung von Thoriumcarbid nicht möglich. Nach Bestimmung der Benzylgruppen als $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgCl}$ ergab sich jedoch $\text{Th}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 1/4.02.