

## <sup>1</sup>H-NMR-MESSUNGEN AN SUBSTITUIERTEN FERRICINIUM-KATIONEN\*

H. P. FRITZ, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. März 1966)

Kürzlich wurde im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des [Fe( $\tau$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kations erstmals eine isotrope Kontaktverschiebung beobachtet<sup>2</sup>. Auf ähnliche Weise sollten auch die bei der Oxydation von alkylierten und acylierten Ferrocenderivaten entstandenen, paramagnetischen Produkte zu charakterisieren sein, über deren chemische und physikalische Eigenschaften wegen ihrer relativ geringen Stabilität bisher nur wenig bekannt wurde<sup>3,4</sup>. Aus solchen Messungen müsste sich die Verteilung des zu erwartenden, einen ungepaarten Elektrons bestimmen lassen. Vorzeichen und Grösse der beobachteten chemischen Verschiebungen in substituierten Komplexverbindungen sollten es ermöglichen, die Grössenordnung des pseudo-Kontakt-Beitrages, der ein Mass für die vorliegende *g*-Faktor-Anisotropie darstellt, abzuschätzen. Wegen des Fehlens von EPR-Ergebnissen wäre das von besonderem Interesse. Schliesslich hängt auch die Linienbreite der Absorptionen vom Einfluss des Substituenten auf das Gesamtsystem ab, so dass ein Vergleich der verschiedenen Linienbreiten für die Bestimmung des Grundzustandes des Moleküls von Nutzen sein kann.

Im folgenden sei daher über "contact-shift"-Messungen an einer Reihe von substituierten Ferricinium-Kationen berichtet.

### I. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### *I.1. Relaxationszeit und Linienbreite*

Wie früher gezeigt werden konnte, ist die Beobachtbarkeit von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren paramagnetischer Verbindungen unter anderem an die Beziehung (1)

$$T_{1e}^{-1} \gg a_n \quad (1)$$

geknüpft, wenn  $T_{1e}$  die Elektronenspin-Relaxationszeit und  $a_n$  die Hyperfeinstruktur-Aufspaltungskonstante eines bestimmten aromatischen Protons  $n$  bedeuten<sup>5</sup>. Diese Bedingung ist für Lösungen, die Ferricinium-Kationen enthalten, erfüllt, wenn auch für die Absorptionen der Ringprotonen relativ grosse Linienbreiten gemessen werden.

Die Analyse des Relaxationsmechanismus lässt bereits einige Aussagen zu. Linienverbreiterung durch Hyperfeinstruktur scheidet wegen des Fehlens magnetisch aktiver Metallkerne aus, ebensowenig wie etwa eine starke *g*-Faktor-Anisotropie, oder Dipol-Dipol-, und Austauschwechselwirkungen in den verdünnten Lösungen eine Rolle spielen dürften.

\* XLI. Mittlg. der Reihe "Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen"; für XL. Mittlg. s. Ref. 1a. IV. Mittlg. der Reihe "Spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen"; für III. Mittlg. s. Ref. 1b.

Austauschreaktionen bestimmen die Linienbreiten in unserem Fall nur so lange die Proben nicht vollständig oxydiert sind und ein dauernder, offensichtlich sehr rascher Austausch zwischen geladenem und ungeladenem Ferrocen stattfindet. Man beobachtet immer nur "ausgemittelte Werte" der vom diamagnetischen und paramagnetischen Komplex zu erwartenden Protonensignale, die je nach der Menge des zugegebenen Oxydationsmittels variieren. In Fig. 1 sind mehrere Spektren von Lösungen des Monoacetylferrocens mit jeweils steigender Jodzugabe dargestellt. Aus den beobachteten Verschiebungen, lässt sich eine untere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion abschätzen, die sich bei einer Gesamtverschiebung von 30 ppm für die vollständig oxydierte Lösung des Dimethylferricinium-Kations zu  $k > 2 \cdot 10^5 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  ergibt.

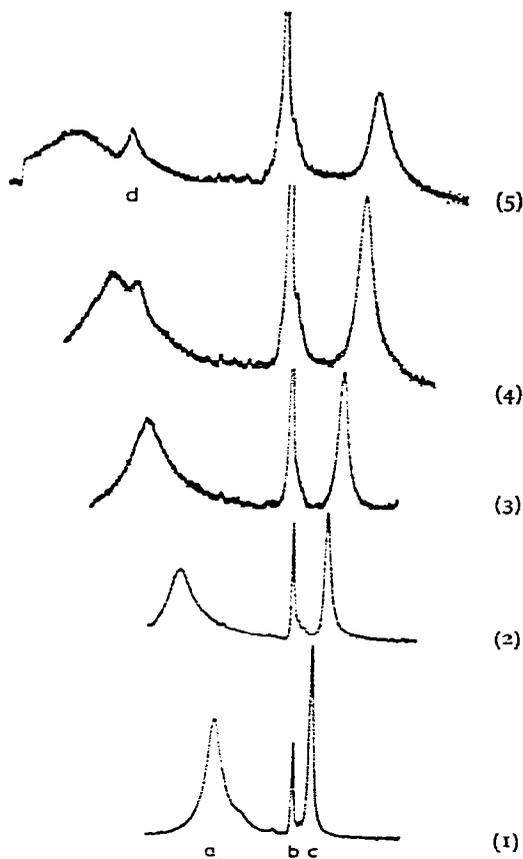


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Monoacetylferrocens in Aceton mit steigendem Jodgehalt [(1)–(5)]. (a) Cyclopentadienylring-Protonen, (b) innerer Standard Aceton, (c) Methylgruppen-Protonen, (d) Seitenbande von (c) (2000 Hz).

Um bei der Zuordnung des Relaxationsmechanismus einigermaßen übersichtliche Verhältnisse zu erhalten, wurden Komplexe ausgesucht, bei denen die Kopplung der Nullfeldaufspaltung eines Spinmultipletts an die Korrelationsbewe-

gungen des Moleküls in Lösung als Relaxationsmechanismus nicht in Frage kommt<sup>6</sup>, d.h. es wurden Systeme mit  $S = 1/2$  ausgewählt.

Bei den untersuchten Verbindungen scheint allein die Wechselwirkung mit energetisch tief liegenden Bahnfunktionen die Relaxationszeit zu bestimmen. Da allgemein in der Reihe der Dicyclopentadienyl-Komplexe der Grundzustand nahezu bahnentartet ist, werden bei sehr kurzen Elektronenspin-Relaxationszeiten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beobachtet<sup>7</sup>.

Durch die Substitution der Ringe wird jedoch die Symmetrie des Moleküls und damit die Ligandenfeldsymmetrie des zentralen Ions erniedrigt, so dass der nahezu entartete Grundzustand etwas stärker aufspaltet. Dadurch wird je nach der Stärke der Störung der Kristallfeldsymmetrie durch den Liganden die Relaxationszeit verlängert und als Folge davon die Linienbreite der <sup>1</sup>H-NMR-Absorptionen vergrößert. Wird die Aufspaltung der Bahnniveaus durch die Wirkung der Substituenten so stark, dass Relaxationszeiten von etwa  $10^{-10}$  sec auftreten, so beobachtet man keine NMR-Spektren mehr, jedoch bietet sich dann die EPR als komplementäre Methode an. So wurden kürzlich von den vergleichsweise weniger symmetrischen Carborananalogen des Ferricinium-Kations EPR-Spektren erhalten<sup>8</sup>. Die mit dem jeweiligen Substituenten variierende Linienbreite ist demnach bei Molekülen mit bahnentartetem Grundzustand ein empfindliches Kriterium für den Einfluss des Substituenten auf die gesamte Elektronenkonfiguration des Komplexes, ebenso wie umgekehrt aus dem Verhalten der Linienbreite der Absorptionen nach der Substitution auf einen bahnentarteten Grundzustand geschlossen werden kann. Die jeweiligen Linienbreiten der Ringprotonenabsorptionen, die sich allein zu einem Vergleich eignen, sind zusammen mit den beobachteten Verschiebungen in Tabelle I aufgeführt.

TABELLE I

VERSCHIEBUNGEN UND LINIENBREITEN DER BEOBACHTETEN <sup>1</sup>H-NMR-ABSORPTIONEN

Verbindung	$\Delta H$ (ppm)				Linienbreite (Hz)
	$H_{\text{Ring}}$	$\alpha\text{-CH}_2^a$	$\beta\text{-CH}_2$	$\text{CH}_3$	
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$	-24.8				750
$(\pi\text{-CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}^+$	-30.0			11.3	1700
$(\pi\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_4)(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$	-29.7	14.9		13.7	1350
$(\pi\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}^+$	-29.9	15.1		11.1	1500
$(\pi\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{Fe}^+$	-28.2	18.5	7.1	0.0	1500
$(\pi\text{-CH}_2\text{COC}_3\text{H}_4)(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$	-16			9.0	580
$(\pi\text{-CH}_2\text{COC}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}^+$	Nach anfänglicher Verschiebung tritt Zersetzung ein.				

<sup>a</sup> Die Verschiebungen sind auf die Signale der entsprechenden Protonen im diamagnetischen Ferrocen-Derivat bezogen.

Die sprunghafte Vergrößerung der NMR-Linienbreite beim Übergang vom Ferricinium-Kation zum substituierten Komplex stellt einen eindeutigen Beweis für den bahnentarteten  $^2E_{3/2}$ -Grundzustand des Ferricinium-Kations dar. Diese Tatsache wurde bereits auf Grund magnetischer Messungen vermutet<sup>9</sup>. Aus den beobachteten Linienbreiten geht weiterhin hervor, dass die Methylgruppe, obwohl räumlich wesentlich kleiner als die Äthylgruppe, einen deutlich grösseren Einfluss auf die

Kristallfeldsymmetrie ausübt als diese, während die Unterschiede in der Linienbreite zwischen der 1,1'-Dipropyl-, und der Mono-, sowie 1,1'-Diäthylverbindung geringer sind. Die beiden acetylierten Verbindungen ergeben nur sehr instabile Kationen. Bei der langsamen Oxydation des 1,1'-Diacetylferrocens ist nur anfänglich eine Verschiebung des Ringprotonen-Signals nach tieferen Feldern zu beobachten. Nach kurzer Zeit verschwindet das Signal jedoch wegen der Zersetzung des Kations und man beobachtet nur die Signale der organischen Zersetzungsprodukte. Das Monoacetylferricinium-Kation ist schon wesentlich beständiger, jedoch weisen sowohl die Linienbreite als auch die Verschiebung auf einen Austausch in einer nicht vollständig oxydierten Lösung hin, so dass man auch in diesem Fall geringe Zersetzung annehmen muss. Da die Acetyl-Gruppe das  $\pi$ -Elektronensystem zusätzlich mesomer beeinflusst, sollte die Linienbreite gegenüber den alkylierten Verbindungen vergrößert sein. Die aus den Messungen der Linienbreiten beobachteten Substituenteneffekte entsprechen sonst vollkommen den aus der organischen Chemie des Ferrocens bisher bekannten Regeln, so dass hier nicht näher darauf eingegangen sei.

Bei tiefer Temperatur wurden von den erwähnten Verbindungen auch EPR-Absorptionen beobachtet, die sicher den durch die in der Lösung vorhandenen Jodid-Ionen gebildeten Zersetzungsprodukten zuzuordnen sind. Schon früher konnte nachgewiesen werden<sup>10</sup>, dass Lösungen des Ferricinium-Kations durch Zugabe von Alkalihalogeniden zersetzt werden, wobei wahrscheinlich Lösungsmittelkomplexe der entsprechenden Tetrahalogenoferrate(III) entstehen. Eine solche Zuordnung der von uns gefundenen EPR-Signale wird durch die Tatsache bekräftigt, dass die Spektren der oxydierten Lösungen erst bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. Die früher untersuchten Eisen(III)-Bromo-Komplexe<sup>10</sup> zeigten nämlich schon eine wesentlich grössere Linienbreite als die entsprechenden Chloro-Derivate. Für die von uns als Zersetzungsprodukte erhaltenen Jodo-Komplexe sind demnach eine noch weiter verkürzte Elektronenspin-Relaxationszeit und EPR-Spektren erst bei tieferen Temperaturen zu erwarten. Die als Nebenprodukte entstandenen Komplexe können jedoch die NMR-Messungen, abgesehen von einer kleinen paramagnetischen Verschiebung, die beim Messen gegen einen internen Standard entfällt, nicht stören. Zum Beweis wurde einmal das reine Ferricinium-tetrafluoroborat, das sich in Aceton ohne Zersetzung mit blauer Farbe löst und kein EPR-Spektrum ergibt, und zum anderen reines Ferrocen, das nach dem von uns für die alkylierten Verbindungen angewandten Verfahren oder in schwefelsaurer Lösung mit Jod oxydiert wurde, vermessen. In allen Fällen wurden identische Ergebnisse erhalten. Die paramagnetischen Fe(III)-Komplexe sind nur in so geringen Mengen vorhanden, dass sie zwar mit der empfindlichen EPR-Methode nachgewiesen werden können, sie andererseits jedoch selbst die Linienbreite der Absorptionen innerhalb des Messfehlers nicht beeinflussen.

### 1.2. Pseudo-Kontaktverschiebung und freie Spindichte

Zwei verschiedene Wechselwirkungen verursachen die Gesamtverschiebung, von denen die erste nur von der Elektronenkonfiguration des Komplexes abhängt und durch den sog. Fermi-Kontakt-Term beschrieben werden kann, während vor allem in Komplexen, die Ionen mit anisotropem  $g$ -Faktor enthalten, eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des ungepaarten Elektrons und den magnetisch aktiven Protonen, die zur sogenannten pseudo-Kontaktverschiebung führt, beachtet werden muss<sup>4</sup>. Im ersten Fall berechnet sich die Verschiebung nach

Gl. (2) während der pseudo-Kontakt-Beitrag nach der Beziehung (3) bestimmt werden

$$\frac{\Delta H_i}{H} = -a_i \frac{\gamma_E}{\gamma_N} \cdot \frac{g\beta S(S+1)}{6kT} \quad (2)$$

$$\frac{\Delta H_{ps}}{H} = -\frac{1}{r_i^3} \cdot \frac{\beta^2 S(S+1)}{2JkT} (g_{\parallel} + 2g_{\perp}) (g_{\parallel} - g_{\perp}) (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3)$$

kann.  $\Delta H_i$  bedeutet die Kontaktverschiebung des Signals eines bestimmten Protons  $i$  gegenüber demjenigen im diamagnetischen Ferrocenderivat – wenn keine pseudo-Kontaktverschiebung beteiligt ist –,  $\gamma_E$  und  $\gamma_N$  bezeichnen das magnetogyrische Verhältnis des Elektrons bzw. des Protons,  $S$  ist die Gesamtspinzquantenzahl des Komplexes (in allen hier beschriebenen Fällen gleich  $1/2$ ). Mit  $r_i$  wird der Abstand des Kernes  $i$  vom Metallkern bezeichnet, während der Winkel  $\theta$  schliesslich von der magnetischen Achse und der Verbindungslinie zwischen Metall und Proton eingeschlossen wird. Die in der Lösung beobachtete Gesamtverschiebung  $\Delta H_g$  setzt sich dann additiv aus den Beiträgen  $\Delta H_i$  und  $\Delta H_{ps}$  zusammen, so dass es zur genauen Bestimmung der freien Spindichte oder der Anisotropie der  $g$ -Faktoren notwendig ist, beide Beiträge voneinander zu trennen.

Die Berechnung des  $g$ -Faktors unter der Annahme eines  ${}^2E_{2g}$  Grundzustandes des Ferricinium-Kations ergab eine starke Anisotropie<sup>8</sup>, die jedoch wegen der fehlenden EPR-Ergebnisse nicht nachgewiesen werden kann. Da jedoch die NMR-pseudo-Kontaktverschiebungen, die nur bei stark anisotropen  $g$ -Faktoren ins Gewicht fallen, von der sterischen Anordnung der verschiedenen Protonen im Komplex abhängen, sind Untersuchungen an substituierten Derivaten des Ferricinium-Kations besonders geeignet, den pseudo-Kontakt-Beitrag abzuschätzen.

Dazu wurden die zu erwartenden Verschiebungen im Fall reiner pseudo-Kontaktwechselwirkung für die verschiedenen Substituenten unter Annahme variierender  $g$ -Faktor-Anisotropie berechnet. Zur Berechnung des geometrischen Faktors  $(3 \cos^2 \theta - 1)/r_i^3$  wurden die Abstände  $C-H = 1.09$ ,  $C-C_{\text{Ring}} = 1.4$ ,  $C-C_{\text{aliphatisch}} = 1.54$  Å und  $Fe-C_{\text{Ring}} = 2.04^{11,12}$  Å benutzt, wobei unbehinderte Rotation sowohl der Cyclopentadienyl-Ringe als auch der Methyl- und Methylengruppen vorausgesetzt wurde. Es ergibt sich dann für:

- die Ring-Protonen ein Faktor von  $+1.73 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,
- die Protonen am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom  $-7.63 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,
- Protonen am  $\beta$ -Kohlenstoffatom  $-7.61 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

und schliesslich

- Protonen am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom  $-6.65 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

Die etwa für ein  $n$ -Propyl-substituiertes Kation zu erwartenden Verschiebungen müssten bei alleiniger Wirksamkeit der pseudo-Kontaktwechselwirkung demnach in einem Verhältnis von  $1:-4.4:-4.4:-3.8$  zueinander stehen, wenn die Verschiebung der Ringprotonen gleich 1 gesetzt wird. Um die Grössenordnung des Effekts bei dem vermuteten stark anisotropen  $g$ -Faktor abschätzen zu können, wurden Verschiebungen für verschiedene Werte von  $(g_{\parallel} - g_{\perp})(g_{\parallel} + 2g_{\perp})$  berechnet. Dabei wurden  $g_{\perp}$  und  $g_{\parallel}$  für alle untersuchten Kationen konstant gehalten. Aus einem Vergleich mit den tatsächlich beobachteten Spektren, vor allem aus den Verschiebungen der Alkylprotonen

geht eindeutig hervor, dass pseudo-Kontakt-Beiträge innerhalb der Fehlergrenze unseres Verfahrens vernachlässigbar sind. Das bedeutet aber, dass im Gegensatz zu den Postulaten verschiedener theoretischer Berechnungen am Ferricinium-Kation keine wesentliche *g*-Faktor-Anisotropie vorliegen kann.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die berechneten pseudo-Kontaktverschiebungen der Ringprotonen sehr stark von den C-C-Abständen im Ring abhängen. Bereits die innerhalb der röntgenographischen Fehlergrenze liegende Änderung des C-C-Abstands von 1.40 auf 1.43 Å verringert die berechnete Verschiebung der Cyclopentadienyl-Protonen um die Hälfte.

Die beobachteten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren können jedoch sehr gut für den Fall der durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung verursachten Verschiebung in Übereinstimmung gebracht werden. Dann gilt nämlich die Beziehung<sup>13</sup> (4) zwischen der Hyperfein-

$$a_i = Q\rho \quad (4)$$

aufspaltungskonstante  $a_i$  und der freien Spindichte  $\rho$  am benachbarten Kohlenstoffatom des aromatischen Systems, wobei die Konstante  $Q$  für Protonen direkt am aromatischen C-C-Gerüst einen negativen, für entsprechende Methylgruppen-Protonen jedoch einen positiven Wert erhält<sup>13,14</sup>. Bei der Substitution mit einer Methylgruppe muss sich also die Richtung der Verschiebung ebenfalls umkehren. Auch der im Vergleich zur berechneten pseudo-Kontaktverschiebung schnelle Abfall der Spindichten in den aliphatischen Seitenketten spricht für den "Fermi-Kontakt"-Mechanismus.

Die mit einem  $Q$ -Wert von  $-22.5$  Gauss berechneten Spindichten liegen bei allen untersuchten Verbindungen in der Größenordnung von  $-0.015$ . Von diesem Wert ausgehend könnte man folgern, dass das ungepaarte Elektron zu etwa 15% auf den Ringen und zu  $\sim 85\%$  am Zentralmetall vorliegt. Daher lässt sich auch der hohe Bahnmomentbeitrag des magnetischen Momentes ( $\mu_{eff} = 2.15$  B.M.) des Ferricinium-Kations verstehen, der ja bei stärkerer Verteilung auf die Ringe kleiner sein müsste.

Voraussetzung für die Berechnungen an substituierten Verbindungen sind identische  $Q$ -Werte, eine Annahme, die auf Grund experimenteller Ergebnisse an substituierten Benzolen als gerechtfertigt erscheint<sup>15</sup>. Als Beweis für die verschiedenen Substituenteneffekte können dann direkt die variierenden Verschiebungen herangezogen werden. Bei Einführung einer Alkylgruppe in den Ring wird die freie Spindichte an dessen Kohlenstoffatomen etwas erhöht. Abgesehen von einem bemerkenswerten Unterschied in der Verschiebung der CH-Gruppen der beiden Äthylferricinium-Kationen ergeben sich die auf Grund der normalen organischen Regeln zu erwartenden Ergebnisse.

Die auf Grund des verschiedentlich diskutierten Bildes der Weiterleitung elektronischer Effekte über eine Spinpolarisation zu erwartenden alternierenden Vorzeichen der  $\rho$ -Werte an den  $\alpha$ -,  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -ständigen Protonen werden jedoch offensichtlich nicht beobachtet. Wegen der Schwierigkeiten einen genauen Mechanismus für die Übertragung des ungepaarten Elektrons innerhalb der Alkylgruppen festzulegen, kann die Spindichte an diesen Kohlenstoffatomen nicht genau berechnet werden. Aus den Untersuchungen ergibt sich jedoch eindeutig eine steigende

$$Q(\text{CH}_3) = -22.5 \cdot \Delta H_i(\text{CH}_3) / \Delta H_i(\text{CH}) \quad (5)$$

freie Spindichte an den  $\alpha$ -C-Atomen mit grösser werdenden Liganden. Der aus der Beziehung (5) berechnete  $Q$ -Wert ergab für die Protonen in  $\alpha$ -Stellung jeweils folgende Werte:

Methyl-Derivat	8.5,
Äthyl-Derivat	11.4 und
Propyl-Derivat	14.8 Gauss.

Der für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe berechnete Wert von 8.5 Gauss ist relativ klein und entspricht dem Wert einer *meta*-ständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe in der aromatischen Reihe.

Mit Hilfe der NMR-Methode gelingt demnach nicht nur die Identifizierung der instabilen substituierten Ferricinium-Kationen in Lösung, die Zuordnung der verschiedenen Substituenteneffekte auf die Elektronenkonfiguration sowie die Bestimmung des Grundzustands des Systems, sondern es können auch für die sehr instabilen Kationen der Acetylferrocen-Reihe die maximalen Gleichgewichtskonzentrationen, mit denen die paramagnetischen Verbindungen in Lösung vorkommen, abgeschätzt werden.

## 2. EXPERIMENTELLES

### 2.1. Durchführung der Messungen

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen wurden mit einem Spektrometer des Typs HR-100 der Firma Varian Associates, Palo Alto, bei  $30^\circ\text{C}$  durchgeführt. Als innerer Standard wurde das schwache Signal des in den deuterierten Lösungsmitteln noch enthaltenen protonierten Anteils verwendet, so dass die durch die variierende Suszeptibilität der Lösungen verursachte paramagnetische Verschiebung von der beobachteten isotropen Kontakt-Verschiebung getrennt werden konnte. Die beobachteten Kontakt-Verschiebungen wurden dann jeweils auf das diamagnetische Ferrocenderivat bezogen und (positiv nach höheren Feldern) in ppm angegeben.

### 2.2. Darstellung der Substanzen

Mono- und 1,1'-Diacetyl- sowie 1,1'-Dipropionylferrocen wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt<sup>16</sup>. Die physikalischen sowie die chemischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte entsprachen den bekannten Werten.

Durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  in Gegenwart von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  als Katalysator oder aber mit Hilfe der Clemmensen-Reduktion wurden aus den acylierten die alkylierten Verbindungen gewonnen<sup>17</sup>, die zur weiteren Reinigung mehrmals umsublimiert wurden. Auch in diesem Fall resultierten Präparate mit den bereits bekannten Eigenschaften. Zur Identifizierung wurde weiterhin das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum herangezogen.

Dimethylferrocen wurde in guter Ausbeute durch Umsetzung von Eisen(II)-chlorid mit Methylcyclopentadienyl-natrium in Benzol dargestellt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erfolgte die Reinigung durch mehrmaliges Umsublimieren.

Die Ferrocen-Verbindungen wurden in Aceton gelöst und schrittweise mit Jod bis zum 1:5-Überschuss versetzt, wobei das Ende der Reaktion leicht an Hand der NMR-Spektren zu erkennen war. Jod wurde solange zugegeben bis die anfänglich durch den Austausch zwischen oxydierten und neutralen Komplexmolekülen verringerte Linienbreite sowie die Kontaktverschiebung ihre maximalen Werte erreicht hatten. Wurden die Ferrocenderivate mit Jod in benzolischer Lösung oxydiert und anschliessend mit 2 N  $\text{D}_2\text{SO}_4$  ausgeschüttelt, so resultierten identische Spektren.

## DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung des NMR- sowie des EPR-Spektrometers. Fräulein I. REITHEBUCH und Herrn W. DOLLACKER sind wir für die Hilfe bei der Aufnahme der NMR- bzw. EPR-Spektren dankbar.

## ZUSAMMENFASSUNG

An Hand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wird die Elektronenkonfiguration des Grundzustands paramagnetischer, substituierter Ferricinium-Kationen diskutiert. Die Spektren erlauben Aussagen über die Beständigkeit der Verbindungen, Beteiligung der pseudo-Kontaktverschiebung sowie über die freie Spindichte an den Substituenten.

## SUMMARY

The configuration of the electronic ground state of some paramagnetic, substituted ferricinium cations is discussed in terms of the  $^1\text{H}$  NMR spectra. Spin densities on the substituents, stabilities of the complexes and finally the participation of pseudo-contact shifts can be deduced from the spectra.

## LITERATUR

- 1 (a) H. P. FRITZ UND D. SELLMANN, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 501.  
(b) H. P. FRITZ, B. GOLLA UND H. J. KELLER, *Z. Naturforschg.*, 21b (1966) 97.
- 2 H. P. FRITZ, H. J. KELLER UND K. E. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 3 M. ROSENBLUM, Dissertation, Harvard University, 1953.
- 4 A. N. NESMEYANOV UND N. A. WOLKENAU, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 107 (1956) 262.
- 5 H. M. MCCONNELL UND D. B. CHESNUT, *J. Chem. Phys.*, 28 (1958) 107.
- 6 B. R. MCGARVEY, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 1232.
- 7 H. M. MCCONNELL UND C. H. HOLM, *J. Chem. Phys.*, 28 (1958) 749.
- 8 A. H. MAKI UND T. E. BERRY, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4437.
- 9 L. E. ORGEL, *Mol. Phys.*, 4 (1961) 93.
- 10 R. M. GOLDING UND L. E. ORGEL, *J. Chem. Soc.*, (1963) 363.
- 11 E. A. SEIBOLD UND L. E. SUTTON, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 954.
- 12 J. D. DUNITZ, L. E. ORGEL UND A. RICH, *Acta Cryst.*, 9 (1956) 373.
- 13 H. M. MCCONNELL UND D. B. CHESNUT, *J. Chem. Phys.*, 28 (1958) 107.
- 14 T. R. TUTTLE UND S. I. WEISSMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5342.
- 15 R. W. FESSENDEN UND R. H. SCHULER, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 935.
- 16 R. B. WOODWARD, M. ROSENBLUM UND M. C. WHITING, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 3458.
- 17 M. VOGEL, M. D. RAUSCH UND H. ROSENBERG, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 1016.