

PRELIMINARY COMMUNICATION

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOMETALLISCHEN VERBINDUNGEN

LIII*. NOTIZ ÜBER ¹H-KONTAKTVERSCHIEBUNGEN VON BIS(π-INDENYL)-KOBALT(II)

H.P. FRITZ, F.H. KÖHLER und K.E. SCHWARZHANS

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Dezember 1968)

Im Hinblick auf die systematische ¹H-KMR-Untersuchung von paramagnetischen Bis(π-aromat)metallkomplexen eines Zentralmetalls war vom Bis(π-indenyl)kobalt(II) ein wichtiger Beitrag in der Reihe Co(π-aromat)₂ zu erwarten. Die Verbindung wurde erstmals über Indenylnatrium dargestellt¹. Das von uns verwendete Produkt wurde durch Umsetzung von Indenylmagnesiumbromid mit Kobalt(II)acetylacetonat erhalten. Die Chromatographie an Al₂O₃ lieferte analysenreines Co(π-C₉H₇)₂ in Form schwarzbrauner Kristalle, die an der Luft schnell in das analoge gelbe Kation übergehen. (Gef. C, 74.77; H, 4.90; Co, 20.43. Ber. C, 74.74; H, 4.88; Co, 20.38%.)

Halogenierte, niedere Kohlenwasserstoffe setzen sich mit Co(π-C₉H₇)₂ um, wobei die Reaktion mit steigendem Halogengehalt schneller verläuft. Deshalb wurden für die ¹H-KMR-Untersuchungen frische Lösungen in CS₂ bzw. C₆D₆ verwendet. Für die Verschiebung (bezogen auf TMS) und Halbwertsbreiten ergaben sich an einem Varian HR-100 die folgenden Werte:

| | Δ ν (ppm) | Halbwertsbreite (Hz) |
|--------------------|-----------|----------------------|
| H _{1,2,3} | + 21.8 | 1800 |
| H _{4,7} | - 3.6 | 300 |
| H _{5,6} | - 6.5 | 150 |

Die Zuordnung gelingt zwanglos an Hand der Intensitäten und der Linienbreiten, wenn bei deren Betrachtung das Konzept der direkten Wechselwirkung zwischen Protonen- und Zentralion-Spindichte beachtet wird².

Die relativ kleine Kontaktverschiebung der Signale für H_{1,2,3} entspricht den experimentellen Ergebnissen am Paar Co(π-C₅H₅)₂ – Co(π-CH₃C₅H₄)₂². Sie lässt sich mit einer starken Symmetrierniedrigung der Elektronendichteverteilung im Bis(π-indenyl)kobalt(II) im Vergleich zu Bis(π-cyclopentadienyl)kobalt(II) deuten. Als Folge dieser

* Für LII.Mitteilung vergl. Ref. 4.

Symmetrierniedrigung muss angenommen werden, dass der Ligandenanteil des obersten besetzten Molekülzustandes^{3 4} absinkt. Wegen der hieraus resultierenden extremen Linienbreite kann man eine theoretische zu fordernde Aufspaltung des Signals für $H_{1, 2, 3}$ nicht beobachten. Aus dem geringen Unterschied der Signalverschiebung für $H_{4, 5, 6, 7}$ in $\text{Co}(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2$ lässt sich schliessen, dass die Verbindung nicht als ein in 1,2-Stellung mit Benzol annelliertes Bis(π -cyclopentadienyl)kobalt(II), sondern eher als ein in 1,2-Stellung durch Butadien substituiertes Bis(π -cyclopentadienyl)kobalt(II) aufzufassen ist.

Die Gegenüberstellung von $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Co}(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ und $\text{Co}(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2$ zeigt eindrucksvoll die stetige Änderung von Eigenschaften eines Bis(π -aromaten)metall-Komplexes in Abhängigkeit von der Symmetriestörung des Liganden: Neben einer Abnahme der Stabilität und der Ausbeute bei der Darstellung der Verbindungen findet sich vor allem eine starke Verbreiterung der Fünfring-H-Atom-NMR-Signale (185 Hz, 280 bzw. 235 Hz bzw. 1800 Hz). Für die wichtige Elektronenrelaxation ist demnach ein Austausch im obersten besetzten Molekülzustand, welcher im Bis(π -cyclopentadienyl)kobalt(II) quasi-entartet ist, entscheidend. Die geringe Aufspaltung dieses Zustandes lässt sich durch symmetrierniedrigende Substitution des Fünfringes erweitern. Ganz in Übereinstimmung mit dieser Überlegung zeigt Bis(π -indenyl)kobalt(II) bereits bei Raumtemperatur ein EPR-Spektrum ($g = 2.036$; Hfs-konstante = 6.9 Gauss), während von Bis(π -cyclopentadienyl)kobalt(II) unter gleichen Bedingungen nur das ^1H -KMR-Spektrum zu beobachten ist.

LITERATUR

- 1 E.O. Fischer, D. Seus und R. Jira, *Z. Naturforschg.*, 8b (1953) 692.
- 2 H.P. Fritz, H.J. Keller und K.E. Schwarzahans, *Z. Naturforschg.*, 23b (1968) 298.
- 3 H.P. Fritz, H.J. Keller, W.C. Gretner und K.E. Schwarzahans, *Z. Naturforschg.*, 23b (1968) 906.
- 4 H.P. Fritz, H.J. Keller und K.E. Schwarzahans, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 505.