

NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Komplexen, IX¹⁾

Darstellung und ¹H-NMR-Untersuchung phenylierter Metallocene

Frank H. Köhler* und Gen-etsu Matsubayashi²⁾

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

Eingegangen am 22. Mai 1975

1,3-Diphenyl- und 1-Methyl-3-phenylcyclopentadienyllithium werden dargestellt und mit den Chloriden von V^{III} und Cr^{II} sowie den Acetylacetonaten von Co^{II} und Ni^{II} zu unerwartet farbigen, paramagnetischen Metallocenen 10–12 und 15–18 umgesetzt. Die analogen Ferricenium-Ionen (13, 14) werden durch Oxidation der Ferrocene mit Salpetersäure gewonnen. Alle Verbindungen außer 13 ergeben ¹H-NMR-Spektren. Die paramagnetischen Metallzentren wirken als intramolekulare Verschiebungsreagenzien und erweitern den Signalbereich auf 500 ppm. Dadurch ist eine bessere Signalzuordnung möglich als in den Spektren der diamagnetischen Analoga.

N. M. R. Spectroscopy on Paramagnetic Complexes, IX¹⁾

Preparation and ¹H N. M. R. Examination of Phenylated Metallocenes

The preparation of 1,3-diphenyl- and 1-methyl-3-phenylcyclopentadienyllithium is described. With the chlorides of V^{III} and Cr^{II} as well as the acetylacetonates of Co^{II} and Ni^{II} they provide the unexpectedly coloured paramagnetic metallocenes 10–12 and 15–18, respectively. The analogous ferricenium ions 13 and 14 are formed on oxidation of the ferrocenes with nitric acid. ¹H n.m.r. spectra of all new compounds except 13 could be obtained. The paramagnetic metal centres act as internal shift reagents extending the signal range to 500 ppm, thus allowing a better signal assignment than in the spectra of the diamagnetic analoga.

Paramagnetische Metallocene sind hochreaktive Verbindungen, ein Umstand, der Schwierigkeiten bei ihrer Isolierung und Charakterisierung mit sich bringt, weshalb das Interesse an dieser Verbindungsklasse früher gering war. In jüngster Zeit erlangten vor allem Nickelocen und Kobaltocen gerade wegen ihrer Reaktionsfreudigkeit große Bedeutung als Ausgangsverbindungen für organometallische Reaktionen³⁾. Es leuchtet ein, daß in solchen Reaktionen die Art der Produkte und/oder ihre relativen Ausbeuten von Substituenten am Cyclopentadienylring abhängen. Eine systematische Arbeit über substituierte paramagnetische Metallocene liegt bisher jedoch nicht vor. Für derartige Untersuchungen galt es zugleich, eine bequeme Möglichkeit zur Strukturaufklärung in Lösung zu finden. Wir haben deshalb eine Reihe phenylierter Metallocene synthetisiert und ihre paramagnetischen ¹H-NMR-Verschiebungen bestimmt.

¹⁾ VIII. Mitteil.: F. H. Köhler, Z. Naturforsch. 30B, 649 (1975).

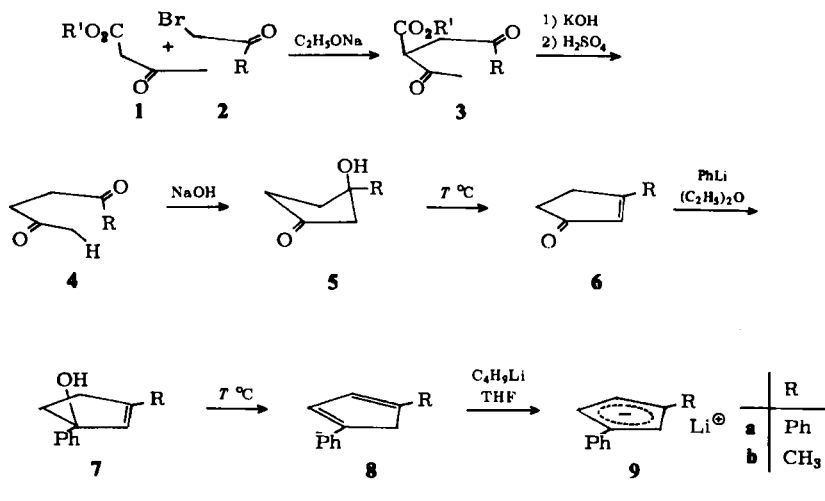
²⁾ Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung 1974.

³⁾ K. W. Barnett, J. Organomet. Chem. 78, 139 (1974); G. E. Herberich und J. Schwarzer, Chem. Ber. 103, 2016 (1970); G. E. Herberich und G. Greiß, ebenda 105, 3413 (1972).

1. Syntheseweg und Eigenschaften

Die Chemie paramagnetischer Metallocene muß von der des Ferrocens unterschieden werden. Beim Ferrocen gelangt man besonders elegant zu substituierten Derivaten, indem man erst den Grundkörper darstellt und diesen anschließend substituiert⁴⁾. Dieses Verfahren ist bei paramagnetischen Metallocenen wegen ihrer Reaktivität nicht anwendbar; sie weichen unter den Bedingungen z. B. für S_E -Reaktionen der geplanten Synthese über die Bildung diamagnetischer Folgeprodukte aus. Daher haben wir zunächst die substituierten Liganden hergestellt und diese nach Metallierung an das jeweilige Übergangsmetall gehaftet.

Zur Darstellung phenylierter Cyclopentadiene haben wir die Phenylgruppen vor Bildung des Diens eingeführt. Die Synthese (s. Schema) hat den Vorteil, weit variierbar zu sein.



$(R^1R^2cp)_2V^{*})$	$(R^1R^2cp)_2Cr$	$(R^1R^2cp)_2Fe^+ PF_6^-$	$(R^1R^2cp)_2Co$	$(R^1R^2cp)_2Ni$
	$\begin{array}{ c } \hline R^1 \\ \hline Ph \\ \hline Me \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline R^2 \\ \hline Ph \\ \hline Ph \\ \hline \end{array}$		
10	11	13	15	17
	12	14	16	18

*¹⁾ Im folgenden gelten die Abkürzungen: PhPhcp = 1,3-Diphenyl- η -cyclopentadienyl, MePhcp = 1-Methyl-3-phenyl- η -cyclopentadienyl.



Es ist bemerkenswert, daß eine ähnliche Synthese von Cordes⁵⁾ nicht zum Ziel führt. Für die Darstellung der Chromocene haben wir ein reaktionsfähiges Chrom(II)-chlorid⁶⁾

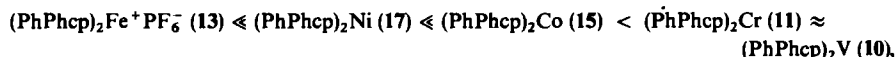
⁴⁾ M. Rosenblum, Chemistry of the Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Rutheneocene, Osmocene, Part 1, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1965.

⁵⁾ J. F. Cordes, Chem. Ber. **95**, 3084 (1962).

⁶⁾ L. F. Larkworthy und M. H. O. Nelson-Richardson, Chem. Ind. (London) **1974**, 167.

eingesetzt, für das Vanadocen Vanadium(III)-chlorid zunächst mit *n*-Butyllithium reduziert. Die Ferricenium-Ionen wurden aus den entsprechenden Ferrocenen⁷⁾ durch Oxidation mit Salpetersäure im Zweiphasensystem Äther/Wasser hergestellt und als Hexafluorophosphate isoliert.

Außer Ferricenium-Ionen sind paramagnetische Metallocene an der Luft nicht stabil, was besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Aufnahme der NMR-Spektren erfordert. Die Stabilität ist, soweit bekannt, bisher nicht an Hand exakt meßbarer Größen verfolgt worden. Wir sind deshalb auf die Beobachtung von Farbänderungen angewiesen; danach gilt für die Zersetzlichkeit



wobei z. B. 17 in Benzollösung im Verlaufe weniger Stunden zerstört wird. Phenylierte Ferricenium-Ionen sind nur als Festsubstanz weitgehend rein erhältlich, in Lösung bilden sie das Ferrocen zurück. 13 ist in Lösung so instabil, daß das ¹H-NMR-Spektrum nicht aufgenommen werden konnte.

Bemerkenswert sind die Farbabweichungen, die phenylierte Metallocene von ihren unsubstituierten⁸⁾ und alkylierten⁹⁾ Analoga zeigen (vgl. experimenteller Teil). Vorläufige Untersuchungen der Elektronenspektren weisen darauf hin, daß die Gründe für die Farbänderungen in der Verschiebung der charge transfer-Bande¹⁰⁾ und im Auftreten einer zusätzlichen kürzerwelligen Bande liegen.

2. ¹H-NMR-Spektren

Unerwartete Farben neu zu isolierender substituierter Metallocene wie auch ihre Weiterreaktion machen eine schnelle Identifizierung und Charakterisierung dieser Moleküle in Lösung wünschenswert. Wegen der sehr kurzen Elektronenspinrelaxations-

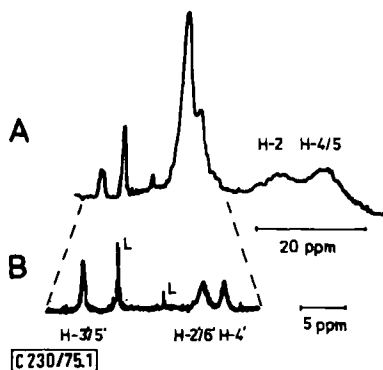


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von $(\text{PhPhcp})_2\text{Co}$ (15) bei 307 K. L = Lösungsmittel ($[\text{D}_8]$ Toluol). A Gesamtspektrum bei hoher RF-Sendeenergie, B Ausschnitt der Phenylprotonen bei niedrigerer RF-Sendeenergie. Zuordnung vgl. Molekülmodell im Text

⁷⁾ F. H. Köhler und G. Matsubayashi, *J. Organomet. Chem.* **96**, 391 (1975).

⁸⁾ M. L. H. Green, *Organometallic Compounds, The Transition Elements*, Bd. 2, Methuen & Co. Ltd., London 1968.

⁹⁾ F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

¹⁰⁾ D. R. Scott und R. S. Becker, *J. Chem. Phys.* **35**, 516 (1962).

Tab. 1. ¹H-NMR-Verschiebungen^{a)} phenylierter paramagnetischer Metallocene^{b)}

Verbindung	Temp. in K	H-2	H-4/5	H-2/6'	H-3'/5'	H-4'	H-α
(PhPhcp) ₂ V	363	-275		+7.0	-19.7	+7.0	
(PhPhcp) ₂ Cr	363	-290		+2.7	-1.1	+2.7	
(MePhcp) ₂ Cr	307	-310	-280	+4.4 ^{c)} +4.7	-7.4 ^{c)} -8.1	+6.1 ^{c)} +6.4	-9.7 ^{c)} -32.2
(MePhcp) ₂ Fe ⁺ PF ₆ ⁻	307		^{d)}	+2.4	-1.2	+2.4	+7.8 ^{c)} +22.3
(PhPhcp) ₂ Co	307	+23.5	+31.9	+11.6	-4.6	+14.5	
(MePhcp) ₂ Co	307	+29.7	+46.2	+14.1 ^{c)} +14.7	-5.6 ^{c)} -5.9	+17.8 ^{c)} +18.8	-11.5 ^{c)} -13.0
(PhPhcp) ₂ Ni	307	+207		+39.0	-15.2	+43.3	
(MePhcp) ₂ Ni	307	+220		+43.5	-17.4	+48.6	-187

^{a)} δ-Werte gemessen rel. Lösungsmittel, umgerechnet rel. (PhPhcp)₂Fe [δ(H-2' - 6') = 7.1; δ(H-2) = 4.6; δ(H-4/5) = 4.4] bzw. rel. (MePhcp)₂Fe [δ(H-2' - 6') = 7.1; δ(H-α) = 1.7 und 1.8^{c)}; δ(H-2) = 4.2; δ(H-4) = 3.8; δ(H-5) = 4.2].

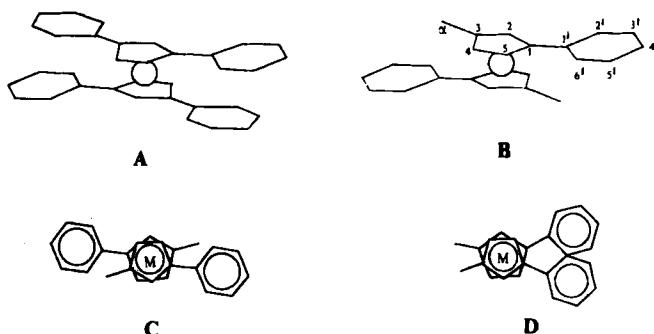
^{b)} Lösungsmittel [D₈]Toluol, jedoch für 14 [D₆]Aceton.

^{c)} Stereoisomere.

^{d)} Signale konnten wegen zu großer Breite nicht beobachtet werden.

zeiten¹¹⁾ und der großen Linienzahl ist die EPR-Spektroskopie dazu weniger geeignet. Gute Ergebnisse liefert jedoch die ¹H-NMR-Spektroskopie.

Trägt man den paramagnetisch teilweise stark verbreiterten ¹H-NMR-Signalen durch erhöhte RF-Sendeenergie Rechnung (vgl. Abb. 1 und 2), so lassen sich die Spektren gut aufnehmen. Bei schwerer löslichen Verbindungen, z. B. den Diphenylderivaten, schafft die Aufnahme der Spektren bei erhöhter Temperatur wegen verringert paramagnetischer Verschiebung und Linienverbreiterung sowie erhöhter Löslichkeit deutliche Erleichterungen. Störungen der Spektren durch Seitenbanden lassen sich durch Verfahren, über die wir unlängst berichtet haben¹¹⁾, ausschalten. Ein typisches Spektrum zeigt Abb. 1. Man erkennt das Prinzip, wonach die paramagnetische Verschiebung um so größer ist, je näher der beobachtete Kern an das Metall gebunden ist¹²⁾. Die besonders breiten und weit verschobenen Fünfring-H-Signale erfordern deshalb einen größeren Meßaufwand als die schmalen weniger verschobenen Phenyl-H-Signale. Die ¹H-NMR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Ihre Zuordnung orientiert sich an den beiden Molekülmodellen A und B für (PhPhcp)₂M und (MePhcp)₂M und folgt im Falle der Phenyl-H-Signale aus den Intensitäten sowie aus ¹³C{¹H}-Experimenten¹³⁾. Schwierigkeiten treten für H-2' bis H-6' in 10 auf: Es können nur zwei Signale sicher identifiziert werden; ihre Zuordnung in Tab. 1 gründet sich auf die Doppelresonanz, während das Intensitätsverhältnis die entgegengesetzten Vorzeichen nahelegt.



Die Fünfringsignale sind wegen ihrer großen Breite nicht immer in die erwartete Anzahl von Teilsignalen aufgelöst. Sie sind deutlich geringer verschoben als die unsubstituierten oder alkylierten Analoga^{14, 15, 9)}. Das gleiche gilt für die Phenyl-H-Signale, die im Gegensatz zu diamagnetischen nach erster Ordnung aufgelöst sind. Demnach läßt die Zuordnung einzelner Signale zu bestimmten Kernen eine Strukturaufklärung zu, wie sie ähnlich von diamagnetischen Molekülen her bekannt ist.

Daß die Leistungsfähigkeit der diamagnetischen NMR-Spektroskopie durch die paramagnetische übertroffen werden kann, läßt sich an (MePhcp)₂M demonstrieren. Man erwartet dafür die zwei stereoisomeren Formen¹⁶⁾ C und D.

¹¹⁾ F. H. Köhler, Z. Naturforsch. **29B**, 708 (1974).

¹²⁾ G. N. La Mar, J. De W. Horrocks jr. und R. H. Holm, NMR of Paramagnetic Molecules, Kap. 1 und 3, Academic Press, New York und London 1973.

¹³⁾ F. H. Köhler, J. Organomet. Chem. **91**, 57 (1975).

¹⁴⁾ H. P. Fritz, H. J. Keller und K. E. Schwarzhaus, Z. Naturforsch. **23B**, 298 (1968).

¹⁵⁾ M. F. Rettig und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1361 (1969).

¹⁶⁾ K. L. Rinehart und K. L. Motz, Chem. Ind. (London) **1957**, 1150.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich machen sich die Isomeren im diamagnetischen $(\text{MePhcp})_2\text{Fe}$ nur durch eine geringe Aufspaltung des α -H-Signals bemerkbar; im paramagnetischen $(\text{MePhcp})_2\text{Cr}$ (**12**) sind sämtliche Substituentensignale, teilweise erheblich, aufgespalten. Das Metallzentrum wirkt gleichsam als eingebautes Verschiebungs-Reagenz und ermöglicht die verbesserte Unterscheidung der Isomeren. Allerdings kann der Fall ungünstiger Elektronenspinrelaxation eintreten und wie bei $(\text{MePhcp})_2\text{Ni}$ (**18**) die erwartete Signalaufspaltung durch große Signalhalbwertsbreiten verborgen bleiben. Die Frage nach den Ursachen für die paramagnetischen Verschiebungen führt zu den Delokalisierungsmechanismen und der Dichteverteilung des ungepaarten Elektronenspins. Darauf werden wir in einer späteren Mitteilung eingehen.

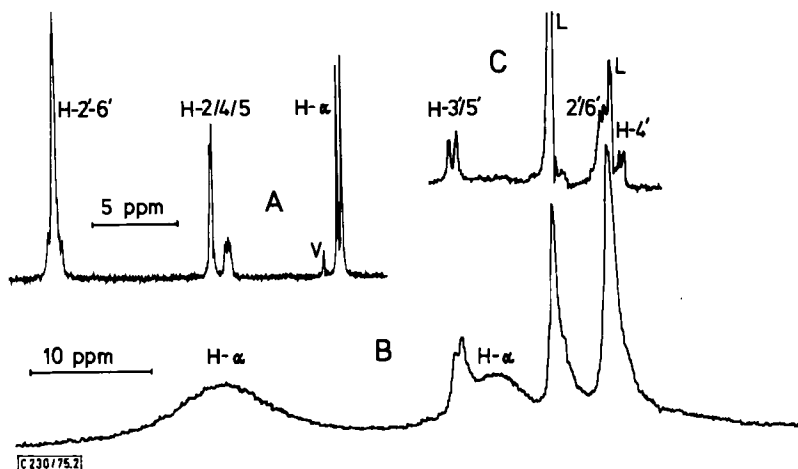


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren von $(\text{MePhcp})_2\text{M}$ bei 307 K. L = Lösungsmittel ($[\text{D}_8]$ Toluol), V = Verunreinigung im Lösungsmittel CCl_4 . A: M = Fe, B: M = Cr, Gesamtspektrum bei hoher RF-Sendeenergie, C: M = Cr, Ausschnitt der Phenylprotonen bei niedrigerer RF-Sendeenergie. Zuordnung vgl. Molekülmodell im Text

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. P. Fritz für die Unterstützung der Arbeiten; G. M. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit Lithium-, Vanadium-, Chrom-, Kobalt- und Nickelcyclopentadienylen müssen unter N_2 -Atmosphäre sowie mit luft- und wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt werden. Die Schmelzpunkte gelten für unter N_2 abgeschmolzene Kapillaren.

1,3-Diphenylcyclopentadienyl-lithium (9a): ω -Bromacetophenon (**2a**) und Acetessigester (**1**) werden in Anlehnung an l. c.¹⁷⁾ zu 1-Phenyl-1,4-pentandion (**4a**) umgesetzt. Die weitere Reaktion zu 3-Phenyl-2-cyclopenten-1-on (**6a**), 1,3-Diphenyl-2-cyclopenten-1-ol (**7a**) und den isomeren 1,3-Diphenylcyclopentadienen erfolgt nach l. c.¹⁸⁾; statt Phenylmagnesiumbromid wird Phenyllithium verwendet. Gesamtausbe. 13%.

¹⁷⁾ C. Paal, Ber. Deut. Chem. Ges. 16, 2865 (1883).

¹⁸⁾ W. Borsche und W. Menz, Ber. Deut. Chem. Ges. 41, 190 (1908).

Zur Metallierung werden 2.2 g (10 mmol) **8a** in 50 ml THF gelöst und bei Raumtemp. unter Rühren mit einem Moläquiv. *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Man rührt die tiefrote Lösung noch 1 h und verwendet sie direkt zur weiteren Umsetzung.

1-Methyl-3-phenylcyclopentadienyl-lithium (**9b**): 2,5-Hexandion (**4b**) wird nach i. c.¹⁹⁾ zu 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on (**6b**) umgesetzt. Die weitere Umsetzung erfolgt wie oben für das Diphenylderivat beschrieben. Ausb. 15% bis zu den isomeren Dienen.

Bis(1,3-diphenyl- η -cyclopentadienyl)vanadium (**10**): Zu 0.8 g (5 mmol) Vanadin(III)-chlorid, aufgeschlämmt in 30 ml THF, tropft man bei Raumtemp. unter Rühren langsam ein Moläquiv. *n*-Butyllithium in Hexan. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich, die Lösung wird violett und ein dunkler Niederschlag bleibt bestehen. Zu diesem Gemisch wird eine ca. 12 mmol (Überschuß) entsprechende Menge **9a**, gelöst in THF, gegeben und über Nacht gerührt. Nach Filtrieren des dunklen Reaktionsgemisches, Einengen und Abkühlen auf -25°C kristallisiert **10** aus. Es wird abfiltriert und bei 10^{-5} Torr/ 25°C von Lösungsmittelresten befreit. Olivgraue Blättchen, Schmp. $198 - 200^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{V}$ (485.5) Ber. C 84.11 H 5.40 Gef. C 84.37 H 5.51

Bis(1,3-diphenyl- η -cyclopentadienyl)chrom (**11**) und *Bis(1-methyl-3-phenyl- η -cyclopentadienyl)chrom* (**12**): Nach i. c.⁶⁾ wird ein reaktionsfähiges Chrom(II)-chlorid hergestellt. Die blaßgrünen Kristalle enthalten laut Elementaranalyse 1.5 THF pro CrCl_2 . Zu einer Aufschlammung von 3 g (13 mmol) $\text{CrCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$ in 50 ml THF wird bei Raumtemp. unter Rühren eine 25 mmol entsprechende Menge **9a** oder **9b** in THF im Verlaufe von 1 h getropft. Dabei ändert sich die Farbe von Hellgrün nach Rotbraun, während ein heller Niederschlag ausfällt. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel bei 25°C im Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Beim Einengen der Hexanlösung fallen **11** bzw. **12** aus; sie werden aus THF oder THF/Äther umkristallisiert. Lösungsmittelreste werden bei 10^{-5} Torr/ 25°C abgezogen. **11**: Tiefrote Kristalle, Schmp. $219 - 220^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cr}$ (486.6) Ber. C 83.92 H 5.39 Gef. C 83.83 H 5.43

12: Tiefrote Kristalle, Schmp. $119 - 122^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cr}$ (362.4) Ber. C 79.53 H 6.12 Gef. C 79.64 H 6.32

Bis(1,3-diphenyl- η -cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat (**13**) und *Bis(1-methyl-3-phenyl- η -cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat* (**14**): Mit **9a** und **9b** werden analog i. c.²⁰⁾ die Ferrocene dargestellt⁷⁾. Zu einer Lösung des Ferrocens in Äther wird das doppelte Vol. halbkonz. Salpetersäure gegeben. Dabei ändert sich die Farbe sofort von Rotbraun nach Dunkelbraun. Diesem Gemisch setzt man einen Überschuß von Ammonium-hexafluorophosphat in Wasser zu, wobei sich ein schwarzbrauner Niederschlag an der Phasengrenze bildet. Das Produkt wird abfiltriert, mehrere Male mit Äther sowie Wasser gewaschen und getrocknet. **13** wird aus Aceton/Äther umkristallisiert. Bei **14** bewährt sich Umkristallisieren nicht, weil sich in Lösung zu schnell das Ferrocen zurückbildet; der Niederschlag wird direkt analysiert.

13: Schwarzes Pulver, Schmp. 215°C (Zers.).

$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{FeP}$ (635.4) Ber. C 64.27 H 4.13 Gef. C 65.19 H 4.17

14: Grünschwarze Nadeln, Schmp. $157 - 159^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{FeP}$ (511.3) Ber. C 56.38 H 4.34 Gef. C 56.86 H 4.37

Bis(1,3-diphenyl- η -cyclopentadienyl)kobalt (**15**) und *-nickel* (**17**), *Bis(1-methyl-3-phenyl- η -cyclopentadienyl)kobalt* (**16**) und *-nickel* (**18**): In eine gesättigte Lösung von 1.8 g (5 mmol) frisch subli-

¹⁹⁾ R. M. Acheson und R. Robinson, J. Chem. Soc. **1952**, 1127.

²⁰⁾ G. Wilkinson, Org. Synth. **36**, 31 (1956).

miertem Kobalt(II)- bzw. Nickel(II)-acetylacetonat in THF wird bei Raumtemp. unter Rühren eine 10 mmol entsprechende Menge **9a** oder **9b** in THF eingetropt. Die Lösung nimmt allmählich eine tiefviolette (Kobalt) bzw. tiefbraune (Nickel) Farbe an, während sich ein heller Niederschlag bildet. Nach Rühren über Nacht wird filtriert und das Lösungsmittel bei 25°C im Wasserstrahlvak. abgezogen. Der Rückstand wird aus THF/Hexan (1/1) für **15** und **17** oder Hexan für **16** und **18** umkristallisiert. Lösungsmittelreste werden bei 10^{-5} Torr/25°C abgezogen.

15: Schwarzes Kristallpulver, Schmp. 191–193°C.

$C_{34}H_{26}Co$ (493.5) Ber. C 82.75 H 5.31 Gef. C 82.71 H 5.74

16: Schwarze Nadeln, Schmp. 97–100°C.

$C_{24}H_{22}Co$ (369.4) Ber. C 78.04 H 6.01 Gef. C 77.40 H 6.22

17: Dunkelbraune glänzende Blättchen, Schmp. 164–167°C (Zers.).

$C_{34}H_{26}Ni$ (493.3) Ber. C 82.79 H 5.31 Gef. C 82.17 H 5.44

18: Gelbbraune Kristalle, Schmp. 110°C.

$C_{24}H_{22}Ni$ (369.2) Ber. C 78.08 H 6.01 Gef. C 77.67 H 6.20

Die Aufnahme der 1H -NMR-Spektren erfolgte mit einem Jeol C 60 HL-Spektrometer, ausgerüstet mit der Temperatureinheit VT – 3 C und ergänzt¹⁾ durch einen Princeton Applied Research HR 8-Verstärker. Im wide-sweep-Betrieb dienen die Seitenbanden zur Kalibrierung der Spektren. Die Lösungen wurden in abgeschmolzenen Röhrchen oder solchen mit Schraubverschluß vermessen.

[230/75]