

Journal of Organometallic Chemistry, 110 (1976) 235—246
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KMR-SPEKTROSKOPIE AN PARAMAGNETISCHEN KOMPLEXEN

XI *, ^{13}C -, ^1H -SPEKTREN UND DARSTELLUNG ALKYLIERTER NICKELOCENE, KOBALTOCENE, CHROMOCENE UND VANADOCENE

FRANK H. KÖHLER

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

(Eingegangen den 3. November 1975)

Summary

A series of new mono- and di-alkylated metallocenes of nickel, cobalt, chromium, and vanadium are prepared by generally applicable synthetic routes. From twenty of these paramagnetic compounds the ^{13}C and ^1H NMR spectra are recorded. Experimental conditions as well as new principles of peak assignment are discussed. This leads to a full assignment and a systematic arrangement of ^{13}C and ^1H shifts which allows a convenient identification of paramagnetic complexes in solution and the determination of their structure.

Zusammenfassung

Eine Reihe neuer mono- und dialkylierter Metallocene von Nickel, Kobalt, Chrom und Vanadium werden in allgemein anwendbaren Synthesen dargestellt. Von zwanzig dieser paramagnetischen Verbindungen werden die ^{13}C - und ^1H -KMR-Spektren aufgenommen. Die experimentellen Bedingungen sowie neue Signalzuordnungsprinzipien werden diskutiert. Dies führt zu einer lückenlosen Zuordnung sowie einer Systematik von ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen, die es erlaubt, paramagnetische Komplexe bequem in Lösung zu identifizieren und ihre Struktur zu bestimmen.

Einleitung

In den letzten Jahren wurden auf dem Gebiet der Kernresonanztechnik grosse Fortschritte erzielt; zugleich ist das Gebiet der organometallischen π -Komplexe beträchtlich ausgeweitet worden. Beides hat das Wissen über paramagnetische

* X. Mitteilung siehe Ref. 20.

Komplexe wenig beeinflusst. Wegen ihrer grossen Reaktivität beanspruchen solche Verbindungen jedoch erhöhte Aufmerksamkeit: Sie sind Ausgangsprodukte für neue Reaktionen und Modellsubstanzen für paramagnetische Zwischenstufen in katalytischen Prozessen.

Vorraussetzung für die intensive Untersuchung paramagnetischer Komplexe ist ein bequemes Mittel zur Identifizierung und Strukturbestimmung in Lösung. In der sich anbietenden EPR-Spektroskopie stösst man dabei auf erhebliche Schwierigkeiten: Von Nickelocen und Chromocen wurde bisher kein EPR-Signal erhalten [1], Vanadocen, Kobaltocen und Ferricenium-Ionen liefern wegen der kurzen Elektronenspinrelaxationszeit nur bei tiefen Temperaturen positive Ergebnisse [2]. Ausserdem ist für substituierte Metallocene eine komplizierte Spektrenanalyse zu erwarten.

Aus diesem Grunde haben wir die Aufnahme der ^1H -Spektren verbessert [3] und die KMR-Messungen auf ^{13}C -Kerne ausgeweitet [4]. Diese Ausweitung haben Anderson Jr. und Matwiyoff [5] aufgegriffen und im continuous-wave-Experiment auf vier methylierte Metallocene übertragen. Nachdem wir die Puls-Fourier-Transform-Technik erfolgreich anwenden konnten [6,7], ergab sich eine deutliche Überlegenheit der ^{13}C - gegenüber der ^1H -Spektroskopie an paramagnetischen Komplexen [8].

Mit diesem Rüstzeug war es möglich, die Chemie substituierter Metallocene zu entwickeln und eine Systematik paramagnetischer ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen aufzustellen. Darüber soll hier berichtet werden.

Ergebnisse

1. Synthesewege und Eigenschaften.

Abgesehen von den Grundkörpern und ihren 1,1'-Dimethylderivaten, die Liganden sind im Handel erhältlich, waren unter den bis-substituierten paramagnetischen Metallocenen eine Reihe von Ferricenium-Ionen [2b,7], Bis(1-5- η -indenyl)kobalt [9,10], das Bis-äthyl- [11] und das Bis(pentaphenyl)derivat [12] des Nickelocens bekannt; Bis(*t*-butyl- η -cyclopentadienyl)nickel fand Erwähnung in der Patentliteratur [13]. Unlängst haben wir eine Serie phenylierter paramagnetischer Metallocene beschrieben [14]. Ähnlich erfolgt die Darstellung alkylierter Derivate, indem man zunächst das gewünschte Cyclopentadien [15] synthetisiert; das Prinzip ist in Fig. 1 verdeutlicht. Um zu definiert bis-substituierten Metallocenen zu gelangen, erscheint eine weitere Alkylierung gemäss Fig. 1 nicht sinnvoll, weil Stellungsisomere zu erwarten sind. Bei der Synthese von Isodicyclopentadien (Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decadien-2,5) [16] wird diese Schwierigkeit vermieden (vgl. Fig. 2).

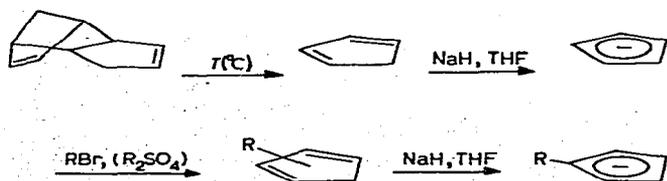


Fig. 1. Synthese von Monoalkylcyclopentadienylen.

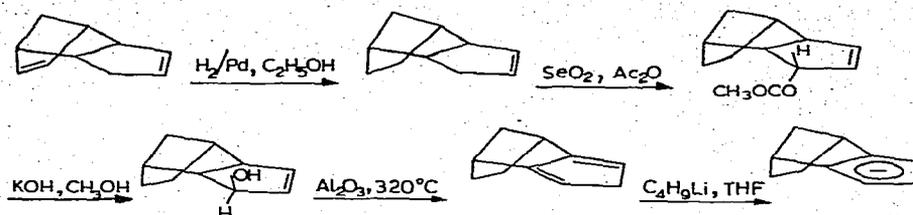
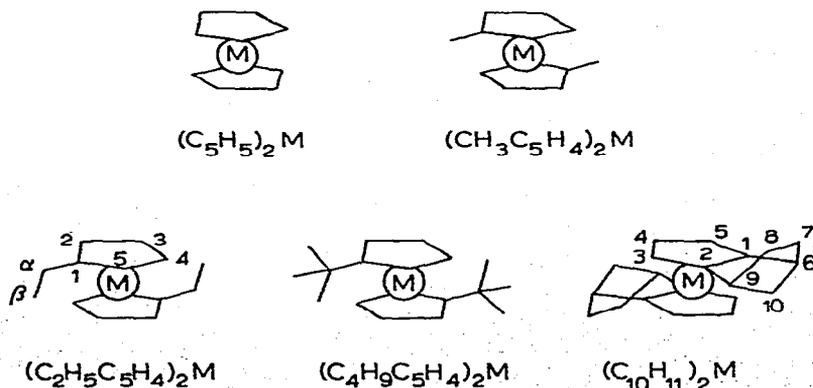


Fig. 2. Synthese von Isodicyclopentadienyl.

Die so dargestellten Cyclopentadienyle werden nach der Methode von Cordes [17] zu den Nickelocenen und Kobaltocenen oder ähnlich wie in Mitteilung IX beschrieben [14] zu den Vanadocenen und Chromocenen umgesetzt. Bei den letzten bereitet die Isolierung erhebliche Schwierigkeiten, weil hohe Reaktivität und niedriger Schmelzpunkt zusammentreffen. Wo die Elementaranalyse einen geringen Gehalt an dimeren Liganden anzeigt, ist die Verbindung durch Vergleich mit analog dargestellten, analysenreinen Nickelocenen und Kobaltocenen, durch die Farbe sowie ^{13}C - und ^1H -Spektren gesichert.

In der beschriebenen Weise wurden die folgenden Metallocene dargestellt: neben den bekannten unsubstituierten (I, VI, XI und XVI) sowie den bis-methylsubstituierten Metallocenen (II, VII, XII und XVII) erstmalig (ausser III und IV) die Bis(äthyl- η -cyclopentadienyl)metalle (III, VIII, XIII und XVIII), die Bis(*t*-butyl- η -cyclopentadienyl)metalle (IV, IX, XIV und XIX) sowie die Bis(1-5- η -isodicyclopentadienyl)metalle (V, X, XV und XX) jeweils von Nickel, Kobalt, Chrom und Vanadium. Die zu erwartenden Strukturen sind in Fig. 3 wiedergegeben.

Anders als die Phenylierung [14] bewirkt die Alkylierung paramagnetischer Metallocene keine nennenswerte Abweichung von der Färbung des Grundkörpers. Wie zu erwarten tritt durch die Substituenten eine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein. Die Bis-äthylverbindungen sind bei Raumtemperatur flüssig. Sie weisen deshalb in Reinsubstanz eine ähnlich ungewöhnliche Reaktivität auf wie die unsubstituierten Verbindungen in Lösung. Als Folge kann für $M = \text{V}, \text{Cr}$ bei Sauerstoffzutritt Selbstentzündung eintreten. Der analytische Wert der IR-

Fig. 3. Molekülmodelle der dargestellten Verbindungen ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{V}$).

Spektren im üblichen Bereich zwischen 600 und 4000 cm^{-1} ist gering, weil nur die Absorptionen von RC_5H_4^- aufgenommen werden.

2. ^{13}C - und ^1H -KMR-Daten.

Die Aufnahme der KMR-Spektren erfolgte in Röhren mit teflongedichteten Schraubverschlüssen. Als Lösungsmittel diente perdeuteriertes Toluol; auch mit Benzol, THF und DMSO wurden Versuche durchgeführt.

Die ^{13}C -Spektren wurden mit einem Bruker HX 90 Spektrometer mit ^2H -Stabilisierung, Breitbandentkoppler, variabler Temperatureinheit und dem Datensystem Nicolet 1080 aufgenommen. In der Regel wurde mit einer Datensammelzeit von 20 μs , 2 K Datenpunkten und 16 K Durchläufen gearbeitet. Damit ergab sich als reine Aufnahmezeit 11 min pro Spektrum und eine Genauigkeit von 1.08 ppm pro Adresse. Zur Aufnahme der Fünfringsignale der schwerer löslichen Verbindungen X, XV und XX wurden bis zu 262 K Durchläufe gesammelt. Protonenbreitbandentkopplung ergab nur für Halbwertsbreiten $\Delta^{\text{exp}} < 250$ Hz eine Verbesserung des Spektrums. Der Habitus dieser neuartigen Spektren wird in Ref. 21 näher erläutert. Wie schon früher gefolgert [8], ergeben sich Schwierigkeiten für die Ring-C-Signale der Nickelocene; sie konnten noch nicht lückenlos ermittelt werden.

Zur Aufnahme der ^1H -Spektren diente ein JEOL C 60 HL Spektrometer mit variabler Temperatureinheit und Princeton Applied Research HR 8 Verstärker; die Arbeitsweise wurde unlängst beschrieben [3]. In Einzelfällen kam ein Varian HA 100 Spektrometer zum Einsatz. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte mittels der Modulationsseitenbanden oder mit einem Gemisch CHCl_3/TMS . Die Genauigkeit der Messergebnisse beträgt bei $\delta > 300$ ppm ± 5 ppm, bei 300 ppm $> \delta > 90$ ppm ± 2 ppm, bei 90 ppm $> \delta > 9$ ppm ± 1 ppm und bei $\delta < 9$ ppm ± 0.5 ppm.

Die gefundenen paramagnetischen Verschiebungen δ sind in Tab. 1 zusammengefasst. Ein positives Vorzeichen bedeutet definitionsgemäss [18] Verschiebung

TABELLE 1

^{13}C - UND ^1H -KMR-VERSCHIEBUNGEN ^a VON NICKELOCELEN, KOBALTOCELEN, CHROMOCENEN UND VANADOCENEN

Verbindung	Kern	Position ^b				
		1 (1/2) ^c	2/5 (3/5) ^c	3/4 (4) ^c	α	β
I (C ₅ H ₅) ₂ Ni	^{13}C	-1436 ^d	-1436 ^d	-1436 ^d		
	^1H	+263	+263	+263		
II (CH ₃ C ₅ H ₄) ₂ Ni	^{13}C	-1285 ^d	-1475 ^d	-2695 ^d	+640	
	^1H		+263	+263	-210	
III (C ₂ H ₅ C ₅ H ₄) ₂ Ni	^{13}C				+603	-475
	^1H		+257	+257	-203	-4.5
IV (C ₄ H ₉ C ₅ H ₄) ₂ Ni	^{13}C				+518	-477
	^1H		+255	+255		-7.5
V (C ₁₀ H ₁₁) ₂ Ni	^{13}C				+368	7/8: -522 10: +21
	^1H		+277	+262	-100	7/8: -27.8, + 0.1 10: -23.6, + 1.7

(fortgesetzt)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Verbindung	Kern	Position ^b				
		1 (1/2) ^c	2/5 (3/5) ^c	3/4 (4) ^c	α	β
VI (C ₅ H ₅) ₂ Co	¹³ C	-577	-577	-577		
	¹ H	+56.2	+56.2	+56.2		
VII (CH ₃ C ₅ H ₄) ₂ Co	¹³ C	-358	-437	-755	+112	
	¹ H		+49.0	+73.6	-12.2	
VIII (C ₂ H ₅ C ₅ H ₄) ₂ Co	¹³ C	-337	-433	-705	+112	-56
	¹ H		+49.3	+71.0	-13.6	-2.4
IX (C ₄ H ₉ C ₅ H ₄) ₂ Co	¹³ C	-458	-458	-633	+94	-123
	¹ H		+50.2	+64.0		-2.7
	¹³ C		-671 ^e		+212	7/8: -62 10: +57
X (C ₁₀ H ₁₁) ₂ Co	¹ H		+97	+97	-14.5	7/8: -1.9, +14.8 10: -1.2, +14.8
	¹³ C	+325	+325	+325		
XI (C ₅ H ₅) ₂ Cr	¹ H	-324	-324	-324		
	¹³ C	+68	+505	+347	-535	
XII (CH ₃ C ₅ H ₄) ₂ Cr	¹ H		-377	-318	-37.2	
	¹³ C	+99	+488	+367	-497	-92
XIII (C ₂ H ₅ C ₅ H ₄) ₂ Cr	¹ H		-357	-310	-18.0	+3.0
	¹³ C	+130	+483	+368	-390	-22
XIV (C ₄ H ₉ C ₅ H ₄) ₂ Cr	¹ H		-344	-312		+0
	¹³ C	+495	+583	+280	-400	7/8: +190 10: -105
	¹ H		-226	-321	-9.1	7/8: -0.4, +11.3 10: -2.9, +9.1
XV (C ₁₀ H ₁₁) ₂ Cr	¹ H		-226	-321	-9.1	
	¹³ C	+588	+588	+588		
XVI (C ₅ H ₅) ₂ V	¹ H	-315	-315	-315		
	¹³ C	+482	+750	+533	-915	
XVII (CH ₃ C ₅ H ₄) ₂ V	¹ H		-326	-326	-116	
	¹³ C	+480	+743	+562	-792	-420
XVIII (C ₂ H ₅ C ₅ H ₄) ₂ V	¹ H		-340	-340	-90	-5.4
	¹³ C	+503	+730	+533	-557	-220
XIX (C ₄ H ₉ C ₅ H ₄) ₂ V	¹ H		-335	-335		-10.0
	¹³ C	+630	+725	+570	-615	7/8: +83 10: -675
XX (C ₁₀ H ₁₁) ₂ V	¹ H		-290	-250	-31.0	7/8: -4.1, ±0 10: -9.0, -1.0

^a In ppm. ^b Zuordnung siehe Fig. 3. ^c Für V, X, XV und XX. ^d Nach vorläufigen Ergebnissen an einem Bruker SXP4-100 Spektrometer bei 305 K. ^e Bei 375 K sehr breit und unstrukturiert.

nach hohem Feld. Alle δ wurden relativ zu Lösungsmittelsignalen gemessen und relativ zu den jeweiligen Verschiebungen der analogen Ferrocene umgerechnet. Über die ¹³C-Spektren substituierter Ferrocene haben wir kürzlich berichtet [19], für $\delta(^1\text{H})$ haben wir die nachfolgenden Werte ermittelt. (C₅H₅)₂Fe: $\delta(\text{H}(1-5))$ 4.0; (CH₃C₅H₄)₂Fe: $\delta(\text{H}(2-5))$ 4.0, $\delta(\text{H}-\alpha)$ 1.8; (C₂H₅C₅H₄)₂Fe: $\delta(\text{H}(2-5))$ 4.0, $\delta(\text{H}-\alpha)$ 2.3, $\delta(\text{H}-\beta)$ 1.2; (C₄H₉C₅H₄)₂Fe: $\delta(\text{H}(2-5))$ 4.0, $\delta(\text{H}-\beta)$ 1.2; (C₁₀H₁₁)₂Fe:

$\delta(\text{H}(3/5))$ 3.9, $\delta(\text{H}(4))$ 4.1, $\delta(\text{H}(6/9))$ 2.9, $\delta(\text{H}(7/8/10))$ 1.4 (Zentrum des Multi-
pletts).

Soweit in Tab. 1 nicht anders vermerkt gelten alle δ für 298 K. Um verlässliche Werte zu erhalten, wurde die Temperaturabhängigkeit der KMR-Spektren ermittelt * und für 298 K interpoliert. Die $\delta(^1\text{H})$ von V, X, XV und XX wurden bei 305 K ermittelt und unter Voraussetzung normalen Curie-Verhaltens auf 298 K umgerechnet.

Diskussion

Zuordnung der Signale

Vor allem auf dem Gebiet der ^{13}C -Spektroskopie paramagnetischer Moleküle steht bisher wenig Erfahrungsmaterial zur Verfügung. Dieser Umstand erfordert systematische Untersuchungen. An Hand schrittweiser Änderungen des Moleküls lässt sich eine Basis für Signalzuordnungen legen. Die Reihe der paramagnetischen Metallocene ist dafür besonders gut geeignet, weil sich unabhängig voneinander Metall und Ligand verändern lassen. Dieses Prinzip wird deutlich, wenn die KMR-Ergebnisse in graphischer Form zusammengefasst werden (vgl. Fig. 4–7). Aus der Synthese der Moleküle und dem Auftreten neuer Signale ergibt sich häufig deren Zuordnung. Desgleichen aus den Intensitäten der Signale, wenn ihre Verschiebungen und damit meist die Kernspinrelaxationszeiten ähnlich sind. Von grossem Wert ist weiterhin die $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Multipletstruktur [21]. Gegenüber diesen Ergebnissen und den Daten in Tab. 1 weichen die ^{13}C -Versuche von Anderson und Matwyoff [5] erheblich ab: die Autoren geben eine zu geringe Zahl von Signalen an, ihre Zuordnung durch die Signalintensitäten trifft nicht

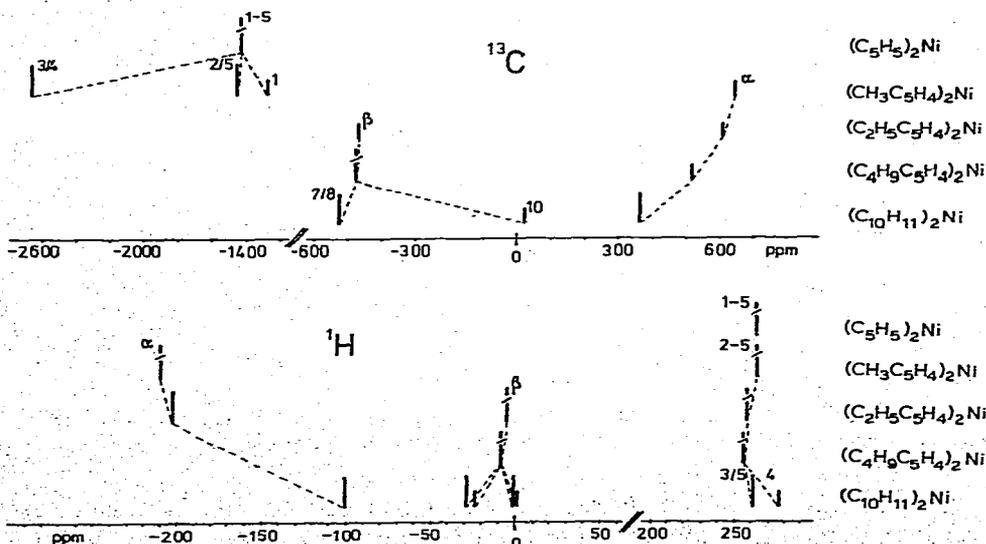


Fig. 4. Vergleich der ^{13}C - und ^1H -Spektren von Nickelocenen; Zuordnung vgl. Fig. 3.

* Über ungewöhnliches Temperaturverhalten wird demnächst berichtet.

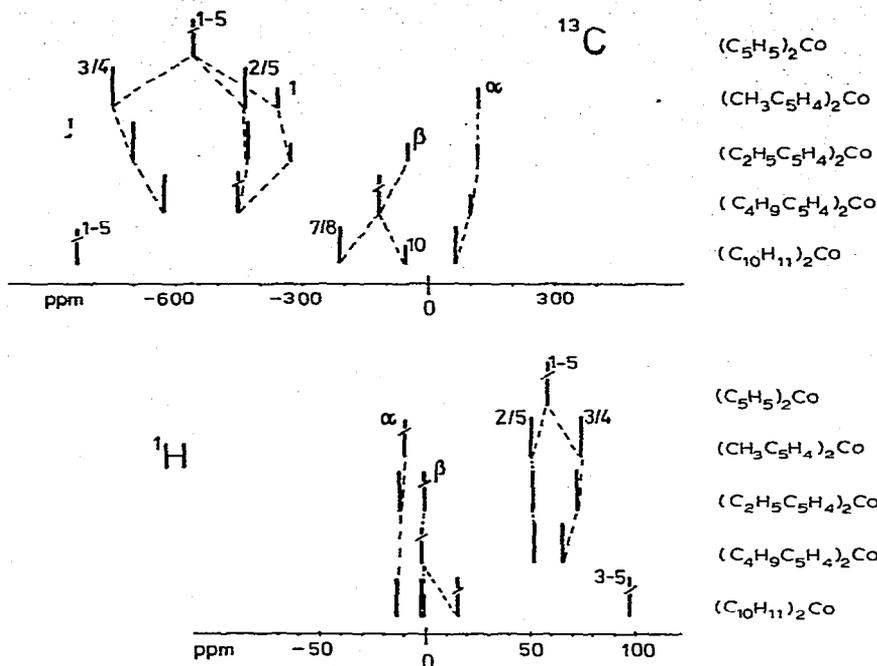


Fig. 5. Vergleich der ^{13}C - und ^1H -Spektren von Kobaltocenen.

zu, und ihre paramagnetischen Verschiebungen unterscheiden sich in den meisten Fällen stark von den unseren.

In ^1H -Spektren paramagnetischer Metallocene konnte bisher keine Kern—Kern-Kopplung beobachtet werden; abgesehen davon gelten die gleichen Zuordnungsargumente wie für ^{13}C -Signale. Zugleich kann auf die Erfahrungen an unsubstitu-

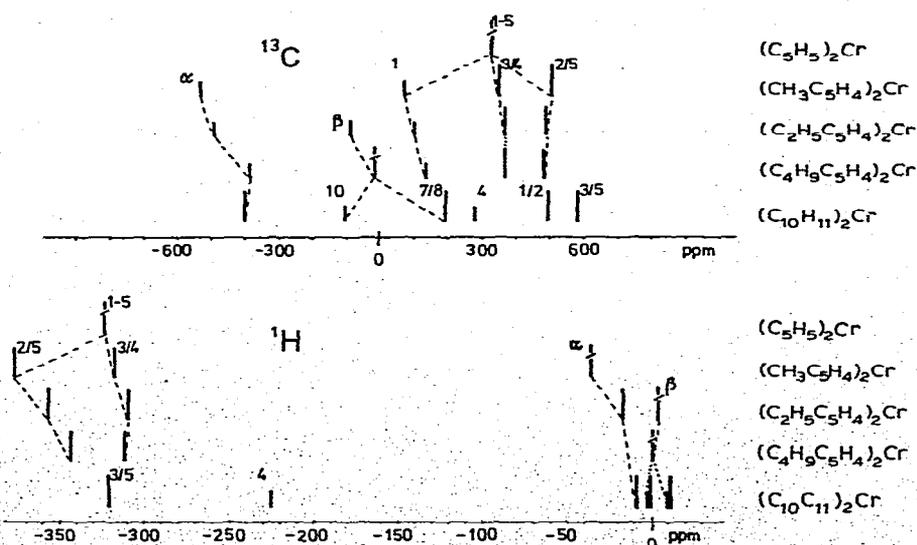


Fig. 6. Vergleich der ^{13}C - und ^1H -Spektren von Chromocenen.

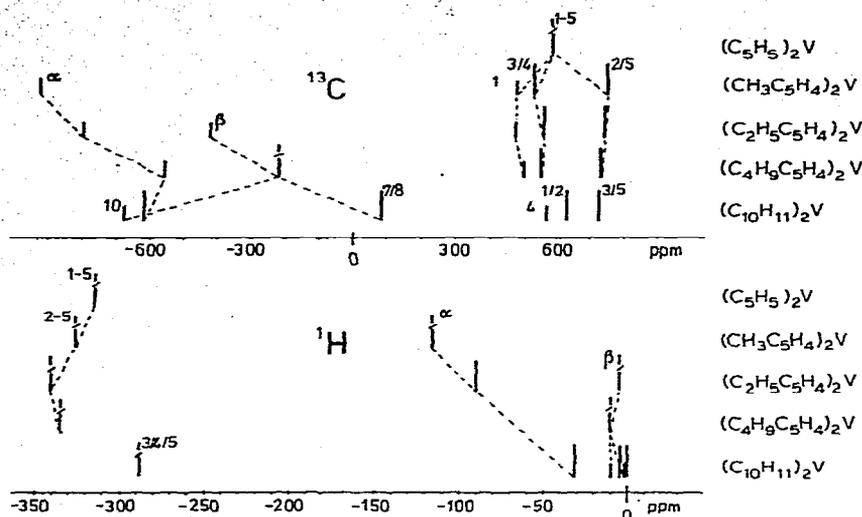


Fig. 7. Vergleich der ^{13}C - und ^1H -Spektren von Vanadocenen.

ierten und methylierten Metallocenen [22,23] zurückgegriffen werden.

Mit den genannten Mitteln ist jedoch eine Unterscheidung von C(2/5) und C(3/4) sowie H(2/5) und H(3/4) in monosubstituierten Metallocenen nicht möglich. Eine Lösung bringt erst die Gegenüberstellung von ^{13}C - und ^1H -Spektren der jeweiligen Verbindung sowie der Vergleich mono- und disubstituierter Verbindungen (vgl. Figs. 4–7). Das letzte Prinzip hat sich bereits bei der Zuordnung von Ring-C-Signalen substituierter Ferrocene bewährt [19].

Ein Beispiel soll zur Erläuterung dienen: Wenn in den Nickelocenen II–IV $\delta(\text{H}(2/5)) < \delta(\text{H}(3/4))$ ist, dann sollte in V $\delta(\text{H}(3/5)) < \delta(\text{H}(4))$ oder umgekehrt sein. Im Experiment wird mittels der Intensitäten für V $\delta(\text{H}(3/5)) < \delta(\text{H}(4))$ festgestellt. Leider sind in II–IV die Signale für H(2/5) und H(3/4) nicht aufgelöst. Da aber für Metallocen-Fünfring-Atome $\delta(^1\text{H}) \sim -\delta(^{13}\text{C})$ gilt, muss geschlossen werden, dass $\delta(\text{C}(2/5)) < \delta(\text{C}(3/4))$ ist. Für Kobaltocene ergibt sich die gleiche Reihenfolge der $\delta(^{13}\text{C})$ und $\delta(^1\text{H})$ aus dem Vergleich mit dem ^1H -Spektrum von Bis(1,3-diphenyl- η -cyclopentadienyl)kobalt [14], in dem erwartungsgemäss $\delta(\text{H}(2)) < \delta(\text{H}(4/5))$ ist.

Aus dem analogen Vergleich der ^{13}C -Spektren von XVII–XIX mit XX und unter Zuhilfenahme des ^1H -Spektrums von Bis(1-methyl-3-phenyl- η -cyclopentadienyl)chrom [14] folgt für monosubstituierte Vanadocene und Chromocene $\delta(\text{C}(2/5)) > \delta(\text{C}(3/4))$ und $\delta(\text{H}(2/5)) > \delta(\text{H}(3/4))$. Damit verhalten diese sich genau umgekehrt wie die Nickelocene und Kobaltocene.

In den Isodicyclopentadienylverbindungen werden mehr als ein C- β - bzw. H- β -Signal gefunden. Ursache ist die unterschiedliche Orientierung der Bindungen zwischen C- α und C- β bzw. C- β und H- β zu den Fünfring-Orbitalen (vgl. Fig. 3). Die Zuordnung dieser Signale erfolgt mittels der Intensitäten, wofür das ^1H -Spektrum von V in Fig. 8 ein Beispiel gibt.

2. Folgerungen

Die erwarteten ^{13}C - und ^1H -Signale der paramagnetischen Metallocene lassen

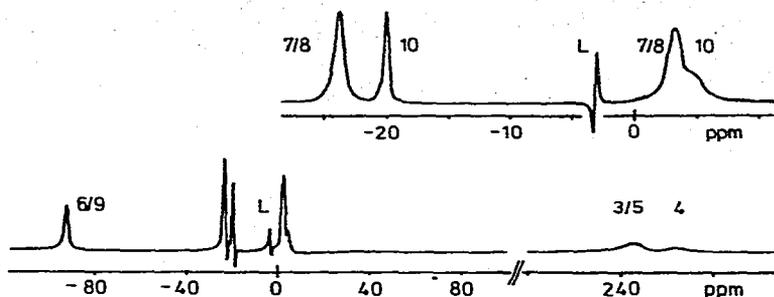


Fig. 8. ^1H -KMR-Spektrum von Bis(1-5- η -isodicyclopentadienyl)nickel (V) bei 305 K; L = Lösungsmittel (Benzol- d_6).

sich abgesehen von wenigen Ausnahmen bequem erhalten und zuordnen. An V kann dabei die langgesuchte Differenzierung der ^1H -Fünfringssignale substituierter Nickelocene nachgewiesen werden.

Es ergeben sich charakteristische Bereiche der Signalverschiebungen unterschieden nach (a) Zentralmetallen, (b) magnetisch aktiven Kernen (Vorzeichen) und (c) Fünfring- bzw. Substituentenatomen. Das erlaubt den Aufbau einer Systematik, die geeignet erscheint, der vertrauten ^{13}C -Spektroskopie an diamagnetischen Molekülen eine solche an paramagnetischen an die Seite zu stellen, und die paramagnetische ^1H -Spektroskopie weiter auszubauen. Es eröffnet sich die Möglichkeit, Komplexradikale in Lösung neben diamagnetischen Produkten zu identifizieren und ihre Struktur zu bestimmen.

Die charakteristischen Bereiche der Signalverschiebungen sind auf unterschiedliche Delokalisierung der ungepaarten Elektronen auf die Liganden zurückzuführen. Für Nickelocene und Kobaltocene bestätigen besonders die ^{13}C -Daten als ersten Delokalisierungsschritt die direkte η -Delokalisierung, die zuerst von McConnell und Holm [24] vorgeschlagen worden ist. Für Chromocene und Vanadocene ist das Bild weniger klar. Diskutierte Mechanismen sind die indirekte η -Delokalisierung [25], die direkte σ -Delokalisierung [23,26,27] und eine direkte Wechselwirkung zwischen Metall- d - und Wasserstoff- s -Orbitalen [28]. Diese Arbeit bestätigt unsere vorläufigen Ergebnisse [4], wonach das Levy/Orgel-Modell [25] beim ersten Delokalisierungsschritt vorherrscht. Die Durchsicht aller Chromocen- und Vanadocendaten in Tab. 1 lehrt jedoch, dass noch andere Faktoren berücksichtigt werden müssen. Um die KMR-Spektren, insbesondere die ^{13}C -Daten, paramagnetischer Metallocene ausreichend zu verstehen werden theoretische Rechnungen vorgenommen.

Präparativer Teil

Sämtliche Arbeiten an organometallischen Verbindungen müssen unter gereinigtem Stickstoff sowie in luft- und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden. Die Bezeichnung HV (Hochvakuum) gilt für 10^{-4} bis 10^{-5} Torr, WV (Wasserstrahlpumpenvakuum) für 12 bis 20 Torr. Schmelzpunkte (in geschlossenen Kapillaren) und analytische Überprüfung sind in Tab. 2 zusammengefasst.

1. Liganden

Cyclopentadien und Methylcyclopentadien werden aus den käuflichen Dimeren durch Retro-Diels–Alder-Reaktion hergestellt.

Die Darstellung von Äthylcyclopentadien erfolgt nach Ref. 15, die von *t*-Butylcyclopentadien nach Ref. 29. In beiden Fällen wird das Ausgangsprodukt Cyclopentadien jedoch mit Natriumhydrid wie unten beschrieben metalliert. Es erweist sich als vorteilhaft, Äthylcyclopentadien nicht zu isolieren, sondern im WV beginnend mit 10°C/60 Torr bis 30°C/12 Torr gemeinsam mit THF abzu-destillieren. KMR-spektroskopisch wurde in der erhaltenen Lösung eine Ausbeute von etwa 50% d. Th. ermittelt. Die erneute Metallierung wird direkt mit dieser Lösung durchgeführt.

Isodicyclopentadien (Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decadien-2,5) wird über drei Zwischenstufen aus dimerem Cyclopentadien (Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decadien-3,8) analog Ref. 16 dargestellt.

2. Metallierung

Zur heterogenen Metallierung legt man einen Überschuss von etwa 50 Mol% Natriumhydrid in soviel absolutem THF vor, dass Monomeres/THF etwa 1/5 ist. Unter Rühren und Eiskühlung wird das Monomere langsam zugetropft. Die Lösung färbt sich unter H₂-Entwicklung rotviolett. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch etwa 2 h gerührt. Bei sterisch anspruchsvoller substituierten Monomeren wie *t*-Butyl- und Isodicyclopentadien kann die Reaktionszeit bei 25°C zwei Tage betragen. In diesem Falle empfiehlt sich die homogene Metallierung.

Zur homogenen Metallierung legt man das Monomere in THF im Verhältnis 1/5 vor und tropft unter Rühren und Eiskühlung langsam eine äquimolare Menge von *n*-Butyllithium in Hexan zu. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h gerührt. Der Gehalt an metalliertem Produkt wird jeweils nach Hydrolyse titrimetrisch bestimmt.

3. Nickelocene (I–V) und Kobaltocene (VI–X)

Zunächst stellt man [M(NH₃)₆]Cl₂ (M = Ni, Co) durch Einleiten von NH₃ in eine gesättigte Lösung von MCl₂ in Wasser dar, im Fall von Kobalt unter Schutzgas. In Anlehnung an Ref. 17 wird zu einem Überschuss von 7 g (30 mMol) trockenem [M(NH₃)₆]Cl₂ unter Rühren eine 50 mMol entsprechende Menge des jeweiligen metallierten Liganden aus 2., gelöst in THF, gegeben. Häufig tritt die Reaktion bereits bei Raumtemperatur ein. Das lässt sich gut an Hand schwacher NH₃-Entwicklung verfolgen. Mit fein verteiltem [Co(NH₃)₆]Cl₂ und geringem Überschuss *n*-Butyllithium in der Reagenzlösung kann heftige NH₃-Entwicklung stattfinden. Tragen die Liganden grosse Substituenten, so kann Erwärmen auf 50–60°C notwendig sein. Man rührt über Nacht, filtriert, zieht das Lösungsmittel bis 40°C/WV ab und sublimiert im HV. Die Badtemperatur der Sublimationsapparatur variiert mit dem Schmelzpunkt der Verbindungen (vgl. Tab. 2) zwischen 60 und 110°C. Bei Metallocenen mit schwerer flüchtigen Liganden muss der Sublimationsfinger anfangs mehrere Male von feuchtem Produkt gereinigt werden. Die Äthyl-derivate werden über eine Brücke mit extrem kurzem Weg im HV destilliert. Die Nickelocene sind tiefgrün, die Kobaltocene dunkelbraun gefärbt.

4. Chromocene (XI–XV)

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Aufschlämmung von Chromstaub in THF wird nach Ref. 30 ein reaktionsfähiges Chrom(II)-chlorid dargestellt. Der THF-Gehalt des Produktes liegt nach eigenen Untersuchungen bei 1.5 Mol, kann jedoch schwanken.

Ein Überschuss von 7 g (30 mMol) $\text{CrCl}_2 \times 1.5 \text{ THF}$ wird in 100 ml THF aufgeschlämmt. Zu dem Gemisch lässt man bei Raumtemperatur unter Rühren eine 50 mMol entsprechende Menge metallierten Liganden aus 2., gelöst in THF, hinzutropfen. Dabei tritt Farbänderung von hellgrün nach braun ein. Man rührt noch 1 h und zieht das Lösungsmittel bis $40^\circ\text{C}/\text{WV}$ ab. XI, XII und XIV werden direkt aus dem Rückstand sublimiert, XIII destilliert (vgl. Nickelocene/Kobaltocene). Bei XV wird der Rückstand des Reaktionsgemisches zweimal mit 100 ml Hexan extrahiert, das Hexan abgezogen und das Rohprodukt sublimiert; anfänglich feuchtes Sublimat wird verworfen. Die Chromocene sind je nach Verteilungsgrad ziegelrot bis rotbraun gefärbt.

5. Vanadocene (XVI–XX)

3.9 g (25 mMol) Vanadin(III)-chlorid werden in 150 ml THF aufgeschlämmt. Unter Rühren und Eiskühlung lässt man langsam 25 mMol n-Butyllithium, gelöst in Hexan, hinzutropfen. Es wird eine tief weinrote Lösung erhalten, zu der unter Rühren bei 25°C eine 50 mMol entsprechende Menge des metallierten Liganden aus 2., gelöst in THF, getropft wird. Die grauschwarze Lösung rührt man noch 2 h, zieht das Lösungsmittel bis $40^\circ\text{C}/\text{WV}$ ab und sublimiert (XVI, XIX und XX) bzw. destilliert (XVII und XVIII) wie bei den Chromocenen beschrieben. Die Vanadocene sind tief violett gefärbt.

TABELLE 2

ELEMENTARANALYTISCHE DATEN UND SCHMELZPUNKTE

Verbindung	Schmelzpunkt ($^\circ\text{C}$)	C (%)		H (%)	
		Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
II	36–38	65.73	66.43	6.50	6.50
III	<20	68.93	68.63	7.38	7.41
IV	59–61	71.98	71.80	8.66	8.70
V	146 ^a	75.00	74.81	7.00	6.91
VII	36–37	66.61	66.37	6.50	6.50
VIII	<20	68.50	68.57	7.31	7.40
IX	48–51	71.81	71.74	8.83	8.70
X	139 ^a	74.68	74.76	6.94	6.90
XII	41	69.20	68.55	6.68	6.75
XIII	<20	71.05	70.56	7.76	7.61
XIV	39–41	74.13	73.43	9.09	8.91
XV	146–148 ^a	73.00 ^d	76.41	7.02	7.05
XVII	<20	70.80 ^c	68.90	7.03 ^c	6.75
XVIII	<20	71.22	70.88	7.86	7.65
XIX	59–62	74.01	73.68	9.15	8.94
XX	138 ^a	78.40 ^c	76.67	7.54 ^c	7.05

^a Im Gemisch mit sehr wenig *exo-endo*-Isomeren. ^b Unter Zersetzung. ^c Die analytischen Befunde weisen auf einen geringen Gehalt an dimerem Liganden hin. ^d In mehreren Versuchen gelang es nicht, den Kohlenstoff rückstandsfrei zu verbrennen.

Dank

Den Herren Prof. Dr. E.O. Fischer, Prof. Dr. H.P. Fritz und Prof. Dr. H. Schmidbauer danke ich für die Überlassung der Spektrometer sowie die Unterstützung mit Institutsmitteln.

Literatur

- 1 M. Nussbaum und J. Voitländer, Z. Naturforsch. A, 20 (1965) 1417; R. Krieger und J. Voitländer, Z. Naturforsch. A, 27 (1972) 1082.
- 2 (a) R. Prins, P. Biloen und J.D.W. van Voorst, J. Chem. Phys., 46 (1967) 1216; (b) A. Horsfield und A. Wassermann, J. Chem. Soc. (A), (1970) 3202; (c) J.H. Ammeter und J.D. Swalen, J. Chem. Phys., 57 (1972) 678 und jeweils zitierte Literatur.
- 3 F.H. Köhler, Z. Naturforsch. B, 30 (1975) 649.
- 4 P.K. Burkert, H.P. Fritz, F.H. Köhler und H.H. Rupp, J. Organometal. Chem., 24 (1970) C59.
- 5 S.E. Anderson Jr. und N.A. Matwyloff, Chem. Phys. Lett., 13 (1972) 150.
- 6 F.H. Köhler, Abstr. XIth Congr. Molec. Spectrosc., Tallinn, 1973.
- 7 F.H. Köhler, J. Organometal. Chem., 64 (1974) C27.
- 8 F.H. Köhler, Z. Naturforsch. B, 29 (1974) 708.
- 9 E.O. Fischer und D. Seus, Z. Naturforsch. B, 8 (1953) 694.
- 10 H.P. Fritz, F.H. Köhler und K.E. Schwarzahns, J. Organometal. Chem., 16 (1969) P14.
- 11 A.N. Nesmeyanov, E.V. Leonova, N.S. Kotchetkova, S.M. Butyugin und I.S. Meisner, Izv. Akad. Nauk. SSR Ser. Khim., (1971) 106.
- 12 A. Schott, H. Schott, G. Wilke, J. Brandt, H. Hoberg und E.G. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem., (1973) 508.
- 13 G.O. Schenk und E. Koerner, Fr. Pat. 1 343 770, 1963.
- 14 F.H. Köhler und G. Matsubayashi, Chem. Ber., 109 (1976) 329.
- 15 R. Riemschneider, E. Reichelt und E.B. Grabitz, Monatsh. Chem., 91 (1960) 812.
- 16 K. Alder, F.H. Flock und P. Janssen, Chem. Ber., 89 (1956) 2694.
- 17 J.F. Cordes, Chem. Ber., 95 (1962) 3084.
- 18 G.N. La Mar, W. DeW. Horrocks Jr. und R.H. Holm, NMR of Paramagnetic Molecules, Academic Press, New York/London, 1973.
- 19 F.H. Köhler und G. Matsubayashi, J. Organometal. Chem., 96 (1975) 391.
- 20 J. Müller, W. Holzinger und F.H. Köhler, Chem. Ber., im Druck.
- 21 F.H. Köhler, J. Organometal. Chem., 91 (1975) 57.
- 22 H.P. Fritz, H.J. Keller und K.E. Schwarzahns, Z. Naturforsch. B, 23 (1968) 298.
- 23 M.F. Rettig und R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 1361.
- 24 H.M. McConnell und C.H. Holm, J. Chem. Phys., 27 (1957) 314.
- 25 D.A. Levy und L.E. Orgel, Mol. Phys., 3 (1961) 583.
- 26 R. Prins, J. Chem. Phys., 50 (1969) 4804.
- 27 M.F. Rettig und R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 3931.
- 28 H.P. Fritz, H.J. Keller und K.E. Schwarzahns, Z. Naturforsch. B, 22 (1967) 891.
- 29 R. Riemschneider, A. Reisch und H. Horak, Monatsh. Chem., 91 (1960) 805.
- 30 L.F. Larkworthy und M.H.O. Nelson-Richardson, Chem. Ind., (1974) 164.