

Ein Reaktivitätsvergleich von Cyclopentadien-Derivaten mit IVb- und/oder Vb-Element-Liganden: Umsetzungen mit Vb-Elementhalogeniden und mit Titan-tetrachlorid

Peter Jutzi und Manfred Kuhn
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 8700 Würzburg, Am Hubland

(Eingegangen den 5. April 1979)

Summary

The reactivity of element substituted cyclopentadienes (el = Si, Ge, Sn, As, Sb) is compared by reactions with Vb-element halides and with titanium-tetrachloride. Hereby already known cp-element compounds and new cyclopentadienyl-titaniumtrichlorides with silicon, germanium, tin, arsenic and antimony substituted cp-rings are formed. The ^1H -n.m.r. spectra of these complexes are described. The following row of reactivity is found for the investigated element substituted cyclopentadienes: $\text{el} = \text{AsMe}_2 < \text{SiMe}_3 < \text{GeMe}_3 < \text{SbMe}_2 < \text{SnMe}_3$.

Zusammenfassung

Die Reaktivität von Element-substituierten Cyclopentadienen (El = Si, Ge, Sn, As, Sb) wird durch Umsetzungen mit Vb-Element-Halogeniden und mit Titan-tetrachlorid verglichen. Hierbei entstehen bereits bekannte Cp-Element-Verbindungen und neue, am Cp-Ring silicium-, germanium-, zinn-, arsen- und antimonsubstituierte Cyclopentadienyltitantrichloride. Die ^1H -NMR-Spektren dieser Komplexe werden beschrieben. Für die untersuchten Element-substituierten Cyclopentadiene wird folgende Reaktivitätsreihe gefunden: $\text{El} = \text{AsMe}_2 < \text{SiMe}_3 < \text{GeMe}_3 < \text{SbMe}_2 < \text{SnMe}_3$.

In der Literatur sind mehrere Cyclopentadien-Derivate beschrieben worden, die Elemente aus der vierten und fünften Hauptgruppe als Liganden tragen. An diesen Verbindungen interessierte bisher hauptsächlich deren dynamisches Verhalten: in Abhängigkeit vom jeweiligen Element beobachtet man unterschiedliche Aktivierungsenergien für sigmatrope Umlagerungen. Monocyclopentadienylsilane, -germane und -stannane sind vor allem von Sergejew und Mitarbeitern NMR-spektroskopisch genauer untersucht worden [1], Arbeiten über Monocyclopentadienylarsine, -stibine und -bismutine kommen aus der Gruppe von Lorberth [2] und aus unserem Arbeitskreis [3,4].

Über die Reaktivität der IVb- und Vb-Element-substituierten Cyclopentadiene liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor. Die große Reaktionsbereitschaft der Cp-Sn-Bindung wurde in einigen Fällen zur Übertragung des Cyclopentadienyl-liganden auf Übergangsmetalle ausgenutzt [5,6,7,8]. Die Cp-Si-Bindung zeigt bei analogen Reaktionen eine vergleichsweise geringere Reaktivität [6,9]. Wir konnten zeigen, daß sich Cyclopentadienylsilane sehr gut zur Übertragung von Cp-Liganden auf andere Hauptgruppenelemente eignen [3,4,10]. Im folgenden beschreiben wir Experimente, in welchen wir die Reaktivität von einigen Cyclopentadienen vergleichen, die mit IVb- und/oder Vb-Element-Liganden substituiert sind. Diese Untersuchungen zeigen eine deutlich abgestufte Reaktivität der verschiedenen Cyclopentadienyl-Element-Verbindungen, woraus wichtige Schlüsse für weitere präparative Arbeiten gezogen werden können.

Umsetzungen mit Vb-Element-Halogeniden

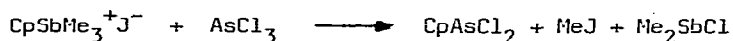
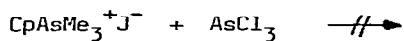
Zur Synthese von Cyclopentadienyldihalogenarsinen und -stibinen haben wir bereits die Reaktivität der Kohlenstoff-Silicium-Bindung ausgenutzt [3,4]. So entstehen bei der Umsetzung des Cyclopentadienyltrimethylsilans mit den jeweiligen Vb-Element-Trihalogeniden unter Trimethylhalogensilanabspaltung in guten Ausbeuten die gewünschten Verbindungen. Nach diesem Syntheseprinzip haben wir nun Cyclopentadienylsilane, -germane, -stannane, -arsine und -stibine mit verschiedenen Halogeniden der Vb-Elemente Arsen und Antimon im Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht; $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch haben wir überprüft, ob eine Umsetzung nach $\text{C}_5\text{H}_5\text{El} + \text{R}_2\text{El}_{\text{Vb}}\text{-Hal} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{El}_{\text{Vb}}\text{R}_2 + \text{ElHal}$ stattgefunden hat. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengestellt. Da alle als Reaktionsprodukte infrage kommenden Cyclopentadienylarsine und -stibine auf anderem Wege schon dargestellt worden sind [3,4,11], bereitet die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale keine Schwierigkeiten. Aus der Tabelle 1 ergeben sich interessante Befunde bezüglich der Reaktivität der jeweiligen Cyclopentadienyl-Element-Verbindungen. Eine deutliche Reaktivitätssteigerung beobachtet man beispielsweise in der Reihe $\text{CpSiMe}_3 < \text{CpGeMe}_3 < \text{CpSnMe}_3$. So setzt sich Cyclopentadienyltrimethylsilan nicht mit Dimethylchlorarsin und Methylchlorarsin, wohl aber mit Trichlorarsin um; Cyclopentadienyltrimethylgerman reagiert dagegen auch mit Methylchlorarsin, Cyclopentadienyltrimethylstannan schließlich auch mit Dimethylchlorarsin. Eine merkliche Reaktivitätssteigerung tritt beim Übergang CpAsMe_2 - CpSbMe_2 ein. So reagiert Methylchlorarsin nicht mit Cyclopentadienyldimethylarsin, wohl aber mit Cyclopentadienyldimethylstibin. Weitere Vergleiche können aus Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1: Reaktionen von Cp-Element-Verbindungen mit Vb-Element-Halogeniden
(siehe Experimentalteil)

	CpAsMe ₂	CpSiMe ₃	CpGeMe ₃	CpSbMe ₂	CpSb(tBu) ₂	CpSnMe ₃
(tBu) ₂ AsCl	-	-	-	-	-	+
Me ₂ AsCl	-	-	-	+	+	+
MeAsCl ₂	-	-	+	+	+	+
AsHal ₃ ⁺	+	+	+	+	+	+
(tBu) ₂ SbCl	-	-	-	--	-	+
Me ₂ SbBr	-	-	-	-	-	+
SbHal ₃ ⁺⁺	+	+	+	+	+	+

⁺Hal: F, Cl, Br, J; ⁺⁺Hal = Cl, J

Die vergleichsweise höhere Reaktivität der Cp-Sb-Bindung zeigt sich auch bei folgenden Umsetzungen, die wir wiederum ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt haben:



Während das Cyclopentadienyltrimethylarsonium-jodid [11] in Trichlorarsin ohne Zersetzung gelöst werden kann, reagiert das analoge Stibonium-Salz [11] mit Trichlorarsin zu Cyclopentadienyldichlorarsin, Methyljodid und Dimethylchlorstibin.

Von den in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen erweist sich das Cyclopentadienyltrimethylstannan als besonders reaktiv, da es sich mit allen eingesetzter, Vb-Element-Halogeniden umsetzt. Diese ausgeprägte Reaktivität zeigt sich auch bei der Umsetzung mit Trimethylchlorstannan in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel (nicht in CS₂ oder in Substanz!), wobei es zu einem schnellen Austausch der Trimethylzinn-Gruppierungen kommt:



Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man ein ausgemittelttes Signal für die Protonen der Me₃Sn-Gruppen, des weiteren verschwindet die Kopplung der Isotope ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn mit den Protonen des Cp-Rings [12].

Vergleichbare Austauschreaktionen haben wir bei anderen Cp-Element-Verbindungen nicht beobachtet.

Umsetzungen mit Titan-tetrachlorid

Eine Bestätigung der beobachteten Reaktivitätsreihe erhielten wir bei der Umsetzung verschiedener IVb- und Vb-Element-substituierter Cyclopentadiene mit Titan-tetrachlorid. Hierbei wird eine Element-substituierte Cyclopentadienyl-einheit auf das Titan übertragen. Die im präparativen Maßstab durchgeführten Experimente sind in den folgenden Gleichungen zusammengefaßt:

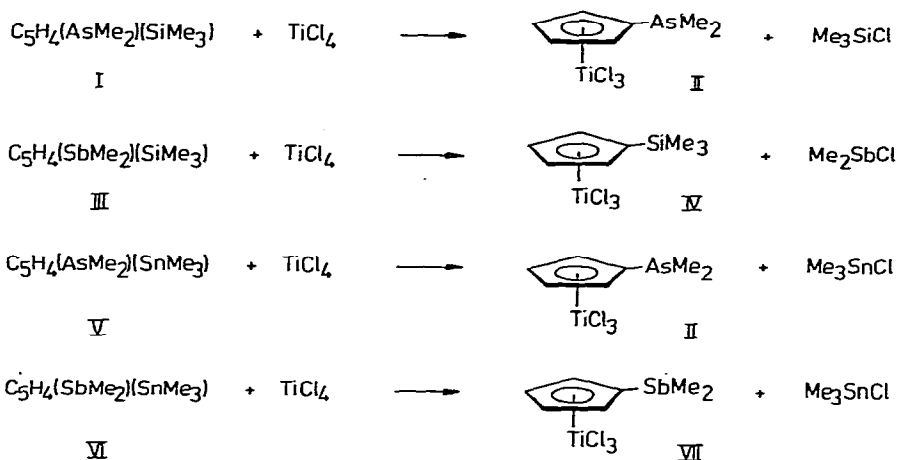


Abbildung 1: Berechnetes (a) und gemessenes (b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Cp-Teil) von IV.

Die Cyclopentadiene I, III, V und VI liegen hauptsächlich in Form der 5,5-Isomeren vor. Während in Verbindung I die Si-C-Bindung leichter gespalten wird als die As-C-Bindung, bleibt in III die Si-C-Bindung intakt. Ein Vergleich der Verbindungen V und VI zeigt, daß in beiden Fällen nur die jeweilige Sn-C-Bindung gelöst wird. Die oben aufgeführten Reaktionen laufen unter schonenden Bedingungen sehr spezifisch ab. Nebenreaktionen werden nicht beobachtet.

Neben den Titankomplexen II, IV und VII haben wir uns auch für die silicium-, germanium- und zinnsubstituierten Verbindungen X, XII und XIV interessiert, die wir aus IX, XI und XIII hergestellt haben. Verbindung IV läßt sich auch aus VIII in guten Ausbeuten darstellen:

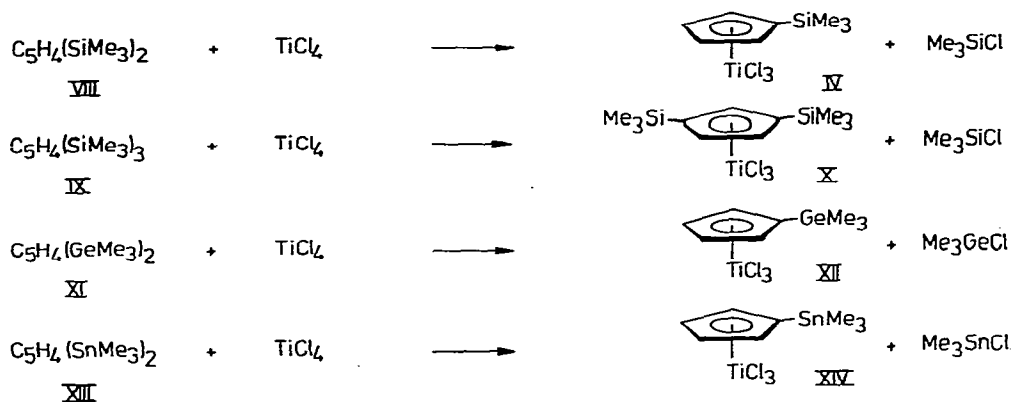
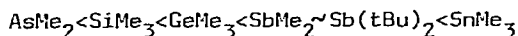


Abbildung 2: ^1H -NMR-Spektrum von X, Cp-Teil.

Das bereits bekannte und deshalb hier nicht näher beschriebene Cyclopentadienyltitantrichlorid kann analog aus Cyclopentadienyltrimethylsilan und Titan-tetrachlorid in hoher Ausbeute und ohne Nebenprodukt (Cp_2TiCl_2) synthetisiert werden.

Reaktivitätsvergleiche

Die Umsetzungen der hier beschriebenen IVb-Element und/oder Vb-Element-substituierten Cyclopentadiene mit Vb-Element-Halogeniden und mit Titan-tetrachlorid ermöglichen die Aufstellung einer Reaktivitätsreihe, in die sich die cyclopentadienständigen Liganden wie folgt einordnen:



Die beobachtete abgestufte Reaktivität sollte sich auch bei anderen als den beschriebenen Reaktionen nützen lassen.

Interessanterweise zeigt sich ein Zusammenhang zwischen der Reaktivität und dem dynamischen Verhalten der Cp-Element-Verbindungen. So nimmt die Aktivierungsenergie für die sigmatropen Umlagerungen der Elementliganden in den jeweiligen Monocyclopentadienyl-Element-Verbindungen in der gleichen Reihenfolge der Liganden ab [1,13]:



$$E_a \quad 15,0 \pm 0,3 \quad 13,0 \pm 1 \quad 9,2 \pm 1 \quad 8,5 \pm 1 \quad 7,8 \pm 1$$

Diese Fakten sind streng genommen nicht miteinander korrelierbar. Es ist aber offensichtlich, daß sowohl bei sigmatropen Umlagerungen als auch bei nukleophilen Substitutionen die Stärke der jeweiligen Element-Kohlenstoff-Bindung eine ent-

scheidende Rolle spielt. Ein Vergleich scheint somit im Rahmen präparativer Arbeiten sehr nützlich.

^1H -NMR-Spektren der Titankomplexe

Die ^1H -NMR-Daten der Komplexe II, IV, VII, X, XII und XIV sind in Tabelle 2 aufgeführt. In den Spektren der mono-ringsubstituierten Verbindungen II, IV, VII, XII und XIV treten die Cp-Protonen in Form zweier Pseudotriplets auf, wie sie für einfach substituierte Metallocene typisch sind [14,15].

Die Zuordnung erfolgte aus einer genauen Analyse des AA'BB'-Spektrums und ist analog zu derjenigen in Silylferrocenen [16] und in Borylferrocenen [14]. Die Kopplungskonstanten wurden durch Spektrensimulation bestimmt. In Abbildung 1 ist der Cyclopentadienylteil des gemessenen und des berechneten Spektrums für Verbindung IV wiedergegeben, in Abbildung 2 der Cp-Teil des ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung X.

Tabelle 2: ^1H -NMR-Daten (δ ppm, JHz) der Verbindungen II, IV, VII, X, XII und XIV sowie deren $\rho_{r,s}$ -Werte; Solvens $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Verb.	H 34	H 25	EiMe_3	J23=45	J24=35	J25	J34	$\rho_{2,3}$	$\rho_{3,4}$
II	7.28	7.08	2.02	3.00	1.70	2.10	2.90	0.59	0.57
IV	7.18	7.03	0.53	3.03	1.76	1.95	2.74	0.59	0.55
VII	7.20	7.04	1.28	3.00	1.70	2.20	3.20	0.59	0.61
XII	7.15	7.02	0.68	3.11	1.71	2.03	2.80	0.60	0.59
XIV	7.22	7.05	0.62 ⁺	2.99	1.70	2.32	3.30	0.58	0.63
	H 2	H 45							
X	7.35	7.20	0.52						

⁺J^{117,119}_{Sn-H}: 54.4, 56.6

Detaillierte Untersuchungen an substituierten Ferrocenen haben gezeigt, daß die meta-Kopplungskonstanten J25 zweier dem Substituenten benachbarter Protonen größer sind als die anderen meta-Kopplungskonstanten J24 [17]. Ähnliche Verhältnisse werden auch bei monosubstituierten Benzolringen angetroffen [18, 19]. Dieser Befund trifft auch für die hier beschriebenen Titankomplexe zu. Die ortho-Kopplungskonstanten zeigen dagegen keinen einheitlichen Trend.

Die Theorie [20] und das Experiment [21, 22, 23] beschreiben einen Zusammenhang zwischen der π -Bindungsordnung $\rho_{r,s}$ (r, s = Indizes der benachbarten C-Atome) und der Größe der vicinalen Kopplungskonstanten. Für Fünfringe ergibt sich folgende Beziehung [21]: $J(\text{Hz}) = 7.12 \rho_{r,s} - 1.18$. Nach einem Vorschlag von Streitwieser [24] besitzen Einfachbindungen ρ -Werte von 0.4, Bindungen in aromatischen Systemen weisen Werte zwischen $\rho = 0.5$ und 0.7 auf, isolierte Doppelbindungen äußern sich in ρ -Werten von 0.8. Die Werte, die sich für die beschriebenen Titankomplexe ergeben, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Hieraus geht hervor, daß wie im Ferrocensystem die $\rho_{2,3}$ und $\rho_{3,4}$ -Werte einander sehr ähnlich sind, d.h. die π -Elektronendichten zwischen C2, C3 und C4 sind von vergleichbarer Größenordnung.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Experimentalteil

Alle Versuche wurden unter N_2 -Atmosphäre und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 und XL 100; Massenspektren: SMI-BH Varian MAT; C,H-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts. Cl-Analyse: Titration nach Aufschluß.

$^1\text{H-NMR}$ -Experimente nach Tabelle 1.

In einem NMR-Rohr wird zu der etwa zweimolaren Lösung der jeweiligen Cyclopentadienyl-Element-Verbindung in Schwefelkohlenstoff oder in Tetrachlorkohlenstoff etwa die doppelte stöchiometrische Menge an Elementhalogenid zugegeben. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur (35°C) spektroskopisch verfolgt. Ein plus-Zeichen in der Tabelle zeigt an, daß innerhalb von fünf Minuten eine nahezu quantitative Umsetzung stattgefunden hat.

η^5 -Dimethylarsinocyclopentadienyl-titan(IV)trichlorid (Verb. II), η^5 -Trimethylsilylcyclopentadienyl-titan(IV)trichlorid (Verb. IV), η^5 -Dimethylstibinocyclopentadienyl-titan(IV)trichlorid (Verb. VII), η^5 -Bis(1.3-trimethylsilyl)cyclopentadienyl-titan(IV)trichlorid (Verb. X), η^5 -Trimethylgermylcyclopentadienyl-titan(IV)trichlorid (Verb. XII) und η^5 -Trimethylstannylcyclopentadienyl-titan(IV)trichlorid (Verb. XIV) (siehe Tabelle 3):

Allgemeine Vorschrift: Zu frisch destilliertem Titantetrachlorid in 30 ml Pentan tropft man unter Rühren und Eiskühlung die ebenfalls frisch destillierten Verbindungen I, III, V, VI, VIII, IX, XI oder XIII, gelöst in jeweils 20 ml Pentan. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und aus Hexan umkristallisiert. Die Mutterlauge wird eingeeengt und analog aufgearbeitet

Tabelle 3: Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten zu den Verbindungen II, IV, VII, X, XII und XIV

Verb.	TiCl ₄ g (mmol)	Cp-EI g (mmol)	Ausb. g (%)	Farbe	Fp. °C	Summen- formel Mol.masse	MS 70eV m/e (%) Fragment	Analysen		
								C	H	Cl
II	a) 5.69(30)	6.66(20)V	4.2(65)	orange	130Zers.	C ₇ H ₁₀ AsCl ₃ Ti	322(1)	26.00	3.18	32.89
	b) 3.79(20)	2.42(10)I	1.9(59)			323.3	M ⁺	25.63	2.89	31.0
IV	a) 7.58(40)	6.31(30) VIII	7.3(83)	gelb	74-75	C ₈ H ₁₃ Cl ₃ SiTi	275(100)	32.96	4.49	36.48
	b) 3.79(20)	2.89(10)III	2.3(79)			291.5	M ⁺ -CH ₃	32.71	4.32	36.1
VII	5.69(30)	7.59(20)VI	4.1(55)	gelb- braun	140Zers.	C ₇ H ₁₀ Cl ₃ SbTi	370(1)	22.71	2.72	28.73
X	7.58(40)	8.48(30)IX	8.3(76)	orange	124-126	C ₁₁ H ₂₁ Cl ₃ Si ₂ I	347(100)	36.32	5.82	29.24
						363.7	M ⁺ -CH ₃	36.27	5.77	28.8
XII	7.58(40)	8.98(30)XI	8.7(86)	hellgelb	66-68	C ₈ H ₁₃ Cl ₃ GeTi	321(100)	28.59	3.90	31.65
						336.0	M ⁺ -CH ₃	28.13	3.82	30.8
XIV	7.58(40)	7.83(20)XII	6.3(82)	hellgelb	39-43	C ₈ H ₁₃ Cl ₃ SnTi	367(56)	25.14	3.43	27.83
						382.1	M ⁺ -CH ₃	25.83	3.61	27.1

I: Dimethylarsino(trimethylsilyl)cyclopentadien[26]; II: Dimethylstibino(trimethylsilyl)cyclopentadien [4];

V: Dimethylarsino(trimethylstannyl)cyclopentadien [26]; VI: Dimethylstibino(trimethylstannyl)cyclopentadien [26];

VIII: Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien [27]; IX: Tris(trimethylsilyl)cyclopentadien [25];

XI: Bis(trimethylgermyl)cyclopentadien [27]; XII: Bis(trimethylstannyl)cyclopentadien [27].

Literatur

- [1] N.M. Sergeyev, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 9, Part. 2, Pergamon Press, Oxford 1973
- [2] P. Krommes und J. Lorberth, J.Organometal.Chem. 88, 329 (1975), 92,181 (1975)
- [3] P. Jutzi und M. Kuhn, Chem.Ber. 107, 1228 (1974)
- [4] P. Jutzi, M. Kuhn und F. Herzog, Chem.Ber. 108, 2439 (1975)
- [5] E.W. Abel, S.A. Keppie, M.F. Lappert und S. Moorhouse, J.Organometal.Chem. 22, (1970) C 31
- [6] E.W. Abel und S. Moorhouse, J.Organometal.Chem. 29, 227 (1971)
- [7] S.A. Keppie und M.F. Lappert, J.Chem.Soc. A 1971, 3216
- [8] E.W. Abel und S. Moorhouse, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1973, 1706
- [9] E.W. Abel und S. Moorhouse, J.Organometal.Chem. 28, 211 (1971)
- [10] P. Jutzi und A. Seufert, Angew.Chem. 88, 333 (1976)
- [11] P. Jutzi und M. Kuhn, J.Organometal.Chem. im Druck
- [12] siehe hierzu: G. Boche, F. Heidenhain und B. Standigl, Angew.Chem. 91,229 (1979)
- [13] M. Kuhn, Dissertation, Univ. Würzburg 1978, Veröffentl. in Vorb.
- [14] Th. Renk, W. Ruf und W. Siebert, J.Organometal.Chem. 120, 1 (1976)
- [15] J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merril und J.C. Smart, J.Organometal.Chem. 27, 241 (1971)
- [16] M.D. Rausch und A. Sigel, J.Organometal.Chem. 17, 117 (1969)
- [17] N. Kamesawa, J.Magn.Res. 11, 86 (1973)
- [18] K. Hayamizu und O. Yamamoto, J.Mol.Spectrosc. 25, 422 (1968), 29, 183 (1969)
- [19] R.E. Mayo und J.H. Goldstein, Mol.Phys. 10, 301 (1966)
- [20] M. Karplus, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2870 (1973)
- [21] W.B. Smith, W.H. Watson, S. Chirajeevi, J.Amer.Chem.Soc. 89, 1438 (1966)
- [22] Z. Yoshida, S. Yoneda und M. Hazama, Chem.Comm. 1971, 716
- [23] N. Jonathan, S. Gordon und B.P. Dailey, J.Chem.Phys. 36, 2443 (1962)
- [24] A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry, S. 172, John Wiley and Sons, Interscience, New York 1961
- [25] P. Jutzi und A. Sauer, J.Organometal.Chem. 50, C 29 (1973);
Yu.A. Ustynyuk, Yu.N. Luzikov, V.J. Mistislavsky, A.A. Azizov und J.M. Pribytkova, J.Organometal.Chem. 96, 335 (1975)
- [26] P. Jutzi und M. Kuhn, J.Organometal.Chem. im Druck
- [27] J.M. Pribytkova, A.V. Kisil, Yu.N. Luzikov, N.P. Makoveyeva,
V.N. Torocheshnikov und Yu.A. Ustynyuk, J.Organometal.Chem. 30, C 57 (1970)