

## $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von $\pi$ -Komplexen des Indens zur Bestimmung der Haptoeigenschaften von Liganden

Frank H. Köhler

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,  
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

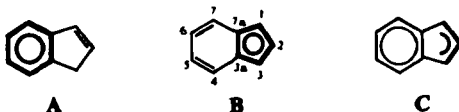
Eingegangen am 23. Oktober 1973

Die Analyse der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Inden und einigen  $\pi$ -Komplexen des Indens erlaubt, zwischen  $h^6$ -,  $h^5$ - und  $h^3$ -Verbindungen zu unterscheiden. Insbesondere wird die Struktur von Bis( $h^3$ -indenyl)nickel geklärt und über eine verbesserte Synthese dieser Verbindung berichtet.

### $^{13}\text{C}$ N.M.R. Spectra of Indene $\pi$ -Complexes and their Use for the Determination of Ligand Haptoproperties

The analysis of the  $^{13}\text{C}$  n.m.r. spectra of indene and some indene  $\pi$ -complexes allows to distinguish between  $h^6$ -,  $h^5$ -, and  $h^3$ -compounds. In particular the structure of bis( $h^3$ -indenyl)-nickel is determined and an improved synthesis of this compound is reported.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe lassen sich in mannigfaltiger Weise an Metalle binden. Unter ihnen stößt das Inden auf besonderes Interesse: es bildet neben einer  $h^1$ -Verbindung, wie etwa im  $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Hg}^{1)}$ , verschiedene  $\pi$ -Systeme aus, die an ein Metall gebunden werden können. Das  $\pi$ -System ist teilweise erst nach Entfernen eines Protons erhältlich. Bisher sind  $h^6$ - und  $h^5$ -Verbindungen bekannt geworden, aber auch eine  $h^3$ -Form ist denkbar. Die zugehörigen Ligandensysteme sind in A–C wiedergegeben, wobei der an der Metall-Ligand-Bindung beteiligte Teil betont ist.



Für die Produkte aus Reaktionen von Inden mit Metallen stellt sich demnach stets die Frage, welches  $\pi$ -System an das Metall gebunden ist. Erste Hinweise liefern der Syntheseweg sowie Stabilität, Farbe und magnetische Eigenschaften im Vergleich mit bekannten einfachen Molekülen wie reinen Allyl-, Cyclopentadienyl- bzw. Benzolkomplexen. Eine indirekte Aussage, welche C-Atome an der Metall-Ligand-Bindung beteiligt sind, macht die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie; die zugehörigen H-Atome sind, gemessen an den entsprechenden Signalen des unkomplexierten Liganden, erheblich nach höherem Feld verschoben. Grund hierfür sind die Veränderung der Elektronendichte im Liganden durch die Komplexbildung sowie Anisotropieeffekte, die durch das Metall eingeführt werden. Auf dieser Basis wurden bereits einige Indenylver-

<sup>1)</sup> F. A. Cotton und T. J. Marks, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3178 (1969).

bindungen analysiert<sup>2-4</sup>). Über die entscheidende Beteiligung der Brückenkopf-C-Atome an der Metall-Ligand-Bindung ist mit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie naturgemäß keine Aussage möglich.

Eine direkte Einsicht in die Bindungsverhältnisse vermittelt die Röntgenstrukturanalyse. Sie wurde bisher nur für Bis(h<sup>5</sup>-indenyl)eisen durchgeführt<sup>5</sup>), ohne daß damit alle Zweifel über die Beteiligung von C-3a/7a (vgl. A—C) an der Metall-Ligand-Bindung ausgeräumt wären; ihr Abstand zum Eisenatom ist deutlich länger als der von C-2. Von der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie dagegen ist eine Aussage zu erwarten, wann Brückenkopf-C-Atome an einer Komplexbildung beteiligt sind. In diesem Rahmen war zu klären, warum sich „Di-π-indenylnickel“<sup>6</sup>) völlig anders verhält als das vergleichbare Nickelocen.

### Ergebnisse

Für die Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden folgende Verbindungen ausgewählt: Inden, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub> (1), sowie seine Metallkomplexe (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub> (2), (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Fe (3), (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Co<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (4) und (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Ni (5). Die Ergebnisse sind in der Tab. zusammengefaßt.

<sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen von Inden und seinen Metallverbindungen in der δ-Skala (ppm)

Verbindung	Solvens	C=O	C-5	C-6	C-4	C-7
1 Inden, C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	CDCl <sub>3</sub>		126.0	124.2	123.4	120.6
2 (C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	234.2	90.6 <sup>a)</sup>	90.1	88.5	
3 (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Fe	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		122.7		126.5	
4 (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Co <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO		122.8		130.7	
5 (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Ni	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		117.1		124.3	

Verbindung	Solvens	C-3a	C-7a	C-2	C-1	C-3
1 Inden, C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	CDCl <sub>3</sub>	143.3	144.6	131.8	133.6	38.7
2 (C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	113.2	115.4	129.8	137.2	39.0
3 (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Fe	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		87.0	69.8		61.9
4 (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Co <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO		98.3	83.0		76.7
5 (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Ni	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		134.3	106.6		67.6

<sup>a)</sup> Zwei nicht aufgelöste Signale.

Die Zuordnung folgt für C-3 in 1 und 2 sowie C-2 in 3–5 jeweils aus Lage und Intensität des Signals, für C-3a/7a aus den nicht entkoppelten Spektren und der Relaxation. C-1/2 sowie C-4 bis C-7 ergeben sich aus der Signallage. Die Unter-

<sup>2)</sup> J. H. Osiecki, C. J. Hoffmann und D. P. Hollis, *J. Organomet. Chem.* **3**, 107 (1965).

<sup>3)</sup> H. P. Fritz und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **4**, 198 (1965).

<sup>4)</sup> P. G. Lauberau, L. Gauguly, J. H. Burns, B. M. Benjamin, J. L. Atwood und J. Selbin, *Inorg. Chem.* **10**, 2274 (1971).

<sup>5)</sup> J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **11**, 355 (1958).

<sup>6)</sup> H. P. Fritz, F. H. Köhler und K. E. Schwarzthans, *J. Organomet. Chem.* **19**, 449 (1969).

scheidung von C-5/6 und C-4/7 in 3–5 gelingt im Vergleich mit Naphthalin<sup>7)</sup>, durch die „fingerprints“ im nicht entkoppelten Spektrum<sup>8)</sup> und durch den Einfluß der positiven Ladung in 4, worauf in der Diskussion eingegangen wird. Ebenfalls im Vergleich mit Naphthalin sowie über die Relaxation erfolgt die Einzelzuordnung von C-1, C-2, C-3a und C-7a in 1 und 2 versuchsweise, während sie für C-4 bis C-7 mit diesen Mitteln nicht möglich ist. Diese Einzelzuordnung muß Versuchen mit partiell deuterierten oder alkylierten Verbindungen vorbehalten bleiben. Um zu bestimmen, welche C-Atome an der Metall-Ligand-Bindung beteiligt sind, genügt andererseits schon die grobe Unterscheidung zwischen Brückenkopf-, olefinischen und aromatischen C-Atomen.

## Diskussion

Für 2 schließen Fischer und Kriebitzsch<sup>9)</sup> aus IR-Daten, Diamagnetismus, Luftbeständigkeit sowie der Elementaranalyse auf eine h<sup>6</sup>-Indenylverbindung. Diese Annahme wird durch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bewiesen. Aus Abb. 1a) geht hervor, daß verglichen mit 1 sämtliche Signale der C-Atome des Sechsrings um etwa 30 ppm nach höherem Feld verschoben werden. Unbeeinflusst bleiben C-1 bis C-3 des Fünfringes.

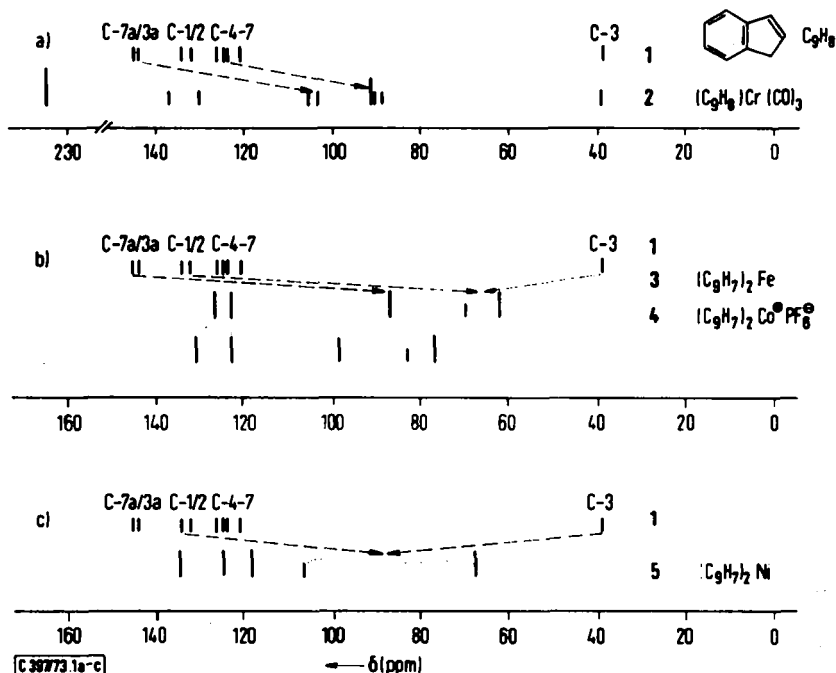


Abb. 1. Graphischer Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Signale von a) 1 und 2, b) von 1, 3 und 4 sowie c) von 1 und 5

<sup>7)</sup> A. J. Jones, T. D. Alger, D. M. Grant und W. M. Litchman, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2386 (1970).

<sup>8)</sup> H. Günther, H. Schmickler und G. Jikeli, J. Magn. Resonance **11**, 344 (1973).

<sup>9)</sup> E. O. Fischer und N. Kriebitzsch, Z. Naturforsch. **15B**, 465 (1960).

Die zu erwartende größere Symmetrie von **3** und **4** führt zu wesentlich linienärmeren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Abgesehen davon sind sie völlig anders aufgebaut. Abb. 1b) verdeutlicht, daß jetzt die Fünfring-C-Atome von **1** verschoben werden, und zwar C-3 erheblich nach niederem Feld, C-1/2 und C-3a/7a nach hohem Feld; insgesamt in den Bereich von  $\delta^{13}\text{C} \approx 70-100$ , der typisch für C-Atome mit Metall- $\pi$ -Bindungsbeziehung zu sein scheint. Die vier verbleibenden Sechsring-C-Atome absorbieren im selben Bereich wie bei ungebundenem **1**.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **4** wird deutlich, daß die positive Ladung des Moleküls nicht auf dem Metall lokalisiert ist. Sie wird teilweise auf den Fünfring übertragen, dessen C-Atome dadurch entschirmt und einheitlich um etwa 12 ppm relativ der analogen Verschiebungen von **3** nach niederem Feld verlagert werden. Wie gut die Trennung der mesomeren Systeme von Fünf- und Sechsring ist, erkennt man daran, daß C-4/7 nur gering, C-5/6 gar nicht mehr durch die positive Ladung beeinflusst werden. Diese Tatsache erhärtet zugleich die Zuordnung der beiden Signale.

Das Hauptinteresse jedoch beansprucht „Di- $\pi$ -indenylnickel“. In der Absicht, ein benzohomologes Nickelocen darzustellen, war die Verbindung durch Umsetzung von Nickel(II)-acetylacetonat mit Indenylmagnesiumbromid erhalten worden<sup>6)</sup>. Massenspektrum und Elementaranalysen weisen darauf hin, daß zwei Indenylreste an Nickel gebunden vorliegen. Die rote Farbe wie auch der Diamagnetismus zwingen andererseits zu der Annahme, daß eine Bindung wie im grünen paramagnetischen Nickelocen nicht vorliegen kann. Endgültige Aufklärung ist mit dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum möglich. Die grobe Betrachtung von Abb. 1c) macht deutlich, daß, verglichen mit **1**, nur C-1 bis C-3 stark verschoben sind. Demnach handelt es sich hier um die erste Trihaptoverbindung des Indens. Das deckt sich mit der Erfahrung, daß besonders Nickel dazu neigt, Allylkomplexe zu bilden<sup>10)</sup>. Diese sind häufig rot gefärbt. Nach einer genaueren Analyse findet man, daß in geringerem Maße auch die Sechsring-C-Atome durch die Metall-Ligand-Bindung beeinflusst werden. So finden sich C-3a/7a deutlich, C-5/6 und C-4/7 schwach nach höherem Feld verschoben; die Trennung zwischen  $6\pi$ - und  $3\pi$ -Elektronensystem ist offenbar weniger ausgeprägt als zwischen den verschiedenen  $\pi$ -Systemen von **2**, **3** und **4**.

Eine Trihaptoverbindung kann man sich bekanntlich<sup>11)</sup> entstanden denken aus einer  $\sigma$ -Bindung, in welcher der Allylrest als Donor Elektronen an das Metall abgibt, und durch  $\pi$ -Rückbindungen, über die der Allylrest als Akzeptor Elektronen vom Metall aufnimmt. Im Zusammenhang damit führt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5** zu der Annahme, daß die erste Funktion im wesentlichen vom stark entschirmten C-2, die zweite von den stark abgeschirmten C-1/3, ein wenig auch von den Sechsring-C-Atomen, übernommen wird.

Herrn Prof. H. P. Fritz, der die Arbeit großzügig mit Institutsmitteln unterstützte, möchte ich herzlich danken.

<sup>10)</sup> G. Wilke, *Angew. Chem.* **72**, 581 (1960); G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Körner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **78**, 157 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 582 (1966).

<sup>11)</sup> R. G. Guy und B. L. Shaw, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **4**, 111 (1962).

## Experimenteller Teil

Mit Ausnahme von **1** und **4** wurden alle präparativen und spektroskopischen Arbeiten unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre sowie mit luftfreien, absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

*Tricarbonyl-h<sup>6</sup>-indenchrom* (**2**) wurde über Tris(acetonitril)tricarbonylchrom analog dem Verfahren von *Knox et al.*<sup>12)</sup>, Bis(h<sup>5</sup>-indenyl)eisen (**3**) nach *Fischer* und *Seus*<sup>13)</sup> dargestellt. Bis(h<sup>5</sup>-indenyl)kobalt-hexafluorophosphat (**4**) wurde aus Bis(h<sup>5</sup>-indenyl)kobalt<sup>14)</sup> durch Luftoxidation in einem Benzol-Wasser-Zweiphasensystem und Fällen mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> erhalten. Identität und Reinheit aller Verbindungen wurde durch Schmelzpunkte, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalysen sichergestellt.

*Bis(h<sup>3</sup>-indenyl)nickel* (**5**): Zu einer Lösung von 6.8 ml (etwa 50 mmol) frisch dest. Inden in 50 ml THF läßt man bei 0°C unter Rühren 50 mmol n-Butyllithium in Hexan tropfen. Die erhaltene orangefarbene Lösung wird anschließend unter gleichen Bedingungen zu einer Lösung von 3.2 g (25 mmol) sublimiertem Nickel(II)-acetylacetonat im 100 ml THF getropft. Das Reaktionsgemisch ist anfangs tiefrot und nimmt später braune Mischfarben an. Man rührt noch 30 min und zieht das Lösungsmittel bei 25°C zunächst i. Wasserstrahlvak., später bis 10<sup>-5</sup> Torr ab. Der Rückstand wird fünfmal mit je 100 ml Hexan extrahiert, und die vereinigten Lösungen werden auf etwa -40°C gekühlt. Im Verlaufe einiger h scheiden sich schwarzbraun glänzende Blättchen ab. Diese werden abfiltriert und bei 10<sup>-5</sup> Torr/25°C von Lösungsmittelresten befreit. Ausb. 2.4 g (33%, bezogen auf Nickel(II)-acetylacetonat). Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich die Ausb. noch steigern. Die physikalischen Daten stimmen mit unseren Angaben in l. c.<sup>6)</sup> überein.

Die *Aufnahme der* <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erfolgte in Puls-Fourier-Transform-Technik mit einem Bruker HX 90/8-15 Spektrometer, ausgerüstet mit Pulsgenerator, <sup>1</sup>H-Breitbandentkoppler und Nicolet 1080 E Datensystem. Bei einer Datensammelzeit von 83 μs und 8 K Meßpunkten betrug der Meßfehler ±0.74 Hz oder ±0.033 ppm. Außer von **1** wurden gesättigte Lösungen der Verbindungen hergestellt, die in Röhrchen von 10 mm Durchmesser vermessen wurden. Bei Pulsbreiten von 7.5 bis 15 μs wurden für entkoppelte Spektren zwischen 4 K und 32 K, für nicht entkoppelte zwischen 65 K und 131 K Interferogramme addiert. Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zum Lösungsmittelsignal gemessen und mit den Angaben von *Levy* und *Cargioli*<sup>15)</sup> auf TMS umgerechnet.

<sup>12)</sup> G. R. Knox, D. G. Leppard, P. L. Pauson und W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **34**, 347 (1972).

<sup>13)</sup> E. O. Fischer und D. Seus, *Z. Naturforsch.* **8B**, 692 (1955).

<sup>14)</sup> H. P. Fritz, F. H. Köhler und K. E. Schwarzthans, *J. Organomet. Chem.* **16**, P 14 (1969).

<sup>15)</sup> G. C. Levy und J. D. Cargioli, *J. Magn. Resonance* **6**, 143 (1972).