NOTIZEN

Elektrolytisch erzeugtes Berylliumäthyl-Radikal, stabilisiert mit Pyridin

W. STROHMEIER und G. POPP

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg
(Z. Naturforschg. **22 b**, 891 [1967]; eingegangen am 9. Mai 1967)

Im Zuge unserer Untersuchungen über die elektrolytische Abscheidung von Beryllium aus Berylliumorganischen Verbindungen bzw. Komplexverbindungen¹ wurde beobachtet, daß bei der Elektrolyse von Berylliumdiäthyl in Pyridin im Kathodenraum eine tiefblaue Lösung entsteht, welche ein scharfes ESR-Signal mit einer Linienbreite von 4 Gauß ergab. Der *g*-Faktor lag bei 2,004. Da frühere Messungen über die elektrolytische Leitfähigkeit metallorganischer Verbindung MR_2 in Donatorlösungsmitteln zeigten, daß die Bruttogleichung der Ionenbildung durch Gl. (1) wiedergegeben werden kann, wobei das Kation $MR^{\oplus}$

durch das Donatorlösungsmittel stabilisiert wird, vermuteten wir eine Entladung des mit Pyridin (Py) solvatisierten Kations $Be(C_2H_5)^{\oplus}$ zu dem Radikal

$Be(C_2H_5)$, das durch Pyridin unter Bildung von $Py:Be(C_2H_5) \cdot$ stabilisiert wird.

Führt man die Elektrolyse einer Lösung von Pyridin und Berylliumdiäthyl im Molverhältnis 1 : 1 über längere Zeit bei 60° in einem U-Rohr mit Glasfritte zwischen zwei Kupfer-Elektroden durch, so bildet sich im Kathodenraum eine zähe schwarze Flüssigkeit, aus welcher sich nach Waschen mit Petroläther und anschließendem Trocknen im Hochvakuum eine hochviskose schwarze Substanz isolieren läßt, deren Analyse die Zusammensetzung $Py:Be(C_2H_5)$ ergab.

 $C_5H_5N:Be(C_2H_5)$

Ber.	Be	7,68	NC_5H_5	67,51	C_2H_5	24,75,
Gef.	Be	7,66	NC_5H_5	67,8	C_2H_5	23,6.

Die Substanz löst sich in Benzol. Die konzentrierte schwarze Lösung ergibt ein scharfes ESR-Signal mit einem *g*-Faktor von 2,004. Wird die Substanz jedoch in überschüssigem Pyridin (1 : 170) gelöst, so erhält man ein ESR-Signal mit Hyperfeinstruktur (~ 72 Linien). Da jedoch keine Liniengruppen auftraten, ist eine Zuordnung noch nicht möglich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹ W. STROHMEIER u. F. GERNERT, Z. Naturforschg. **20 b**, 829 [1965].

² W. STROHMEIER u. F. SEIFERT, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 396 [1956].

¹H-KMR-Spektren substituierter, paramagnetischer Bis-cyclopentadienyl-metall-Komplexe

H. P. FRITZ, H. J. KELLER und K. E. SCHWARZHANS

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **22 b**, 891—892 [1967]; eingegangen am 6. Mai 1967)

In zwei ausführlichen Darstellungen haben wir über die Ergebnisse von ¹H-KMR-Untersuchungen an einigen paramagnetischen Bis-cyclopentadienyl-metall-Komplexen berichtet^{1,2}, die vor allem durch die außergewöhnlichen Werte der ¹H-KMR-Kontaktverschiebungen dieser Verbindungsklasse^{3,4} angeregt wurden. Es konnte gezeigt werden, daß die Verschiebungen weder

durch einen wesentlichen pseudo-Kontaktbeitrag noch durch den früher vorgeschlagenen Polarisationsmechanismus⁵ zu erklären sind. Um die Diskrepanz der beobachteten KMR-Linienbreiten zwischen kürzlich bekannt gewordenen Ergebnissen⁶ und unseren früheren Befunden aufzuklären^{7,*}, haben wir vor allem die Verbindungen Bis-(methyl-cyclopentadienyl)-kobalt(II) und -nickel(II) in der Schmelze eingehender KMR-spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen untersucht, wobei die in Tab. 1 angeführten Werte erhalten wurden.

Für den Nickel-Komplex wurde sowohl im Bereich der Methyl- als auch der Cyclopentadienylprotonen oberhalb von 40 °C eine Linienaufspaltung beobachtet [Tab. 2]. Zudem tritt — in der Schmelze des reinen

¹ H. P. FRITZ, H. J. KELLER u. K. E. SCHWARZHANS, J. organomet. Chem. **6**, 652 [1966].

² H. P. FRITZ, H. J. KELLER u. K. E. SCHWARZHANS, J. organomet. Chem. **7**, 105 [1967].

³ H. M. MCCONNELL u. C. H. HOLM, J. chem. Physics **27**, 314 [1957].

⁴ H. M. MCCONNELL u. C. H. HOLM, J. chem. Physics **28**, 749 [1958].

⁵ D. A. LEVY u. L. E. ORGEL, J. molecular Physics **3**, 583 [1961].

⁶ M. F. RETTIG u. R. S. DRAGO, Chem. Commun. **1966**, 891.

⁷ H. P. FRITZ, H. J. KELLER u. K. E. SCHWARZHANS, Z. Naturforschg. **21 b**, 809 [1966].

* In loc. cit.⁷ wurde versehentlich beim Druck das negative Vorzeichen weggelassen. In der ausführlichen Arbeit² entsprechen die Vorzeichen den gefundenen Werten.

Temp. [°C]	(CH ₃ C ₅ H ₄) ₂ Co ^a Ring			(CH ₃ C ₅ H ₄) ₂ Ni ^b	
	CH ₃	A ₂	B ₂	CH ₃	Ring
30	-8,4	+72,3	+49	-200,5 ^c	+254 ^d
40	-8,8	+69,5	+48,5		
70	-9,6	+63,8	+45,7		
85	-9,9	+61,2	+44,1		

Tab. 1. Protonenresonanz-Signale von Bis(methylcyclopentadienyl)-kobalt(II) und -nickel(II) in Benzollösung [in ppm. bez. auf das Signal des (C₅H₅)₂Fe]. ^a Fehlergrenze: ±0,1 ppm. ^b Fehlergrenze: ±3 ppm. ^c Linienbreite: ~200 Hz. ^d Linienbreite: ~650 Hz.

Temp. [°C]	30	40	50	60	70	80	90	100
[ppm]*	458	439	429	421	405	396	385	376
	—	431	421	413	—	—	—	—

Tab. 2. Protonenresonanz-Signale von Bis(methylcyclopentadienyl)-nickel(II) in der Schmelze [Abstand zwischen jeweils entsprechenden Methyl- und Ringprotonensignalen]. * Fehlergrenze: ±3 ppm.

Nickelkomplexes — eine erhebliche Verbreiterung aller Absorptionen auf. Dieser Effekt erklärt, wie an der Variation der Linienbreite von 18°–40 °C eindeutig gezeigt werden kann, auch die früher von uns angegebenen Werte^{2, 7}. Aufspaltung und Linienverbreiterung dürften entweder durch eine Dimerisierung oder eine intramolekulare Umlagerung hervorgerufen werden. Auf alle Fälle deutet die Verbreiterung auf eine Erhöhung der Elektronenspin-Relaxationszeit bzw. der Korrelationszeit in der Lösung hin. Mit Sicherheit kann eine Linienverbreiterung durch die Anwesenheit teilweise oxydierter Produkte ausgeschlossen werden, wie die Spektren von Proben nach verschieden langer Einwirkung von Luftsauerstoff eindeutig beweisen.

Wie bereits früher erwähnt^{7, 8}, kommt in den ¹H-KMR-Spektren des Bis(methylcyclopentadienyl)-kobalt(II) der starke elektronische und sterische Einfluß der Methylsubstituenten auf die Anordnung der Liganden zum Ausdruck. Es wird eine Verzerrung des ursprünglich axial-symmetrischen Systems (vermutlich eine Ring-Metall-Ring-Abwinkelung sowie zusätzlich eine Abwinkelung in jedem Ringliganden um die C₂–C₅-Linie)

postuliert*. Auch in mehreren Rhodium-cyclopentadienyl-Komplexen läßt sich an Hand der IR-Spektren eine Symmetrierniedrigung erkennen⁹.

Ein zusätzlicher Hinweis für diese Verzerrung ist aus dem UV-Spektrum des obigen Komplexes zu entnehmen. Man beobachtet im Gegensatz zu dem Nickeldivat eine Absorption bei 272 mμ, d. h. in einem Bereich, der für σ-gebundene Cyclopentadienyl-Liganden beschrieben wurde¹⁰.

Die ungewöhnlichen Verschiebungen der Protonensignale der Bis(cyclopentadienyl)-metall-Komplexe resultieren aus einer starken Wechselwirkung zwischen ungepaarten Elektronen in praktisch nicht-bindenden [(a_{1g}+e_{2g}) bzw. (σ_g+δ_g)] Metallbahnfunktionen mit benachbarten Ringprotonen. Auf diese Weise wird ungepaarte Spindichte vom Zentralmetall direkt auf die Ringprotonen übertragen, so daß bei deren Resonanzsignalen wie z. B. im V(C₅H₅)₂ und Cr(C₅H₅)₂ eine Verschiebung nach tieferen Feldern resultiert. Diese Modellvorstellung, die fast einer Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen Ring und Metall entspricht und durch spektroskopische wie präparative Befunde (niedere C–H-Valenzfrequenzen bei manchen Komplexen oder leichte Substituierbarkeit der Ringprotonen bei elektrophilem Angriff) gestützt wird, sagt für Co(C₅H₅)₂ und Ni(C₅H₅)₂ „normales“ Verhalten eines aromatischen Radikals voraus. In diesen Komplexen bilden die praktisch nichtbindenden, nahezu bahnentarteten Metallbahnfunktionen eine voll besetzte Unterschale mit 6 Elektronen aus, so daß nur die in Molekülbahnfunktionen mit starkem Ligandenanteil untergebrachten ungepaarten Elektronen wirksam werden und eine Verschiebung der Signale hervorrufen.

Hier ergibt sich unter der Verwendung der bekannten Gleichungen die Spindichte an Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen des Rings tatsächlich aus der Delokalisierung der ungepaarten Elektronen über die Liganden. Wie Messungen an einigen paramagnetischen Pyridinkomplexen gezeigt haben¹¹, spielt die direkte Übertragung freier Spindichte vom Metallion zu den magnetisch aktiven Protonen in allen Metallkomplexen, in denen Protonen sterisch günstig zum Metallion angeordnet sind, eine wesentliche Rolle, so daß in diesen Fällen eine Berechnung der Spindichte nach den bekannten Gleichungen keine sinnvollen Resultate liefert.

⁸ H. J. KELLER u. H. WAWERSIK, J. organomet. Chem. **8**, 185 [1967].

⁹ H. WAWERSIK, Dissertation, Technische Hochschule, München 1967.

* Anm. b. d. Korr.: Bei (CH₃–C₅H₄)₂Cr liegen ähnliche Verhältnisse vor.

¹⁰ G. WILKINSON u. T. S. PIPER, J. inorg. nuclear Chem. **2**, 32 [1956].

¹¹ H. P. FRITZ, H. J. KELLER u. K. E. SCHWARZHANS, noch unveröffentlichte Ergebnisse.