

## NOTE

### SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOMETALLISCHEN VERBINDUNGEN LIV\*. Di- $\pi$ -INDENYLNICKEL(II)

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

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen den 3. Juli 1969)

Es werden die Darstellung eines diamagnetischen Di- $\pi$ -indenylnickel(II) sowie sein IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und Massenspektrum und das Dipolmoment beschrieben und diskutiert.

Im Rahmen von Untersuchungen der  $^1\text{H}$ -Kontaktverschiebungen substituierter Metallocene und insbesondere deren Temperaturabhängigkeit erweckte das Di- $\pi$ -indenylnickel(II) besonderes Interesse, auf dessen Darstellung bislang nur kurz hingewiesen wurde<sup>1</sup>. Für sein magnetisches Moment wurden Werte von 1.73 bzw. 2.12 B.M. berichtet<sup>2,3</sup>, obwohl man für das entsprechende Di- $\pi$ -cyclopentadienylnickel(II) erwartungsgemäss zwei ungepaarte Elektronen feststellt. Dieses Verhalten wurde mit dem Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen einer diamagnetischen sowie einer mit zwei ungepaarten Elektronen paramagnetischen Form erklärt<sup>4</sup>. Ein solches Gleichgewicht sollte sich anhand der Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -Kontaktverschiebungen im NMR-Spektrum gut überprüfen lassen. Im folgenden seien daher die Darstellungsmethode und die Messergebnisse angeführt und diskutiert.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Di- $\pi$ -indenylnickel(II) wurde abweichend vom früheren Verfahren durch Umsetzung von Nickel(II)-acetylacetonat mit Indenylmagnesium-bromid bei Raumtemperatur nach folgender Vorschrift dargestellt: Aus 2.43 g (0.1 g-Atom) Magnesiumspänen und 7.5 ml (0.1 Mol) Äthylbromid bereitet man sich eine Lösung von Äthylmagnesium-bromid in Äther. Nach Ersatz des Äthers durch 200 ml Toluol tropft man unter Rühren 11.5 ml (etwa 0.1 Mol) frisch destilliertes Inden zu und erhitzt nach Aufhören der anfänglichen Äthanentwicklung 24 Stdn. unter Rückfluss. Beim Abkühlen fällt das  $\text{C}_9\text{H}_7\text{MgBr}$  in grossen farblosen Kristallen an. Zu dem Reaktionsgemisch fügt man bei Raumtemperatur 12.8 g (0.05 Mol) sublimiertes Nickel(II)-acetylacetonat, wobei sich die Lösung rot färbt. Nach vierstündigem Rühren ist der Kolbeninhalt tief braun. Bei der anschliessenden Hydrolyse durch Zutropfen von etwa 200 ml Wasser schlägt die Farbe nach tief rot um. Man extrahiert das Reaktions-

\* Für LIII.Mittlg. vergl. Ref. 12.

gemischt mit  $5 \times 200$  ml Äther, engt die Lösung auf etwa 300 ml ein, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtriert, wäscht mit Äther nach und zieht schliesslich Lösungsmittel sowie überschüssiges Inden soweit als möglich ab ( $20^\circ$ , Hochvakuum). Der schwarzbraune Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert und anschliessend bei  $70$  bis  $80^\circ$  im Hochvakuum sublimiert. Man erhält ein tief rotbraunes Pulver. Alle Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt werden. (Gef.: C, 74.18, 74.52; H, 4.89, 5.02; Ni, 19.8, 20.1; Mol.-Gew. massenspektrometrisch, 288.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Ni}$  ber.: C, 74.81; H, 4.88; Ni, 20.31%; Mol.-Gew., 289.)

Die tief rotbraune Verbindung löst sich mit leuchtend roter Farbe in aromatischen Kohlenwasserstoffen, weniger gut in Hexan; in Wasser ist sie unlöslich.

Die Stabilität der Verbindung ist gering. An Luft gebracht zersetzt sie sich schnell, besonders in Lösung. Mit Aceton, Schwefelkohlenstoff und halogenierten Kohlenwasserstoffen tritt Reaktion ein; Chromatographie an Aluminiumoxid oder Silikagel ist wegen Zersetzung nicht möglich. Beim Erwärmen unter Luftausschluss beobachtet man ab etwa  $120^\circ$  eine Schwarzfärbung des Produktes; der scharfe Schmelzpunkt liegt bei  $150^\circ$ . Unter starken Verlusten lässt sich Di- $\pi$ -indenylnickel(II) bei  $70$  bis  $80^\circ$  im Hochvakuum sublimieren, bei höheren Temperaturen bildet sich ein Metallspiegel. Lösungen in Benzol sind bis etwa  $70^\circ$  stabil.

Das IR-Spektrum ähnelt denjenigen anderer Metallindenyle<sup>5,6</sup> und zeigt die für dieses Ligandensystem charakteristischen Absorptionen bei  $3070$  m,  $1445$  s,  $1373$  s,  $1302$  s,  $1217$  s,  $1035$  s,  $1017$  m,  $900$  m,  $853$  s,  $808$  s,  $747$  ss und  $733$  ss  $\text{cm}^{-1}$ .

Im Massenspektrum findet man den Molekularpeak  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2^+$  entsprechend der Isotopenverteilung des Nickels bei  $m/e$  288 bzw. 290, mit geringerer Häufigkeit das doppelt geladene Molekülion  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2^{2+}$  ( $m/e$  144 bzw. 145). Nach Verlust eines Liganden entsteht das Ion  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)^+$  ( $m/e$  173 bzw. 175); auch das ligandenlose  $\text{Ni}^+$  ( $m/e$  58 bzw. 60) tritt auf. Erwartungsgemäss erscheint das freie Ligandenion  $\text{C}_9\text{H}_7^+$  ( $m/e$  115) mit grosser Intensität, ausserdem das um ein Wasserstoffatom reichere  $\text{C}_9\text{H}_8^+$  ( $m/e$  116). Mit nennenswerter Häufigkeit erscheint ein Bindenylkation  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}^+$  ( $m/e$  230) und schliesslich durch Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_2$  aus  $\text{C}_9\text{H}_7^+$  das recht stabile  $\text{C}_7\text{H}_5^+$  ( $m/e$  89).

Aus  $^1\text{H}$ -KMR-spektroskopischen Messungen ergibt sich für Di- $\pi$ -indenylnickel(II) Diamagnetismus. Das  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum einer Lösung in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , aufgenommen mit einem Varian-A60-Spektrometer, weist ein Triplett, ein Dublett sowie ein Singulett auf ( $-6.93$  ppm,  $-5.15$  ppm,  $-6.52$  ppm bezogen auf internes TMS). Die relativen Intensitäten betragen  $1/2/4$ , die Kopplungskonstante  $3$  Hz.

Dipolmomentmessungen einer Lösung in Benzol führen zu einem elektrischen Moment von  $\mu = 1.05 \pm 0.1$  D.

## DISKUSSION

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass das Verhalten des Di- $\pi$ -indenylnickel(II) von dem der anderen Di- $\pi$ -indenylmetall-Komplexe abweicht. Während bei Di- $\pi$ -indenyleisen(II) sowie Di- $\pi$ -indenylruthenium(II) mit  $\mu = 0$  D in Lösung eine *trans*-Stellung der Liganden angenommen werden muss (vgl. Fig. 1), ist das Dipolmoment beim Di- $\pi$ -indenylnickel(II) mit parallel frei rotierenden Liganden (vgl. Fig. 2) oder mit einer "cis"-Konfiguration paralleler Liganden gedreht um  $108^\circ$  (Fig. 3;  $\mu_{\text{theor.}} = 1.0$  D) vereinbar. Das Dipolmoment für ein Molekül mit frei drehbaren

Liganden berechnet sich gemäss der Beziehung<sup>7</sup>:

$$\mu = (a^2 + b^2 + 2a \cdot b \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \theta)^{\frac{1}{2}}$$

$\alpha, \beta$  = Winkel zwischen dem resultierenden elektrischen Moment des Liganden und der Achse, um die er rotiert;

$\theta$  = Winkel zwischen den beiden Ligandenrotationsachsen (meist  $180^\circ$ );

$a, b$  = Vektorensumme der elektrischen Einzelmomente eines Liganden.

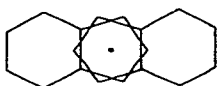


Fig. 1

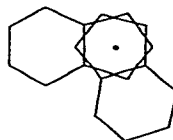


Fig. 3

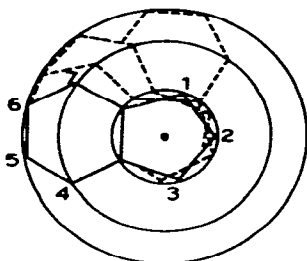


Fig. 2

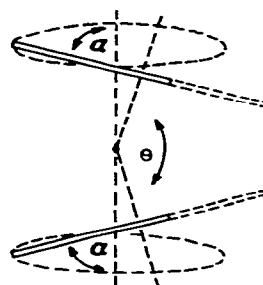


Fig. 4

Setzt man voraus, dass das elektrische Teilmoment Metall  $\rightarrow$  Ligand gegenüber dem Eigenmoment des Liganden vernachlässigbar ist<sup>8</sup>, so ergibt sich bei einem Dipolmoment von  $\mu = 0.85$  D für Inden<sup>9</sup> im Fall des Di- $\pi$ -indenylnickel(II)  $\mu = 1.2$  D. Rechnungen mit Werten von  $\mu$  im Fehlerbereich der Dipolmomentbestimmung zeigen, dass eine Abwinkelung der frei rotierenden Liganden (vgl. Fig. 4) nicht auszuschliessen ist. Parallelen Liganden ist jedoch der Vorzug zu geben. Zwischen den Möglichkeiten der Fig. 2 und 3 unterscheidet die  $^1\text{H}$ -KMR-Spektroskopie: Bei einer Struktur entsprechend Fig. 3 sollten die Wasserstoffkerne 1, 2 und 3 ungleichwertig sein und ein kompliziertes, nicht aber das gefundene  $\text{A}_2\text{X}$ -Spektrum ergeben. Ein solches Spektrum ist jedoch für frei rotierende Liganden zu erwarten. Sie erklären auch zwanglos die völlig andere Lage des Triplets von  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2$  ( $-6.93$  ppm) gegenüber dem entsprechenden Signal von  $\text{Fe}(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2$  ( $-3.88$  ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bezgl. *i*-TMS) oder  $\text{Ru}(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2$  ( $-4.57$  ppm in  $\text{CDCl}_3$  bezgl. *i*-TMS<sup>10</sup>). Für die beiden letzten Verbindungen findet man das Resonanzsignal von Proton 2 bei hohem Feld, weil die anisotrope Elektronenverteilung im darüberliegenden Indenylsechsring eine Schwächung des äusseren Magnetfelds bewirkt<sup>10</sup>. Diese Schwächung erfährt der fragliche Kern im  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2$  nur noch einen Bruchteil der Zeit, liegt also bei niederm Feld. Hochtemperaturspektren zeigen bis zur thermischen Zersetzung (etwa  $80^\circ$ ) bezüglich der Ligandenbewegung erwartungsgemäss keine Änderung. Eine Veränderung in der Rotation der Liganden, etwa ein Einfrieren, lässt sich durch Tieftemperaturspektren in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  bis  $-87^\circ$  nicht nachweisen. Dieser Befund ist in Übereinstimmung

damit, dass die Ringe im Di- $\pi$ -cyclopentadienylnickel(II) bei  $-196^\circ$  noch rotieren<sup>11</sup>. Die Befunde zeigen in besonders auffälliger Weise eine Erscheinung, die bereits an Bis(aromaten)kobalt-Komplexen gefunden worden ist<sup>12</sup>.

Mit abnehmender Symmetrie des Liganden spaltet der für  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  quasi-entartete, oberste besetzte Zustand weiter auf. Als Folge davon nimmt die Elektronenrelaxationszeit zu, kenntlich an den Linienbreiten für  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  und  $\text{Ni}(\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ , welche 550 Hz und 650 Hz betragen<sup>13,14</sup>. Bei  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2$  ist die Aufspaltung bereits so gross, dass es zu einer Elektronenabpaarung auf dem energieniederen Zustand kommt und ein diamagnetisches Molekül resultiert. Die thermische Anregung zu einer paramagnetischen Form vermittels  $^1\text{H}$ -KMR-Spektren bei erhöhter Temperatur war wegen der Instabilität der Verbindung erfolglos.

#### DANK

Herrn Dr. J. Müller danken wir für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für wertvolle Unterstützung der Arbeiten aufs herzlichste.

#### LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER, D. SEUS UND R. JIRA, *Z. Naturforsch.*, **B**, 8 (1953) 692.
- 2 G. M. SCHWAB UND J. VOITLÄNDER, *Z. Phys. Chem.*, 3 (1955) 341.
- 3 E. O. FISCHER UND H. LEIPFINGER, *Z. Naturforsch.*, **B**, 10 (1955) 353.
- 4 E. RUCH, *Z. Phys. Chem.*, 6 (1956) 369.
- 5 R. SCHNEIDER, Diplomarbeit, Universität München (1960).
- 6 E. SAMUEL UND R. SETTON, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 156.
- 7 O. FUCHS, *Z. Phys. Chem.*, 14B (1931) 339.
- 8 H. H. RICHMOND UND H. FREISER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2022.
- 9 D. V. G. L. NARASIMHA RAO, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 29 (1955) 398.
- 10 H. P. FRITZ UND C. G. KREITER, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 198.
- 11 H. NAKAJIMA, *J. Phys. Soc. Jap.*, 20 (1965) 1725.
- 12 H. P. FRITZ, F. H. KÖHLER UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P14.
- 13 H. P. FRITZ, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 105.
- 14 H. P. FRITZ, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS, *Z. Naturforsch.*, **B**, 22 (1967) 892.

*J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 449–452