

Protonenresonanzspektren von Cyclopentadien, Methylcyclopentadien, Cycloheptatrien und Trimethylsiliciumchlorid

Von WALTER STROHMEIER*, ERMINIO LOMBARDI und RICHARD M. LEMMON

Radiation Laboratory, University of California, Berkeley, USA.

(Z. Naturforsch. 14 a, 106—108 [1959]; eingegangen am 7. Oktober 1958)

Es wurden mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzmethode die Protonenresonanzspektren von monomerem und dimerem Cyclopentadien und Methylcyclopentadien sowie von Cycloheptatrien und Trimethylsiliciumchlorid aufgenommen.

Die *chemical shifts* der Protonenresonanzen wurden unter Verwendung von Cyclohexan als „innerer Standard“ bestimmt.

Monomeres Cyclopentadien besitzt 2 scharfe Resonanzlinien, deren *chemical shift* $\delta_{CH} = +1,1$ ppm und $\delta_{CH_2} = -2,5$ ppm ist. Die 4 CH-Protonen sind äquivalent.

Das Spektrum von monomerem Methylcyclopentadien zeigt Hyperfeinstruktur. 3 Gruppen von Resonanzlinien, entsprechend den CH-, CH₂- und CH₃-Protonen, wurden beobachtet.

Die Dimerisation des monomeren Cyclopentadiens und Methylcyclopentadiens wurde durch Aufnahme der Protonenresonanzspektren zeitlich verfolgt.

Aus dem Spektrum des Cycloheptatriens folgt, daß die α -, β - und γ -Protonen nicht äquivalent sind.

Im Trimethylsiliciumchlorid ist die *chemical shift* der Protonenresonanz $\delta_{CH_3} = -4,8$ ppm.

In Cyclohexan als Lösungsmittel war die *chemical shift* für Cyclopentadien und Methylcyclopentadien im Konzentrationsbereich $x = 0,2 - 0,8$ (x = Molenbruch) von der Konzentration unabhängig.

Methodik und Substanzen

Die Protonenresonanzspektren wurden mit einem High Resolution NMR Spektrometer V 4300 B von Varian Associates (Palo Alto, California, USA.) bei 40 Mc aufgenommen. Die *chemical shift* δ ist definitionsgemäß¹

$$\delta = 10^6 (H_{H_2O} - H_{Res}) / H_{H_2O},$$

wenn H_{H_2O} die magnetische Feldstärke ist, bei welcher die Protonenresonanz des Wassers auftritt, und H_{Res} die Resonanzfeldstärke für die Protonen in der untersuchten Verbindung ist.

Zur Kalibrierung des magnetischen Feldes wurde Äthanol verwendet. Aus dem Abstand der CH₃- und OH-Frequenz von 125 c/s (cycles/sec) bei 30 Mc ergibt sich der CH₃-OH-Abstand der Resonanzlinien zu 4,2 ppm (s. Anm. ²).

Zur Festlegung der *chemical shift* wurden die Substanzen in Cyclohexan gelöst und gemessen. Die Protonenresonanz der CH₂-Gruppe des Cyclohexans wurde dabei als „innerer Standard“ verwendet. Für die *chemical shift* δ_{CH_2} in C₆H₁₂ wurde $\delta_{CH_2} =$

$-3,9$ ppm genommen¹. Zur Festlegung der Protonenresonanz der reinen Verbindungen oder für Lösungen in Benzol wurde Cyclohexan als äußerer Standard verwendet. Die so erhaltenen Werte wurden auf den inneren Standard Cyclohexan empirisch umgerechnet.

*Dimeres Cyclopentadien**: Dieses wurde zweimal bei 50 mm destilliert und die 82°-Fraktion aufgefangan, welche einen Schmelzpunkt von 33 °C hatte³.

Monomeres Cyclopentadien: Dieses wurde durch thermische Spaltung des Dimeren dargestellt⁴. Am Kopf der Kolonne befand sich ein Rückflußkühler, in welchen Wasser von 43° eingespeist wurde. Die Vorlage war auf -80° gehalten. Das Destillat wurde durch Gaschromatographie (Wilkins Aerograph) unter Verwendung von Paraffin-, Ucon-, Carbowax-, Silicon- und Triheptylamin-Substrat auf Reinheit geprüft. Es konnten keine Verunreinigungen nachgewiesen werden.

*Dimeres Methylcyclopentadien**: Die Substanz wurde zweimal bei 30 mm destilliert und die 98°-Fraktion aufgefangan⁵.

Monomeres Methylcyclopentadien: Dargestellt analog zu Cyclopentadien, nur wurde in den Rückflußkühler Wasser von 75° eingespeist. Reinheitsprobe durch Gaschromatographie. Die Substanz erwies sich als einheitlich.

* Appointment, supported by the International Cooperation Administration under a program administered by the National Academy of Sciences. Heimatadresse: Phys.-Chem. Institut der Universität Würzburg.

¹ L. H. MEYER, A. SEIKA u. H. S. GUTOWSKY, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4567 [1953]. In der neueren Literatur wird δ jedoch meist in ppm (parts per million) ausgedrückt, daher der Faktor 10^6 in obiger Formel, an Stelle von 10^5 in der Originalliteratur.

² J. T. ARNOLD, Phys. Rev. **102**, 136 [1956].

* Wir danken der Ethyl Corporation für die zur Verfügung gestellte Substanz.

³ K. UHRIG, E. LYNCH u. H. C. BECKER, Ind. & Eng. analyt. Edit. **18**, 550 [1946]. — C. R. GARDNER, Analyt. Chem. **20**, 331 [1948].

⁴ R. B. MOFFET, Org. Synth. **32**, 41 [1952].

⁵ K. C. EDSON, J. S. POWELL u. E. L. FISHER, Ind. & Eng. **40**, 526 [1948].



Cycloheptatrien: Dargestellt aus Benzol und Diazomethan⁶. Die Substanz wurde durch Gaschromatographie unter Verwendung von Ucon-Substrat gereinigt.

Trimethylsiliciumchlorid: Verwendet wurde ein Präparat der Anderson Chemical Company (Weston, Michigan), welches durch Gaschromatographie von den enthaltenen Chlorwasserstoffspuren befreit wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Die Protonenresonanzspektren von monomerem Cyclopentadien und Methylcyclopentadien, sowie von Cycloheptatrien und Trimethylsiliciumchlorid sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Für Cyclopentadien wurde eine scharfe Resonanzlinie für die CH-Protonen mit $\delta_{CH} = +1,1$ ppm und für die CH_2 -Protonen mit $\delta_{CH_2} = -2,5$ ppm gefunden. Die 4 CH-Protonen sind, da das Spektrum nur eine scharfe Linie für die CH-Protonen aufweist, in bezug auf das am Kern angreifende magnetische Feld äquivalent. Unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen konnte keine Hyperfeinstruktur nachgewiesen werden.

Das Protonenresonanzspektrum des Methylcyclopentadiens besteht aus 3 Gruppen von Linien, welche durch die CH-, CH_2 - und CH_3 -Protonen verursacht werden. Der Schwerpunkt der *chemical shift* ist für $\delta_{CH} \sim +1,1$ ppm und $\delta_{CH_2} \sim -2,5$ ppm.

Da die einzelnen Linien der CH- und CH_2 -Resonanz zum Teil überlagert sind, kann zur Zeit keine Aussage gemacht werden, welche Linien durch Kernspin-Kopplung, second order-Effekte oder durch nichtäquivalente CH-Protonen erzeugt werden. Durch eine Aufnahme des Spektrums bei 60 Mc könnte diese Zuordnung vielleicht durchgeführt werden. Die Möglichkeit, daß es sich bei dem untersuchten Methylcyclopentadien um eine Mischung von 1-Methyl- und 2-Methylcyclopentadien handelt, kann mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden, da es mit Hilfe der Gaschromatographie unter Verwendung von 5 verschiedenen Substraten nicht gelang, die Verbindung in ihre Isomeren aufzuspalten⁷. Es wurde nicht einmal die Andeutung einer „Schulter“ am Chromatogramm beobachtet.

Die Resonanz der CH_3 -Protonen des Methylcyclopentadiens lag bei $\delta_{CH_3} = -3,3$ ppm. Die Linie zeigte eine gerade noch erkennbare Struktur.

Das Protonenresonanzspektrum des Cyclohepta-

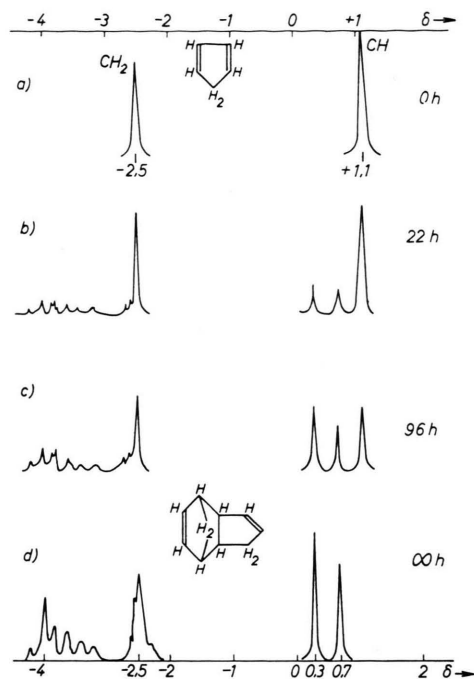


Abb. 1. Protonenresonanzspektrum von a) Cyclopentadien, b) Methylcyclopentadien, c) Cycloheptatrien und d) Trimethylsiliciumchlorid. Die *chemical shift* ist auf den inneren Standard Cyclohexan bezogen (mit δ_{CH_2} in $C_6H_{12} = -3,9$ ppm). Molenbruch x der Verbindungen war $x = 0,8$.

trien zeigt die Resonanz der CH_2 -Protonen bei $\delta_{CH_2} = -3,2$ ppm, während für die CH-Protonen mehrere Liniengruppen, welche zum Teil überlagert sind, gefunden wurden. Die 4 Resonanzlinien bei $\delta_{CH} = -0,5$ ppm können den beiden Protonen in α -Stellung zugeschrieben werden. Durch Kernspin-Kopplung mit den Protonen der CH_2 -Gruppe und dem Proton in der β -Stellung wird die Resonanzlinie der α -Protonen in 4 Linien aufgespalten. Das scharfe Triplet der CH_2 -Resonanz ist der Beweis, daß eine Kernspin-Kopplung zwischen den CH_2 - und den α -Protonen stattfindet. Eine definitive Zuordnung der restlichen Linien zu den β - und γ -Protonen ist wegen ihrer Überlappung nicht möglich. Der Schwerpunkt der *chemical shift* der β - und γ -Protonen liegt ungefähr in der Gegend der CH-Resonanz des monomeren Cyclopentadiens und Methylcyclopentadiens.

Für Trimethylsiliciumchlorid wurde eine einzige

meren aufzuspalten, was ebenfalls nicht gelang. (Es konnte leider nicht in Erfahrung gebracht werden, ob es sich bei der verwendeten Substanz um 1 Methyl- oder 2 Methylcyclopentadien handelte.) Wir danken Herrn Direktor Dr. W. B. LIGETT für diese Privatmitteilung.

⁶ W. von E. DOERING u. L. K. KNOX, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 297 [1953].

⁷ Unabhängig von uns wurde früher bereits im Forschungslaboratorium der Ethyl-Corporation in Detroit versucht, das Methylcyclopentadien durch Gaschromatographie in die Iso-

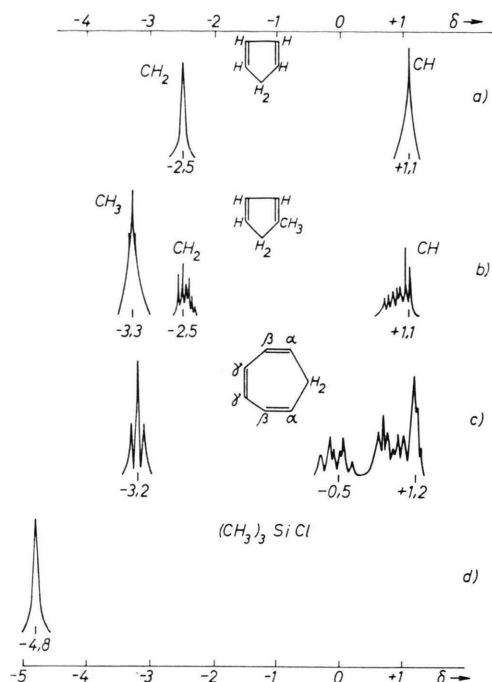


Abb. 2. Protonenresonanzspektrum von monomerem Cyclopentadien als Funktion der Zeit ($t=20^\circ$): a) direkt nach der Herstellung, b) nach 22 h, c) nach 96 h, d) von dimerem Cyclopentadien.

scharfe Resonanzlinie mit $\delta_{\text{CH}_3} = -4,8$ ppm gefunden. In Tetramethylsilicium ist die *chemical shift* 205 cycles bei 40 Mc oder $\delta_{\text{CH}_3} = -5,15$ ppm⁸ (für die reine Substanz). Unter dem Einfluß des elektro-negativen Chloratoms werden im $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Elektronen vom Silicium weggezogen, die *chemical shielding* der Protonen wird verringert, so daß die Resonanzlinie in Richtung abnehmender äußerer Feldstärke verschoben wird.

Die Resonanzspektren für die reinen Verbindungen waren identisch mit den Spektren in Cyclohexan- und Benzollösungen ($x=0,8$; $0,45$ und $0,3$).

Die Protonenresonanzspektren von dimerem Cyclopentadien und Methylcyclopentadien sind in Abb. 2 d und 3 d wiedergegeben. Im dimeren Cyclopentadien wurden für die CH-Protonen 2 scharfe Resonanzlinien mit $\delta_{\text{CH}} = +0,3$ und $+0,7$ ppm gefunden. Die CH-Protonen sind nicht mehr äquivalent wie in der monomeren Verbindung, was auch aus der Struktur des Dimeren folgt⁹. Das gleiche gilt für die CH_2 -Protonen. Allerdings ist die Resonanzlinie der einen CH_2 -Gruppe an der gleichen Stelle wie im Monomeren. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dimerem Methylcyclopentadien. Das Spektrum zeigt 3 Gruppen von Resonanzlinien, entsprechend den

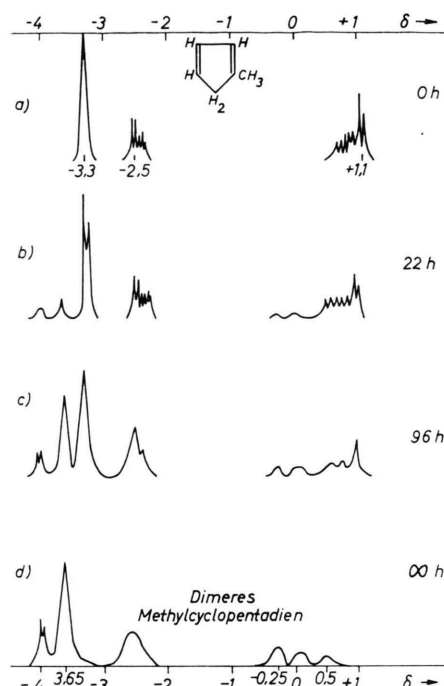


Abb. 3. Protonenresonanzspektrum von monomerem Methylcyclopentadien als Funktion der Zeit ($t=20^\circ$): a) direkt nach der Herstellung, b) nach 22 h, c) nach 96 h, d) von dimerem Methylcyclopentadien.

CH -, CH_2 - und CH_3 -Protonen. Im Vergleich zum monomeren Methylcyclopentadien ist im Dimeren die Feinstruktur völlig verloren gegangen, und es wurden relativ breite Resonanzkurven beobachtet. Es ist wahrscheinlich, daß es sich beim dimeren Methylcyclopentadien um eine Mischung verschiedener Isomere handelt.

Da sich Cyclopentadien und Methylcyclopentadien mit mäßiger Geschwindigkeit dimerisiert¹⁰, wurde das Protonenresonanzspektrum als Funktion der Zeit nach 22 h bzw. 96 h aufgenommen. Wie Abb. 2 und 3 zeigen, kann die kernmagnetische Resonanz mit Vorteil zur Untersuchung der Dimerisation und somit auch der Polymerisation verwendet werden. Die Protonenresonanzspektren von dimerem Cyclopentadien und Methylcyclopentadien, erhalten durch Dimerisation der Monomeren bei Zimmertemperatur, waren identisch mit den Spektren der Dimeren, welche durch Destillation bei 50 mm bzw. 30 mm Druck (siehe unter Substanzen) aus den Ausgangsprodukten erhalten wurden.

⁸ A. L. ALLRED u. E. G. ROCHOW, J. Inorg. u. Nucl. Chem. **5**, 269 [1958].

⁹ PH. J. WILSON u. J. H. WELLS, Chem. Rev. **34**, 1 [1944].

¹⁰ K. C. EDSON, J. S. POWELL u. E. L. FISHER, Ind. and Eng. **40**, 1526 [1948].