

HEINZ P. FRITZ und HEIMO J. KELLER

Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen, XI¹⁾PMR-, IR- und UV-Spektren des $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ ²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 13. April 1962)

An Hand des protonenmagnetischen Resonanzspektrums kann für den Komplex $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ erstmals die Zusammensetzung eines 2.4-disubstituierten Cyclopentadiens gesichert werden, in dem die Substituenten [π -Cyclopentadienyl-Co- π -cyclopentadien]-yl-Reste sind.

Seit der Darstellung eines Kobaltkomplexes der nunmehr gesicherten Summenformel $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ ²⁾ wurden verschiedene Strukturvorschläge gemacht, die jedoch teils den gemessenen physikalisch-chemischen, teils den chemischen Eigenschaften der Verbindung nicht ohne weiteres gerecht wurden. Als daher kürzlich trotz des früher beobachteten Paramagnetismus der Substanz in Benzol-Lösung die Aufnahme eines Protonenmagnetischen Resonanz-Spektrums gelang, war die Möglichkeit gegeben, die bislang gemachten Strukturvorschläge zu überprüfen³⁾. Eine vorläufige, zweidimensionale Röntgenstrukturanalyse⁴⁾ ergab eindeutig einen außergewöhnlich großen Abstand des „mittleren“ Kohlenstoff-Fünfringes zu den beiden „sandwich“-Gruppen.

Die bemerkenswerte Ähnlichkeit der UV- und sichtbaren Absorptionsspektren von $\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ und Komplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_5\text{R}$, mit $\text{R}=\text{H}$, CCl_3 , D , Indenyl (Tab. 1), machten es wahrscheinlich, daß die $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_5$ -Gruppierung anwesend sei.

Tab. 1. Absorptionsspektren im UV und sichtbaren Bereich (Wellenlängen in μm , Intensitäten als $\log \epsilon$)

$\text{Co}_2\text{C}_{25}\text{H}_{24}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_6$ ⁶⁾	$\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_5\text{D}$ ⁶⁾	$\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_5\text{CCl}_3$ ⁶⁾	$\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_5\text{C}_9\text{H}_7$
268.5 (4.52)	263.8 (5.25)	264.7 (5.31)	272.5 (5.12)	266 (4.26)
330 (3.56)	327 (3.92)	328 (3.94)	331 (4.24)	328 (3.13)
390 (3.17)	397 (3.72)	398 (2.62)	400 (4.0)	390 (2.76)
505 (2.44)	—	—	—	505 (2.90)

Aus dem IR-Spektrum ging klar hervor, daß „endo“-Protonen des Komplextyps $\text{C}_5\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_6$ ^{5,6)} nicht vorliegen.

¹⁾ X. Mitteil.: H. P. FRITZ und J. MANCHOT, Spectrochim. Acta [London] 18, 171 [1962].

²⁾ Wegen Darstellung, chemischen Verhaltens sowie früherer Befunde physikalisch-chemischer Messungen vgl. E. O. FISCHER, W. FELLMANN und G. E. HERBERICH, Chem. Ber. 95, 2254 [1962], vorstehend.

³⁾ Herr Dipl.-Chem. W. FELLMANN veranlaßte uns zur Messung. Dafür und für die Überlassung der Substanzproben danken wir verbindlichst.

⁴⁾ O. W. STAROVSKII und J. T. STRUČKOV, Ž. Strukturnoi Chímii 1961, No. 5, 612.

⁵⁾ E. O. FISCHER, U. ZAHN und F. BAUMGÄRTNER, Z. Naturforsch. 14b, 133 [1959].

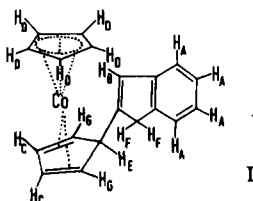
⁶⁾ M. L. H. GREEN, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 3753.

Daher schien auch ein weitergehender Vergleich von Spektren lohnend. Neben den Protonenresonanz-Spektren einiger Verbindungen des Typs $C_5H_5CoC_5H_5R^{6)}$ stand die neuerdings zugängliche Verbindung mit $R = \text{Indenyl}$ zur Verfügung. Die Deutung ihres PMR-Spektrums diente zur Sicherung der Zuordnungen für $Co_2C_{25}H_{24}$ und sei daher zunächst behandelt.

1. PROTONENRESONANZSPEKTREN

a) [*Indenyl- π -cyclopentadien*]-yl-Co- π -cyclopentadienyl

Die von dieser Verbindung erhaltenen Signale erscheinen in sechs, durch einen „chemical shift“ getrennten Gruppen. In den Spalten 3 und 5 der Tab. 2 sind deren Intensität und Feinstruktur angegeben; die Bezeichnung erfolgte nach I.



Die Substanz wurde in Benzol- und Schwefelkohlenstoff-Lösung vermessen. Die τ -Werte sind auf einen äußeren Standard bezogen. Sie können also in ihrem Absolutwert schwanken. Die einzelnen „chemical shifts“ sind jedoch gegeneinander auf 0.2 Hertz genau.

Tab. 2. Protonenresonanzspektren von I

τ -Wert in Benzol	τ -Wert in CS_2	Intens.	Zuordnung	Struktur
in Benzol überdeckt	2.98	4	H_A	Symm. Multiplett
4.91	4.5	1	H_B	Quartett
5.44	4.87	2	H_C	Triplett
5.94	5.3	5	H_D	Singulett
6.72	6.5	1	H_E	Quartett
7.65	7.1	4	$H_F + H_G$	Unsymm. Multiplett

Gemäß Formel I sollten neben einem scharfen Signal mit Intensität 5 (H_D), weitere Signale vier aromatischer Protonen (H_A) und eines olefinischen auftreten. In der „olefinischen Gegend“ des Spektrums sollte man weiterhin die Protonen H_C erwarten, während die restlichen Protonen paarweise oder einzeln erst bei höheren Feldern zu beobachten sein werden. Die Zuordnungen seien im folgenden begründet:

H_A : Die Lage dieses Multipletts der Intensität 4 entspricht den an *o*-disubstituierten Benzolen beobachteten Verhältnissen. Die Zuordnung wird noch zusätzlich durch die Struktur dieser Linie unterstützt. Man erkennt, daß es sich um ein A_2B_2 -System handeln muß, wobei $0 = J_{AA} < J_{BB}$ ist. Nach der Methode einer vollständigen Analyse⁷⁾ lassen sich folgende Parameter errechnen:

$$N = (J' + J) = 10 \text{ Hz} \quad J_{AB} = 8.4 \text{ Hz} \quad J_{AB'} = 1.6 \text{ Hz}$$

Sie entsprechen ganz denjenigen, die ein solches System charakterisieren.

⁷⁾ Nach J. A. POPLER, H. J. BERNSTEIN und W. G. SCHNEIDER, High Resolution NRM Spectroscopy, S. 103, Academic Press, New York 1959.

H_B : Überraschenderweise findet sich für olefinische Protonen am Fünfring des Indens nur die Intensität 1. Entsprechend der Reaktion eines Indenyl-Anions mit dem restlichen Komplex wäre wohl zunächst eine Addition des „sandwich“-Substituenten unter Ausbildung eines sp^3 -Kohlenstoffatoms in der 1-Stellung zu erwarten. Dann müßten ein aufgespaltenes Signal der Intensität 2 oder zwei sehr nahe beieinanderliegende Signale mit jeweils Intensität 1 in diesem Bereich zu erkennen sein. Das einzelne Proton kann jedoch nur der 3-Stellung im Inden zugeordnet werden. Der Indenylrest scheint also in 2-Stellung im Fünfring zu addieren und sich durch eine anschließende Hydridion-Umlagerung zu stabilisieren.

H_C : Das Triplett, dessen mittlere Linie verhältnismäßig breit ist, findet sich in allen Komplexen, in denen ein Cyclopentadien-Ring an ein Metall π -gebunden ist. Es ist ein sehr einfacher Fall eines A_2X_2 -Systems. Aus dem Abstand der beiden äußeren Linien erhält man den Wert für $(J_{AA} + J_{AX'}) = 4$ Hertz. Das Signal der Kerne X des A_2X_2 -Spektrums kann nicht beobachtet werden, da diese Linien noch mit dem Proton H_G aufspalten. Außerdem fallen die X-Linien mit der Bande der Protonen H_F zusammen.

H_D : Die Zuordnung dieser einzelnen scharfen Linie gelingt ohne weiteres. Intensität, Lage und Gestalt sprechen eindeutig für die Protonen des symmetrischen Cyclopentadienyl-Liganden.

H_E : Die Substitution des *endo*-Wasserstoffes des Cyclopentadienrings gegen eine „aromatische“ Gruppe hat für den *exo*-Wasserstoff einen „shift“ nach tieferen Feldern zur Folge. Diese Verschiebung hat ungefähr dieselbe Größenordnung, wie sie bei der Substitution durch elektronegative Reste wie z. B. $CHCl_2$ oder CCl_3 auch auftritt. Die Feinstruktur dieser Linie deutet an, daß noch eine geringe Kopplung mit dem Proton H_B wirksam ist.

H_F und H_G : Die unregelmäßige Struktur dieser Linie legt schon die Vermutung nahe, daß an dieser Stelle zwei verschiedene Signale zusammenfallen. Der gemessene τ -Wert sowie die Intensität 4 stützen die Zuordnung.

b) Protonenresonanzspektrum des „ $Co_2C_{25}H_{24}$ “

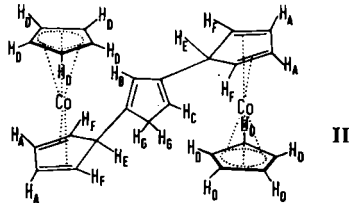
Vermessen wurde eine Lösung des Komplexes in Schwefelkohlenstoff. Die τ -Werte der Tab. 3 sind auch in diesem Fall auf einen äußeren Standard bezogen. Die Bezeichnung der einzelnen Protonen folgt aus Formel II.

Tab. 3. Protonenresonanzspektrum von II

τ -Wert in CS_2	Intens.	Zuordnung	Struktur
4.8	4	H_A	Triplet
4.8	1	H_B	verdeckt
4.92	1	H_C	Triplet
5.27	10	H_D	Singulett
6.50	2	H_E	Kompl. Multipl.
7.28	4	H_F	Triplet Feinstr.
7.81	2	H_G	Quartett

Ein Vergleich mit dem Spektrum des Indenylderivates läßt erkennen, daß in beiden Spektren Banden, die eine bestimmte Struktur besitzen, fast wieder bei demselben τ -Wert

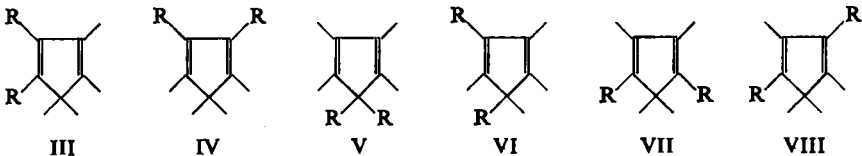
erscheinen. Es sind dies die Linien bei $\tau = 4.8, 5.27, 6.50$ und 7.81 . Diese vier Signale, die in beiden Fällen auch in der Intensität übereinstimmen, müssen den Protonen der $[\pi\text{-Cyclopentadienyl-Kobalt-}\pi\text{-cyclopentadienyl}]$ -Reste zugeordnet werden. Bis auf die Verschiebung des Signals bei $\tau = 6.50$ sind diese Banden auch in allen anderen derartigen Komplexen enthalten und können aus diesem Grund eindeutig identifiziert werden.



Das Problem beschränkt sich also im wesentlichen auf eine Strukturbestimmung des Verbindungsstückes zwischen diesen beiden Resten.

Dabei kann zunächst mit Hilfe der Integration eine wichtige Entscheidung gefällt werden. Es ergibt sich nämlich für die Summe aller im Molekül enthaltenen Protonen die Zahl 24.

Weitere Hinweise auf die Struktur des mittleren Ringes erhält man aus den Signalen im olefinischen Bereich des Spektrums. Die den Protonen H_A zugeordnete Bande hat eine Intensität 5, überlagert also diejenige eines einzelnen Protons, das dem mittleren Ring angehören muß. Das zweite olefinische Signal, das diesem Ring zugeordnet wird, findet sich bei einem τ -Wert von 4.92 mit der Intensität 1. Mit den zwei aliphatischen Protonen H_G zusammen erhält man also drei verschiedene Signale mit einer Gesamtintensität von 4, wobei die beiden olefinischen Protonen verschieden sein müssen, da sie durch einen „chemical shift“ voneinander getrennt sind. Es kommen für den mittleren Ring somit nur die Strukturen III–VIII in Frage, wobei $R = \pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co-}\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Rest}$ bedeutet.



Von diesen Strukturen können einige auf Grund des beobachteten Protonenresonanzspektrums ausgeschlossen werden. Und zwar besitzen IV und VII eine Symmetrieebene senkrecht zur Ebene des Ringes, wodurch die olefinischen Protonen identisch werden und auch die Methylwasserstoffe gleiche Abschirmungskonstanten besitzen müßten, was nach dem Kernresonanzspektrum auszuschließen ist. Dann könnte aber das Signal der Methylwasserstoffe im Falle IV nur ein Triplett, im Falle VII ein Singulett sein. Tatsächlich wird ein Quartett beobachtet.

Die Strukturen V, VI und alle anderen an der Methylengruppe substituierten Derivate weisen nicht die gefundenen Intensitäten der olefinischen und aliphatischen Wasserstoffatome auf. Der mittlere Ring kann also nur unsymmetrische Strukturen III

oder VIII besitzen. Von diesen beiden kann III aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden. Wie man am Modell leicht erkennen kann, würde nämlich mindestens eines der Protonen des Ringes so nahe am Metall stehen und mit diesem in Wechselwirkung treten, so daß es einen erheblichen „shift“ nach höheren Feldern erhalten würde. Dies ist aber, wie wir gesehen haben, nicht der Fall. Somit bleibt allein Struktur VIII zur zwanglosen Deutung der Struktur des mittleren Ringes.

2. INFRAROT-SPEKTRUM VON $\text{Co}_2\text{C}_2\text{H}_4$

Zur zusätzlichen Sicherung der oben beschriebenen Befunde diente das IR-Spektrum der Verbindung.

Es finden sich folgende Banden:

In CS_2 -Lösung: 3089 m, 3075 sh, 3054 s, 2916 sh, 2888 s;

In polykristalliner Probe: 3073 m, 3042 s, 2909 sh, 2899 sh, 2888 s, 1795 sw sh, 1783 w, 1707 sw, 1623 sw, 1600 m, 1421 w sh, 1407 m, 1370 ms, 1344 m, 1258 m, 1245 m, 1241 sw, 1191 ms, 1156 m, 1105 s, 1068 s, 1038 ms, 1034 sh, 1006 s, 993 s, 948 s, 903 w sh, 891 s, 853 ms, 838 w, 801 ss, 779 sh, 736 s, 703 ms, 686 w, 678 w, 623 m, 614 m, 592 m, 577 m, 533 s, 515 ss, 484 ss, 435 s, 413 ss.

In Übereinstimmung mit dem PMR-Spektrum wird die für *endo*-Protonen von Komplexen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}\text{-}\pi\text{-C}_5\text{H}_6$ ^{5,6)} typische CH-Valenzschwingung bei ca. 2750/cm nicht beobachtet. Im ν_{CH} -Bereich ordnen wir Banden bei 2916 und 2899/cm in CS_2 bzw. KBr den *exo*-Wasserstoffen an den „Methylen-C-Atomen“ der π -gebundenen Cyclopentadiene, die zwei starken Absorptionen bei 3075 und 3042/cm in CS_2 bzw. KBr den Cyclopentadienylwasserstoffen und die Schwingungen bei 3089 und 2888 bzw. 3073 und 2888/cm den olefinischen und methylgebundenen Protonen des mittleren Ringes zu. Damit passen sich die CH-Valenzschwingungen dem Bild an, das man sich für die aus dem PMR-Spektrum abgeleitete Struktur zu machen hat. Die Absorption bei 1600/cm wird ferner der konjugierten C=C-Valenzfrequenz zugeordnet, die schwache Bande bei 1412/cm der π -gebundenen, konjugierten C=C-Bindung im substituierten Cyclopentadien. Durch die Frequenzen bei 1407, 1105, 1006, 993 und 801/cm läßt sich das an Kobalt gebundene, symmetrisierte Cyclopentadienyl-System eindeutig nachweisen.

Apparatives: Die PMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60 Protonenresonanzspektrometer bei 60 MHz aufgenommen. Tetramethylsilan wurde als äußerer Standard verwendet. Die chemischen Verschiebungen können also in ihrem Absolutwert schwanken, sind jedoch untereinander auf 0.2 Hz genau.

Die UV-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 4000 A-UV-Spektrographen an Cyclohexan-Lösungen gemessen.

Die Infrarot-Spektren erhielten wir mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 21, mit LiF-, NaCl- und CsBr-Optiken. Die Substanzen wurden als polykristalline Proben in KBr und Nujol/Höstaflon vermessen, im Bereich des LiF-Prismas auch in CS_2 -Lösung.

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung der PMR- und IR-Spektrographen sowie für sonstige Unterstützungen herzlich. Frl. H. HUMMEL sind wir für die Hilfe bei der Aufnahme der IR-, UV- und PMR-Spektren zu großem Dank verpflichtet. Das BUNDESMINISTERIUM FÜR ATOMKERNENERGIE bewilligte in dankenswerter Weise die Mittel zum Ankauf des PMR-Gerätes.