

## SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ORGANOMETALLISCHEN VERBINDUNGEN

XXXII\*. <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN VON METALL-INDENYL-VERBINDUNGEN

HEINZ P. FRITZ UND CORNELIUS G. KREITER

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

(Eingegangen den 3. März 1965)

Eine kürzlich erfolgte Veröffentlichung über die  $\pi$ -Indenyle des Eisens und Rutheniums<sup>2</sup> veranlasst uns, auf eigene Arbeiten zum gleichen Thema hinzuweisen<sup>3,4</sup>. Diese Autoren nahmen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden Komplexe auf und beschrieben die chemischen Verschiebungen und daraus folgend einen Gang der Resonanzsignale der Fünfringprotonen nach tieferen Feldern bei Zunahme des Atomgewichts des Zentralmetalles, wie er etwa von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe(II)}$  und  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru(II)}$  bekannt ist. Im Rahmen unserer Untersuchungen an Übergangsmetall-komplexen vermessen wir die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren einiger  $\pi$ -Indenyl-verbindungen über die im folgenden kurz berichtet sei.

## EXPERIMENTELLES

Die untersuchten Substanzen wurden entweder freundlicherweise von Herrn Prof. E. O. FISCHER zur Verfügung gestellt oder nach bekannten Vorschriften synthetisiert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60 Analytical NMR Spectrometer bei 60 MHz und 30° Proben temperatur aufgenommen. Die Eichung erfolgte mittels der üblichen Seitenband-Methode. In der Tabelle sind die beobachteten Werte der chemischen Verschiebungen positiv nach tieferen Feldern bezogen auf int. TMS in Hz sowie die Kopplungskonstanten des freien Indenyl-anions und der Fünfringprotonen der Komplexe ebenfalls in Hz angegeben.

## DISKUSSION

Das freie Indenyl-anion zeigt als Natriumsalz in Dimethylsulfoxid ein leicht analysierbares <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Die vier verschiedenen Protonensorten haben unterschiedliche chemische Verschiebungen und bilden ein A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>- und ein A<sub>2</sub>B-System, von denen alle Parameter bestimmbar sind. Die Kopplungskonstanten zeigen die erfahrungsgemäss zu erwartenden Werte. Auch hier findet man wiederum, dass zwischen den Protonen des Fünf- und des Sechsrings keine merkliche Kopplung auftritt, wie es früher ähnlich schon für Inden<sup>5</sup>, aber auch Azulen<sup>6</sup> oder Azulenium-chrom-cyclopentadienyl<sup>7</sup> beobachtet wurde. Das weist darauf hin, dass die aroma-

---

\* Für XXXI. Mitt., siehe Ref. 1.

Verbindung	$\nu_{1,3}$	$\nu_2$	$\nu_{4,7}$	$\nu_{5,6}$	$J_{12}$	$J_{mn}$	Lösungsmittel
$[\text{C}_9\text{H}_7]^- \text{Na}^+$	356.9	395.1	437.2	387.5	3.4	45 = 7.9 46 = 1.2 47 = 0.3 56 = 6.2	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$
$\pi\text{-C}_9\text{H}_7\text{-Rh}(\text{CO})_2$	339.5	360.3	422.0	422.0	2.9		$\text{CS}_2$
$\pi\text{-C}_9\text{H}_7\text{-Ir}(\text{CO})_2$	334.1	360.4	430.2	430.2	2.9		$\text{C}_6\text{H}_{12}$
$(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}$	275.8	241.9	411.7	411.7	2.5		$\text{DCCl}_3$
$(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Ru}$	292.0	274.3	398.0	398.0	2.2		$\text{DCCl}_3$
$(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Co}^- \text{NO}_3^-$	371.9	347.9	456.4	415.6	2.6		$\text{D}_2\text{O}^a$

<sup>a</sup> Umgerechnet auf TMS-Standard.

tischen Ringströme in den beiden Ringen des Indenyl-anions weitgehend unabhängig voneinander sind.

Durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel werden Vergleiche der chemischen Verschiebungen notwendigerweise kompliziert, so dass diese hier nur qualitativ betrachtet werden sollen.

Bei den  $\pi$ -Indenyl-komplexen fallen die Resonanzsignale der vier Sechsringsprotonen meist so weit zusammen, dass in der Tabelle nur die Signalgruppen-Schwerpunkte angegeben sind. Eine Bestimmung der zugehörigen Kopplungskonstanten war dann nicht möglich oder wurde nicht durchgeführt. Diese Parameter waren insofern von geringerem Interesse, als die Signale keine grossen Verschiebungen gegenüber denen des freien Indenyl-anions aufweisen und der jeweilige Sechsring daher nicht  $\pi$ -komplex gebunden ist.

Demgegenüber sind die Signale der Fünfringprotonen der  $\pi$ -Indenyle, bezogen auf freies Anion, alle gleich stark nach höheren Feldern verschoben, solange nur ein Indenyl-ligand am Zentralmetall koordiniert ist. Dabei handelt es sich um einen bei derartigen  $\pi$ -Komplexen durch Anisotropie-Effekte durch das Zentralmetall bzw. durch die im Komplex eintretende Verschiebung des Schwerpunktes der Elektronendichte bedingten, wohlbekannten Effekt.

Bei den Diindenylen ist die Verschiebung des Signals der Protonen in 2-Stellung sehr viel stärker, als diejenige der 1,3-ständigen Protonen\*. Dieser Befund kann durch die Annahme gedeutet werden, dass die beiden Indenyl-systeme so an das Metall gebunden sind, dass die ankondensierten Sechsringe in *trans*-Stellung zueinander stehen. Dann vermag nämlich der vom äusseren Magnetfeld in den beiden Sechsringen induzierte Ringstrom die effektive Feldstärke besonders an den 2-ständigen Protonen des anderen Indenyl-liganden so zu schwächen, dass diese erst bei höheren Frequenzen in Resonanz treten, was normalerweise einer Verschiebung nach höheren Feldstärken im Spektrum entspricht. Diese Erscheinung, dass Protonen, die sich über der Ebene eines Ringstromes befinden, eine starke zusätzliche Abschirmung erfahren, wurde zuerst an den 1,4-Polymethylen-benzolen beobachtet<sup>6</sup>.

*trans*-Stellung der Indenyl-systeme wurde auch zur Deutung des Dipolmomentes von 0 Debye des  $(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}(\text{II})^9$  und  $(\pi\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Ru}(\text{II})^{10}$  herangezogen. Dagegen

\* Tatsächlich liegen die Signale der 2-Protonen bei höheren Feldern als diejenigen der 1,3-Protonen.

fand sich im Kristall für die Eisenverbindung eine verdrehte *cis*-Konfiguration der aromatischen Liganden<sup>11</sup>.

Die chemischen Verschiebungen der Fünfringprotonen des Diindenylkobalt(III)-kations liegen bei viel niedrigeren Feldern, weil die positive Gesamtladung eine Verringerung der Abschirmung verursacht. Da auch hier die 1,3-Protonen weniger stark als die 2-Protonen abgeschirmt sind, müssen die Indenyl-systeme wiederum in *trans*-Stellung angeordnet sein.

Die Kopplungskonstante  $J_{12}$  im Fünfring, die direkt aus der Aufspaltung des Dubletts der 1,3- oder des Triplets der 2-Protonen erhalten wird, nimmt bei der Komplexbildung stark ab. Diese Abnahme ist von der gleichen Grössenordnung wie die Beteiligung der  $\pi$ -Elektronen an dieser Kopplung<sup>12,13</sup>. Bei  $C_9H_7Rh(CO)_2$  und  $C_9H_7Ir(CO)_2$  ist die Abnahme geringer als bei den untersuchten Diindenylen. Man kann daraus auf eine geringere  $\pi$ -Elektronenabgabe an das Metall schliessen, entsprechend der geringeren Beständigkeit der Verbindungen. Beim Übergang von  $(\pi-C_9H_7)_2Fe(II)$  zu  $(\pi-C_9H_7)_2Ru(II)$  ist eine weitere Verkleinerung der  $J_{12}$  festzustellen, die einer Zunahme der Bindungsfestigkeit zwischen Ring und Metall entspricht. Aus den IR-Spektren der Indenyle<sup>14</sup> sowie des Ferrocens und Ruthenocens<sup>15</sup> kann man zu analogen Aussagen zur Stärke der Metall-Ligand-Bindungen kommen.

#### DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung von Substanzen und sein grosses Interesse an dieser Arbeit, dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für die Anschaffung des NMR-Spektrometers. Wir danken ferner der International Nickel Company Ltd. (H.P.F.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (C.G.K.) für grosszügige finanzielle Unterstützung.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Indenyl-anions, sowie von  $\pi$ -Indenyl-Komplexen des Fe, Ru, Co, Rh und Ir werden angegeben und diskutiert. Für die Protonen in der 2-Stellung der  $\pi$ -Liganden von Diindenylen wird eine Beeinflussung durch Ringstromeffekte beobachtet.

#### SUMMARY

The <sup>1</sup>H NMR spectra of indenyl anion as well as of  $\pi$ -indenyl complexes of Fe, Ru, Co, Rh and Ir are given and discussed. The protons in the 2-position of the  $\pi$ -ligands of diindenyls are shown to be influenced by ring-current effects.

#### LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ UND L. SCHÄFER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1829.
- 2 J. H. OSIECKI, C. J. HOFFMAN UND D. P. HOLLIS, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 107.
- 3 C. G. KREITER, Dissertation, Universität München, 1964.
- 4 H. P. FRITZ UND C. G. KREITER, *I.I.T.-NMR-Newsletter*, No. 70, 1964, S. 14.
- 5 D. D. ELLEMAN UND S. L. MANATT, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 2346.
- 6 W. G. SCHNEIDER, H. J. BERNSTEIN UND J. A. POPLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3497.
- 7 H. P. FRITZ UND C. G. KREITER, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 70.

- 8 J. S. WAUGH UND R. W. FESSENDEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 846.
- 9 E. O. FISCHER UND S. SCHREINER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 938.
- 10 E. WEISS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 287 (1956) 223.
- 11 J. TROTTER, *Acta Cryst.*, 11 (1958) 355.
- 12 H. M. MCCONNELL, *J. Mol. Spectry.*, 1 (1957) 11.
- 13 H. M. MCCONNELL, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 126.
- 14 R. SCHNEIDER, Diplomarbeit, Universität München, 1960.
- 15 H. P. FRITZ, *Advan. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 240.

*J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 198–201