

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOMETALLISCHEN VERBINDUNGEN

XXXIII*. ¹H-NMR-SPEKTREN VON σ -CYCLOPENTADIENYLEN VON METALLEN DER IV. GRUPPE**

HEINZ P. FRITZ*** UND CORNELIUS G. KREITER

Institut für Anorganische Chemie der Universität, München (Deutschland)

(Eingegangen den 16. März 1965)

Die Cyclopentadienylgruppe kann hinsichtlich ihrer Symmetrie bzw. Struktur auf zweierlei Art an ein Metall gebunden sein. Sie kann sowohl unter Beteiligung ihres π -Elektronensystems eine pentagonal-symmetrische Bindung eingehen, wobei das Metall auf der senkrecht durch die Ringmitte laufenden Achse liegt, als auch als normales, an der Methylengruppe substituiertes Cyclopentadien fungieren, wodurch eine Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung resultiert. Während man von den π -Komplexen eine kaum noch übersehbare Vielzahl von Verbindungen kennt und auch zum Teil schon PMR-spektroskopisch untersuchte, wurden nur wenige Messungen an σ -Cyclopentadienylverbindungen bekannt³.

Bei den π -gebundenen Cyclopentadienylen erbrachten Röntgenanalyse, IR-, UV- und PMR-Spektroskopie unabhängig voneinander das hier interessierende Ergebnis, dass wegen der pentagonalen Symmetrie die fünf Protonen des Ringes äquivalent sind. Aus den UV- und IR-Spektren von σ -Cyclopentadienylverbindungen liess sich stets das Vorliegen konjugierter Doppelbindungen folgern⁴. Dafür spricht auch die Reaktion dieser Verbindungen mit 1,4-dienophilen Agentien⁵. In ihren NMR-Spektren findet sich jedoch häufig, genau wie bei den π -gebundenen Cyclopentadienylringen (allerdings meist bei tieferen Feldern), nur ein scharfes Signal. Nach allem müssten aber drei verschiedene Sorten von Fünfringprotonen vorliegen, die im ¹H-NMR-Spektrum drei Signale der relativen Intensitäten 2:2:1 erzeugen sollten.

Eine erste Hypothese zur Deutung der einzelnen Resonanzsignale in den NMR-Spektren postulierte eine so rasch erfolgende Wanderung der Metall-Kohlenstoff-Bindung, dass im Spektrum alle Protonen äquivalent erscheinen⁶. Dies entspräche nach von E. Doering⁷ einer Valenztautomerie. Er konnte zeigen, dass in bestimmten, ungesättigten Systemen C-C-Bindungen gelöst und wieder gebildet werden können. Eine mit der zu lösenden Bindung konjugierte Doppelbindung soll die zu deren Spaltung erforderliche Energie um 21.8 kcal/Mol erniedrigen. Bei zwei Doppelbindungen wäre wohl ein etwa doppelt so grosser Betrag zu erwarten. Ferner

* Für XXXII. Mitt., siehe Ref. 1.

** Teil von Ref. 2.

*** Adresse: Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Arcisstrasse 21, 8 München 2, Deutschland.

find man, dass sich gespannte C-C-Bindungen viel leichter als normale Bindungen lösen. Im 3,4-Homotropiliden z.B. wurde ein System gefunden, das eine gespannte C-C-Bindung in Konjugation mit zwei Doppelbindungen enthält und bei einer Cope-Umlagerung in sich selbst übergeht⁸. Während nun das IR-Spektrum dieser Verbindung völlig der bicyclischen Formulierung entspricht, ist das ¹H-NMR-Spektrum nur unterhalb -50° damit zu vereinbaren. Bei 150° beobachtet man dagegen ein Spektrum, das von keiner reellen Verbindung stammt, sondern die Mittelwerte der Protonensignale zwischen den von ihnen vor und nach der Umlagerung eingenommenen Positionen angibt. Nach der Unschärferelation benötigt man zur Messung der energetisch geringen NMR-Übergänge einen längeren Zeitraum als etwa für die wesentlich energiereicheren IR-Übergänge. Erfolgt während der "langen" Messzeit eine genügend rasche Umlagerung, so wird nur der Mittelwert zwischen den Energien der NMR-Übergänge der Ausgangs- bzw. Endpositionen gemessen.

In einer σ -Cyclopentadienylverbindung wird nun nach unserer Vorstellung ein Lösen der Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung bei den aufeinander folgenden 1,2-Umlagerungen, wie sie Fig. 1 veranschaulichen soll, durch zwei Faktoren ermöglicht:

- (1) durch die nicht sehr grosse Stärke der M-C-Bindung und
- (2) durch die beiden zu dieser M-C-Bindung konjugierten C=C-Bindungen.

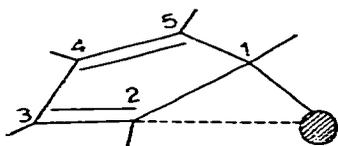


Fig. 1. 1,2-Umlagerung bei σ -Metalcyclopentadienylen.

Das bedeutet, dass eine dauernde thermische Umlagerung in sich selbst erfolgen kann, die zwanglos das Auftreten nur eines scharfen ¹H-NMR-Signals, aber auch die IR- und UV-Spektren und die Diels-Alder-Reaktion erklärt.

Es schien vor allem im Hinblick auf unsere NMR-Untersuchungen an Cyclopentadienylen von Sn⁰, Pb⁴, Pt und Rh* prinzipiell lohnend, die oben aufgestellte Hypothese zu untersuchen bzw. möglicherweise zu beweisen. Dazu musste ein System gefunden werden, dessen NMR-Spektrum bei genügender Abkühlung und damit parallel verlaufender Verlangsamung der thermischen Umlagerung für die Protonen des σ -gebundenen Cyclopentadienylringes drei Resonanzsignale im Intensitätsverhältnis 2:2:1 zeigt. Ein solches System war dort zu erwarten, wo die stärkste Metall-Kohlenstoff-Bindung auftritt. Wegen der nur geringen Stärke von Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen erschienen die Cyclopentadienylverbindungen der IV. Hauptgruppe als aussichtsreich. Deren leichte Homologen sind für die Ausbildung stabiler M-C- σ -Bindungen bekannt. Als repräsentative Vertreter wurden daher folgende Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen NMR-spektroskopisch vermessen:

- Trimethylcyclopentadienylsilan^{10,11}
- Dimethyldicyclopentadienylgerman
- Tetracyclopentadienylstannan¹².

* Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Substanzen

Die Substanzen wurden alle unter N_2 -Schutz dargestellt. Sie fielen alle spektroskopisch rein an, mit Ausnahme der Si-Verbindung (siehe Text).

Trimethylcyclopentadienylsilan

NaC_5H_5 (46.1 g, 0.52 Mol) – durch Umsetzen von Natrium mit Cyclopentadien in fl. Ammoniak dargestellt – werden in 200 ml Benzol suspendiert; dazu wird unter Aussenkühlung mit Wasser etwas weniger als die äquivalente Menge, 53.5 g (0.49 mMol), Trimethylchlorsilan innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1.5 h lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, der hellbraune gallertige Rückstand zweimal mit je 50 ml Benzol gewaschen und die vereinigten Benzollösungen fraktioniert. Nach Entfernen des Benzols unter Normaldruck destilliert man den Rückstand über eine 50 cm lange Füllkörperkolonne bei $32^\circ/12$ mm. Das Destillat ist eine wasserklare Flüssigkeit, die jedoch nicht destillativ abtrennbare Folgeprodukte enthält. Ausbeute 48.0 g [71.3% bezogen auf $(CH_3)_3SiCl$]. (Gef.: C, 69.24; H, 10.32. $C_8H_{14}Si$ ber.: C, 69.48; H, 10.20%.)

Dimethyldicyclopentadienylgerman

$(CH_3)_2GeCl_2$ (3.90 g, 22.4 mMol) werden unter Kühlung zu einer Suspension von 4.25 g (48.3 mMol) NaC_5H_5 in 15 ml getropft. Die Mischung wird anschliessend 3 h gerührt und die Reaktionsmischung wie bei dem Silan aufgearbeitet. Sdp. $130^\circ/14$ mm (unkorr.) Ausbeute 3.20 g [61.3% bezogen auf $(CH_3)_2GeCl_2$]. (Gef.: C, 61.86; H, 7.13. $C_{12}H_{16}Ge$ ber.: C, 61.90; H, 6.90%.)

Tetracyclopentadienylstannan

LiC_5H_5 (18.0 g, 250 mMol) werden in 50 ml Benzol aufgeschlämmt und mit 16.0 g (61.4 mMol) Zinn(IV)chlorid, die in 40 ml Benzol gelöst sind, tropfenweise unter Aussenkühlung versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch noch 3 h lang gerührt, abfiltriert und der Rückstand zweimal mit Benzol gewaschen. Die gelbe, benzolische Lösung wird langsam eingeengt, bis reichlich Kristallisation erfolgt. Die Kristalle werden abgesaugt, mit ganz wenig Benzol gewaschen und im HV getrocknet. Von einer Aufarbeitung der Mutterlauge wurde abgesehen. Ausbeute 19.9 g (52.5% bezogen auf $SnCl_4$). Die hellgelben Kristalle sind vollkommen stabil, wenn sie unter Stickstoff aufbewahrt werden. Schmp. $81-82^\circ$. Die klare Schmelze kann bis auf 200° erhitzt werden, ohne dass sichtbare Zersetzung eintritt. (Gef.: C, 63.49; H, 5.34. $C_{20}H_{20}Sn$ ber.: C, 63.37; H, 5.32%.)

Tetrakis(methylcyclopentadienyl)stannan

Zu 5.40 g (52.5 mMol) $CH_3C_5H_4Na$, die in 20 ml Benzol suspendiert sind, werden langsam 3.10 g (11.9 mMol) $SnCl_4$ in 10 ml Benzol gelöst, zugetropft. Die Reaktionsmischung wird filtriert und die Lösung eingeengt. Der Rückstand stellt ein gelbes Öl dar, das keiner weiteren Reinigung mehr bedarf, da NMR-Spektrum und C,H-Analyse keine Verunreinigungen anzeigen. Ausbeute 5.20 g (82.5% bezogen auf $SnCl_4$). (Gef.: C, 66.25; H, 6.37. $C_{24}H_{24}Sn$ ber.: C, 66.23; H, 6.48%.)

¹H-NMR-Spektren

Die Spektren wurden mit einem Protonenresonanz-Spektrometer A-60 der Fa. Varian Associates, Palo Alto, bei 60 MHz aufgenommen. Die Substanzen wurden als flüssige Reinsubstanzen oder in Toluollösung unter N₂-Schutz vermessen. Die chemischen Verschiebungen sind in Hz positiv nach tieferen Feldern bezogen auf internes TMS angegeben. Die Eichung erfolgte mittels der üblichen Seitenbandtechnik¹³. Die Temperaturen wurden mittels der "variable temperature"-Einheit der Fa. Varian eingestellt. Tabelle 1 bringt die beobachteten chemischen Verschiebungen.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN

Verbindung	ν_1	$\nu_{2,5}$	$\nu_{3,4}$	ν_{SiMe}	ν_{CMe}	T (°C)
C ₃ H ₅ Si(CH ₃) ₃	194	389	389	-3.5	—	-40
	345	345	345	-3.5	—	120
(C ₃ H ₅) ₂ Ge(CH ₃) ₂	210.5	398	398	-6.0	—	-50
	352	352	352	-6.0	—	50
(C ₃ H ₅) ₂ Sn	353.5	353.5	353.5	—	—	-60, 80
	—	300.5	361	—	130	30, 160

DISKUSSION

Das ¹H-NMR-Spektrum des Trimethylcyclopentadienylsilans wurde vor längerer Zeit beschrieben¹⁴ und daraus geschlossen, dass sich zwei Methylgruppen durch eine chemische Verschiebung von der dritten unterscheiden. Des weiteren wurden zwei Signale für die Cyclopentadienylprotonen – eines im Bereich olefinischer mit der Intensität 4 und eines im Bereich tertiärer Protonen mit der Intensität 1 – zugeordnet. Das untersuchte Präparat war gaschromatographisch gereinigt und ergab richtige C,H-Werte.

Unsere Substanz lieferte bei Raumtemperatur nahezu das gleiche Spektrum. Lediglich die Signale der "unterschiedlichen" Methylgruppe und des "tertiären" Protons bei 172.0 Hz waren viel weniger intensiv, als es nach der früheren Zuordnung der Fall sein müsste. Somit können diese Signale nur irgendwelchen Folgeprodukten der eigentlichen Verbindungen zuzuordnen sein, die sich destillativ nicht abtrennen lassen. Diese Signale treten nämlich bereits bei frisch destillierten Proben auf, wenn auch mit nur geringer Intensität. Nach 24-stündigem Aufbewahren einer solchen Probe bei 50° zeigt das NMR-Spektrum eine wesentliche Vergrößerung dieser Signale, während diejenigen der eigentlichen Verbindung kleiner werden. Die C,H-Analyse wird durch die Folgeprodukte nicht beeinflusst, so dass es sich dabei möglicherweise um das Dimere handelt.

Sieht man von diesen Verunreinigungen ab, so besteht das ¹H-NMR-Spektrum des Trimethylcyclopentadienylsilans bei Raumtemperatur aus zwei breiten Signalen der Intensitäten 4:1 im Bereich olefinischer bzw. tertiärer Protonen (Fig. 2), sowie einer scharfen Linie bei -3.5 Hz mit der Intensität 9. Beim Abkühlen der Probe verändern lediglich die beiden ersten Signale, die den Fünfringprotonen zuzuordnen sind, ihre Struktur (Fig. 2), nicht jedoch das scharfe Signal der 9 Methylprotonen. Das breite Signal der Olefinprotonen spaltet schliesslich in ein feinstrukturiertes Multiplett

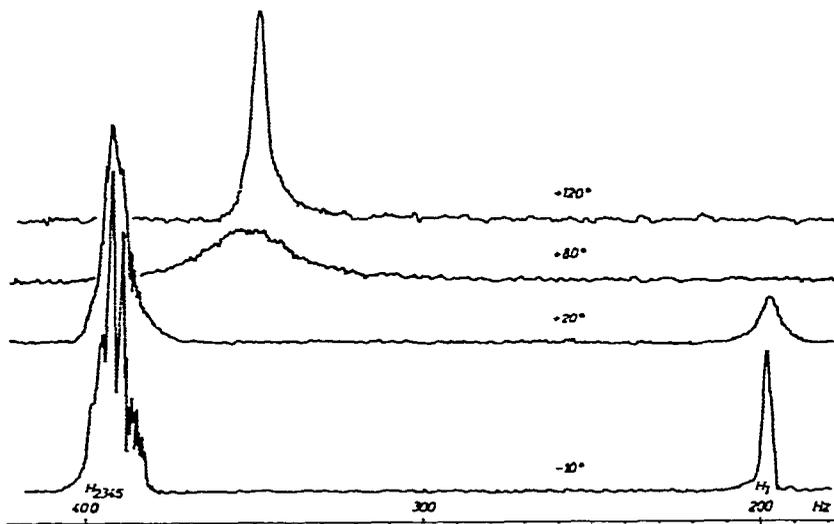


Fig. 2. NMR-Signale der Fünfringprotonen des Trimethylcyclopentadienylsilans bei verschiedenen Temperaturen.

auf; das bei 30° sehr flache Signal des aliphatischen Protons wird immer schärfer und zeigt bei -40° eine deutliche Tripletstruktur. Diese wird durch Kopplung mit den am nächsten benachbarten Olefinprotonen hervorgerufen. Beim Erwärmen der Probe verschieben sich die beiden breiten Signale zu ihrem Schwerpunkt hin und bilden dort ein breites neues (Fig. 2, 80°). Bei höherer Temperatur (Fig. 2, 120°) entsteht daraus eine scharfe Linie, die das Vorliegen von fünf äquivalenten Protonen vor-täuscht. In Wirklichkeit findet nur eine thermische Umlagerung etwa 10^3 mal pro sec statt, die in Fig. 3 angedeutet sei.

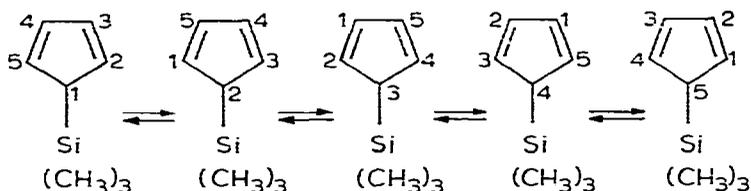


Fig. 3. Schematische Darstellung der Umlagerung bei höheren Temperaturen.

Wie erwartet, zeigt auch die untersuchte Germaniumverbindung $(C_5H_5)_2Ge(CH_3)_2$ ein ähnliches Verhalten. Hier liegt jedoch die Temperatur, die zu einem raschen Bindungswechsel nötig ist, viel tiefer ($\div 50^\circ$). Bei 100° ist das Resonanzsignal der Fünfringprotonen von der gleichen Halbwertsbreite, wie das der Methylprotonen. Das 1H -NMR-Spektrum ist erst bei -50° mit der wirklichen Molekülstruktur zu vereinbaren.

Im Tetracyclopentadienylstannan ist die Umlagerungsenergie so klein, dass das Signal der Fünfringprotonen selbst bei -60° als scharfe Linie, die von Satelliten begleitet ist⁹, erscheint. Das Auftreten von nur zwei Satelliten auf jeder Seite des

C_5H_5 -Protonensignals – $J(^{117}Sn-C-^1H = 25.9 \text{ Hz})$; $J(^{119}Sn-C-^1H = 26.9 \text{ Hz})$ – deutet auch auf die Äquivalenz der 5 Protonen.

Die Untersuchungen an den Cyclopentadienylzinn-Verbindungen⁹ zeigten sehr schön, dass die Zahl der an das Zentralmetall gebundenen Ringliganden die PMR-Spektren nur geringfügig beeinflusst. Daher sind die langsamere Umlagerung beim $(CH_3)_3SiC_5H_5$ und die rascher erfolgende beim $(CH_3)_2Ge(C_5H_5)_2$ und $Sn(C_5H_5)_4$ hauptsächlich durch die Variation des Zentralatoms bedingt.

Schliesslich müsste auch Valenztautomerie auftreten, wenn der Cyclopentadienyl-Rest an ein C-Atom gebunden ist, das leicht Carboniumionen zu bilden vermag. An *tert*-Butylcyclopentadien konnte jedoch der Effekt nicht beobachtet werden, da beim Erwärmen der Probe irreversible Änderungen in NMR-Spektrum auftraten.

Substituiert man den Fünfring, verwendet man also z.B. an Stelle von Cyclopentadienyl- Methylcyclopentadienyl-Reste – etwa im $(CH_3C_5H_4)_4Sn$, einer gelben, stabilen Flüssigkeit – so zeigt das NMR-Spektrum, dass der Cyclopentadienylring ausschliesslich mit dem methylierten C-Atom an das Zinn gebunden ist. Auch bei 160° ist keine Verschiebung der Ringprotonensignale, die eine Valenztautomerie anzeigen würde, erkennbar. Durch Ringsubstitution wird also die thermische Umlagerung erschwert bzw. ganz verhindert^{1,9}.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass hier erstmals der Nachweis geführt werden konnte, dass der Mechanismus der "Valenztautomerie" nicht nur bei Kohlenstoffverbindungen, sondern auch bei Derivaten seiner schwereren Homologen auftreten kann. Aus den aus dem NMR-Spektrum des $(CH_3)_3SiC_5H_5$ abschätzbaren Umlagerungsfrequenzen von $\sim 10 \text{ Hz}$ bei 0° und $\sim 1000 \text{ Hz}$ bei 80° gelangt man mit Hilfe einer Arrhenius-Gleichung zu einem Wert für die Potentialschwelle von $\sim 3 \text{ kcal/Mol}$ bei der Umlagerung bei Raumtemperatur.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung des NMR-Spektrometers verbindlichst, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, (C.G.K.) und der International Nickel Company, Ltd. (H.P.F.) für grosszügige finanzielle Unterstützung.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die Protonenresonanzspektren von Metall- σ -Cyclopentadienylen der IV. Gruppe bei verschiedenen Temperaturen angegeben und auf der Grundlage einer Valenztautomerie diskutiert.

SUMMARY

The proton resonance spectra of metal σ -cyclopentadienyls of Group IV at various temperatures are reported and discussed in terms of a valency tautomerism.

LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ UND C. G. KREITER, *J. Organometal. Chem.*, **4** (1965) 198.
- 2 C. G. KREITER, Dissertation, Universität München, Juli 1964.

- 3 G. WILKINSON UND F. A. COTTON, *Progr. Inorg. Chem.*, 1 (1959) 51.
- 4 H. P. FRITZ UND K.-E. SCHWARZHANS, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1390.
- 5 G. WILKINSON UND T. S. PIPER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 32.
- 6 T. S. PIPER UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 7 W. VON E. DOERING UND W. R. ROTH, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 27; *Tetrahedron*, 19 (1963) 715.
- 8 A. C. COPE UND E. M. HARDY, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 441.
- 9 H. P. FRITZ UND C. G. KREITER, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 323.
- 10 R. W. MARTIN, U.S. Patent 2,667,501, Jan. 26, 1954.
- 11 K. C. FRISCH, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6050.
- 12 G. GILMAN UND L. A. GIST, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 250.
- 13 J. T. ARNOLD UND M. E. PACKARD, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 1608.
- 14 W. STROHMEIER UND R. M. LEMMON, *Z. Naturforsch.*, 14a (1959) 109.

J. Organometal. Chem., 4 (1965) 313-319