

Konstitution und Dipolmomente von α - und β -Dijodecymantren**

(5. Mitt. über Cymantrenderivate¹)

Von

H. Egger* und H. Falk*

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. Februar 1968)

Die neben dem Monosubstitutionsprodukt bei der direkten Mercurierung von Cymantren entstehenden Di-(chlormeruri)-cymantrene lassen sich glatt zu den entsprechenden Dijodverbindungen umsetzen. Die Konstitutionszuordnung der Dijodecymantrene (α - und β -Isomeren) erfolgte nach Auftrennung mit Hilfe der an **1**, **2** und **3** gemessenen Dipolmomente: Dem höher schmelzenden Isomeren kommt die α -Konstitution zu. Die *IR*- und *NMR*-Daten der genannten Verbindungen werden mitgeteilt.

Di-(chlormeruri)-cymantrenes obtained along with monosubstituted product were converted to the di-iodocymantrenes and the latter separated into the α - and β -isomers. Based on measurement of the dipol moments of **1**, **2**, and **3** the α -structure was attributed to the higher melting isomer. *IR*- and *NMR*-data are presented.

Die Zuordnung des Substitutionstyps disubstituierter Cyclopentadienyl-Metallocene (nämlich α - bzw. β -) ist seit der Entdeckung der „aromatischen Reaktivität“ dieser Verbindungen ein wichtiges, nicht immer einfach lösbares Problem. Es wurde bisher vor allem in der Ferrocenreihe bearbeitet, wo als Komplikation noch die Möglichkeit einer heteroanularen Substitution hinzukommt².

* Unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. W. Breitenbach, zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Cymantren = Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl.

¹ 4. Mitt.: H. Gowal und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **99**, 972 (1968).

² K. Schlögl in: „Topics in Stereochemistry“ **1**, 39 (Hrsg. N. L. Allinger und E. L. Eliel; Interscience 1967).

Im folgenden möchten wir die Konstitutionszuordnung zweier stellungs-isomerer Cymantrene mit Hilfe von Dipolmomentmessungen beschreiben.

Nesmejanow und Mitarb. berichteten über die direkte Mercurierung von Cymantren und die glatte Überführung der Monoquecksilberverbindung in Jodecymantren, welches damit das am leichtesten zugängliche Halogenecymantren ist³.

Bei der Nacharbeitung dieser Versuche gelang die Trennung der immer nebeneinander entstehenden mono- und dimercurierten Verbindungen und des unumgesetzten Cymantrens nicht, wie beschrieben³, durch einfache Lösungsmittelextraktion, wohl aber durch Chromatographie. Dabei fanden wir als zusätzliches Nebenprodukt Dicymantrenyl-Quecksilber (vgl. die Ergebnisse beim Ferrocen⁴!).

Die genannten Autoren waren auf das Problem der α/β -Isomerie des entstandenen Di-(chlormercuri)-cymantrens nicht eingegangen³. Uns gelang in Analogie zum monosubstituierten Derivat auch die Überführung der Diquecksilberverbindung in das entsprechende Dijodid mit Jod in Dimethylformamid in guter Ausbeute. Das Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch der beiden möglichen Dijodide im Verhältnis 1 : 4, wie die Analyse durch *GLC*, *NMR* und Isolierung durch präparative *DC* übereinstimmend ergab. Es handelt sich bei den Dijodecymantrenen um stabile, im Hochvakuum destillierbare Verbindungen mit den Schmp. 70—71 bzw. 50—52° C. Da es sich u. W. um die ersten bekannten disubstituierten Cymantrenderivate mit zwei gleichen Substituenten handelt, von denen beide Isomere vorliegen, schien eine sichere Konstitutionszuordnung von besonderer Bedeutung. Als eindeutige physikalische Methode bot sich hierfür die Messung der Dipolmomente an, die in diesem Fall zwar keine Komplikation durch die Existenz von Konformationsgleichgewichten, wohl aber durch das hohe Eigenmoment des Cymantrens⁵ erfährt. Die α -Verbindung **3** sollte trotz sicherlich zu erwartender gegenseitiger Beeinflussung der benachbarten Jodatome (Induktion, Herausdrängen aus der Ringebene — vgl. die Dihalogenbenzole⁶) von den beiden Isomeren **2** und **3** das signifikant höhere Dipolmoment aufweisen. Übrigens ist ja im Vergleich zum Benzolring am symmetrischen Fünfring durch die Aufweitung des „Zentralwinkels“ von 60 auf 72° eine geringere Beeinflussung benachbarter Substituenten zu erwarten.

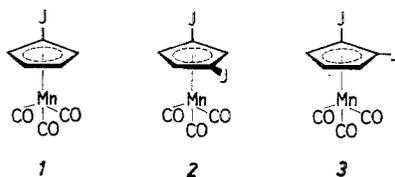
³ *A. N. Nesmejanow, K. N. Anisimow und E. P. Waluewa, Izvest. Akad. Nauk SSSR* **1962**, 1683.

⁴ *S. McVey, I. G. Morrison und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. (C)* **1967**, 1847.

⁵ *H. Falk und G. Haller, Mh. Chem.* **98**, 2290 (1967).

⁶ *C. P. Smyth, „Dielectric Behaviour and Structure“*, McGraw Hill 1955. S. 331.

Eine a-priori-Berechnung der zu erwartenden Momente ist beim Cymentren nicht möglich, da das Partialmoment des Cymentrens durch einen Substituenten etwas verändert wird⁷. Für die vorliegende Problemstellung (Zuordnung von α - und β -Struktur zu gemessenen Gesamtmomenten) ist dies aber ohne Bedeutung, da bei **2** und **3** ja jeweils die beiden gleichen Substituenten am Fünfring vorliegen und damit auch weitgehend gleicher Einfluß auf das Cymentrenpartialmoment anzunehmen ist. Eine experimentelle Kontrolle dafür ergab sich aus dem Vergleich der genauen Lage der $C\equiv O$ -Frequenzen im IR, deren lineare Abhängigkeit vom Partialmoment Metall—Ring *Strohmeier* nachgewiesen hat⁷. Ohne auf diese weitergehende Aufspaltung in Partialmomente einzugehen, spricht die innerhalb 1 cm^{-1} gleiche Lage der $C\equiv O$ -Frequenz von **2** und **3** für die Richtigkeit der obigen Voraussetzung.



Die Interpretation der gemessenen Dipolmomente kann nun folgendermaßen vorgenommen werden: Man nimmt für Monojodycmentren **1** als Partialmoment für die Bindung Ring—Jod (\vec{m}_J) das Moment einer aromatischen Jodverbindung (1,3 D⁶) an, und berechnet damit und dem gemessenen Moment des Jodycmentrens (2,94 D) das Partialmoment für das Cymentren (\vec{m}_{Cm}) für den Fall, daß sich \vec{m}_J und \vec{m}_{Cm} rechtwinkelig zusammensetzen. Man erhält so ein korrigiertes Moment \vec{m}_{Cm} von 2,64 D gegenüber 3,2 D⁵ beim unsubstituierten Cymentren. Eine etwaige geringfügige Aufweitung des Winkels (\vec{m}_J , \vec{m}_{Cm}) würde dann eine geringfügige Erhöhung des Wertes von 2,64 D zur Folge haben.

Dieses Prinzip läßt sich nun auf die β -Dijodverbindung **2** anwenden (das sollte ja jene mit dem niedrigeren Moment von 2,54 D sein — Schmp. 50—52° C). Dies geschieht unter der plausiblen Voraussetzung, daß sich die beiden Jodsubstituenten in β -Stellung nicht beeinflussen. Das resultierende Moment aus zwei, an einem aromatischen Fünfring β -ständigen Aryl-Jodmomenten ($\vec{m}_{res. \beta}$) errechnet sich zu 0,80 D. Es wird mit dem gemessenen Moment zusammengesetzt und man erhält dabei ein Partialmoment für das disubstituierte Cymentren (\vec{m}'_{Cm}) von 2,42 D. Diese Größe entspricht der Erwartung, daß die Änderung von \vec{m}_{Cm} bei Einführung

⁷ W. *Strohmeier* und H. *Hellmann*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 481 (1964).

eines zweiten Substituenten kleiner als die Änderung bei Einführung der ersten Gruppe ist.

Mit \vec{m}'_{Cm} dem gemessenen Moment für das Isomere mit dem höheren Gesamtmoment (3), und dem resultierenden Moment aus zwei α -ständigen Aryl—Jod-Momenten ($\vec{m}_{res., \alpha}$) (2,11 D), erhält man (Cosinussatz) jenen Winkel ($\vec{m}_{res., \pi_{CP}}$) um den die Ebene, in der das Moment $\vec{m}_{res., \alpha}$ liegt, aus der ursprünglichen Cyclopentadienylringebene (π_{CP}) formal herausgedreht ist: 14° . Daraus folgt mit Hilfe der aus geometrischen Überlegungen erhaltenen Beziehung $\text{tg}(\vec{m}_{res., \alpha}, \pi_{CP}) = \text{tg}(\vec{m}_J, \pi_{CP})/\cos 36^\circ$, der Winkel, den das einzelne Jodmoment mit der Ringebene (π_{CP}) einschließt, zu 11° . Dieses Ergebnis liegt also durchaus im erwarteten Bereich, was die prinzipielle Richtigkeit der Überlegungen bestätigt. Eine unabhängige Klärung der genauen geometrischen Verhältnisse bei 3 sollte eine Röntgenstrukturanalyse bringen.

Es wurde bei der obigen Vorgangsweise die Annahme gemacht, daß in 1 und in 2 keine (oder nur eine sehr geringe) Deformation des Winkels (\vec{m}_J, π_{CP}) auftritt. Ist dies aber doch der Fall, so ist ein Grenzfall denkbar, bei dem die vektorielle Addition von $\vec{m}_{res.}$ und \vec{m}_{Cm} den Betrag des Gesamtmomentes unverändert läßt. Im Grenzfall könnte man dann zwischen α - und β -Derivat nicht unterscheiden, jenseits desselben würde sich die Größenrelation der Momente für 2 und 3 umkehren. Man kann auf Grund geometrischer Überlegungen zeigen, daß dieser Grenzfall der Beziehung $|\vec{m}_{res.}|/|\vec{m}_{Cm}| = 2 \cdot \sin(\vec{m}_{res.}, \pi_{CP})$ gehorcht. Bei 3 erhält man hierfür einen Wert von 27° für den Winkel ($\vec{m}_{res.}, \pi_{CP}$). Für das β -Isomere 2 errechnet sich ein Wert von 19° . Eine Deformation in dieser Größenordnung bzw. darüber hinaus ist aber aus energetischen Gründen nicht anzunehmen.

Aus den Messungen und der Diskussion der Dipolmomente folgt also, daß dem Isomeren mit dem Schmp. 70 — 71° C die α -Konstitution und der Verbindung mit dem Schmp. 50 — 52° die β -Konstitution zuzuordnen ist.

Eine zusätzliche Stütze erfährt die oben diskutierte Zuordnung durch die NMR-Spektren der beiden Isomeren. Einerseits folgt aus den beiden verschiedenen Kopplungskonstanten der Ringprotonen für das Isomere mit der höheren Kopplungskonstante die α -Struktur, da die α -Kopplung bei Cyclopentadienyl-metallocenen deutlich größer als die β -Kopplung ist⁸. Andererseits zeigt eine unter dem Postulat additiver Substituentenwirkung vorgenommene Berechnung der chemischen Verschiebungen,

⁸ K. L. Rinehart, D. E. Bublitz und D. H. Gustafson, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 970 (1963); M. I. Levenberg und J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2634 (1964).

über die im größeren Zusammenhang berichtet werden soll, ausgezeichnete Übereinstimmung mit den gefundenen Werten.

Für die freundliche Genehmigung zur Benützung der Dipol-Meßanlage danken wir Herrn Prof. Dr. F. Kohler, Physikal.-Chem. Institut der Universität Wien. Die Aufnahme der *NMR*- bzw. *IR*-Spektren verdanken wir Frau Dr. I. Schuster bzw. Herrn Doz. Dr. J. Derkoscch. Schließlich sind wir Herrn Ing. H. Begutter für die Durchführung der gaschromatogr. Kontrollen zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heitzischmikroskop nach Kofler bestimmt (Thermometerablesung). Für die Säulenchromatographie diente Al_2O_3 , stand. nach Brockmann, für die Dünnschichtchromatographie (*DC*) Kieselgel G (Merck). Für die gaschromatographischen Untersuchungen stand ein Varian-Aerograph 1525 B zur Verfügung (*FID*; Säule: 2 m Polyphenyläther auf ABS 70—80, Durchmesser 2 mm; Temperaturprogrammierung). Die Aufnahme der *IR*-Spektren erfolgte auf den Gitterspektrometern 225 bzw. 237 (Perkin-Elmer), die Registrierung der *NMR*-Spektren auf einem Varian-A-60-A-Gerät. Die *DK*-Messungen und die Bestimmung der Brechungsindizes der Lösungen von 1, 2 und 3 erfolgten in Cyclohexan (Benzolgehalt 0,21% [gaschromatogr.]) bei Konzentrationen zwischen 0,1 und 3% auf dem Dipolmeter DM 01 (WTW) bzw. einem Zeiss-Refraktometer ($20,00 \pm 0,01^\circ \text{C}$). Die Daten wurden in der früher beschriebenen Weise ausgewertet⁵.

Direkte Mercurierung von Cymantren³

9,56 g Cymantren (46,8 mMol) wurden in 35 ml absol. Äthanol 75 Min. mit 20,63 g Quecksilber(II)acetat (64,8 mMol) bei 70° gerührt. Die homogene Lösung wurde anschließend bei Raumtemp. in 60 ml einer 10proz. Lösung von CaCl_2 in absol. Äthanol gegossen, das Lösungsmittel zunächst bei Wasserbadtemp. im Vak. entfernt und die zähe Masse dann über Nacht im Exsiccator über CaCl_2 getrocknet, wobei ein gut pulverisierbares Produkt entstand. Auskochen mit Benzol (4×70 ml) ergab eine Lösung, die überwiegend unumgesetztes Cymantren und die Monoquecksilberverb. enthielt (*DC*): Extrakt I.*

Extrakt I lieferte nach Einengen und Chromatographie an Al_2O_3 (4×11 cm) mit Benzol/Hexan (1:1), Benzol und Benzol/ CH_2Cl_2 (4:1, zuletzt 2:1) 3,68 g unverändertes Cymantren (39% des Einsatzes), als darauffolgende Zone 1,09 g (8% d. Th.) Dicymantrenyl-Quecksilber (nach Hochvakuumsublimation Schmp. 179 — 180° , Lit.: 178 — 179°) und schließlich 1,89 g (9% d. Th.) Chlormercuricymantren (aus Äthanol Schmp. 136 — 137° , Lit.: 135 — 136°). Der Hauptanteil (1,20 g) letzterer Substanz wurde durch Extrahieren der hellgelben Zone der Säule und Extrahieren mit CH_2Cl_2 /Aceton gewonnen.

* Der Extraktionsrückstand wurde mit Aceton (3×100 ml) ausgekocht: Extrakt II.

⁵ M. Cais und J. Kozikowski, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5667 (1960).

Dicymantrenyl-Quecksilber:

$C_{16}H_8HgMn_2O_6$. Ber. C 31,67, H 1,33. Gef. C 31,30, H 1,46.

Den eingedampften Extrakt II haben wir ebenfalls an Al_2O_3 (4×14 cm) chromatographiert (Benzol/Aceton 1 : 1, 1 : 2, zuletzt reines Aceton). In den ersten Fraktionen war noch Monosubstitutionsprodukt enthalten. Man erhielt 2,40 g (15% d. Th.) Dichlormercuricymantrene, $C_5H_3Mn(CO)_3(HgCl)_2$ (Isomerengemisch), als glasig erstarrendes Produkt.

Dijod-cymentrene

Die Überführung der Dichlormercuricymantrene in die entsprechenden Dijodverbindungen **2** und **3** erfolgte mit J_2 in Dimethylformamid bei 70° , analog wie für Chlormercuricymantren beschrieben³. Ausb. 81% d. Th.; Sdp._{0,005} 70 — 75° (Kugelrohr; Luftbadtemp.).

$C_8H_3J_2MnO_3$. Ber. C 21,08, H 0,66, J 55,67.

Gef. C 20,91, H 0,93, J 55,88.

Die Auftrennung in die beiden Isomeren durch präp. Schichtchromatographie in Hexan und nachfolgende Hochvak.-Destillation lieferte das langsamere wandernde α -Isomere (**3**) und das schneller wandernde β -Isomere (**2**) im Mengenverhältnis $\alpha/\beta \sim 4 : 1$. Das Isomerenverhältnis und die Reinheit wurden durch *GLC* und *NMR* kontrolliert.

Verbdg.	Schmp.	IR (cm ⁻¹)	NMR (δ in ppm)	μ (D)
1	33—34°	2031*, 1420, 1358, 1023, 863	5,00 (<i>T</i>)** 4,64 (<i>T</i>)**	2,94
2	50—52°	2034*, 1407, 1353, 1330, 1035, 865	5,22 (<i>T</i> , 1H) 4,91 (<i>D</i> , 2H)	} $J = 1,6$ Hz 2,54
3	70—71°	2033*, 1400, 1338, 887	5,03 (<i>D</i> , 2H) 4,69 (<i>T</i> , 1H)	

Die *IR*-Spektren wurden in CCl_4 -Lösung gemessen, die *NMR*-Spektren in $CDCl_3$ mit *TMS* als inneren Standard. Die mit * bezeichnete *IR*-Bande wurde in Cyclohexan gemessen. ** Pseudotripletts eines A_2X_2 -Systems; *D* = Dublett, *T* = Triplet.