

NOTE

ORGANOMETALLVERBINDUNGEN DER IIB-ELEMENTE: DICYCLOPENTADIENYL-ZINK, -CADMIUM UND -QUECKSILBER

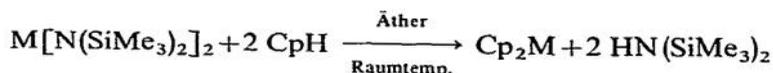
J. LORBERTH

Institut für Anorganische Chemie der Philipps-Universität, Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Mai 1969)

Cyclopentadienylverbindungen der IIB-Elemente des Typs Cp_2M bzw. $CpMX$ ($M = Zn, Cd, Hg$; $X = \text{Halogen}$) wurden in der Literatur¹ ausführlich beschrieben. Bei ihrer Darstellung geht man von den entsprechenden metallhalogeniden aus und setzt diese—meist in heterogener Reaktion—mit Cyclopentadienylnatrium um. Die geringe Reinheit der Produkte erforderte rigorose Reinigungsmethoden, die die Ausbeuten in relativ bescheidenen Grenzen hielten.

Untersuchungen zur Spaltung der Zinn-Stickstoff-Bindung mit Cyclopentadien², die zu Cyclopentadienylstannanen führten, legten nun den Schluss nahe, weitere kovalente Element-Stickstoffverbindungen in diese Reaktion miteinzubeziehen. So reagieren die von Bürger *et al.*³ erstmalig dargestellten und untersuchten Bis(trimethylsilylamino)-Derivate von Zn, Cd, und Hg mit überschüssigem Cyclopentadien quantitativ nach folgendem Schema:



$M = Zn, Cd, Hg$

Diese Darstellungsmethode erscheint auf eine ganze Reihe weiterer Element-Stickstoffverbindungen anwendbar und besitzt folgende Vorzüge:

- (1). Die Reaktionspartner sind miteinander mischbare Flüssigkeiten, die Reaktionen laufen rasch in homogener Phase ab.
- (2). Die aus ätherischer Lösung erhaltenen Cyclopentadienyl-Derivate fallen als feinkristalline Reinprodukte an; alle übrigen Reaktionskomponenten sind im Vakuum leicht abkondensierbare Flüssigkeiten.
- (3). Die Ausbeuten sind quantitativ, wenn man von geringfügigen Umfüllverlusten absieht.

Diese Punkte gewinnen dann an Bedeutung, wenn es um die Lösung von Problemen geht, die ihre Entstehung der Verwendung und Vermessung unreiner Substanzen bzw. von Reaktionsprodukten mit dem Lösungsmittel verdanken, wie die Diskussion um die Interpretation des ¹H-NMR-Spektrums von Cp_2Hg ⁴ zeigte.

Die ¹H-NMR-Spektren von Cp_2Zn , Cp_2Cd und Cp_2Hg wurden von uns bei Raumtemperatur vermessen und bestätigten durch das Auftreten nur eines Resonanzsignals für die Cyclopentadienyl-Protonen, im Fall des Cp_2Hg begleitet von

Satellitenbanden, die allgemein akzeptierte Vorstellung von zentrosymmetrisch- σ -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden am Metallatom^{5,6}.

Die IR-Spektren, die hier nicht im einzelnen beschrieben werden sollen, stehen ebenfalls im Einklang mit dem für diesen Verbindungstyp vorgeschlagenen Strukturmodell⁷ und zeigen die charakteristischen Schwingungen des Cp-Liganden.

TABELLE I

UMSETZUNGEN VON $M[N(SiMe_3)_2]_2$ MIT CYCLOPENTADIEN

M	$M[N(SiMe_3)_2]_2$ (g)	mMol	ml CpH/ ml Äther	Reakt.- Zeit (h)	Cp_2M	Schmp. (°C) unkorrt. [Lit. Schmp. (°C)]
Zn	9.1	23.6	5/50	1	Farbl. Krist. (I)	150(100–130)
Cd	1.73	4.0	2/20	0.5	Farbl. Krist. (II)	ab 250 Zers.
Hg	2.4	4.6	2/20	0.5	Hellgelbe Krist. (III)	82–83(83–85)

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem HA-100 NMR-Spektrometer der Firma Varian Assoc., Palo Alto, aufgenommen. Als interner Standard, gleichzeitig als "lock"-Signal der Feldstabilisierung, diente TMS. Die Genauigkeit der Angabe wird auf 0.02 ppm geschätzt, wobei nach niederem Feld negative Werte angegeben werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von $Hg[N(SiMe_3)_2]_2$ stimmt im wesentlichen mit dem in der Literatur³ beschriebenen überein. (I), ges. Lösg. in DMF-*d*₇: $\delta(C_5H_5)$ 5.81 ppm. (II), ges. Lösg. in Pyridin-*d*₅: $\delta(C_5H_5)$ 5.56 ppm. (III) ges. Lösg. in Benzol-*d*₆: $\delta(C_5H_5)$ 5.84 ppm; $J(^{199}Hg-CH)$ 66 Hz.

PRÄPARATIVES BEISPIEL

Dicyclopentadienylquecksilber

In einer konventionellen HV-Apparatur wurden zu 2.4 g (4.6 mMol) $Hg[N(SiMe_3)_2]_2$ ein Gemisch aus 20 ml absol., sauerstofffreiem Äther und 2 ml Cyclopentadien (frisch destilliert) aufkondensiert und das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es fiel ein hellgelbes, feinkristallines Produkt aus; die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum abkondensiert und der Rückstand unter Lichtausschluss einige Std. am HV belassen und so von den letzten Spuren Lösungsmittel befreit. Nach Analyse und physikalischen Daten handelt es sich um reines Cp_2Hg , das sich im Kühlschrank unter Lichtausschluss unzersetzt aufbewahren lässt. Ausbeute nach dem Umfüllen: 1.47 g, das sind 97% der Theorie, Schmp. 82–83° (Lit. 83–85°).

LITERATUR

- 1 J. BIRMINGHAM, *Advan. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 365.
- 2 J. LORBERTH, Veröff. in Vorbereitung.
- 3 H. BÜRGER, W. SAWODNY UND U. WANNAGAT, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 113.
- 4 E. MASLOWSKY UND K. NAKAMOTO, *Chem. Commun.*, (1968) 257.
- 5 A. N. NESMEYANOV, L. A. FEDOROV, R. B. MATERNIKOVA, E. I. FEDIN UND N. S. KOTCHETKOVA, *Chem. Commun.*, (1969) 105.
- 6 W. KITCHING UND B. F. HEGARTY, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P39.
- 7 H. P. FRITZ, *Advan. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 239.