

NEUE ^{13}C -SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR STRUKTUR VON ALLYLMETALL-VERBINDUNGEN

MANFRED STÄHLE und MANFRED SCHLOSSER *

Institut de Chimie Organique de l'Université, Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)
 (Eingegangen den 1. Juni 1981)

Summary

High-resolution ^{13}C NMR spectra of terminally monodeuterated allyl(earth)-alkalimetal compounds confirm earlier structure assignments: allylmagnesium bromide exists in a σ -covalent structure, which rapidly and reversibly goes over into its "metallomeric" mirror-image; allyllithium forms a distorted π -complex; allylpotassium and allylcaesium have the shape of perfectly symmetrical or slightly asymmetrical π -complexes. No NMR spectroscopic evidence is found in tetrahydrofuran solution for the presence of aggregates and mixed aggregates resulting from dimerization or oligomerization of monomeric allylmetal species.

Zusammenfassung

Hochauflösende ^{13}C -NMR-Spektren von endständig monodeutierten Allyl-(erd)alkalimetal-Verbindungen bestätigen die früheren Strukturzuordnungen: Allylmagnesiumbromid liegt in einer σ -Kovalenzstruktur vor, die rasch und reversibel in ihr "metallomeres" Spiegelbild übergeht; Allyllithium bildet einen mehr oder weniger stark verzerrten π -Komplex; Allylkalium und -cäsium besitzen die Gestalt streng symmetrischer oder geringfügig ungleichseitiger π -Komplexe. Zumindest für Tetrahydrofuran-Lösungen gibt es keine kernresonanzspektroskopische Hinweise auf einen Zusammenschluss von monomeren Allylmetall-Verbindungen zu dimeren oder oligomeren Mischaggregaten und Aggregaten.

Unlängst haben wir die lange offene Frage nach der genauen Struktur von Allylmetall-Verbindungen neu aufgegriffen und vermochten sie, zumindest in den Grundzügen, zu beantworten [1]. Dazu bedienten wir uns einer gezielten "Störung" der ^{13}C -Spektren der Organometalle durch Einführung von Alkyl-Substituenten und Deuterium-Atomen. Ein Beispiel erläutert schematisch, wie etwa der Einfluss des schweren Wasserstoff-Isotops davon abhängt, ob es sich um eine "gewöhnliche", aber "oszillierende" oder eine verbrückte, "unbewegliche"

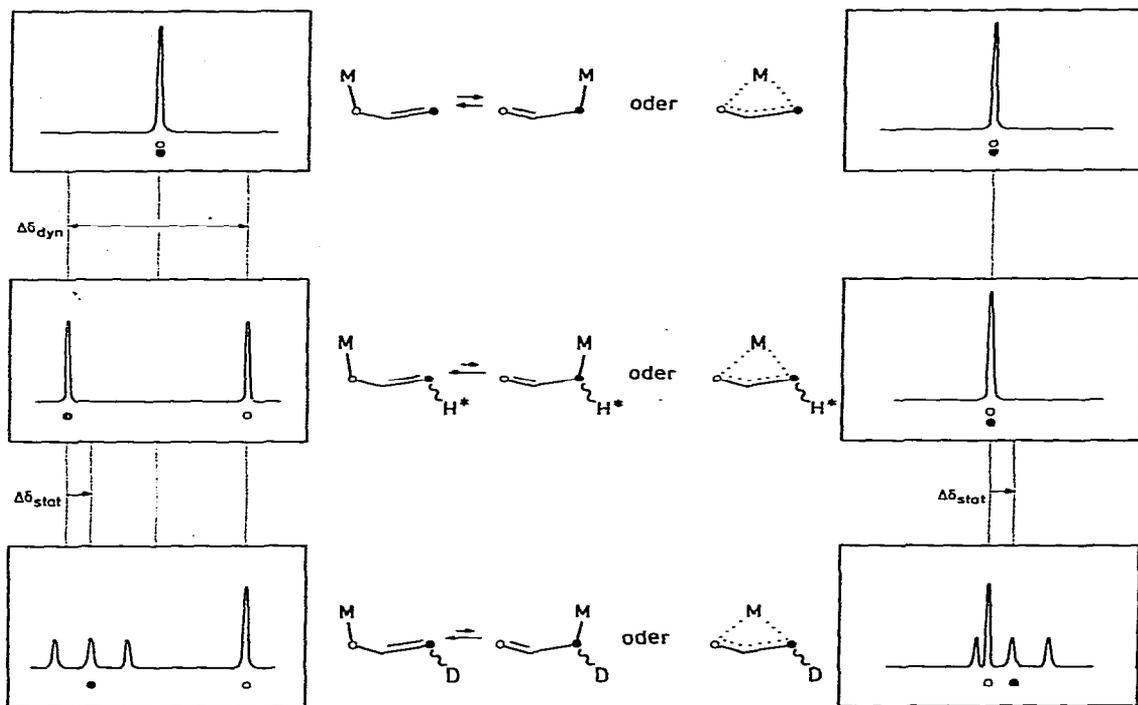
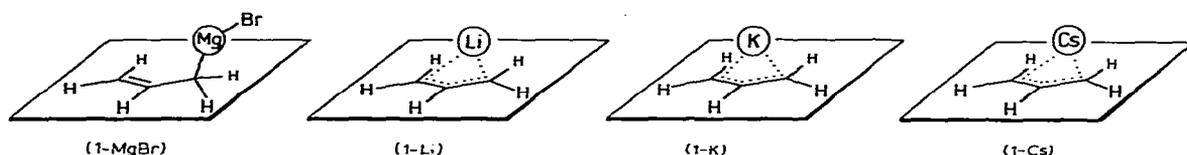


Fig. 1. Obere Zeile: Die ^{13}C -Spektren einer "oszillierenden" σ -Allylmetall-Verbindung und einer verbrückten π -Allylmetall-Verbindung unterscheiden sich nicht. Mittlere Zeile: Ein fiktives Wasserstoff-Isotop H^* , das sich im Wettstreit mit dem leichten Wasserstoff-Isotopen (^1H) häufiger als dieses an der Doppelbindung aufhalten darf, jedoch ansonsten über genau die gleichen magnetischen Eigenschaften verfügt, würde die Unklarheit beseitigen. Bestünde ein Gleichgewicht zwischen zwei oszillierenden σ -Strukturen, so entfielen auf die beiden Komponenten nicht mehr genau gleiche Anteile und es müsste eine Signal-Aufspaltung zwischen dem "mehr olefinischen" und dem "mehr aliphatischen" Kohlenstoff-Kern zu beobachten sein. Das Spektrum eines π -Komplexes hingegen bliebe unverändert. Untere Zeile: Ein Deuterium-Atom (D) benimmt sich wie das fiktive Isotop H^* , indem es ausgeprägter als das leichte Wasserstoff-Isotop die olefinische der aliphatischen Endstellung im Allyl-Rest vorzieht. Die Gleichgewichtslage ist jetzt erreicht, wenn die beiden "isotopomeren" σ -Strukturen z.B. im Verhältnis 52/48 vorliegen. Dieser "dynamische" Isotopeneffekt kann natürlich beim π -Komplex erneut nicht zum Zuge kommen. Das Deuterium beeinflusst die Spektren noch anderweitig, und zwar unabhängig von der Struktur der Allylmetall-Verbindung. Einmal verschiebt es das Signal des Kohlenstoff-Atoms, an welches es unmittelbar gebunden ist, um rund 0.4 ppm nach höherem Feld ("statischer" Isotopeneffekt) und zum anderen verwandelt es dieses Signal in ein 1/1/1-Triplett, weil die übliche Breitbandentkopplung ja nur die von ^1H -Kernen verursachten Aufspaltungen auslöscht.

Struktur mit σ - bzw. π -Bindung zwischen Kohlenstoff-Teil und Metall-Atom handelt (s. Fig. 1, vgl. auch [2]). Je nachdem kommt es zu einer dynamischen Aufspaltung der Signale, die den beiden Allyl-Enden zuzuordnen sind, oder es verschiebt sich, im Grenzfall, allein die Lage des deuterium-tragenden Kohlenstoff-Atoms, und zwar nur um den Betrag des statischen Isotopeneffektes von ungefähr 0.4 ppm, nach höherem Feld, während das Signal des anderen endständigen Kohlenstoff-Atoms an genau der gleichen Stelle erscheint wie die beiden Methylen-Gruppen der entsprechenden nicht-markierten Allylmetall-Verbindung.

Zwischen den einzelnen Alkali- und Erdalkalimetall-Verbindungen, die in Tetrahydrofuran gelöst waren, traten auffällige Unterschiede zu Tage [1].

Zwischen einem Magnesium-Atom und dem organischen Rest besteht augenscheinlich nur eine "gewöhnliche" *monohapto*-Wechselwirkung, wogegen das Kalium, in der Mitte über dem als *trihapto*-Liganden wirkenden Allyl-Teil schwebend, diesen von dem einen Ende bis zum anderen überspannt. Das Allyllithium schliesslich bevorzugt eine Struktur zwischen diesen beiden Grenzfällen. Es bildet weder eine σ -Kovalenzverbindung wie das Allylmagnesiumbromid (1-MgBr), noch einen symmetrischen π -Komplex wie das Allylkalium (1-K) sondern einen verzerren π -Komplex (1-Li). Da das Lithium viel kleiner ist als die schweren Alkalimetalle, kann es offenbar nur zu einer der beiden Endstellungen des Allyl-Teils eine starke Bindungsbeziehung herstellen und bestätigt zur anderen eine längere, also schwächere Bindung.



Um die Genauigkeit der Messungen und damit die Zuverlässigkeit der Aussagen zu erhöhen, haben wir die ^{13}C -Spektren dieser drei Allylmetall-Verbindungen, bisher [1] im 15.08 MHz-Feld aufgezeichnet, im 90.55 MHz-Feld erneut aufgenommen (s. z.B. Fig. 2) und zugleich die Untersuchung auf das Allylcäsium (1-Cs) ausgedehnt (s. Tabelle 1). Eine Gegenüberstellung von neuen und älteren Werten deckt kleinere, zahlenmässige Abweichungen auf, ohne jedoch die früher gezogenen Schlussfolgerungen in Frage zu stellen. So etwa erweist sich nun das Allylkalium (und ebenso das Allylcäsium) als nicht vollkommen regelmässiger, sondern geringfügig verzerren π -Komplex. Möglicherweise herrscht indessen diese leichte Asymmetrie nur bei dem deuterierten Organometall und verschwindet, sobald man zur nicht-markierten Verbindung übergeht.

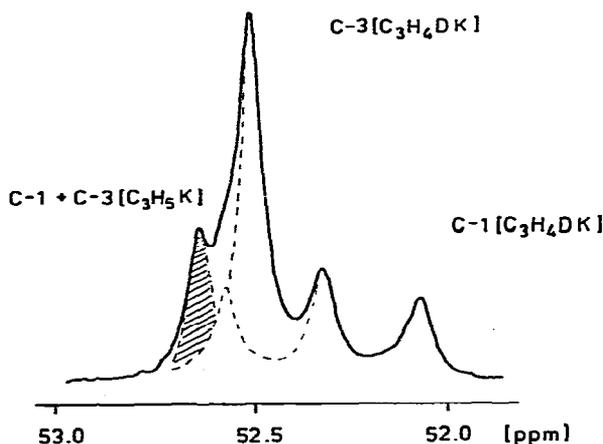


Fig. 2. Ausschnitt aus dem Spektrum eines 8/1-Gemisches aus $[1-^2\text{H}]$ Allylkalium und Allylkalium in Tetrahydrofuran, mit einer Frequenz von 90.55 MHz aufgenommen und bei der Aufzeichnung auf 10 Hz/cm gespreizt.

TABELLE 1

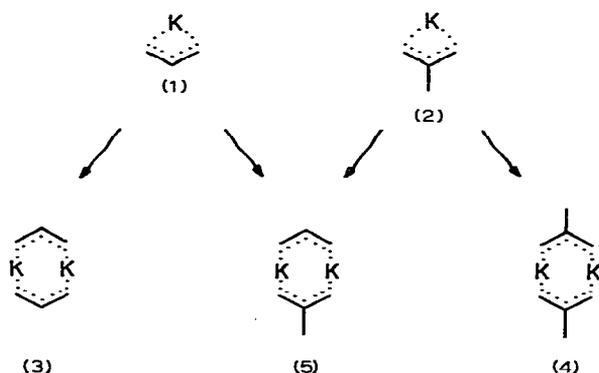
CHEMISCHE VERSCHIEBUNG DER ^{13}C -SIGNALS BEIDER ENDSTELLUNGEN VON $[1\text{-}^2\text{H}]\text{ALLYL-MAGNESIUMBROMID}$, -LITHIUM, -NATRIUM, -KALIUM UND -CÄSIUM BEZÜGLICH DEM ENTSPRECHENDEN SIGNAL DER NICHT-MARKIERTEN ALLYLMETALL-VERBINDUNG (LÖSUNGSMITTEL: TETRAHYDROFURAN).

Allylmetall- Verbindung	Lit. [3]		Lit. [1]		Diese Arbeit				
	$\frac{1}{2}\Delta\delta(\text{C-3})^a$	$J(\text{C, D})$	$\Delta\delta(\text{C-3})$	$\Delta\delta(\text{C-1})$	$\Delta\delta(\text{C-3})$	$\Delta\delta(\text{C-1})$	$J(\text{C, D})$	$\Delta\delta(\text{C-1})$	$J(\text{C, D})$
M = MgBr	—	—	+0,9	-0,5	+0,91	-0,48	b	-0,48	20,8
M = Li	+0,28	—	~0,0	-0,1	+0,23	+0,19	b	+0,19	21,3
M = Na	+0,22	—	—	—	—	—	—	—	—
M = K	<+0,13	—	~0,0	+0,2	+0,14	+0,31	b	+0,31	23,2 c
M = Cs	—	—	—	—	+0,11	+0,34	—	+0,34	23,2 c

^a Da zwei Deuterium-Atome (deren Effekt wohl nicht streng, jedoch näherungsweise additiv ist) in eine der beiden Endstellungen eingeführt worden waren, wurde die beobachtete, isotopebedingte chemische Verschiebung hier halbiert. b Im Bereich 21–23 Hz. c Die Auflösung reicht nicht aus, um den geringen Unterschied in den Kopplungskonstanten, je nach cis- oder trans-Stellung des Deuterium-Atoms, erfassen zu können.

Unabhängig von unseren Arbeiten haben Bywater et al. den Isotopeneffekt auf die ^{13}C -Spektren von *gem*-dideutertem Allyllithium, -natrium und -kalium gemessen [3]. Obschon diese Autoren sich auf keinen Strukturvorschlag festlegen mochten, haben wir ihre Ergebnisse gerne in den Vergleich mit einbezogen (s. Tabelle 1) *.

Man mag natürlich einwenden, alle Strukturbetrachtungen seien müssig, solange keine verlässlichen Angaben über den Aggregationszustand der Allylmetall-Verbindungen vorliegen. Die Angaben über mesomeriestabilisierte Organomagnesium- und Organolithium-Verbindungen sind in der Tat spärlich [5]. Allyllithium soll, wenn bei recht hohen Konzentrationen gelöst, in Diäthyläther einen Aggregationsgrad von wenigstens 10 und in Tetrahydrofuran von wenigstens 1.4 aufweisen [6]. Umgekehrt scheint das verwandte Benzylolithium in Tetrahydrofuran rein monomer aufzutreten [7]. Über die Neigung organischer Derivate des Natriums und Kaliums, sich zu Dimeren oder Oligomeren zusammenzuschliessen, ist so gut wie gar nichts bekannt [5]. Wir haben deshalb Tetrahydrofuran-Lösungen von Allylkalium (1-K) und 2-Methylallylkalium (2-K) zu gleichen Teilen gemischt und längere Zeit aufbewahrt. Das anschliessend aufgezeichnete ^{13}C -NMR-Spektrum erwies sich als blosser Überlagerung der individuellen Spektren von beiden reinen Komponenten. Da die Bildung von Mischaggregaten gegenüber der von einheitlichen Aggregaten allgemein bevorzugt ist [5], durfte man mit dem Auftreten einer neuen Spezies 5, und folglich auch neuer ^{13}C -Signale, rechnen, falls die Dimeren 3 und 4 in nennenswerter Menge entstanden wären **.



Die Reaktionsordnung, gemäss der sich Allylkalium mit ausgewählten Elektrophilen umsetzt, sollte unabhängige Hinweise über seine mögliche Aggregation liefern. Entsprechende kinetische Messungen sind geplant.

* Eine weitere einschlägige Mitteilung [4], kurz nach dem Erscheinen unserer Veröffentlichung [1] eingereicht, soll unberücksichtigt bleiben. Sie betrifft nur eine einzige Verbindung, nämlich Allyllithium, und ausserdem lässt die Spektrenqualität, wie die Autoren selbst meinen, Wünsche offen.

** Sofern Homo-Aggregate (3 und 4) und Hetero-Aggregate (5) nebeneinander vorliegen und ihre Bausteine rasch wechselseitig austauschen, würde man aus 3 und 5 sowie 4 und 5 gemittelte Spektren erhalten, die sich möglicherweise nur geringfügig von den Spektren der Reinverbindungen 3 und 4 unterscheiden. In Diäthyläther (nicht in Tetrahydrofuran) erfahren die Signale des 2-Methylallylkaliums auf Zusatz von Allylkalium eine Verschiebung nach höherem Feld, die knapp ausserhalb der Fehlerstreuung (bei je 4 Messungen) liegt.

Experimenteller Teil

Vorbereitung der Proben

Die benötigten deuterierten Alkene wurden aus den entsprechenden Alkenen hergestellt. Nach der Metallierung mit Butyllithium und Kalium-*t*-butylalkoholat [8,9] wurde mit schwerem Wasser hydrolysiert und dann fraktioniert. Reines Magnesiumbromid und Lithiumbromid erhielt man durch Behandeln von 1,2-Dibromäthan mit Magnesium-Spänen in Diäthyläther bzw. Butyllithium in Pentan und Waschen mit dem gleichen, gründlichst getrockneten Lösungsmittel.

Von $[1(3)\text{-}^2\text{H}]$ Allylkalium wurde ein grösserer Vorrat bereitet. In einen Rundkolben, der eine -200°C kalte Suspension von 40 mmol Trimethylsilylmethylkalium in 100 ml Pentan [10] enthielt, wurden ungefähr 100 mmol $[3\text{-}^2\text{H}]$ Propen einkondensiert: Ein Rückflusskühler, von -40°C kaltem Methanol durchströmt, verhinderte nach dem Entfernen des Kältebades das Entweichen des Gases. Nach zweitägiger Reaktionsdauer wurden jeweils 7 ml der Suspension mit der Pipette in ein mit Stickstoff gefülltes Schlenkrohr überführt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde bei -75°C eine vorgekühlte Mischung aus 7 ml Tetrahydrofuran, 1 ml $[^2\text{H}_6]$ Benzol und 0.1 ml Tetramethylsilan zugefügt. Die so erhaltene Lösung wurde mit einer vorher mit Stickstoff gespülten Pipette in ein Zentrifugenglas gebracht, das vorher mit Stickstoff gefüllt worden war und anschliessend unter strömendem Stickstoff mit einer Gummikappe verschlossen wurde. Beim Zentrifugieren schied sich vor allem das Amalgam ab, das zusammen mit dem Trimethylsilylmethylkalium [10] entstanden war. Danach entnahm man dem Gefäss mit einer gasdichten Spritze ungefähr 4 ml Lösung. Die Spritze entleerte man in ein 10 mm Kernresonanzrohr, das an einem gewöhnlichen Glasrohr angeschmolzen war, das oben in einer Schlifffülse endete und von einem seitlichen Ansatz her mit Stickstoff durchspült wurde. Nach dem Füllen wurde die auf -200°C gekühlte Probe dreimal bei 10^{-6} mmHg entgast. Dann wurde das NMR-Rohr unter Hochvakuum abgeschmolzen.

$[1(3)\text{-}^2\text{H}]$ Allylcäsium wurde auf gleiche Weise erhalten, jedoch ausgehend von nur 4 mmol Trimethylsilylmethylcäsium, das ganz entsprechend wie die Kalium-Verbindung [10] gewonnen worden war. Das 2-Methylallylkalium (2) wurde im 5 mmol-Massstab hergestellt, wobei das Alken nicht einkondensiert, sondern einpipettiert wurde. Brauchte man Magnesium- oder Lithium-Verbindungen, so wurde die Allylkalium-Lösung nach dem Zentrifugieren mit MgBr_2 bzw. LiBr versetzt, 30 min gerührt und erneut zentrifugiert, ehe man sie in das NMR-Rohr einfüllte.

Aufnahme des Spektrums

Die Spektren wurden mit einem Bruker-Spektroskop-Gerät WH-360 über eine Breite von 20 000 Hz, in 32 000 Punkte zerlegt, aufgezeichnet. Die durchschnittliche Pulszahl betrug 3000, das Aufnahmeintervall 0.82 s. Die ^{13}C -Verschiebungen und ^{13}C , ^1H -Kopplungskonstanten liessen sich meist auf ± 0.2 ppm bzw. ± 1.5 Hz genau reproduzieren.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Bern, unterstützt. (Gesuch Nr. 2.128.0-78).

References

- 1 M. Schlosser und M. Stähle, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19** (1980) 487.
- 2 M. Saunders, L. Telkowski und M.R. Kates, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 8070.
- 3 S. Brownstein, S. Bywater und D.J. Worsfold, *J. Organometal. Chem.*, **199** (1980) 1.
- 4 W. Neugebauer und P.v.R. Schleyer, *J. Organometal. Chem.*, **198** (1980) C1.
- 5 M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, § 1.2, Springer Verlag, Berlin, 1973.
- 6 P. West, J.I. Purmort und S.V. McKinley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1980) 979.
- 7 P. West und R. Waack, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 4395.
- 8 M. Schlosser, J. Hartmann und V. David, *Helv. Chim. Acta*, **57** (1974) 1567.
- 9 J. Hartmann, R. Muthukrishnan und M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta*, **57** (1974) 2261.
- 10 J. Hartmann und M. Schlosser, *Synthesis* (1975) 328; *Helv. Chim. Acta*, **59** (1976) 453.