

Preliminary communication

KMR-SPEKTROSKOPIE AN PARAMAGNETISCHEN KOMPLEXEN

XIV*. DIE ANOMALIE VON KOBALTOCENEN**

FRANK H. KÖHLER

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität, München (B.R.D.)

(Eingegangen den 4. Oktober 1976)

Von paramagnetischen Metallocenen lassen sich bequem ^{13}C - und ^1H -KMR-Spektren aufnehmen [1]. Dabei ist von den verschiedenen paramagnetischen Verschiebungen δ zu erwarten, dass sie dem Curie-Gesetz folgen. Eine Ausnahme davon machen Kobaltocene. Wir haben jetzt das bisher unbekannte Bis(η^5 -isopropylcyclopentadienyl)kobalt, $(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$, dargestellt und die Temperaturabhängigkeit der ^{13}C - sowie der ^1H -Spektren untersucht.

$(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$ lässt sich durch Umsetzung von Cyclopentadienylnatrium mit *i*-Propylbromid, Metallierung der entstehenden *i*-Propylcyclopentadiene und anschließender Reaktion mit Hexamminkobalt(II)-chlorid als braune Flüssigkeit gewinnen. Das Prinzip der Synthese ist in Ref. 1 beschrieben, die Ausbeute beträgt 21% bezogen auf Cyclopentadien, die Elementaranalyse bestätigt die Reinheit des Produkts (Gef.: C, 69.95; H, 8.06. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Co}$ Ber.: C, 70.32; H, 8.11%).

Die Kernresonanzmessungen erfolgten in Toluol- d_8 mit einem Bruker HX 90 bzw. Jeol C 60 HL Spektrometer; als Referenzsignale für die paramagnetischen Verschiebungen haben wir für $(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ die $\delta(^{13}\text{C})$ [2] und $\delta(^1\text{H})$ bestimmt [$\delta(^1\text{H}_{\text{Ring}})$ 3.90 ppm, $\delta(\text{H-}\alpha)$ 2.70 ppm, $\delta(\text{H-}\beta)$ 1.15 ppm]. Die Ergebnisse der ^{13}C - und ^1H -Untersuchungen sind in Fig. 1 und 2 zusammengefasst. Sie weisen die Musterverbindung $(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$ als Anomalie in der Reihe der Metallocene aus. Während die meisten $\delta(^{13}\text{C})$ und $\delta(^1\text{H})$ im $\delta-1/T$ -Diagramm entsprechend dem Curie-Gesetz Geraden ergeben, findet sich eine starke Abweichung für $\delta(\text{C-1})$, $\delta(\text{C-}\beta)$ und $\delta(\text{H-}\alpha)$. Wir führen das darauf zurück, dass neben der bekannten Sandwichform (A) eine weitere Form (B) vorliegt, in der C-1 aus dem regelmässigen Fünfeck herausgerückt ist. Dementsprechend ist $\delta(\text{C-1})$ in B kleiner als in A. Der Übergang $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ erfolgt andererseits schnell auf der KMR-Zeitskala, was zu einem gewichteten mittleren Signal für C-1 führt. Wenn B gegenüber A energetisch begünstigt ist, nähert sich $\delta(\text{C-1})$ mit sinkender Tempe-

*XIII. Mitteilung siehe Ref. 4.

** Auszugsweise vorgetragen auf der XVII. Internationalen Konferenz für Koordinationschemie, Hamburg, September 1976.

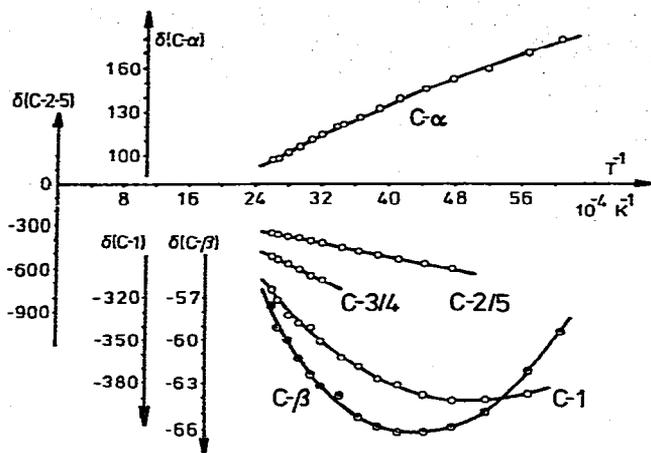


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -Verschiebungen von $(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$.

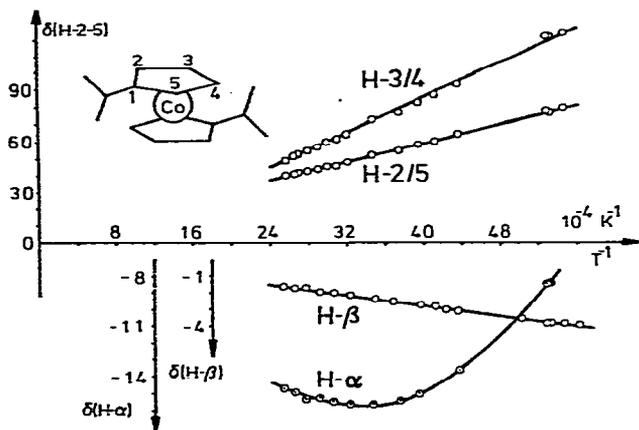


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der ^1H -Verschiebungen von $(i\text{-PrC}_5\text{H}_4)_2\text{Co}$.

ratur stärker dem Grenzwert für B; es folgt die in Fig. 1 und 2 gefundene anomale Temperaturabhängigkeit. Das Temperaturverhalten von $\delta(\text{C-}\beta)$ und $\delta(\text{H-}\alpha)$ entspricht dem von $\delta(\text{C-}1)$ und ist eine Folge der hyperkonjugativen Spinübertragung [3] vom π -Orbital an C-1 auf diese Kerne.

In unseren Untersuchungen an anderen substituierten Kobaltocenen zeichnet sich ab, dass dieses fluktuierende Verhalten $A \rightleftharpoons B$ für alle Kobaltocene gilt.

Diese Untersuchungen wurden dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Für ihre Mithilfe gilt mein Dank ferner den Herren cand. chem. U. Dederer und G. Hauke.

Literatur

- 1 F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, **110** (1976) 235; zit. Lit.
- 2 F.H. Köhler, *Z. Naturforsch.*, **B**, **31** (1976) 1151.
- 3 K. Eberl, F.H. Köhler und L. Mayring, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 575.
- 4 F.H. Köhler, *Z. Naturforsch.*, **B**, **31** (1976) 1153.