

METALLOTROPIE DES ALLYLMAGNESIUMS; STRUKTUR UND NMR-LINIENFORMANALYSE VON CYCLOPENTADIENYL(2-METHYLALLYL)-MAGNESIUM

REINHARD BENN*, HERBERT LEHMKUHL, KLAUS MEHLER und ANNA RUFINSKA

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. März 1985)

Summary

Low temperature ^1H and ^{13}C NMR spectra at 9.4 T of cyclopentadienyl(2-methylallyl)magnesium (**1**) dissolved in THF confirm that the allyl group is σ -bonded to Mg. **1** is fluxional: in THF solutions for the equilibration of the terminal allyl-carbon atoms the activation parameters E_a 13.0 kcal/mol and ΔS^\ddagger +6.5 e.u. were obtained by line shape analysis of the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spectra. The mechanism of rearrangement is discussed.

Zusammenfassung

Tiefemperatur- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei 9.4 T zeigen, dass in THF-Lösungen von Cyclopentadienyl(2-methylallyl)magnesium (**1**) die Allylgruppe an Mg σ -gebunden ist. **1** hat eine fluktuierende Struktur: In THF-Lösungen wurden für das Äquilibrieren der terminalen Allyl-C-Atome mittels Linienformanalyse der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren die Aktivierungsparameter E_a 13.0 kcal/mol und ΔS^\ddagger +6.5 e.u. ermittelt. Der Mechanismus der Umlagerung wird diskutiert.

Einleitung

Allylliganden in Organometallverbindungen können entweder als delokalisierte Systeme η^3 - oder mit lokalisierten π -Elektronen entsprechend einem η^1 -2-Propenylrest an Metall gebunden vorliegen [1,2]. Allylmagnesiumverbindungen sind markante Beispiele für Systeme, die sich aufgrund ihrer ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektren nicht ohne weiteres in diese beiden Kategorien einteilen lassen [2,3], da sie in Lösung fluktuierendes Verhalten zeigen und selbst bei hohen Magnetfeldern und tiefen Temperaturen ihren wahren Allyl-Bindungstyp über eine Änderung der NMR-Linienform bislang nicht zu erkennen gegeben haben. Unter Anwendung der Isotopen-Störtechnik [4] war es jedoch möglich, bei dem (bzgl. der NMR-Zeitskala) schnell austauschenden Allylrest in AllylMgBr die Bindung des Allyls an Mg als η^1 -Typ zu erkennen [5]. Zu gleichem Ergebnis gelangte man auch für Allylmagnesiumhydrid aufgrund von ab-initio-MO-Berechnungen [6]. Kürzlich haben wir gezeigt, dass die ^{25}Mg -NMR-Resonanz als ein Indikator für den vorliegenden Bindungstyp benutzt

werden kann [7]. Wir haben jetzt eine Allylmagnesiumverbindung gefunden, an der unseres Wissens erstmals das fluktuierende Verhalten der Allylgruppe mittels einer NMR-Linienformanalyse näher verfolgt werden kann und sich die Aktivierungsparameter für diesen Prozess ermitteln lassen.

Ergebnisse und Diskussion

Cyclopentadienyl(2-methylallyl)magnesium (**1**) lässt sich auf dem in anderen Fällen bereits früher beschriebenen Weg [8,9] durch Reaktion der entsprechenden symmetrischen Organomagnesiumverbindungen in Ether oder THF darstellen [10]. Die 24.5 MHz ^{25}Mg -NMR-Spektren einer 1 : 1 Mischung von Bis(cyclopentadienyl)magnesium (**2**) und Bis(2-methylallyl)magnesium (**3**) in THF liefern ein Signal bei $\delta - 14.7$ ppm ($\delta(^{25}\text{Mg})(\mathbf{2}) - 33.8$ und $\delta(^{25}\text{Mg})(\mathbf{3}) + 70.4$ ppm [7]). Mit überschüssigem **2** (bzw. **3**) findet man zwei ^{25}Mg -Signale, und zwar für **1** und **2** (bzw. **3**). Hierin sehen wir einen direkten Hinweis für die Existenz der unsymmetrischen Verbindung **1**.

Die Hochfeld (9.4 T)- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von in THF gelöstem **1** sind temperaturabhängig. Im ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -Spektrum werden bei 193 K vier Signale für die C-Atome der 2-Methylallylgruppe gefunden. Aus der Anzahl der Signale, den chemischen Verschiebungen und den $J(\text{C,H})$ -Kopplungskonstanten (vgl. Experimentelles) schliessen wir, dass die 2-Methylallylgruppe an das Magnesium η^1 -gebunden ist: Die $^1J(\text{C,H})$ -Kopplungen des terminalen C-Atoms **3** sind mit 151.5 und 149.0 Hz nahezu gleich gross. Im Gegensatz hierzu werden in delokalisierten Allylkomplexen des Li, Na und K [11] infolge der unterschiedlichen Abwinkelung der *syn*- und *anti*-Protonen unterschiedliche $^1J(\text{C,H})$ -Kopplungen beobachtet. $^1J(\text{C}(1),\text{H})$ war nicht ohne weiteres zu ermitteln, da im protonenentkoppelten Spektrum das Multiplett des C(1)-Atoms von dem des Methyl-C(4)-Atoms überlagert ist (vgl. Fig. 1a).

Wir haben daher die DANTE-Technik [12] zur selektiven Anregung des α -C-Atoms und zur Bestimmung seiner $J(\text{C}(1),\text{H})$ -Kopplungen benutzt (vgl. Fig. 1b). Die $^1J(\text{C}(1),\text{H})$ -Kopplung beträgt 115 Hz und liegt damit im Erwartungsbereich für an elektropositive Metalle σ -gebundene CH_2 -Gruppen [13]. Die $^3J(\text{C}(4),\text{H})$ -Fernkopplungen sprechen ebenfalls für eine σ -gebundene 2-Methylallylgruppe, da man unterschiedliche $^3J(\text{C,H})$ -Kopplungen von C(4) auf H(3)-*Z* und H(3)-*E* einerseits sowie gleiche Kopplungen auf die α -Protonen andererseits findet. Die ^1H -NMR-Parameter von **1** (vgl. Tab. 1) sind mit dieser Interpretation in guter Übereinstimmung.

Der Bindungstyp des Cyclopentadienylrestes an Mg lässt sich aus den NMR-Spektren nicht zweifelsfrei ermitteln. In Analogie zu der Kristallstruktur von $\eta^5\text{-CpMgBr}$ Tetramethylethylendiamin [14] nehmen wir auch für **1** an, dass der Ligand η^5 an Mg komplexiert ist. Gestützt wird diese Annahme durch die ^{25}Mg -Verschiebung von **1** bei $\delta - 14.7$ ppm [7] und durch die relativ geringe Halbwertsbreite dieses Signals ($W_{1/2}$ 710 Hz) (T 343 K).

Das fluktuierende Verhalten von **1** in Lösung äussert sich in einer temperaturabhängigen Änderung der Linienform sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (vgl. Fig. 2). An THF Lösungen von **1** wurde eine Linienformanalyse für die ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -Spektren im Bereich zwischen 203 und 330 K durchgeführt. Bei einem Zwei-Plätze-Austausch wurde E_a 13 kcal/mol und $\Delta S^\ddagger + 6.5$ e.u. erhalten (vgl. Tab. 1). In Ether kann der Bereich des langsamen Austauschs weder im ^1H - noch im ^{13}C -Spektrum erreicht werden, so dass hier eine deutlich geringere

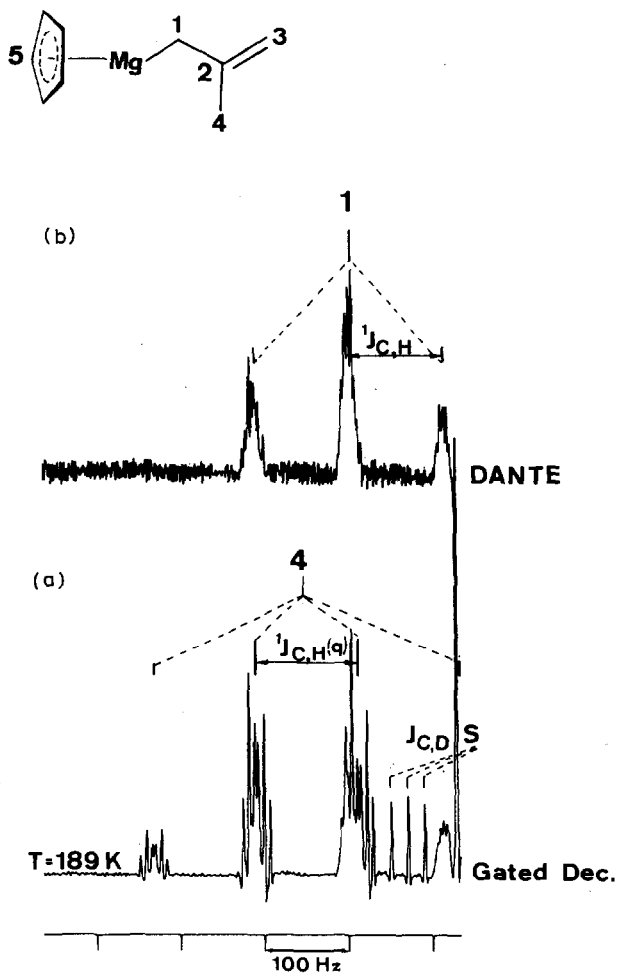
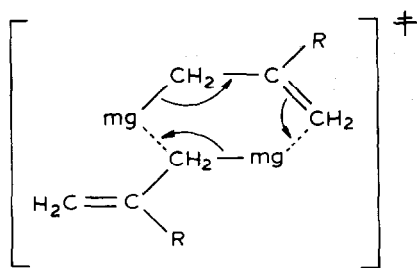


Fig. 1. Ausschnitte aus dem 100.6 MHz ^{13}C -Spektrum von **1** bei T 189 K. (a) Die Multipletts von C(4) und C(1) sind im protonengekoppelten ^{13}C -Spektrum überlagert. (b) Selektive Anregung von C(1) und Aufnahme dieses Signals ohne Protonenkopplung führt zu einfach analysierbaren Spektren. (S bezeichnet Restsignale vom Lösungsmittel THF- d_8).



SCHEMA 1.

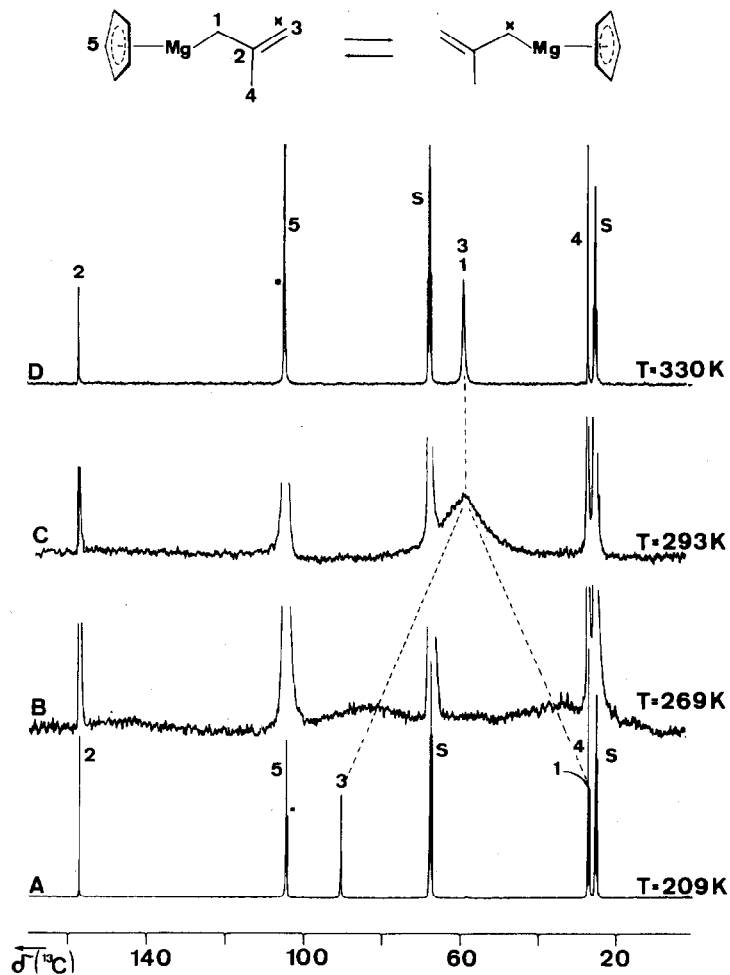


Fig. 2. 100.6 MHz $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1**, gelöst in $\text{THF-}d_8$, bei verschiedenen Temperaturen. * $\text{Cp}_2\text{Mg}(\text{THF})_n$.

Barriere für den Metallotropieprozess angenommen werden muss. Dieser Befund spricht gegen einen intramolekularen Prozess mit einem polaren Übergangszustand und eher für eine intermolekulare Allylumlagerung gemäss Schema 1 so wie sie im Falle der Allyltopomerisierung beim Diallylzink nachgewiesen wurde [15].

Allerdings ist die ermittelte Aktivierungsentropie für einen solchen cyclischen Übergangszustand recht hoch, so dass anzunehmen ist, dass der für die Umlagerung notwendigen Assoziation zweier Allylmagnesiummoleküle eine Abdissoziation von Solvensmolekülen vorgelagert ist.

Experimentelles

Darstellung

Bis(2-methylallyl)magnesium (3). Beim Versuch, aus Lösungen von 1380 mmol 2-Methylallylmagnesiumchlorid in 2 l Ether MgCl_2 möglichst quantitativ durch

Zugabe von 910 mmol 1,4-Dioxan in 400 ml Ether auszufällen [10], wird auch die überwiegende Menge von **3** als Dioxanat ausgeschieden. Nach Filtrieren des Niederschlages lässt sich **3** mit siedendem Ether extrahieren; nach Abziehen des Ethers von Extrakt und Trocknen i. Vak. wurden 456 mmol (66%) **3** · 1,4-Dioxan als farbloses Pulver erhalten. Gef.: Mg, 10.9. $C_{12}H_{22}MgO_2$ (222.6) ber.: Mg, 10.92%. Durch Erhitzen auf 120°C/0.001 Torr kann das komplexgebundene Dioxan abgespalten werden, als Rückstand verbleibt reines **3**. Gef.: Mg, 17.5. $C_8H_{14}Mg$ (134.5) ber.: Mg, 18.08%. 1H -NMR (60 MHz; THF- d_8 ; TMS 0 ppm): $\delta(H(1),H(3))$ 2.31 (s, 4H), $\delta(H(4))$ 1.66 (s, 3H).

Cyclopentadienyl(2-methylallyl)magnesium (1). Eine Lösung von 372.3 mg (2.41 mmol) Dicyclopentadienylmagnesium (**2**) in 5.5 ml THF wurde zu 324.0 mg (2.41 mmol) **3** gegeben. Unter geringer Erwärmung entsteht eine klare Lösung von **1**.

NMR-Spektroskopie

Alle hier angegebenen Daten stammen aus NMR-Spektren bei 9.4 T (400 MHz (1H)). Die 1H -NMR-Verschiebungen sind als δ -Werte angegeben und auf die Restsignale der α -Protonen von THF- d_8 ($\delta \approx 3.58$ ppm) als innerer Standard bezogen. $T = 193$ K: $\delta(H(1))$ 0.37, $\delta(H(3)-E)$ 3.54, $\delta(H(3)-Z)$ 3.66, $^2J(H(3)-Z, H(3)-E)$ 4 Hz, $\delta(H(4))$ 1.56, $\delta(Cp)$ 5.97. Die Zuordnung der Signale von H(3)-*E* und H(3)-*Z* (Nomenklatur bzgl. Substituenten höherer Priorität) erfolgte mittels NOE-Differenzspektroskopie [16]. Bei $T = 300$ K liegt das Signal der äquivalenten terminalen Protonen bei δ 2.04 ppm.

Die Verschiebungen der ^{13}C -Signale sind als δ -Werte angegeben und auf das α -C-Signal des Lösungsmittels THF- d_8 bei $\delta \approx 67.40$ ppm als innerer Standard bezogen. $T = 193$ K: $\delta(C(1))$ 26.86, $^1J(C(1), H(1))$ 115, $^3J(C(1), H(4))$ 4, $^3J(C(1), H(3)-Z)$ 4, $^3J(C(1), H(3)-E)$ 8 Hz; $\delta(C(2))$ 157.21; $\delta(C(3))$ 90.40, $^1J(C(3), H)$ 151.5 und 149.0 Hz; $\delta(C(4))$ 27.33, $^1J(C(4), H)$ 123, $^3J(C(4), H(1))$ 7.0 (tr), $^3J(C(4), H(3)-E)$ 6, $^3J(C(4), H(3)-Z)$ 12 Hz; $\delta(Cp)$ 104.47 ppm; $^1J(C, H)$ 162 Hz. Die Linienformanalyse wurde mit einem modifizierten DNMR2 Programm [17] unter Annahme eines Zwei-Plätze-Austauschs durchgeführt. Die bei den verschiedenen Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 1 aufgelistet.

TABELLE 1

TEMPERATUREN UND ZUGEHÖRIGE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FÜR DEN AUSTAUSCH DER TERMINALEN C-ATOME IN **1**

T (K)	k (s^{-1})
219	60
229	150
239	600
259.5	3000
269	8500
272	13000
275	18000
281	26000
293	56000
310	350000
330	1550000

Die Temperaturen wurden über die Protonenverschiebungen der Methanol-Signale ermittelt. E_a 13.0 ± 0.4 kcal/mol und der Frequenzfaktor $\ln A = 33.62 \pm 0.7$ wurden aus der Arrhenius-Gleichung ermittelt, ΔH^\ddagger 12.48 ± 0.4 und ΔS^\ddagger 6.5 ± 1.4 e.u. sind aus der Eyring-Polani-Auftragung bestimmt. Die angegebenen Fehler entstammen Ausgleichsrechnungen. Bei der DANTE-Sequenz betrug der Abstand der Seitenbandfrequenzen 800 Hz und die Anregungsbandbreite für die ^{13}C -Signale war 8 Hz.

Die ^{25}Mg -NMR-Spektren wurden bei 24.5 MHz und T 310 K aufgenommen. Als Standard wurde $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{D}_2\text{O}$ verwendet (vgl. hierzu auch Lit. 7).

Literatur

- 1 (a) G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter und H. Zimmerman, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 157; (b) K. Vrieze in L.M. Jackman and F.A. Cotton (Hrsg.), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York 1975, S. 441.
- 2 B.E. Mann in F. A. Stone, (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4 (1982) 89.
- 3 H.E. Ziegler und J.D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1976.
- 4 (a) J.W. Faller, H.H. Murray und M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2306; (b) F.A.L. Anet, V.J. Basus, A.P.W. Hewelt und M. Saunders, *ibid.*, 102 (1980) 3945.
- 5 M. Stähle und M. Schlosser, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 497. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 487.
- 6 T. Clark, C. Rohde und P. von R. Schleyer, *Organometallics*, 2 (1983) 1344.
- 7 R. Benn, H. Lehmkuhl, K. Mehler und A. Ruffińska, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 534.
- 8 H.O. House, R.A. Lathan und G.M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, 34 (1967) 2481.
- 9 G.E. Parris und E.C. Ashby, *J. Organomet. Chem.*, 72 (1974) 1.
- 10 K. Nützel in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. XIII/2a, S. 197, Thieme Verlag Stuttgart 1973.
- 11 (a) M. Stähle und M. Schlosser, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 145; (b) R. Benn und A. Ruffińska, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) C27.
- 12 (a) G.A. Moris und R. Freeman, *J. Magn. Reson.*, 29 (1978) 433; (b) Für eine Übersicht über moderne 2D-NMR-Pulstechniken vgl. R. Benn und H. Günther, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 350.
- 13 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press 1972, p. 339.
- 14 C. Johnson, J. Toney und G.D. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, 40 (1972) C11.
- 15 E.G. Hoffman, H. Nehl, H. Lehmkuhl, K. Seevogel und W. Stempfle, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1364.
- 16 R. Benn, A. Ruffińska und G. Schroth, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 91.
- 17 G. Binsch, *DNMR2: QCPE* 140.