

## <sup>13</sup>C-KMR-SPEKTREN BIS-SUBSTITUIERTER FERROCENE ZUR LÖSUNG VON ZUORDNUNGSPROBLEMEN

FRANK H. KÖHLER\* und GEN-ETSU MATSUBAYASHI\*

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (B.R.D.)*

(Eingegangen den 20. März 1975)

### Summary

Selected bis-mono-, -1,2- and -1,3-disubstituted ferrocenes have been prepared, their <sup>13</sup>C NMR spectra have been recorded and simulated in part. From <sup>13</sup>C—<sup>1</sup>H couplings and chemical shifts methods for peak assignment have been derived: (a) analysis of the fine structure generated by the coupling with protons in  $\alpha$ -position of the substituent, (b) evaluation of the numerical value of <sup>1</sup>J(CH), and (c) comparison of the  $\delta$ -values for mono- and di-substituted molecules. The limits of these aids for assignment are discussed.

### Zusammenfassung

Es wurden ausgewählte bis-mono-, -1,2- und -1,3-disubstituierte Ferrocene dargestellt, ihre <sup>13</sup>C-KMR-Spektren aufgenommen und diese teilweise simuliert. Aus den <sup>13</sup>C—<sup>1</sup>H-Kopplungen und chemischen Verschiebungen werden Methoden für die Signalzuordnung abgeleitet: (a) Analyse der Feinstruktur hervorgerufen durch Kopplung mit Protonen in  $\alpha$ -Stellung des Substituenten, (b) Ermittlung des Betrags von <sup>1</sup>J(CH) und (c) Vergleich der  $\delta$ -Werte von mono- und disubstituierten Molekülen. Die Grenzen dieser Zuordnungshilfen werden diskutiert.

---

### Einleitung

Unter den organometallischen Verbindungen nehmen die *h*<sup>5</sup>-Cyclopentadienyllderivate einen breiten Raum ein. Hingegen werden in einem unlängst erschienenen <sup>13</sup>C-KMR-Übersichtsartikel nur wenige  $\pi$ -Komplexe aufgeführt, deren Cyclopentadienylringe monosubstituiert sind [1]. Für solche Liganden bestehen erhebliche Schwierigkeiten in der Zuordnung der Ring-C-Signale,

---

\* Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung 1974/75.

weswegen früher darauf verzichtet wurde [1]. Von erheblicher Bedeutung ist diese Zuordnung jedoch, wenn der Einfluss von Substituenten auf die Verteilung der Elektronendichte im Fünfring untersucht werden soll. Eine erste systematische Untersuchung mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie wurde von Nesmeyanov et al. [2] an Ferrocenen durchgeführt, bei denen ein Ring substituiert ist. Leider müssen die Autoren eine Reihe anregender Schlüsse zu elektronischen Effekten im Molekül auf ungesicherte Zuordnungen stützen.

Im Verlaufe unserer Arbeiten zur  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie an paramagnetischen Metallocenen [3] haben wir einige bis-substituierte\* Ferrocene dargestellt, die uns als diamagnetische Referenzverbindungen zur Ermittlung der paramagnetischen Verschiebungen dienen. Die Bestimmung der  $^{13}\text{C}$ -Daten machte es notwendig, Methoden zur Signalzuordnung substituiertes Cyclopentadienylverbindungen zu entwickeln. Darüber soll hier berichtet werden.

## Ergebnisse und Diskussion

### I. Voll gekoppelte $^{13}\text{C}$ -Spektren

Bei ihren  $^{13}\text{C}$ -Arbeiten über symmetrisch 1,2-disubstituierte Benzole haben Günther et al. gefunden [4], dass die zu Substituenten *ortho*-ständigen C-Atome stets ein komplizierteres Aufspaltungsbild ergeben als die *meta*-C-Atome, wenn die Protonen nicht entkoppelt werden. Auf diese Weise lassen sich die C-Atome zuordnen, ohne dass die Ursachen für die Erscheinung unmittelbar einsichtig werden; in Analogie zu den IR-Eigenschaften eine "fingerprint"-Zuordnung. Die Autoren haben das Verfahren inzwischen auf off-resonance-Experimente ausgedehnt [5] und seine allgemeine Gültigkeit für das in Fig. 1A dargestellte System vorgeschlagen. Monosubstituierte Ferrocene (vgl. Fig. 1B) müssen zu diesem System gezählt werden.

Zur Überprüfung dieser Zuordnungshilfe haben wir das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von Bis( $h^5$ -*t*-butylcyclopentadienyl)eisen (vgl. Tab. 1, IV) aufgenommen. In Übereinstimmung mit dem gleichen Spektrum von Ferrocen in Fig. 2B ergibt sich das scheinbar einfache Aufspaltungsbild in Fig. 3B. Die "fingerprint"-Methode versagt in diesem Falle.

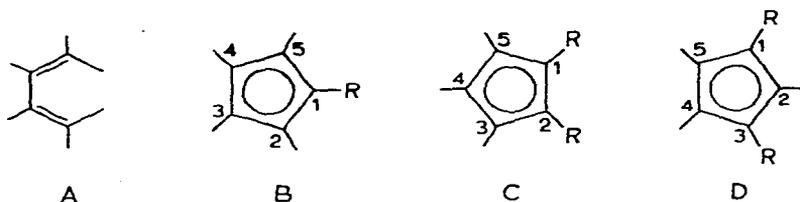
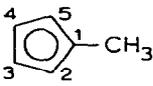
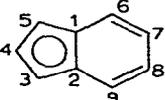
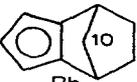
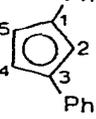
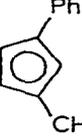


Fig. 1. Siehe Text.

\* In Analogie zu Bis( $h^5$ -cyclopentadienyl)komplexen sprechen wir von "bis-substituiert", wenn beide Ringe gleiche Substituenten tragen. Entsprechend ist Verbindung VIII in Tab. 1 bis-1,3-disubstituiert, die Serie in Ref. 2 monosubstituiert.

TABELLE 1

 $^{13}\text{C}$ -NMR-VERSCHIEBUNGEN <sup>a</sup> UND  $^1J(\text{CH})$ -KOPPLUNGEN <sup>b</sup> VON FERROCENEN

Ligand		C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	Sonstige $\delta$
	(I)	$\delta$ 67.8 $J$ 175.3	67.8 175.3	67.8 175.3	67.8 175.3	67.8 175.3	
	(II)	$\delta$ 83.1 $J$	69.3 172.4	67.3 174.0	67.3 174.0	69.3 172.4	CH <sub>3</sub> 13.0
	(III)	$\delta$ 92.1 $J^c$	68.1 <sup>c</sup>	68.4 <sup>c</sup>	68.4 <sup>c</sup>	68.1 <sup>c</sup>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 15.4, 22.6
	(IV)	$\delta$ 102.0 $J$	65.6 171.5	68.0 173.6	68.0 173.6	65.6 171.5	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 30.6, 31.7
	(V)	$\delta$ 88.2 $J$	69.7 173.5	68.7 174.8	68.7 174.8	69.7 173.5	CH <sub>2</sub> 36.2, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 142.1, 128.7, 128.5, 126.2
	(VI)	$\delta$ 87.0 $J$	87.0	61.9 169.0	69.8 172.5	61.9 169.0	C(6/9), C(7/8) 126.5, 122.7
	(VII)	$\delta$ 98.3 $J$	98.3	59.5 171.0	68.2 173.4	59.5 171.0	C(6/9), C(7/8), C(10) 38.5, 29.1, 48.3 <sup>f</sup>
	(VIII)	$\delta$ 85.6 $J$	66.1 170.6	85.6	68.5 173.5	68.5 173.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(1), C(2/6), C(3/5), C(4), 135.6, 126.6, 124.2, 124.3 <sup>g</sup>
	(IX)	$\delta$ 86.2 <sup>c</sup> $J$	69.3 172.1	86.6 <sup>c</sup>	73.0 <sup>h</sup> 72.3	67.9 <sup>h</sup> 67.5	CH <sub>3</sub> 13.4, 13.8 <sup>h</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(1), C(2/6), C(3/5), C(4) 138.1, 138.3 <sup>h</sup> , 128.2, 125.6, 125.5 <sup>g</sup>

<sup>a</sup> In ppm. <sup>b</sup> In Hz. <sup>c</sup> Vgl. Abschnitt III. <sup>d</sup> Vgl. Ref. 8. <sup>e</sup> *Exo-exo*- oder *endo-endo*-Isomeres, vgl. Ref. 14. <sup>f</sup> Zuordnungen mittels Intensitäten und Betrag von  $^1J(\text{CH})$ . <sup>g</sup> Zuordnungen mittels  $^3J(\text{CH})$ . <sup>h</sup> Stereoisomere.

Zum besseren Verständnis dieser Feinstruktur haben wir Ferrocen als AA'A''<sub>2</sub>X-System, monosubstituiertes Ferrocen vereinfachend als die Überlagerung zweier AA'AA''<sub>2</sub>X-Systeme (mit X = C(2) bzw. C(3) in Fig. 1B) aufgefasst. In Anlehnung an die  $J(\text{HH})$  von Levenberg und Richards [6] lassen sich die  $^{13}\text{C}$ -Spektren für protonentragende Ring-C-Atome mit folgenden Daten simulieren: ( $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_4\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Fe:  $^1J(\text{CH})$ , 175.3;  $^2J(\text{CH})$ , 6.4;  $^3J(\text{CH})$ , 6.2;  $^3J(\text{HH})$ , 2.4;  $^4J(\text{HH})$ , 1.2 Hz. ( $^{12}\text{C}_4\text{H}_9$   $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_4\text{H}_4$ )<sub>2</sub>Fe:  $^1J(\text{C}(2)\text{-H})$ , 171.5;  $^1J(\text{C}(3)\text{-H})$ , 173.6;  $^2J(\text{CH})$ , 6.4;  $^3J(\text{CH})$ , 6.2;  $^3J(\text{HH})$ , 2.4;  $^4J(\text{HH})$ , 1.2 Hz;  $\delta(\text{C}(3)) - \delta(\text{C}(2))$ , 56.0;

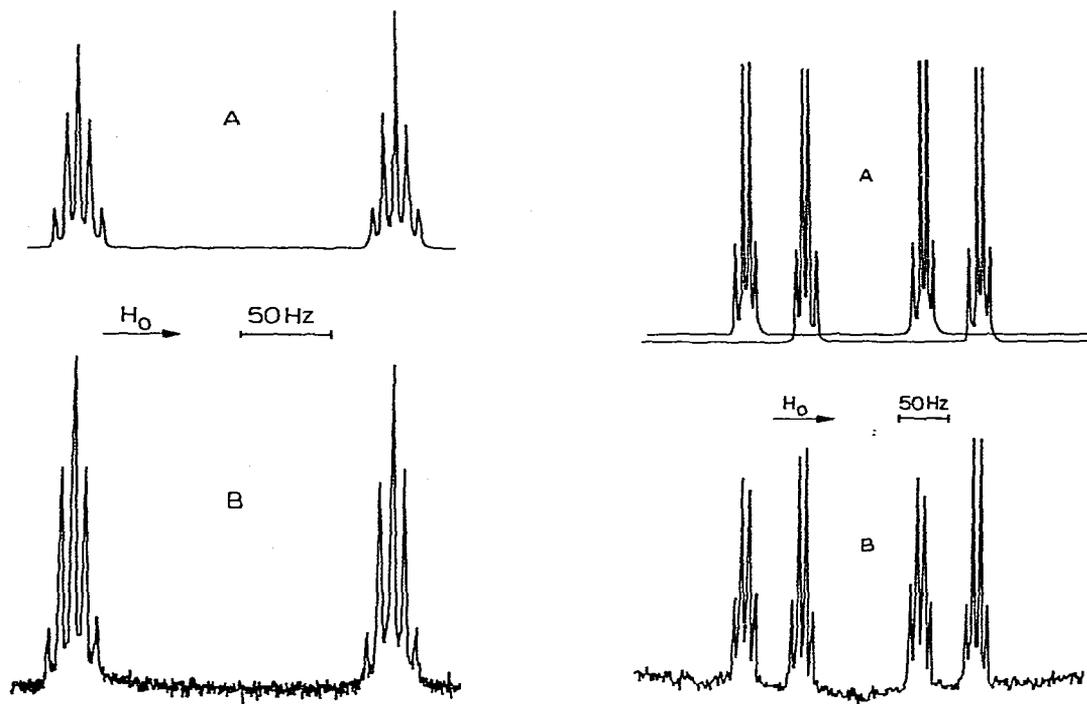


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ . A simuliert, B experimentell.

Fig. 3.  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ , Ausschnitt C(2) bis C(5). A simuliert, B experimentell.

$\delta(\text{H}(3)) - \delta(\text{H}(2))$ , 0 Hz. Zum Vergleich sind die simulierten Spektren in Fig. 2A und Fig. 3A wiedergegeben.

Bis( $h^5$ -methylcyclopentadienyl)eisen weist ein abweichendes  $^{13}\text{C}$ -Spektrum auf (vgl. Fig. 4). Das Tieffeldsignal wird durch Kopplung mit den Methylprotonen weiter aufgespalten: Formal erhält man durch die Einwirkung von  $^3J(\text{CH}_\alpha)$ , 3.3 Hz, auf das Quartett ein Zehn-Linien-Teilsignal mit der Intensitätsverteilung 1, 3, 6, 10, 12, 12, 10, 6, 3, 1. Wir haben dieses Ergebnis an Bis( $h^5$ -benzylcyclopentadienyl)eisen (vgl. Tab. 1, V) überprüft. Hier weist das Tieffeldsignal erwartungsgemäss Multipletts mit einer ungeraden Linienzahl auf. Monosubstituierte Ferrocene lassen demnach vermittels der Feinstruktur eine Unterscheidung von *ortho*- und *meta*-ständigen C-Atomen zu, wenn  $\alpha$ -Protonen vorhanden sind.

Trägt der Substituent keine  $\alpha$ -Protonen, so hilft die Grösse von  $^1J(\text{CH})$  weiter. Für alle Verbindungen in Tab. 1, für welche die Zuordnung bereits aus den Intensitäten oder der Feinstruktur folgt, finden wir  $^1J(\text{CH})$  um so kleiner, je näher das jeweilige C-Atom den Substituenten steht. Auf monosubstituierte Ferrocene ohne  $\alpha$ -Protonen angewandt weisen also *meta*-ständige C-Atome grössere  $^1J(\text{CH})$ -Werte auf als *ortho*-ständige. Darauf gründet sich die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale von IV.

Die Kombination von Feinstruktur und Betrag von  $^1J(\text{CH})$  der  $^{13}\text{C}$ -Signale ermöglicht auch deren weitgehende Zuordnung für Bis( $h^5$ -1-phenyl-3-methylcyclopentadienyl)eisen (vgl. Tab. 1, IX). Für die beiden Stereoisomeren (bezgl. dieser Isomerie vgl. Ref. 7) weisen nur die Signale bei 67.9 und 67.5 ppm Tri-

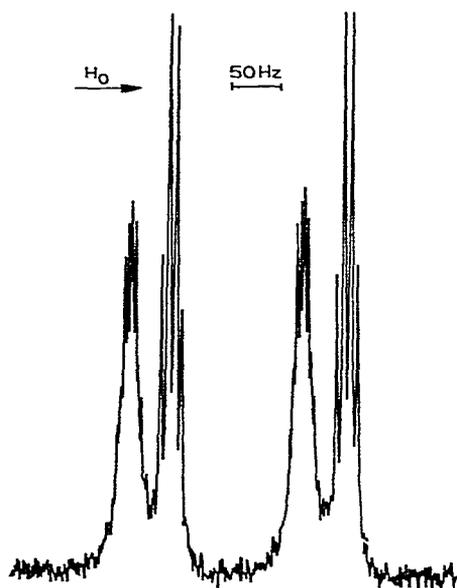


Fig. 4.  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ , Ausschnitt C(2) bis C(5).

plettfineinstruktur auf. Die Signale der beiden anderen tertiären Fünfring-C-Atome sind durch Kopplung mit den Methylprotonen in Multipletts aufgespalten. Von der Methylkopplung nicht beeinflusst ist nur C(5). Aus den letzten Tatsachen folgt der bisher nicht bewiesene Schluss:  ${}^4J(\text{CH}_\alpha) \ll {}^3J(\text{CH}_\alpha)$ , welcher oben zur Zuordnung der monosubstituierten Verbindungen benutzt wurde. C(2) ordnen wir dem Signal bei 63.3 ppm zu (Isomerenshift nicht aufgelöst), weil dafür das kleinste  ${}^1J(\text{CH})$  gefunden wird. Die Zuordnung von C(4) folgt zwangsläufig.

## II. Disubstitution

Wenn zwei gleiche Reste R vorliegen, bereitet die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale von bis-1,2- und -1,3-disubstituierten Ferrocenen keine Schwierigkeit; man kann sich auf die Verschiebungen, die relativen Intensitäten sowie die off-resonance-Spektren stützen. Dieser Vorteil lässt sich mittels einer einfachen Überlegung zur Zuordnung entsprechend monosubstituierter Ferrocene nutzen: Ist in Fig. 1B  $\delta(\text{C}(2/5)) > \delta(\text{C}(3/4))$ , dann erwartet man für Fig. 1C  $\delta(\text{C}(3/5)) > \delta(\text{C}(4))$  und für Fig. 1D  $\delta(\text{C}(2)) > \delta(\text{C}(4/5))$  oder das jeweils umgekehrte Verhalten.

Die Überlegung lässt sich am Bis( $h^5$ -isodicyclopentadienyl)eisen (vgl. Tab. 1, VII) überprüfen. Dieses Molekül gehört zum Typ der Fig. 1C mit grossem R. Wenn R ein grösserer Rest als die Äthylgruppe ist, dann gilt für monosubstituierte Ferrocene  $\delta(\text{C}(2/5)) < \delta(\text{C}(3/4))$ . Demnach erwartet man für VII  $\delta(\text{C}(3/5)) < \delta(\text{C}(4))$ , was auch gefunden wird.

Wir wollen nun die Überlegung auf Bis( $h^5$ -1,3-diphenylcyclopentadienyl)eisen und Bis( $h^5$ -indenyl)eisen (vgl. Tab. 1, VIII und VI) anwenden. Für VIII finden wir  $\delta(\text{C}(2)) < \delta(\text{C}(4/5))$ , für VI, näherungsweise ein 1,2-divinylsubstituiertes Ferrocen,  $\delta(\text{C}(3/5)) < \delta(\text{C}(4))$ . Daraus folgt, dass in Monophenyl- und

Monovinylcyclopentadienylen  $\delta(C(2/5)) < \delta(C(3/4))$  ist. Die entsprechenden Zuordnungen von Nesmeyanov et al. [2] sollten demnach umgekehrt, andere Zuordnungen der Autoren überprüft werden.

### III. Ungesicherte Zuordnungen

Die in Abschnitt I und II beschriebenen Methoden versagen, wenn die fraglichen Signale so ähnliche  $\delta$  haben, dass eine Analyse der Feinstruktur und/oder die genaue Bestimmung von  $^1J(\text{CH})$  nicht möglich ist. Aus diesem Grunde ist eine umgekehrte Zuordnung für C(2/5) und C(3/4) von III sowie C(1) und C(3) von IX denkbar. Unsicher muss des weiteren die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale zu den beiden Stereoisomeren von IX bleiben.

### Experimentelles

**Liganden.** Inden und Methylcyclopentadien (in Form des Dimeren) sind im Handel erhältlich. Die Liganden zu III-V werden analog Ref. 16 und 17, zu VII analog Ref. 14 und der dort zitierten Literatur dargestellt. Über die Synthese phenylierter Cyclopentadienyle wird demnächst genauer berichtet [18].

**Ferrocene.** Ausser dem Handelsprodukt Ferrocen wurden alle Verbindungen aus den metallierten Cyclopentadienylen analog Ref. 9, VI analog Ref. 10 dargestellt. Die Reinigung erfolgte für I, II und IV durch Sublimation, für III durch Destillation im Hochvakuum und für V-IX durch mehrfaches Umkristallisieren aus n-Hexan. Die Reinheit der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse (vgl. Tab. 2) gesichert.

**$^{13}\text{C}$ -KMR-Spektren.** Die Aufnahme der Spektren erfolgte in  $\text{CDCl}_3$  und für die gekoppelten Spektren bei Raumtemperatur gesättigt in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit einem

TABELLE 2

ELEMENTARANALYTISCHE ERGEBNISSE (Gef. (ber.))

Verbindung <sup>a</sup>	C	H	Schmelzpunkte <sup>b</sup> (°C)
II	67.23 (67.32)	6.60 (6.59)	36-37 (29-30) [11]
III	69.18 (69.44)	7.32 (7.49)	<20 (<20) [12]
IV	73.33 (72.49)	8.83 (8.79)	26-28 (29-30) [13]
V	78.32 (78.70)	6.22 (6.05)	99 (101.5-102.5) [12]
VI	75.37 (75.55)	4.93 (5.03)	175 (179-181) [10]
VII	75.63 (75.48)	7.00 (6.97)	161-163 (169) [14]
VIII	82.70 (83.27)	5.37 (5.34)	215-217 (220-221) [15]
IX	78.65 (78.70)	6.17 (6.05)	126-128

<sup>a</sup> Ligandenstruktur siehe Tab. 1. <sup>b</sup> Die Werte in Klammern entstammen der Literatur.

Bruker HX 90 Spektrometer (teilweise im gated-decoupling-Verfahren).  $\delta$ -Werte wurden relativ zum Lösungsmittel gemessen und mit Standardwerten [19] auf TMS umgerechnet, Genauigkeit  $\pm 0.1$  ppm. Für die Kopplungskonstanten liegt die Genauigkeit ausser für VI ( $\pm 1.5$  Hz) zwischen  $\pm 0.3$  und  $\pm 1.0$  Hz.

### Dank

Prof. Dr. H.P. Fritz danken wir für die Überlassung von Institutsmitteln, G.M. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

### Literatur

- 1 B.E. Mann, *Advan. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 135.
- 2 A.N. Nesmeyanov, P.V. Petrovskii, L.A. Fedorov, V.I. Robas und E.I. Fedin, *Zh. Strukt. Khim.*, 14 (1973) 49.
- 3 Letzte Mitteilung: F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 57.
- 4 H. Günther, H. Schmickler und G. Jikeli, *J. Magn. Res.*, 11 (1973) 344.
- 5 G. Jikeli, W. Herig und H. Günther, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 373.
- 6 M.I. Levenberg und J.H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 264.
- 7 K.L. Rinehart und K.L. Motz, *Chem. Ind.*, (1957) 1150.
- 8 F.H. Köhler, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 570.
- 9 G. Wilkinson, *Org. Synth.*, 36 (1956) 31.
- 10 E.O. Fischer und D. Seus, *Z. Naturforsch. B*, 8 (1953) 694.
- 11 A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova und Z.A. Beinoraviehnte, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 112 (1957) 439.
- 12 A.N. Nesmeyanov und N.A. Vol'kenau, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 107 (1956) 262.
- 13 R. Riemschnieder und R. Nehrigh, *Monatsh. Chem.*, 90 (1959) 568.
- 14 T.J. Katz und J.J. Mrowca, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1105.
- 15 P.L. Pauson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2187.
- 16 R. Riemschneider, E. Reichelt und E.B. Grabitz, *Monatsh. Chem.*, 91 (1960) 812.
- 17 R. Riemschneider, A. Reisch und H. Horak, *Monatsh. Chem.*, 91 (1960) 805.
- 18 F.H. Köhler und G. Matsubayashi, in Vorbereitung.
- 19 C.G. Levy und J.D. Cargioli, *J. Magn. Res.*, 6 (1972) 143.