

NMR an paramagnetischen Komplexen, XXVIII¹⁾**1,1'-Diisopropylmanganocen, Synthese und paramagnetische ¹³C- und ¹H-NMR-Charakterisierung**

Frank H. Köhler* und Nikolaus Hebdanz

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

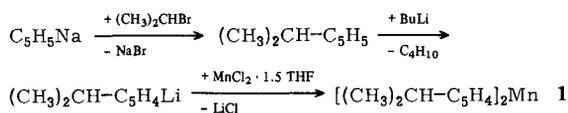
Eingegangen am 2. April 1982

NMR on Paramagnetic Complexes, XXVIII¹⁾**1,1'-Diisopropylmanganocene, Synthesis and Paramagnetic ¹³C and ¹H NMR Characterization**

1,1'-Diisopropylmanganocene (**1**), an orange-red liquid, has been synthesized. It yields the first ¹³C spectrum of a manganocene with shifts up to 1200 ppm. Together with the ¹H NMR results this opens a convenient structural determination of manganocenes in solution.

Manganocen ist seit 1954 bekannt²⁾. Die Aufnahme seines ¹H-NMR-Festkörperspektrums³⁾ gehörte zwar zu den Anfängen der paramagnetischen NMR-Spektroskopie, hatte aber auf die Aufklärung der Molekül- und Elektronenstruktur⁴⁾ praktisch keinen Einfluß. Andererseits haben wir gezeigt, daß auch sehr weit verschobene breite NMR-Signale eine bequeme Charakterisierung von Metallocenen in Lösung erlauben⁵⁾. Wir haben jetzt das außerordentlich gut lösliche 1,1'-Diisopropylmanganocen (**1**) synthetisiert und die ersten ¹³C-NMR-Daten dieser Verbindungsklasse erhalten.

Die Synthese von **1** folgt dem angegebenen Schema.



Die Verbindung ist bei Raumtemperatur eine orangefarbene Flüssigkeit. Mit Spuren von Sauerstoff bzw. Feuchtigkeit tritt sofortige Zersetzung unter Abscheidung eines dunkelbraunen bzw. weißen Niederschlags ein; an Luft ist **1** pyrophor. Mit Lösungsmitteln wie Pentan, Toluol oder Ether ist es in jedem Verhältnis mischbar.

Wir haben von **1** die in Abb. 1 gezeigten NMR-Spektren erhalten. Die Signalzuordnung folgt aus den Intensitäten sowie dem Aufspaltungsbild, nur die Positionen 2/5 und 3/4 können bisher nicht unterschieden werden. Im Verein mit der kurzen Datensammelzeit (3.3 bzw. 36.7 min für ¹H bzw. ¹³C) ergibt sich eine schnelle Strukturaufklärung von Manganocenen. Das ¹³C-Spektrum ist eine gute Sonde zum Erkennen von diamagnetischen und paramagnetischen Verunreinigungen; z. B. macht sich eine geringe Beimengung von (C₅H₅)₂Mn zu reinem **1** in Abb. 1 B durch ein getrenntes Signal (x) bemerkbar.

Die Signale von C-2 bis -5 haben ähnlich extreme Verschiebungen wie bei Nickelocen⁵⁾. Im Vergleich dazu sind die Signalverschiebungen von 2-5-H unerwartet klein; sie werden sogar von α -H übertroffen. Wir führen die ungewöhnlichen Verschiebungen auf das Zusammenwirken von π - und σ -Delokalisierung⁶⁾ zurück.

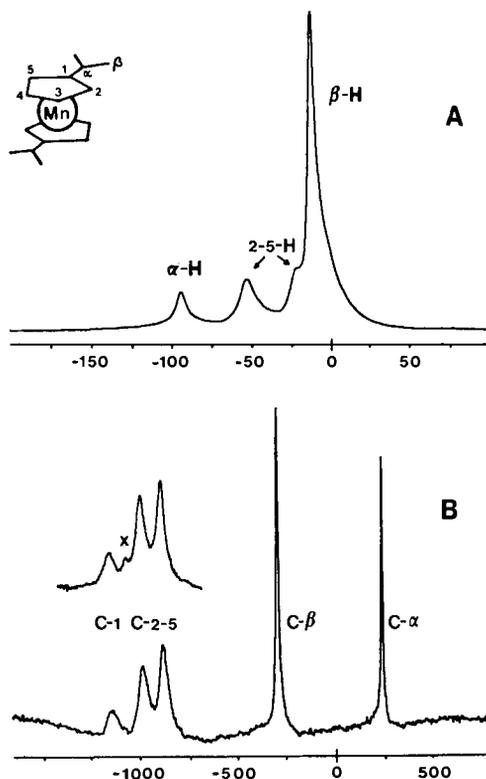


Abb. 1. NMR-Spektren von solvensfreiem 1,1'-Diisopropylmanganocen (1); Maßstäbe in ppm. A: 200 MHz-¹H bei 398 K. B: 50.3-MHz-¹³C bei 402 K. x = Zusatz von ca. 5% (C₅H₅)₂Mn

Experimenteller Teil

Soweit metallhaltige Verbindungen betroffen sind, wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit gearbeitet. Isopropylcyclopentadien wurde nach Lit.⁷⁾, MnCl₂ · 1.5 THF nach Lit.⁸⁾ hergestellt.

Bis(isopropyl- η^5 -cyclopentadienyl)mangan (1): Eine Lösung von 5.41 g (50 mmol) Isopropylcyclopentadien in 100 ml THF wurde bei -20°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Die erhaltene Suspension von Isopropylcyclopentadienyllithium wurde auf -78°C gekühlt und unter Rühren mit MnCl₂ · 1.5 THF (7.0 g, 30 mmol) versetzt. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. entstand eine orangerote klare Lösung. Nach Abziehen der Lösungsmittel wurde in einer Kurzwegdestillationsapparatur⁹⁾ gereinigt. Bei 10⁻¹ Pa und

70–120 °C Badtemp. wurden zunächst ca. 10 Tropfen Vorlauf entnommen; zwischen 55 und 65 °C gingen 5.0 g (75%, bezogen auf Isopropylcyclopentadien) **1** als orangefarbenes Öl über.

$C_{16}H_{22}Mn$ (269.3) Ber. C 71.36 H 8.23 Gef. C 70.82, 71.15 H 8.01, 8.22

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in 10-mm-Röhrchen mit Schliffverschluß an einem Bruker CXP 200 Spektrometer (Spektrbreite 125 kHz, Pulsbreite 1 μ s für 1H , 10 μ s für ^{13}C , Akkumulationszahl 10^4 für 1H , $1.1 \cdot 10^5$ für ^{13}C). Die Meßtemperatur wurde mit einem Widerstandsthermometer überprüft. Die Skalierung in Abb. 1 erfolgte rel. zu TMS, sie wurde von Messungen rel. zu internem Naphthalin übernommen. Wie üblich tragen Niederfeldsignale paramagnetischer Moleküle negatives Vorzeichen.

-
- 1) Diese Arbeit wurde mit dankenswerter Unterstützung des *Verbands der Chemischen Industrie*, Frankfurt, durchgeführt. – XXVII. Mittel.: *F. H. Köhler* und *K. H. Doll*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **37**, 144 (1982).
 - 2) ^{2a)} *E. O. Fischer* und *R. Jira*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **9**, 618 (1954). – ^{2b)} *G. Wilkinson* und *F. A. Cotton*, *Chem. Ind. (London)* **1954**, 307.
 - 3) *H. M. McConnell* und *C. H. Holm*, *J. Chem. Phys.* **28**, 749 (1958).
 - 4) ^{4a)} *W. Bünder* und *E. Weiss*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **33**, 1235 (1978). – ^{4b)} *A. Almenningen*, *A. Haaland* und *T. Motzfeld* in *Selected Topics in Structure Chemistry*, S. 105, Universitetsforlaget, Oslo 1967. – ^{4c)} *J. H. Ammeter*, *R. Bucher* und *N. Oswald*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7833 (1974). – ^{4d)} *M. E. Switzer*, *R. Wang*, *M. F. Rettig* und *A. H. Maki*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7669 (1974).
 - 5) *F. H. Köhler*, *K. H. Doll* und *W. Prößdorf*, *Angew. Chem.* **92**, 487 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 479 (1980).
 - 6) *G. N. La Mar* in *NMR of Paramagnetic Molecules (La Mar-Horrocks-Holm)*, Kap. 3, Academic Press, New York und London 1973.
 - 7) *F. H. Köhler*, *J. Organomet. Chem.* **121**, C 61 (1976).
 - 8) *R. J. Kern*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 1105 (1962).
 - 9) *F. H. Köhler* und *W. Prößdorf*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **32**, 1026 (1977).

[96/82]