

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
ORGANOMETALLISCHEN VERBINDUNGEN

XIX.* PMR-SPEKTREN EINIGER AZULENIUM-DERIVATE UND
AZULENIUM-CHROM-CYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE

HEINZ P. FRITZ UND CORNELIUS G. KREITER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität,
München (Deutschland)*

(Eingegangen den 8. April 1963)

Kürzlich gelang erstmals die Darstellung von Cyclopentadienyl-chrom-Komplexen des Azulenium-Kations sowie seines 4,6,8-methylierten Derivates². Hinweise auf die Strukturen dieser Verbindungen liessen sich aus den Protonen-magnetischen Resonanz-Spektren erwarten. Deren Deutung wurde durch Vergleich mit den PMR-Spektren der entsprechenden Azulenium-Kationen erleichtert. Teilweise wurden aber auch die theoretischen Spektren mittels des FORTRAN-Programmes "FREQUENT IV"³ an einer IBM 7090⁴ durch schrittweise Anpassung geeigneter Parameter bis zur Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Spektren ermittelt. Hierbei zeigte sich, dass zwischen den Protonen des Fünfringes und des Siebenringes im Azulenium-System keine nennenswerte Spin-Spin-Kopplung zu berücksichtigen ist. Diese wurde bereits früher bei der Interpretation der PMR-Spektren von Azulen³ und Azulenium-trifluoracetat⁴ vernachlässigt.

Die Messungen erfolgten mittels eines A-60 PMR-Spektrometers der Fa. Varian Associates, Palo Alto. Da nicht nach der Seitenbanden-Methode geeicht und externer Standard verwendet wurde, können die chemischen Verschiebungen um ± 10 Hz schwanken. Die Kopplungskonstanten sollten auf 0.1 Hz genau sein. Sämtliche chemische Verschiebungen werden im folgenden in Hz, positiv bei niedrigeren Feldern bezogen auf externen TMS-Standard und 60 MHz Arbeitsfrequenz angegeben.

PMR-SPEKTREN VON AZULENIUM-KATIONEN

Wie früher vorgeschlagen², wurden von Azulen sowie vom 4,6,8-trimethylierten Derivat 10 %-ige Lösungen in Trifluoressigsäure hergestellt. Darin sind die Azulene³ praktisch vollständig in der 1-Stellung protoniert, wie aus den PMR-Spektren hervorgeht, Fig. 1 und 2.

Für die Fünfring-Protonen der beiden Azulenium-Kationen wurden durch

* XVIII. Mittlg. s. Ref. 1.

** Herrn Dr. A. A. BOTHNER-By danken wir für die freundliche Überlassung des Programmes sowie für zahlreiche wertvolle Ratschläge.

*** Der Universität München und dem Max-Planck-Inst. für Plasma-Forschung, Garching, danken wir für die Bewilligung von Rechenzeit und der Einrichtung des Rechenzentrums.

§ Herrn Prof. K. HAFNER, München, danken wir für die freundliche Überlassung der Azulene.

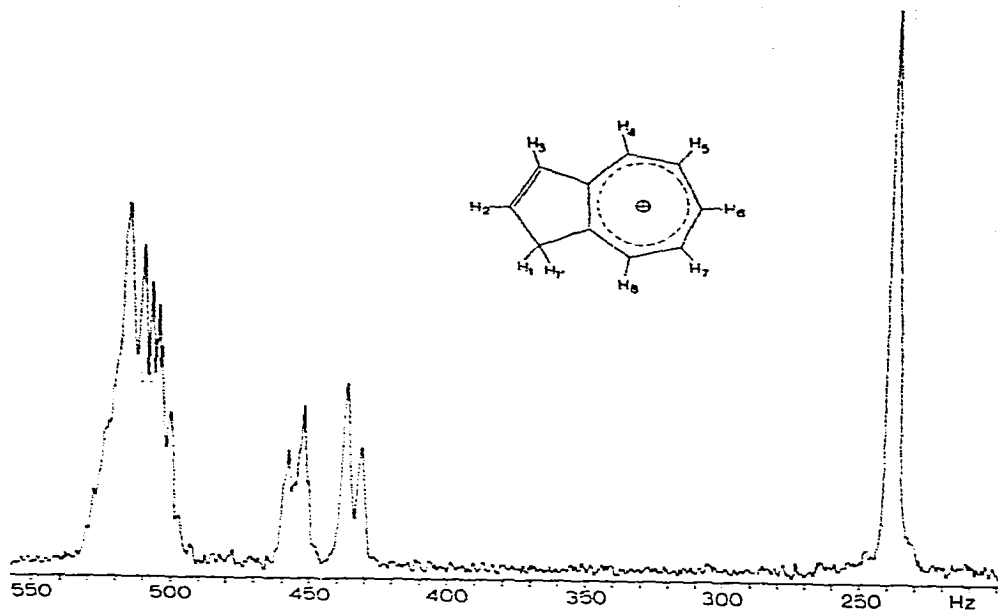


Fig. 1. PMR-Spektrum des Azulenium-trifluoroacetats.

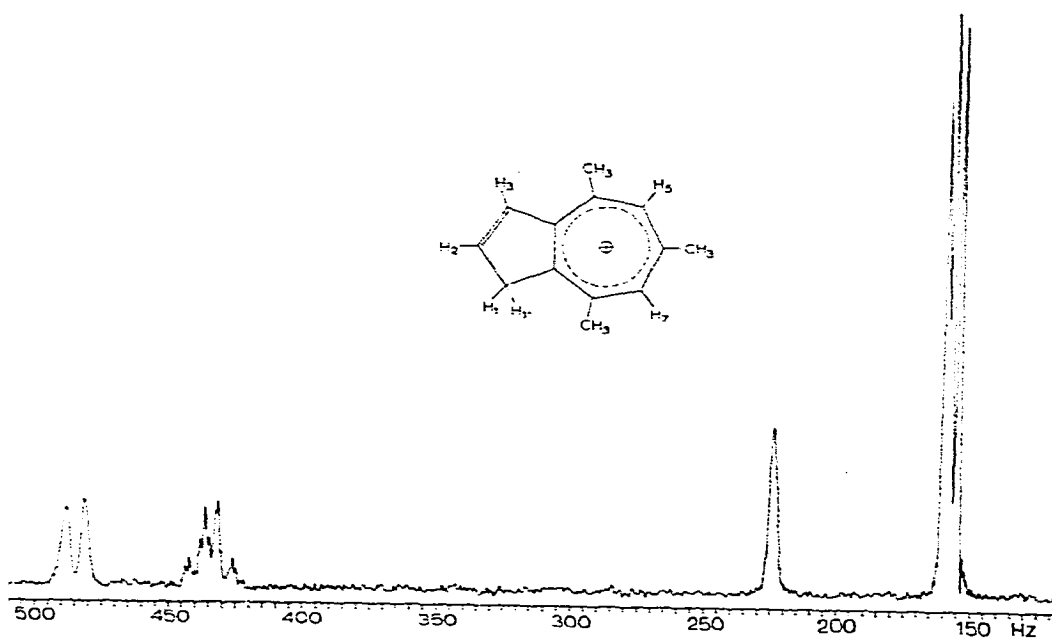


Fig. 2. PMR-Spektrum des 4,6,8-Trimethylazulenium-trifluoroacetats.

Ermittlung der theoretischen Spektren die chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen sowie die Kopplungskonstanten zwischen den einzelnen Protonen bestimmt. Die genauere Betrachtung der Feinstruktur der Signale der beiden olefinischen Protonen des Azulenium-Ions liefert sofort die schon früher⁴ vorgenommene Zuordnung, wonach das Signal bei 458 Hz dem Proton in der 2-, das bei 436 Hz dem in der 3-Stellung zukommt. Die Aufspaltung der beiden Dublettlinien jedes Signals in je ein symmetrisches Triplet ist im ersten Signal grösser als im zweiten. Das spricht für eine geringere Entfernung des dazugehörigen Protons von der Methylengruppe, die diese Aufspaltung bewirkt. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang, dass für die vergleichbaren Fünfring-Protonen des Indens das Signal des Protons in der 3-Stellung bei tieferem Feld auftritt als das desjenigen in der 2-Stellung⁵.

Die Werte der chemischen Verschiebungen der vier Fünfring-Protonen, sowie die dazugehörigen Kopplungskonstanten, die zur Ermittlung des in Fig. 3 angegebenen theoretischen Spektrums benutzt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

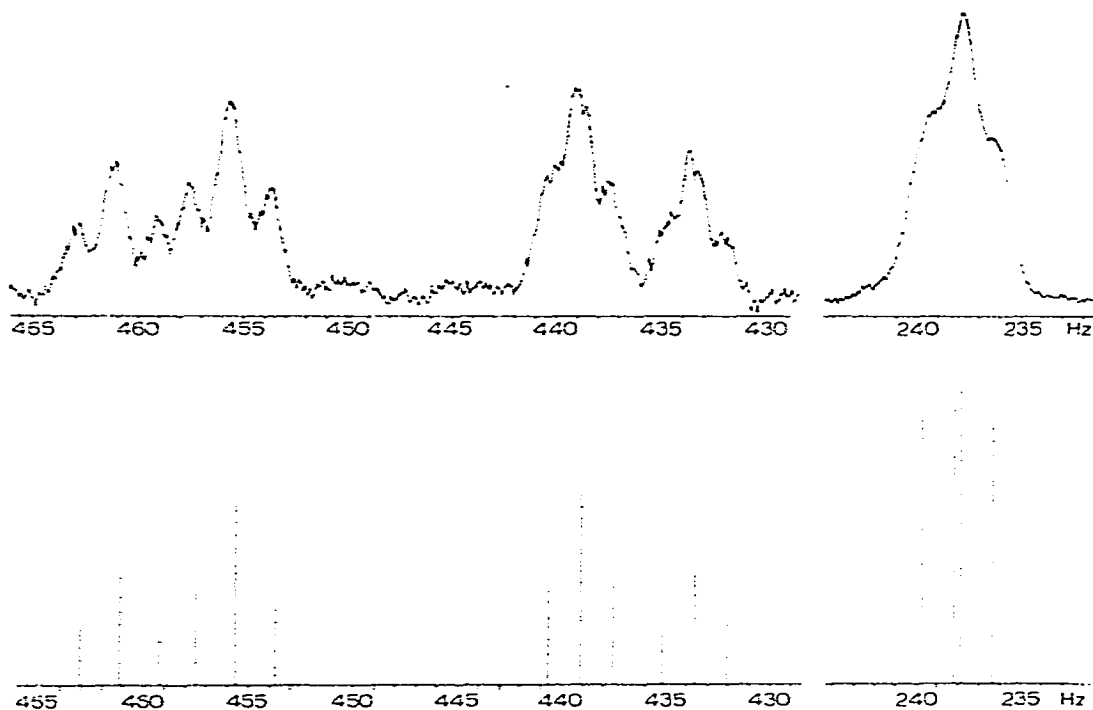


Fig. 3. Beobachtetes und theoretisches Spektrum der Fünfring-Protonen des Azulenium-Kations.

Das Spektrum der Fünfring-Protonen im 4,6,8-Trimethylazulenium-Kation, Fig. 4, gleicht im wesentlichen dem des Azulenium-Kations. Unterschiedlich ist hier nur die geringe Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden olefinischen Protonen, die das Zusammenfallen der im Azulenium-Spektrum getrennt erscheinenden Signale zur Folge hat. Trotzdem erweist sich auch hier die Bestimmung der "chemical shifts" und der Kopplungskonstanten, die in Tabelle 1 angeführt sind, mit Hilfe einer Rechnung als recht einfach.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER FÜNFRIING-PROTONEN IN AZULENIUMIONEN UND -KOMPLEXEN

	$\delta_{1,1'}$	δ_2	δ_3	$J_{12} = J_{1'2}$	J_{23}	J_{32}
[Azulenium] ⁺	238.0	458.0	436.7	1.9	1.55	5.5
Azulenium-Cr-C ₃ H ₅	236.0	394.1	426.9	2.3	1.5	5.7
[4,6,8-Trimethylazulenium] ⁺	224.0	441.2	432.6	1.6	1.1	5.6
4,6,8-Trimethylazulenium-Cr-C ₃ H ₅	228.0	394.65	439.8	2.3	1.8	5.8

Für die Fünfring-Protonen des Azulenium-Kations wurde versucht, aus dem theoretischen Spektrum auf die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten zu schliessen. Es zeigte sich jedoch, dass beim Einsetzen verschiedener Vorzeichen in die Rechnung Frequenzänderungen von max. 0.05 Hz und nur kleine Intensitätsdiffe-

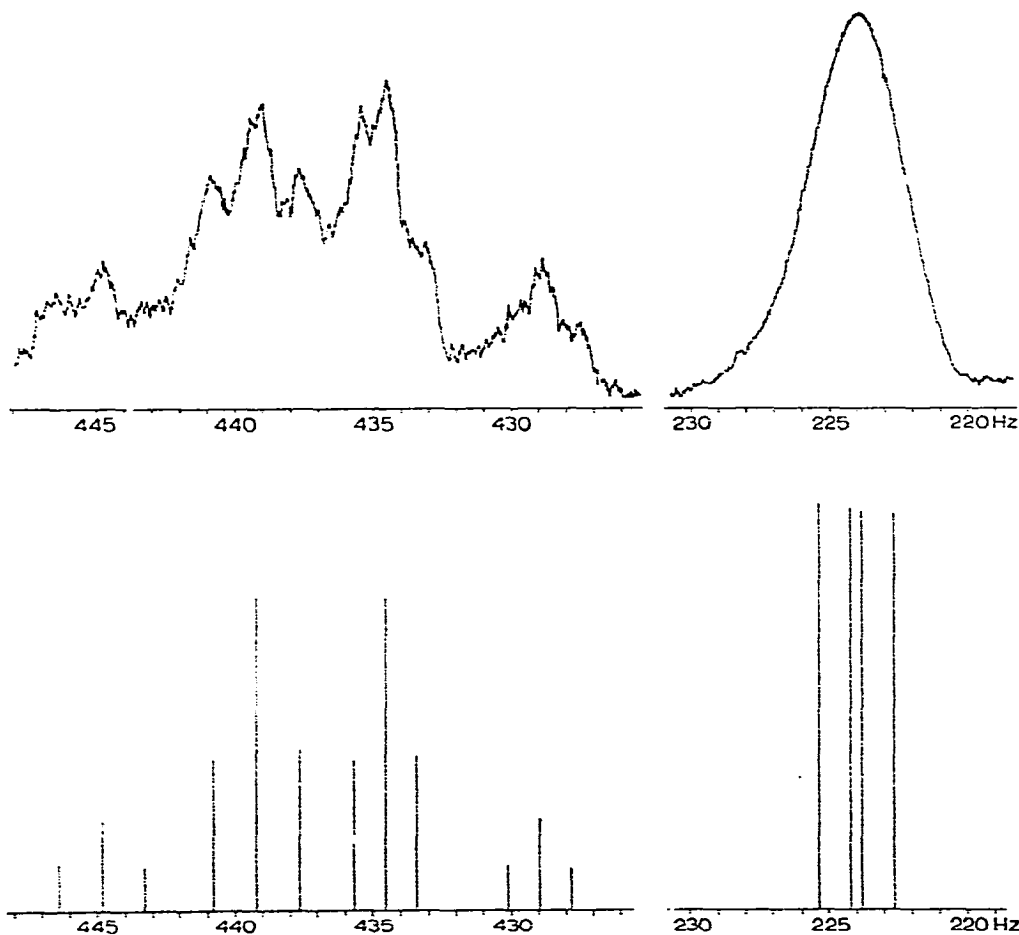


Fig. 4. Beobachtetes und theoretisches Spektrum der Fünfring-Protonen des 4,6,8-Trimethylazulenium-Kations.

renzen auftreten. Diese schwachen Unterschiede reichen nicht aus, um die Vorzeichen zu bestimmen. Tab. 2 zeigt in den Spalten 2 bis 4 wie die Vorzeichen variiert wurden, wobei die plausiblen Werte in Spalte 4 direkt vor den absoluten Werten der Kopplungskonstanten, Spalte 5, stehen. $J_{11'}$ wurde dabei willkürlich als "Erfahrungswert" in die Rechnung eingesetzt.

TABELLE 2
IN DIE RECHNUNG EINGESETZTE VORZEICHENKOMBINATIONEN
DER KOPPLUNGSKONSTANTEN DER FÜNFRING-PROTONEN
IM [AZULENIUM]⁺

$J_{11'}$	+	—	—	14
J_{12}	+	+	+	1.9
J_{13}	+	+	—	1.55
$J_{1,2}$	+	+	+	1.9
$J_{1,3}$	+	+	—	1.55
J_{23}	+	+	+	5.5

Bei der Zuordnung der Signale der Siebenring-Protonen des 4,6,8-Trimethylazulenium-trifluoracetats kann man annehmen, dass die chemischen Verschiebungen der Protonen am Siebenring ebenso wie die der Methylgruppen von der π -Elektronendichte der jeweiligen Stellung abhängt. Weiterhin dürfte sich die π -Elektronendichte an den C-Atomen durch Ersatz der 4-, 6- und 8-Protonen durch Methylgruppen nicht grundlegend ändern. Für die Signalzuordnung bedienen wir uns daher der früher angegebenen Elektronendichten für das Azulenium-Ion⁶. In Tabelle 3 ist die auf diese Weise getroffene Zuordnung den berechneten π -Elektronendichten gegenübergestellt.

TABELLE 3
CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER RING- BZW. METHYL-PROTONEN IM
[4,6,8-TRIMETHYL-AZULENIUM]⁺-SIEBENRING

Stellung	Elektronendichte im [Azulenium] ⁺	Chemische Verschiebung	
		Ring-Protonen	Methyl-Protonen
4	0.864		159.7
5	0.872	484.4	
6	0.868		157.4
7	0.868	491.7	
8	0.872		154.6

Eine Kopplung der Spins der verschiedenen Protonen scheint nicht in nennenswertem Mass stattzufinden. Auch bei maximaler Auflösung zeigen die fünf Signale keine Aufspaltung, so dass die Kopplung sicher recht klein ist. Lediglich die Halbwertsbreiten der Signale der Protonen in 5- und 7-Stellung von etwa 6 Hz deutet auf eine schwache Kopplung in einer Größenordnung von nicht mehr als einem Hz hin. Die Methylsignale weisen Halbwertsbreiten von etwa 1.5 Hz auf, was merkliche Spin-Spin-Wechselwirkungen mit Ringprotonen ausschliesst.

PMR-SPEKTREN VON AZULENIUM-CHROM-CYCLOPENTADIENYLEN

Azulenium-chrom-cyclopentadienyl

Die komplexe Bindung des Azulenium-Kations an ein Übergangsmetall verändert sein PMR-Spektrum charakteristisch, vgl. Fig. 5 und 6. Von den Signalen des

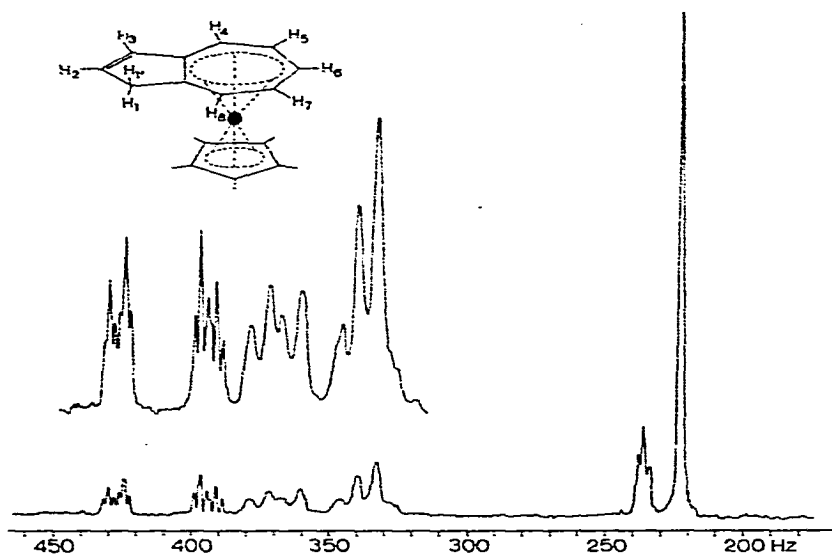


Fig. 5. PMR-Spektrum des Azulenium-chrom-cyclopentadienyls.

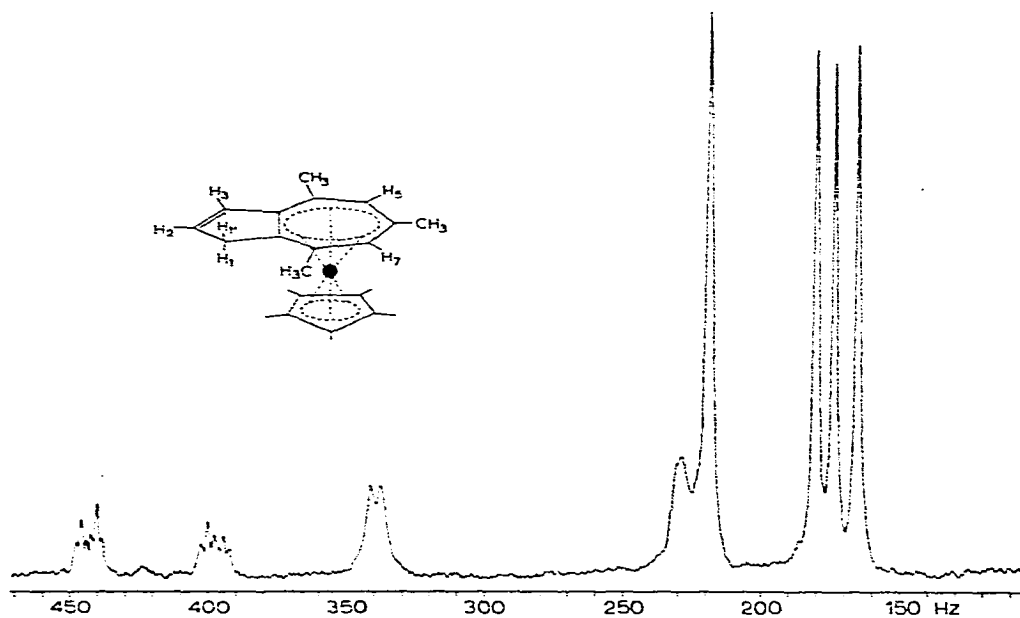


Fig. 6. PMR-Spektrum des 4,6,8-Trimethylazulenium-chrom-cyclopentadienyls.

Fünfringes, Fig. 7, bleiben die der Methylenprotonen sowie das des olefinischen 3-Protons im wesentlichen unverändert in ihrer Lage, wenn man mit dem freien Kation vergleicht. Deshalb muss der Siebenring die komplexe Bindung an das Metall eingehen. Eine Differenzierung der Methylenprotonen als "endo"- oder "exo"-ständig

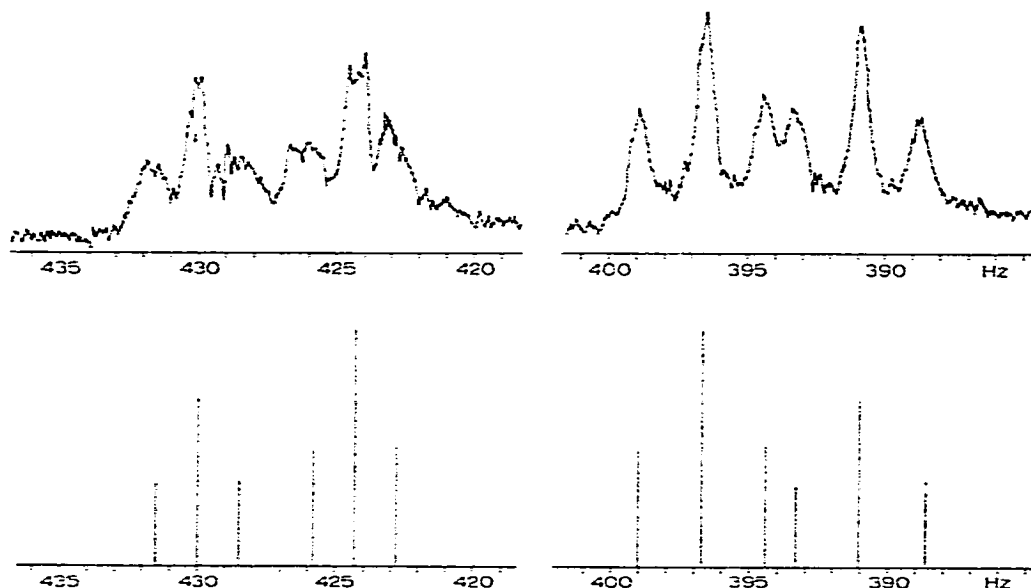


Fig. 7. Beobachtetes und theoretisches Spektrum der Fünfring-Protonen des Azulenium-chromocyclopentadienyls.

zum Zentralmetall ist aus der Struktur des Methylensignals nicht erkennbar. Überraschend ist aber die Verschiebung des Signals des olefinischen 2-Protons um etwa 50 Hz nach höheren Feldern. Die Zuordnung der Signale der olefinischen Protonen erfolgte auch hier durch Ausmessen der Feinaufspaltung. Dabei nehmen wir wiederum an, dass das 2-ständige Proton stärker mit den Methylenprotonen koppelt als das 3-ständige. Die grössere Abschirmung des Protons in der 2-Stellung dürfte entweder auf rein sterischen Gründen beruhen oder durch Spinpolarisation der 6π -Elektronen im Siebenring durch die komplexe Bindung und "passende" Spineinstellung am 2-Proton zu deuten sein. Quantitative Vergleiche lassen sich allerdings nicht anstellen, da das Spektrum des freien Ions in Trifluoressigsäure und das des Komplexes in CS_2 als Solvens aufgenommen wurde. Die auftretenden Lösungsmittelleffekte lassen sich kaum abschätzen.

Die Siebenring-Protonen-Signale erfahren eine Verschiebung von etwa 150 Hz nach höheren Feldern, was allgemein bei der Bildung von Aromaten-Metall- π -Komplexen für die Protonen der komplex gebundenen Systeme beobachtet wird. Dabei ist bemerkenswert, dass die Signale der 5 Siebenring-Protonen, die im freien Kation nur ein breites Multipllett bilden, nach der Komplexierung in zwei deutlich voneinander verschiedene Signalgruppen der relativen Intensitäten 2 und 3 aufspalten, wie es auch für Azulen beobachtet wird³. Das könnte in diesem Komplex durch eine ungleiche Wechselwirkung des Zentralatoms mit den sieben C-Atomen verursacht

werden. Demnach scheinen 3 der 5 Protonen an C-Atome gebunden zu sein, die eine merklich stärkere Bindung zum Zentralmetall ausbilden, als die restlichen. Das drückt sich in der stärkeren Verschiebung nach höheren Feldern aus. Wahrscheinlich wird dieses Phänomen durch eine nichtzentrische Lage des Zentralmetalls zum aromatisierten Siebenring bewirkt.

Der Berechnung der theoretischen Spektren legten wir die Annahme vernachlässigbar kleiner Spin-Spin-Kopplung der Protonen verschiedener Ringe, wie auch beim freien Kation, zugrunde. Für Inden konnte gezeigt werden⁵, dass die grösste Kopplungskonstante von Sechs- zum Fünfring 0.52 Hz beträgt, so dass man auch im hier behandelten Fall etwa diesen Maximalwert haben dürfte. Die Bestimmung der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten der Fünfring-Protonen gestaltete sich, ähnlich wie für das Kation, für den Komplex recht einfach. Die gefundenen und durch Rechnung bestätigten Werte sind in Tabelle 3 angeführt.

Bei genauerer Untersuchung der Protonensignale des Siebenringes lässt die Struktur des Multipletts bei 369 Hz, Fig. 8, deutlich das Vorliegen zweier ähnlicher Dubletts erkennen. Mithin kommen von den fünf Protonen dafür nur diejenigen in Frage, die im wesentlichen nur mit einem benachbarten Proton Spin-Spin-Kopplung eingehen können, d.h. es müssen die Signale der 4- und 8-ständigen Protonen sein.

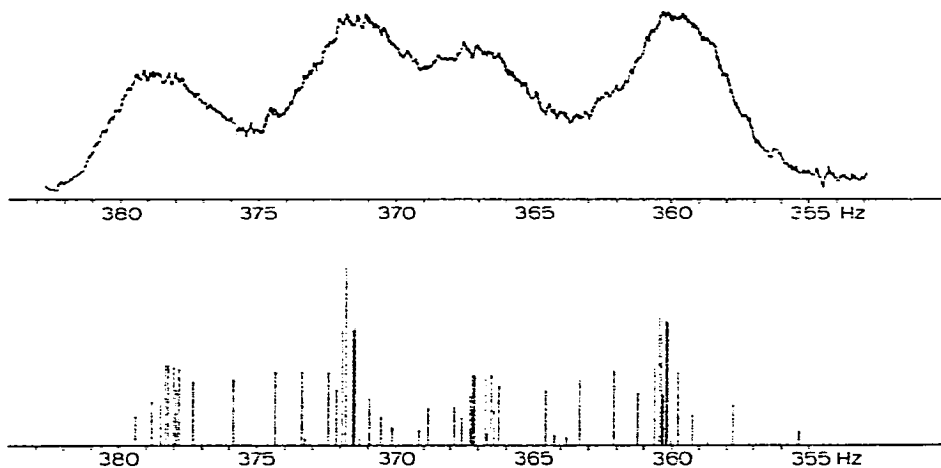


Fig. 8. Beobachtetes und theoretisches Spektrum der 4,8-Protonen des Azulenium-chromocyclopentadienyls.

Die Aufspaltung der beiden Dubletts liefert sofort auch die Grösse der Kopplungskonstanten J_{45} und J_{78} , ebenso wie die ungefähren chemischen Verschiebungen der Protonen in 4- und 8-Stellung. Wegen der höheren π -Elektronendichte der 8-Stellung im Kation ordnen wir dem 8-Proton das bei höheren Feldern erscheinende Dublett zu, das bei tieferen Feldern dem 4-ständigen.

Die weiteren Kopplungskonstanten sowie die chemischen Verschiebungen der 5-, 6- und 7-ständigen Protonen können nicht mehr — auch nicht annäherungsweise — aus dem Spektrum direkt entnommen werden. Um diese Werte zu ermitteln, wurde rechnerisch eine Angleichung des theoretischen Spektrums an das tatsächlich beobachtete versucht. Wie Fig. 9 zeigt gelang dies durch Variation der Parameter in mehreren Schritten. Im Lauf der Rechnung erwies es sich als günstig, die Kopp-

lungskonstanten eines Protons mit anderen wechselweise mit umgekehrten Vorzeichen zu versehen. Dadurch wurde ein besseres Zusammenrücken der zahlreichen Linien zu schmalere Gruppen bewirkt. Die Signale resultieren aus einer Vielzahl von Linien, was ihre grosse Halbwertsbreite im beobachteten Spektrum erklärt.

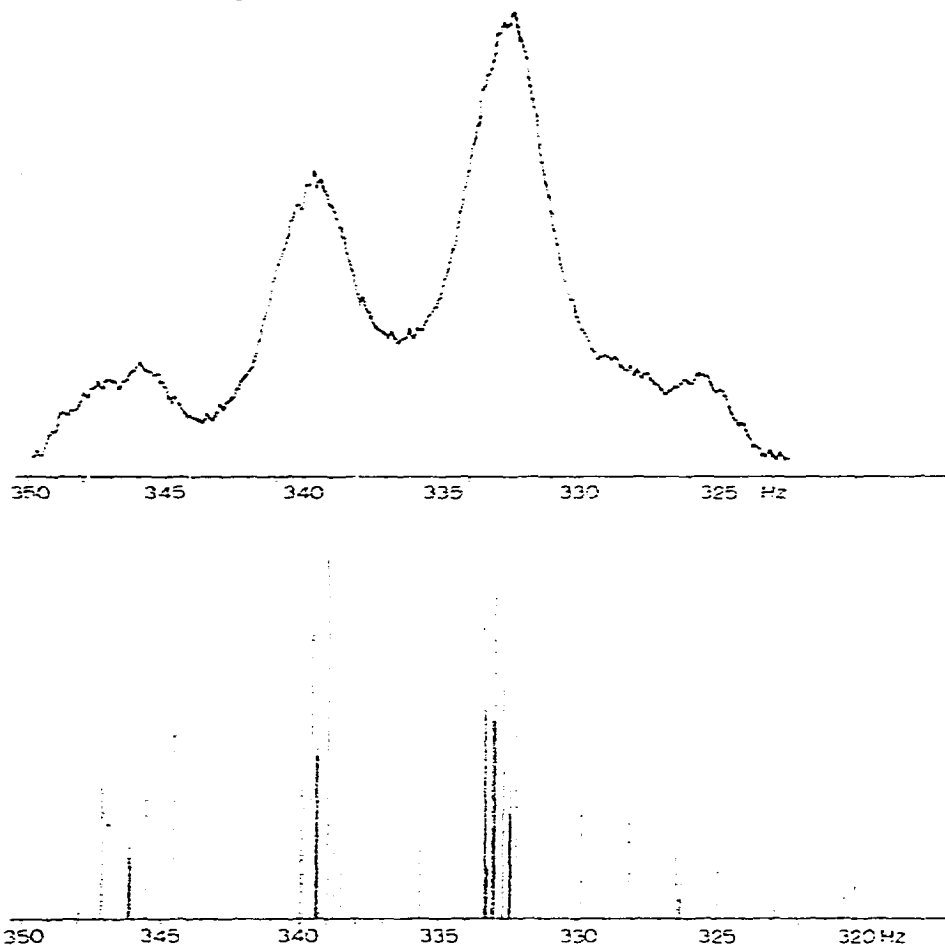


Fig. 9. Beobachtetes und theoretisches Spektrum der 5,6,7-Protonen des Azulenium-chrom-cyclopentadienyls.

Die von uns als befriedigend angesehene Näherung ist in Fig. 9 gezeigt. Die hierfür verwendeten Parameter sind in Tabelle 4 angegeben.

Im Gesamtspektrum, Fig. 5, wird ferner die Absorption der Cyclopentadienyl-Protonen beobachtet. Der Wert von 222.5 Hz für deren Signal liegt im Erwartungsbereich für Signale derartiger π -gebundener Systeme.

4,5,8-Trimethylazulenium-chrom-cyclopentadienyl

Wesentlich einfacher gestaltet sich die Zuordnung der Signale des 4,6,8-Trimethylazulenium-chrom-cyclopentadienyls, Fig. 6. Sie gelingt ohne weiteres in Anlehnung an diejenige für Azulenium-chrom-cyclopentadienyl.

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER SIEBENRING-PROTONEN
DES AZULENIUM-CHROM-CYCLOPENTADIENYLS

δ_4 374.7	J_{45} 7.2	$J_{n(n+2)}$ -1.0	$J_{n(n+3)}$ 0.1
δ_5 338.5	J_{56} 7.0		
δ_6 329.0	J_{67} 7.1		
δ_7 338.5	J_{78} 7.5		
δ_8 303.2			

Für die Fünfring-Protonen-Signale werden ähnliche Verhältnisse wie für die unmethylierte Verbindung beobachtet, d.h. die Signale der Methylenprotonen sowie des 3-ständigen Protons zeigen die gleiche Lage wie im Kation. Das Signal des 2-Protons hingegen erfährt auch hier eine Verschiebung von etwa 50 Hz nach höheren Feldern. Ebenso wie im Azulenium-chrom-cyclopentadienyl sind die Kopplungskonstanten im Fünfring beim Komplex etwas grösser als im Kation, Tabelle 1.

Die Siebenring-Protonen-Signale bei 335.7 und 339.5 Hz ordnen wir auf Grund der wahrscheinlichen Elektronendichteverteilung dem 5- bzw. 7-Proton zu. Wie das Spektrum des Azulenium-chrom-cyclopentadienyls zeigt, ist die Abschirmung der 6-Stellung im Vergleich zu den Abschirmungen der 4- und 8-Stellungen wohl wiederum wegen der grösseren Nähe des Zentralmetalls am stärksten. Somit wird das Methylprotonen-Signal, das bei den höchsten Feldern erscheint, der Methylgruppe in der 6-Stellung zuzurechnen sein. Die bei tieferen Feldern auftretenden Methylgruppen-Signale lassen sich dann entsprechend den Elektronendichten im Azulenium-Kation mit grosser Wahrscheinlichkeit, wie in Tabelle 5 angegeben, einordnen.

TABELLE 5

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER RING- BZW. METHYL-PROTONEN
DES 4,6,8-TRIMETHYLAZULENIUM-CHROM-CYCLOPENTADIENYLS

Stellung	Chemische Verschiebung	
	Ring-Protonen	Methyl-Protonen
4		180.0
5	334.7	
6		164.5
7	338.5	
8		173.0

Das Signal der Cyclopentadienyl-Protonen erscheint bei 218.5 Hz, ebenfalls im erwarteten Bereich.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER und Dipl. chem. S. BREITSCHAFT danken wir für die Überlassung der Komplexe, dem *Bundesministerium für Atomkernenergie* für die Anschaffung des NMR-Spektrometers, Frl. H. HUMMEL für ihre Mithilfe bei der Aufnahme der Spektren.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die PMR-Spektren von Azulenium-chrom-cyclopentadienyl sowie von dessen 4,6,8-methyliertem Derivat angegeben und gedeutet. Zur Sicherung der Zuordnung werden die Spektren der entsprechenden Azulenium-Kationen und teilweise theoretische Spektren herangezogen.

SUMMARY

The proton magnetic resonance spectra of azulonium-chromium-cyclopentadienyl as well as of its 4,6,8-methylated derivative are reported and discussed. The assignments are confirmed by comparison with the spectra of the corresponding azulonium cations and partially with theoretical spectra.

LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ UND C. G. KREITER *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 E. O. FISCHER UND S. BREITSCHAFT, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 3 W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN UND J. A. POPLÉ, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3497.
- 4 S. S. DANYLUK UND W. G. SCHNEIDER, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 997.
- 5 D. D. ELLEMAN UND S. L. MANATT, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 2346.
- 6 E. HEILBRONNER UND M. SIMONETTA, *Helv. Chim. Acta*, 35 (1952) 1049.

J. Organometal. Chem., 1 (1963) 70-80