

NMR SPEKTROSKOPIE AN PARAMAGNETISCHEN KOMPLEXEN

XXVI *. PARAMAGNETISCHE PERALKYL-METALLOCENE. SYNTHESE, STEREOCHEMIE UND ELEKTRONISCHE EIGENSCHAFTEN

F.H. KÖHLER *, K.H. DOLL und W. PRÖSSDORF

Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 11. September 1981)

Summary

The paramagnetic metallocenes $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2\text{M}$, $\text{M} = \text{V}, \text{VBr}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ have been synthesized starting from the THF adducts of MCl_2 . A detailed ^1H and ^{13}C NMR study shows that there are two main effects of peralkylation: a change in redox properties and steric repulsion. The reducing power for $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ is enhanced and hindered rotation is found for the ethyl group with $\text{C}\beta$ being turned away from the metal. $\text{C}\beta$ allows to determine selectively the sign of the electron spin density in the ligand π -system. This offers a general way to investigate the spin delocalisation as shown for bent vanadocenes. The limits of the NMR analysis are discussed.

Zusammenfassung

Die paramagnetischen Metallocene $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2\text{M}$, $\text{M} = \text{V}, \text{VBr}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ wurden ausgehend von den THF-Addukten von MCl_2 synthetisiert. Eine detaillierte ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchung zeigt, dass die Peralkylierung zwei hauptsächliche Wirkungen hat: Änderung der Reduktoreigenschaften und sterische Abstoßung. Das Reduktionsvermögen wird bei $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ erhöht, und es wird gehinderte Rotation der Ethylgruppe gefunden, wobei $\text{C}\beta$ vom Metall abgewendet ist. $\text{C}\beta$ erlaubt, das Vorzeichen der Elektronenspindichte im π -System des Liganden selektiv zu bestimmen. Das eröffnet einen allgemeinen Weg zum Studium der Spindelokalisierung, was an gewinkelten Vanadocenen gezeigt wird. Die Grenzen der NMR-Analyse werden diskutiert.

* Für XXV. Mitteilung siehe Ref. 3b.

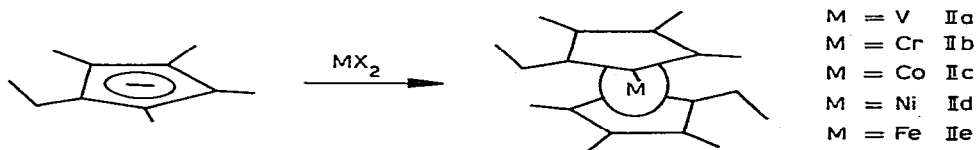
Einleitung

Peralkylierung von Cyclopentadienyl ändert die Eigenschaften seiner Metall-derivate erheblich. Diese Tatsache ist seit einiger Zeit bekannt [1]; sie wurde in zahlreichen Arbeiten zur Synthese von Verbindungen herangezogen, die mit einfach oder nicht substituierten Cyclopentadienylen unzugänglich sind. Wie wir zeigen konnten, lässt sich die Molekülstabilisierung durch Cp-Peralkylierung nicht nur auf diamagnetische, sondern auch auf paramagnetische Moleküle anwenden [2]. Das hat eine detaillierte Untersuchung von Vanadium-Kohlenstoff- σ -Bindungen möglich gemacht [3]. In diesen Arbeiten hat sich gezeigt, dass eine systematische Untersuchung nötig ist, um den Peralkyleffekt besser zu verstehen. Dafür war die Reihe der decaalkylsubstituierten Metallocene von Vanadium, Chrom, Kobalt und Nickel besonders gut geeignet; denn mit der paramagnetischen NMR-Spektroskopie steht eine genaue Sonde zur Verfügung. Sie sollte aufdecken, wie sich der Peralkyleffekt mit dem Zentralmetall ändert. Green et al. [4] haben unlängst über Photoelektronenergebnisse berichtet. Die kaum bekannten sterischen und elektronischen Auswirkungen von Peralkylierung war ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Die stereochemische Frage gewinnt an Bedeutung, nachdem soeben Mislow et al. [5], wie vor ihnen schon Huttner et al. [6], gefunden haben, dass in η^6 -Aromaten-Komplexen Ethylsubstituenten vom Metall häufiger abgewandt sind als vom freien Liganden her zu erwarten. Das übliche Pentamethylcyclopentadienyl ist für eine Untersuchung weniger geeignet als ein Derivat mit mindestens einem grösseren Alkylsubstituenten. Das hatten vorläufige Ergebnisse an Nickelocenen [7] gezeigt. Im folgenden berichten wir zusammenfassend über Synthese und Eigenschaften von Bis(ethyltetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-Verbindungen, $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2\text{M}$, unter besonderer Berücksichtigung paramagnetischer NMR-Daten.

Ergebnisse

A. *Synthesen.* Ausgehend von Diethylketon lässt sich Ethyltetramethylcyclopentadien (I) als Isomerengemisch in Ausbeuten von etwa 20% erhalten [8] *. Deprotonierung mit Butyllithium liefert das Anion, welches aus THF als weisser Niederschlag ausfällt. Als Folge der Schwerlöslichkeit verläuft die weitere Umsetzung (Schema 1) mit Übergangsmetallsalzen wesentlich schlechter als mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$.

SCHEMA 1



Eine erhebliche Verbesserung ergibt sich bei Einsatz der Metall(II)chloride als

* Die in Ref. 8 angegebenen Stöchiometrien sind nicht korrekt; die tatsächliche Ausbeute ist niedriger.

THF-Solvate. Über die Verwendung von $VCl_2 \cdot 2 THF$ und $CrCl_2 \cdot THF$ hatten wir berichtet [3,9]; $NiCl_2 \cdot 1.65 THF$ [7] und $CoCl_2 \cdot 1.2 THF$ sind insbesondere den analogen Hexamminchloriden [10] überlegen, z.B. lässt sich die Bildung von Kobalt-Zweikernkomplexen [11] vermeiden. Die Peralkylmetallocene IIa–II d fallen laut NMR-spektroskopischer Überprüfung in sehr guten Ausbeuten an, die Reinigung führt jedoch wegen grosser Löslichkeit in den üblichen inerten Solventien zu Verlusten. Luftempfindlichkeit und Farben von IIa–II d ähneln denen einfach substituierter Metallocene; eine Ausnahme ist $(EtMe_4Cp)_2V$, welches nicht wie erwartet violett, sondern rot ist. Umsetzung von IIa mit Brom [3a] führt zu $(EtMe_4Cp)_2VBr$ (III). Wir haben III als Vertreter eines gewinkelten Peralkylmetallocens in die Untersuchung einbezogen.

B. 1H - und ^{13}C -Untersuchungen. Die 1H -Signale von IIa–II d und III lassen sich in verdünnter Lösung je nach Halbwertsbreite gut bis sehr gut aufnehmen. Wegen der grossen Signalverschiebungen können in der Regel billige nicht deuterierte Lösungsmittel verwendet werden. Ein Beispiel gibt Fig. 1. Resonanzen, die durch Solvenssignale gestört sind, lassen sich meist nach Temperaturvariation identifizieren. Z.B. wandert das $H\beta$ -Signal von IIc, das bei 302 K vom Phenylsignal des Toluols verdeckt ist, mit zunehmender Temperatur nach hohem Feld und erscheint bei 370 K weitgehend getrennt. Das Nickelderivat II d liefert ein völlig analoges Spektrum [7]. Hier ist jedoch das $H\beta$ -Signal stets ungestört. Denn infolge höherer Spindichte im Liganden ist der Signalbereich wesentlich grösser als in Fig. 1. Unerwartet schlecht ist dagegen das Resultat für $(EtMe_4Cp)_2VBr$ (III), die $H\alpha$ -Signale sind nicht wie üblich [12] mehr als 30 ppm verschoben, sondern haben breite, sich überlagernde Resonanzen im diamagnetischen Bereich.

Die ^{13}C -Spektren sind in ihrem Informationsgehalt wegen der direkten Beobachtbarkeit des Fünfrings grundsätzlich überlegen. Einen Eindruck vermittelt das Chromderivat, II b in Fig. 2. Sein $C\alpha$ -Signal ist bei 306 K von anderen $C\alpha$ überlagert, erscheint aber bei erhöhter Temperatur als Hochfeldschulter. Für III sind ähnlich wie im 1H -NMR die $C\alpha$ -Signale nicht aufgelöst; die Molekülsymmetrie folgt hier zweifelsfrei aus getrennten Signalen für C1–5. Auch bei anderen

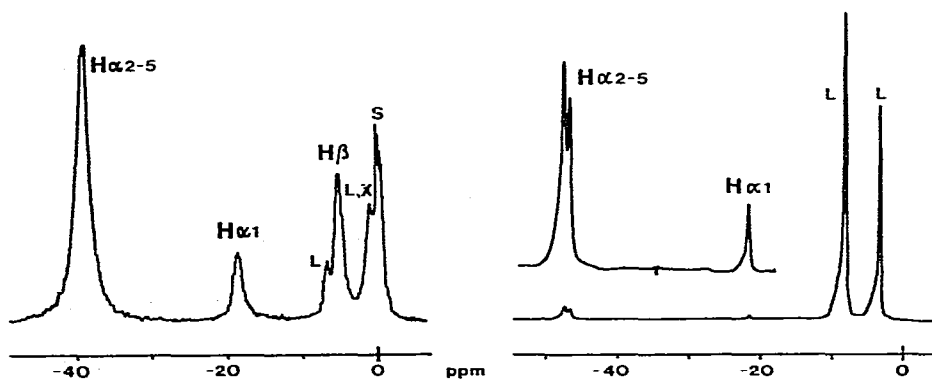


Fig. 1. 1H -NMR-Spektren von $(EtMe_4Cp)_2Co$. Rechts: 2.7 mol% in Toluol, 200 MHz, 302 K. Links: 5.6 mol% in Toluol- d_8 , 60 MHz, 370 K. Zuordnung siehe Molekülmodelle (Diskussion), ppm-Skala relativ TMS; gibt keine δ^{para} wieder. L = Lösungsmittel, x = Verunreinigung, S = Standard.

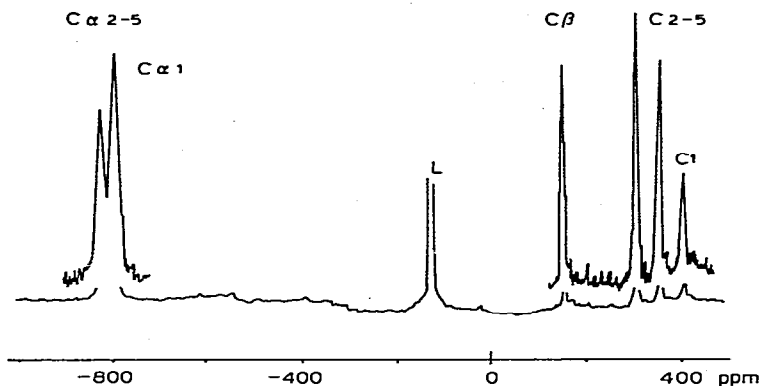
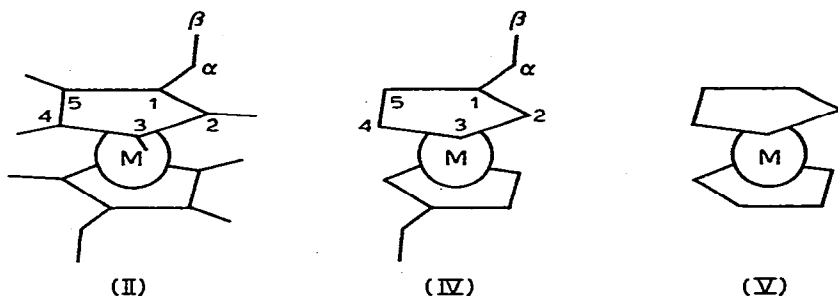


Fig. 2. 50.3 MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2\text{Cr}$ in Benzol- h_6 bei 306 K. Zuordnung und ppm-Skala vgl. Fig. 1. L = Lösungsmittel.

Peralkylmetallocenen treten Signalüberlagerungen auf. Die paramagnetischen Verschiebungen δ^{para} sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Der diamagnetische Standard $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2\text{Fe}$ (IIe), dessen ^{13}C -Daten bisher unbekannt waren, ist hinzugefügt. Details der Signalzuordnung sowie der Bestimmung der δ^{para} finden sich im experimentellen Teil.

Diskussion

Einfache Symmetriebetrachtungen zeigen, dass man Ethyltetramethylmetallocene als monosubstituierte Metallocene, z.B. $(\text{EtCp})_2\text{M}$ (IV) auffassen kann. Dementsprechend sind sie wesentlich besser in Pentan und Benzol löslich als symmetrische Verbindungen wie $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ (V). Die Gegenüberstellung von II,



IV und V macht deutlich, dass in IV eine stärkere Störung des Grundkörpers V vorliegt als in II. In Übereinstimmung damit erreicht II nicht die hervorragende Löslichkeit und den niedrigen Schmelzpunkt von IV*. Die ähnlich grosse Reaktivität der gelösten Verbindungen gegenüber Sauerstoff lässt keine Unterscheidung zwischen II, IV und V zu.

A. Stereochemische Besonderheiten. Die NMR-Daten ermöglichen wesentlich detailliertere Aussagen. Die Auswirkungen der Peralkylierung ergeben sich

* IV ist bei 25°C flüssig und mit Pentan beliebig mischbar.

TABELLE 1

¹H- UND ¹³C-VERSCHIEBUNGEN ^a VON (EtMe₃Cp)₂M

M (Nr.)	Solvens	Kern	Position ^b		2/5 und	3/4	α1	α2/5 und	α3/4	β
			1							
V	C ₆ D ₆	¹ H					-86,9	-118,1	-120,6	3,3
(IIa)	THF-d ₈	¹³ C	709	709			-1280	-1347	-1347	-540
V-Br	C ₇ D ₈	¹ H			709		-5,6	-5,6	-5,6	0,8
(III)	C ₇ H ₈	¹³ C	195,7	198,2		227,1	-344,3	-379,2	-379,2	-45,6
Cr	C ₆ H ₆	¹ H					23,7	1,7	9,2	-0,7
(IIb)	C ₆ H ₆	¹³ C	490,6	388,5		435,0	-783,4	-800,8	-829,2	164,5
Co	C ₇ D ₈	¹ H					-18,9	-46,4	-46,1	-5,7
(IIc)	C ₇ H ₈	¹³ C	-490	-578		-566	152,4	181,9	175,6	-879
Ni	C ₆ H ₆	¹ H					-102,4	-243,5	-237,8	-20,0
(IId)	C ₆ H ₆	¹³ C	-1525	-1525		-1525	589	664	664	-1398
Fe	C ₆ D ₆	¹ H					2,1	1,6	1,6	0,9
(IIe)	C ₆ D ₆	¹³ C	84,6	78,9		77,9	18,9	9,8	9,6	15,5

^a *δ*, *para* in ppm mit negativem Vorzeichen bei niedrigerem Feld; für IIc gilt die normale *δ*-Konvention, ^b Vgl. Molekülmodelle in der Diskussion.

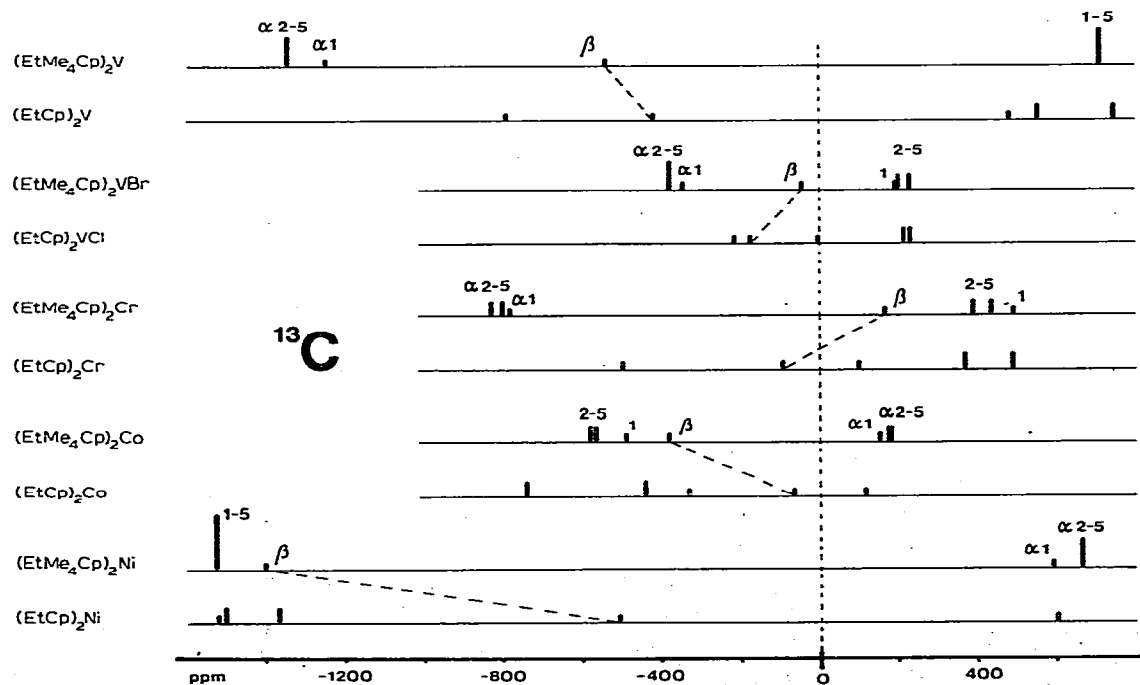
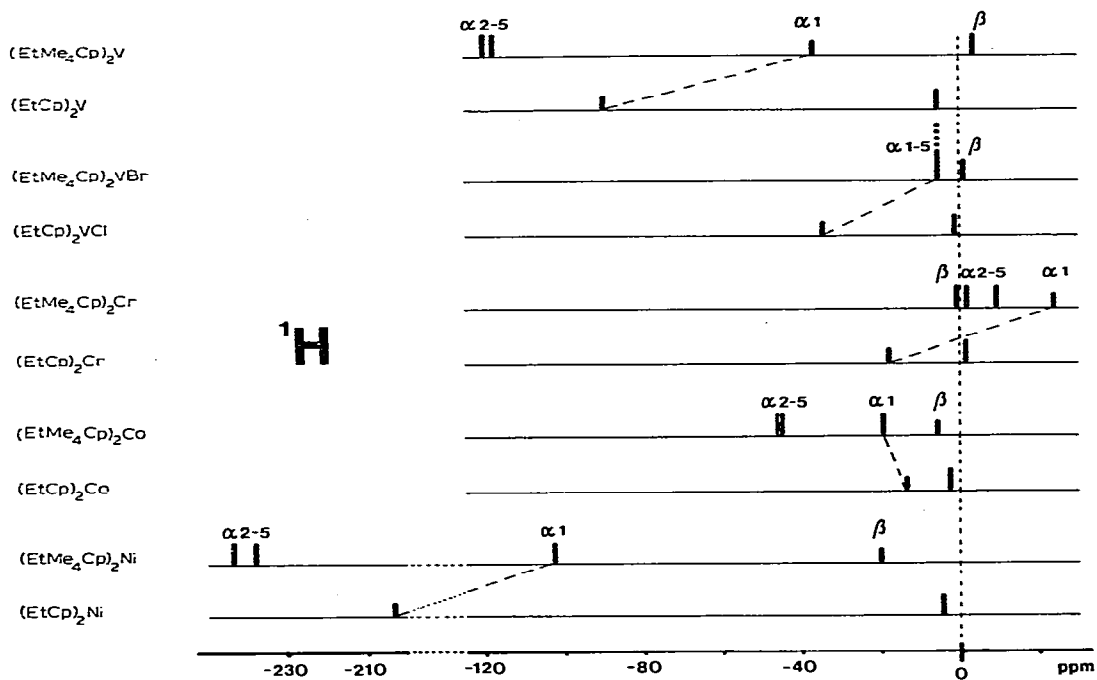


Fig. 3. ¹H- und ¹³C-Signallagen sowie relative Intensitäten von (EtMe₄Cp)₂M und (EtCp)₂M [13,14]. Ring-H-Signale sind nicht berücksichtigt. Die für die Diskussion wichtigsten Signale sind verbunden.

bei Vergleich der Moleküle II mit den Metallocenen, die vier Methylgruppen weniger enthalten. Fig. 3 gibt eine systematische Gegenüberstellung der ^1H und ^{13}C -Spektren. Auffälligstes Ergebnis sind die unterschiedlichen Signalverschiebungen von $\text{H}\alpha_1$ und $\text{H}\alpha_2-5$ aller Peralkylmetallocene (ausser III mit schlechter Signalauflösung; unterschiedliche $\text{H}\alpha$ finden wir jedoch in analogen $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2\text{VR}$ [3]). Zu erwarten waren sehr ähnliche δ^{para} , weil alle $\text{H}\alpha$ durch drei Bindungen vom spintragenden Metall getrennt sind und weil nur eine geringe Störung der fünfzähligen Symmetrie vorliegt. Dass dennoch eine Sonderstellung für $\text{H}\alpha_1$ auftritt, deutet auf eine behinderte Rotation der Ethylgruppe. Bekanntlich misst die paramagnetische NMR-Spektroskopie Elektronen-Kern-Kopplungen A, die im Fall der hier diskutierten Metallocene fast ausschliesslich durch die Bindungen erfolgt (Fermi-Kontakt-Wechselwirkung; $\delta^{\text{con}} \approx \delta^{para}$) und zu $\delta^{para} \sim A$ führt. Die ESR-Spektren organischer Radikale zeigen, dass A konformationsabhängig sein kann [15]. Entsprechende Einflüsse auf paramagnetisch verschobene ^1H -Signale sind schon zeitig an Aminosäure-Komplexen von Ni^{2+} nachgewiesen worden [16]. Angewendet auf alkylierte paramagnetische Metallocene und ablesbar an den Projektionen in Fig. 4 folgt, dass die Bindung zwischen $\text{C}\alpha$

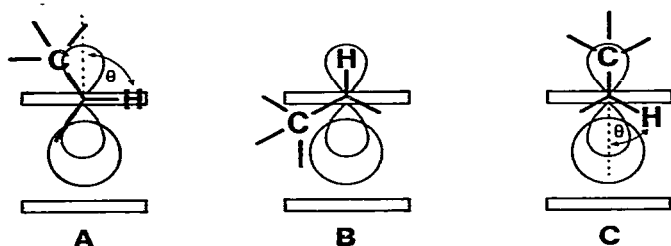


Fig. 4. Rotamere substituierte Metallocene. Zur Vereinfachung ist nur je ein Substituent gezeichnet.

und $\text{H}\alpha$ in den Rotameren A–C unterschiedliche Wechselwirkung mit dem π -System des Fünfrings hat. Diese als Hyperkonjugation gut bekannte Wechselwirkung delokalisiert einen Teil der ungepaarten Spindichte vom π -System selektiv auf Substituentenatome, die zwei Bindungen entfernt sind. Ihre Abhängigkeit vom Winkel θ (vgl. Fig. 4) ergibt sich als:

$$\delta^{para} \sim \delta_0 + \delta_1 \cos^2\theta \quad (1)$$

Hier ist δ_1 die hyperkonjugative Verschiebung; δ_0 wird durch Spin verursacht, der auf anderen Wegen zum beobachteten Kern gelangt. Freie Rotation eines Substituenten führt zu einem gemittelten Winkel $\theta = 45^\circ$; 90° , 0° und 60° beträgt θ für $\text{H}\alpha$ in den Rotameren A–C. Die zugehörige winkelabhängige Verschiebung in Gl. 1 ist dann $0.5\delta_1$, 0 , δ_1 und $0.25\delta_1$.

Ist in einem Metallocen die Rotation eines Ethylsubstituenten blockiert und findet sich für seine $\text{H}\alpha$ nur ein Signal, so liegt Rotamer C vor*. Eine erste Überprüfung erlauben die Peralkylmetallocene, denn hier sind beide Fälle zu erwarten: weitgehend freie Rotation der vier Methyl- und die Vorzugsstellung C des Ethyls (bei Raumtemperatur). Auf $\text{H}\alpha_2-5$ muss folglich $0.5\delta_1$, auf $\text{H}\alpha_1$

* Denkbar ist auch ein Rotamer C, in dem $\text{C}\beta$ zum Metall zeigt. Dieser Fall ist sterisch ungünstig, wenn die $\text{C}\beta$ beider Cp-Ringe zum Metall zeigen.

0.25 δ_1 wirken. Tatsächlich beobachten wir für $H\alpha 1$ einen viel geringeren Verschiebungsbetrag als für $H\alpha 2-5$. An III lässt sich das mangels Auflösung nicht beobachten, wohl aber an seinen Derivaten; IIb verhält sich anders. Die elektronischen Eigenschaften der Metallocene (siehe unten) lassen Abweichungen nicht nur für Chrom-, sondern auch für Vanadiumverbindungen erwarten.

Eine zweite Überprüfung der gehinderten Rotation ist durch Vergleich der Ethylgruppen von $(EtMe_4Cp)_2M$ (II und III) mit $(EtCp)_2M$ (IV) (vgl. Fig. 3) möglich. Die $\delta(H\alpha 1)$ sollten beim Gang von IV (niedere Rotationsbarriere) nach II jeweils deutlich absinken. Die Daten zeigen ähnliche gute Übereinstimmung mit der Erwartung wie im ersten Fall; jetzt weicht zusätzlich IIc ab.

Drittens muss eine Überprüfung mit ^{13}C -Daten möglich sein. Schon früher haben wir gezeigt, dass die C—C-Hyperkonjugation mit paramagnetischer ^{13}C -Spektroskopie gut nachweisbar ist [17]. Beim Vergleich von II und III mit IV (vgl. Fig. 3) ist $C\beta$ die Sonde. Während in IV das $C\beta$ wegen freier Rotation um 0.5 δ_1^* verschoben ist, leitet sich für II und III aus Fig. 4C 1.0 δ_1 ab. Ein blockierter Ethylrest sollte demnach neben erniedrigten $\delta(H\alpha)$ - stark erhöhte $\delta(C\beta)$ -Beträge aufweisen. Die Nickelocene und Kobaltocene bestätigen das sehr gut. Chromocene und Vanadocenhalogenide stimmen ebenfalls überein, wenn man die geänderte Elektronendelokalisierung (siehe unten) berücksichtigt.

Die Rotation von Substituenten an aromatischen Systemen kann durch verschiedene Einflüsse behindert werden: Zunehmende Substitution des $C\alpha$ bei freibleibenden *ortho*-Positionen [18,19] und Bindung an ein sterisch anspruchsvolles Metallfragment [6]. In den Peralkylmetallocenen dominiert ein anderer Effekt: die Substitution der Positionen *ortho* zur Ethylgruppe. Das zeigt der sprunghafte Anstieg der Rotationsbarriere in $(EtMe_4Cp)_2M$ gegenüber $(EtCp)_2M$. Auch der Ersatz eines peralkylierten durch einen nicht alkylierten Fünfring ändert die 1H -Signale des verbleibenden Peralkylringes nicht [20].

B. $C\beta$ als Sonde für Elektronenspinlokalisierung. Die Winkelabhängigkeit der Elektronenspinlokalisierung, die aus Gl. 1 hervorgeht, gilt für organische Radikale, in denen die Delokalisierung aus dem π -System stattfindet. Dasselbe trifft für radikalische Aromaten-Komplexe zu, nur ist hier ein Übertragungsschritt vom Metall auf den Liganden vorgeschaltet. Abhängig vom Molekülorbital, in dem die ungepaarten Elektronen sitzen, erfolgt die Übertragung in das π -System des Liganden entweder direkt [21], dann verhalten sich z.B. Metallocene wie organische Radikale; oder es werden Elektronenpaare der Metall—Ligand- π -Bindung polarisiert [22], dann hat der Spin im π -System des Liganden entgegengesetztes Vorzeichen.

Unsere paramagnetischen Peralkylmetallocene sollten also mit dem $C\beta$ ihrer Ethylgruppe sondieren, welche Richtung der Elektronenspin im π -System hat, weil das Rotamer C in Fig. 4 das stabilste ist. Zusätzlich sollte das $C\beta$ -Signal beim Gang von $(EtCp)_2M$ zu $(EtMe_4Cp)_2M$ gemäss Abschnitt A in die Feldrichtung wandern, welche die π -Spindichte vorschreibt. Die Ergebnisse der Nickelocene und Kobaltocene (Fig. 3) zeigen an, dass der Spin im π -System parallel zum äusseren Feld steht (direkte π -Delokalisierung), und dass der winkelabhängige Beitrag zur Verschiebung gross ist. Die Liganden dieser Metallocene

* δ_1 ist für 1H und ^{13}C verschieden.

verhalten sich also wie Cyclopentadienyl-Radikale * mit verminderter Spindichte, was auch aus der Hochfeldlage der ^1H -Signale [21] sowie der Trefffeldlage der ^{13}C -Signale [23] für die Fünfringe folgt.

Entgegengesetzt zu Cyclopentadienyl-Radikalen verhalten sich Chromocene sowie gewinkelte und normale Vanadocene [13,24], wenn man nur die ^1H - und ^{13}C -Signale der Fünfringe betrachtet: der Spin im π -System steht entgegengesetzt zum äusseren Feld (π -Polarisierung). Die Niederfeldlage der $\text{H}\alpha$ - und $\text{C}\beta$ -Signale monoalkylierter Verbindungen [24,25,12,13] spricht dagegen. Sie ist jedoch zu verstehen, wenn σ -Delokalisierung beteiligt ist. Dieser Mechanismus wurde favorisiert [25,26], bevor ^{13}C -Daten bekannt wurden. Jetzt zeigt sich, dass für den Fünfring die π -Polarisierung dominiert, für $\text{H}\alpha$ und $\text{C}\beta$ überraschenderweise die σ -Delokalisierung.

Die entsprechenden Peralkylmetallocene sollten mit ihrer $\text{C}\beta$ -Sonde Klarheit schaffen. Denn die σ -Delokalisierung geht in die winkelunabhängige Verschiebung δ_0 von Gl. 1 ein **. Für kleine Winkel θ wie in $(\text{EtCp})_2\text{M}$ dominiert δ_0 und legt die Niederfeldlage fest; für grosse θ , wie in $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2\text{M}$, wandert $\text{C}\beta$ hochfeld, weil entgegengesetzt gerichtet π -Spindichte hinzukommt. Diese Erwartung erfüllen Chromocene IIb und IVb sowie gewinkelte Vanadocene III und IVe (Fig. 3), nicht jedoch Vanadocene IIa und IVa, was die Grenzen (vgl. unten) der Sonde aufzeigt.

Einen wichtigen Hinweis auf den Zusammenhang von Struktur und Spinverteilung in Metallocenen gibt die Tatsache, dass $\text{C}\beta$ für $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2\text{Cr}$ (IIb) hochfeld, für $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2\text{VBr}$ (III) tieffeld liegt. Selbst bei grossem θ dominiert für III also noch positive Spindichte an $\text{C}\beta$. Wir führen das darauf zurück, dass in gewinkelten Vanadocenen drei Delokalisierungsmechanismen wirksam sind: σ -Delokalisierung, π -Polarisierung und direkte π -Delokalisierung. Letztere wirkt bei Chromocen nicht, weil einerseits die ungepaarten Elektronen in MOs (a_{1g} und e_{2g} [25]) mit sehr geringem Ligandanteil sitzen, andererseits in stärker ligandhaltige MOs (e_1 -Typ) aus Symmetriegründen nicht gelangen können (vgl. Fig. 5A). Wie Fig. 5B zeigt, wird das genäherte Symmetrieverbot in gewinkelten Vanadocenen aufgehoben, so dass positiver Spin in Cp-Orbitale vom e_1 -Typ delokalisiert wird ***. Dadurch wird ein Teil der π -Polarisierung kompensiert. Dieser Effekt ist zwar

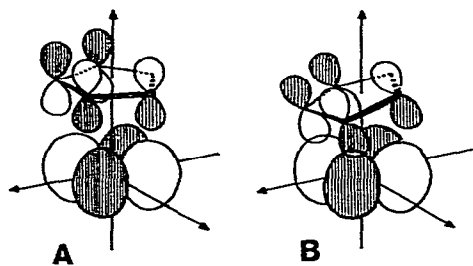


Fig. 5. (A) Wechselwirkung eines Cp- e_1 -Orbitals mit einem Metallorbital vom e_2 -Typ im klassischen Metallocen, (B) im gewinkelten Metallocen.

* In einer späteren Arbeit werden wir zeigen, dass die Spindichteverteilung im Fünfring für Metallocene und reine Cp-Radikale verschieden ist. Davon ist diese Diskussion nicht beeinflusst.

** In δ_0 konkurriert σ -Delokalisierung mit der Polarisierung von σ -Bindungselektronen durch Spin im π -System [27].

*** Besonders betroffen ist das ursprüngliche e_{1u} -Orbital.

besonders gut an $\delta(C\beta)$ abzulesen, er zeigt sich aber auch darin, dass beim Gang von Chromocenen zu analogen gewinkelten Vanadocenen (vgl. Fig. 3 und [12]) Fünfring-C- sowie $H\alpha$ -Signale nach niederem Feld, Fünfring-H- und $C\alpha$ -Signale nach hohem Feld wandern.

C. Weitere elektronische Besonderheiten. Die Ring-C-Signale der Peralkylmetallocene sind laut Fig. 3 auffallend wenig aufgespalten. Dies ist ein Nachweis dafür, dass die Symmetriestörung durch die Ethylgruppe nur gering ist. Dementsprechend gering sind die Spindichteunterschiede im Fünfring und die Aufspaltung von MOs, die in Cp_2M entartet sind.

Von Interesse war auch die Frage, inwieweit die NMR-Daten Aussagen über die geänderte Stabilität der Peralkylmetallocene gegenüber Oxidations- oder Reduktionsmitteln machen. Die Signale von Kernen, die sterisch wenig beeinflusst werden und auf die der Spin von möglichst wenig verschiedenen Nachbaratomen wirkt, sollten eine geeignete Sonde sein. Das trifft für die $H\alpha_{2-5}$ zu. Nach Abschnitt B ist die Beschränkung auf möglichst einfache Elektronenspin-delokalisierung, also Kobaltocene und Nickelocene, ratsam. In Fig. 3 fällt auf, dass $H\alpha_{2-5}$ von IIc und IId wesentlich weiter verschoben sind als $H\alpha$ von IVc und IVd. Folglich wird bei Peralkylierung die Wechselwirkung zwischen dem spintragenden Metall- und dem passenden Ligandorbital (e_{1g} -Typ) besser. Dies hebt die Energie des antibindenden Orbitals, in dem sich bei Kobaltocenen und Nickelocenen bekanntlich die ungepaarten Elektronen befinden. Die NMR-Daten sagen also aus, dass Kobaltocene und Nickelocene durch Peralkylierung leichter oxidierbar werden, was mit cyclovoltametrischen Ergebnissen [28] sehr gut übereinstimmt.

D. Grenzen der NMR-Analyse. Vergleicht man die Substituenten in verschiedenen Positionen eines Metallocens, so werden stereochemische Aussagen durch entsprechend verschiedene Spindichten an den Fünfring-C-Atomen verfälscht. Diese Verfälschung wird umso weniger ins Gewicht fallen, je grösser die sterischen Unterschiede sind. Zum Beispiel wirkt die gehinderte Rotation der Ethylgruppe bei Peralkylmetallocenen sowohl auf $C\beta$ als auch auf $H\alpha_1$. Der winkelabhängige Verschiebungsbeitrag ändert sich gegenüber den frei drehenden Methylen bei $C\beta$ um $0.5 \delta_1$, bei $H\alpha_1$ jedoch nur um $0.25 \delta_1$. Die α -Protonen sind also in diesem Falle wenig geeignet.

Vergleicht man die Substituenten in analogen Positionen verschiedener Metallocene, so wird das Ergebnis durch folgendes beeinträchtigt: Die Spindichteverteilung in den Fünfringen und die Aufspaltung der Orbitale vom e -Typ sind verschieden; das Verhältnis mehrerer beteiligter Spindelokalisierungsmechanismen kann sich ändern. Davon sind sowohl δ_0 als auch δ_1 in Gl. 1 betroffen. Auch anormales Temperaturverhalten, besonders bei Kobaltocenen [29], ist zu bedenken.

Diese Grenzen lassen keine lückenlose Übereinstimmung der Daten in Fig. 3 mit unseren vereinfachten Erwartungen zu. Insbesondere ist das Verständnis der $\delta(C\beta)$ von IIa sowie der $\delta(H\alpha_1)$ von IIa, I Ib und III noch nicht befriedigend.

Schlussfolgerungen

(a) Zur schnellen Identifizierung paramagnetischer Peralkylmetallocene reichen meist 1H -Spektren aus.

(b) Die Aufklärung der Stereochemie, insbesondere behinderter Rotation, gelingt am sichersten an Nickelocenen; auch Kobaltocene sind verwendbar.

(c) Zwar gibt es Auswirkungen der Konformation auf die paramagnetischen Verschiebungen aller Kerne, die zwei Bindungen vom Fünfring- π -System entfernt sind, $C\beta$ ist jedoch als stereochemische Sonde besonders gut geeignet.

(d) Bei bekannter Stereochemie kann $C\beta$ als elektronische Sonde dienen. Damit ergibt sich, welcher π -Mechanismus bei der Delokalisierung der ungepaarten Elektronen dominiert; auf σ -Delokalisierung muss indirekt geschlossen werden.

(e) Wenn rotierende oder blockierte Gruppen in einem Metallocen an verschiedenen Positionen oder in unterschiedlich substituierten Metallocenen sitzen, kann sowohl die stereochemische als auch die elektronische Analyse gestört werden.

(f) Die $\delta(H\alpha)$ frei rotierender Gruppen können als grobes Mass für die Oxidierbarkeit von Kobaltocenen und Nickelocenen dienen.

Experimentelles

Darstellung und Handhabung der metallorganischen Verbindungen erfolgten unter gereinigtem Argon. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und mit Argon gesättigt. Zur Schmelzpunktsbestimmung wurden die Produkte unter Argon in Kapillaren abgeschmolzen.

Ethyltetramethylcyclopentadien, I und $(EtMe_4Cp)_2Fe$ (IIe), wurde analog Ref. 8 dargestellt. Die Synthesen von $(EtMe_4Cp)_2V$ (IIa) und $(EtMe_4Cp)_2VBr$ (III) sowie von $(EtMe_4Cp)_2Ni$ (IIc), haben wir an anderer Stelle [3a,7] beschrieben. $CrCl_2 \cdot THF$ wurde wie in Ref. 9, $CoCl_2 \cdot x THF$ durch Extraktion von $CoCl_2$ mit THF dargestellt. Laut Elementaranalyse lagen nach Trocknen bei 10^{-1} Pa 1.2 THF pro $CoCl_2$ vor.

Bis(ethyltetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)chrom (IIb)

6.0 g (40 mmol) Ethyltetramethylcyclopentadien wird in 50 ml Ether gelöst und bei $0^\circ C$ unter Rühren mit 17.8 ml einer 2.25 m Lösung von n-Butyllithium in Hexan (40 mmol) versetzt. Man bringt die weisse Suspension unter Rühren auf ca. $20^\circ C$ und fügt langsam eine Aufschlämmung von 3.9 g (20 mmol) $CrCl_2 \cdot THF$ in 25 ml THF hinzu. Das rotbraune Reaktionsgemisch wird nach 3 h Rühren von Solventien befreit und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Einengen und Kühlen des Extrakts auf $-78^\circ C$ ergibt nach einigen Tagen einen Kristallbrei, von dem die überstehende Lösung in der Kälte abpipettiert wird. Umkristallisieren (4X) aus Pentan ergibt weinrote Kristalle von IIb. Ausbeute 26%, Smp. $134-135^\circ C$. Gef.: C, 75.18; H, 9.83. $C_{22}H_{34}Cr$ ber.: C, 75.39; H, 9.78%.

Bis(ethyltetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)kobalt (IIc)

Eine Suspension von 40 mmol $EtMe_4CpLi$ wird wie oben beschrieben dargestellt und bei ca. $20^\circ C$ mit 4.3 g (20 mmol) $CoCl_2 \cdot 1.2 THF$ in 25 ml THF versetzt. Es entsteht sofort ein tiefbraunes Reaktionsgemisch. Dieses liefert nach Aufarbeitung analog dem Chromocen braune Kristalle von IIc. Ausbeute 29%, Smp. $128-129^\circ C$. Gef.: C, 73.96; H, 9.81. $C_{22}H_{34}Co$ ber.: C, 73.92; H, 9.59%.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker CXP 200 Spektrometer bei geregelter Temperatur (Bruker B-ST 100/700) aufgenommen. Mit einem Widerstandsthermometer (Lauda R 42) wurden die Temperaturen in der Sende-/Empfangsspule überprüft. Die Konzentration der Proben lag für ^{13}C -NMR bei 3–5 mol%; die NMR-Röhre (10 mm) waren mit Schliffverschlüssen ausgerüstet.

Die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen der paramagnetischen Moleküle wurden nahe Raumtemperatur relativ zu internem Lösungsmittel gemessen und relativ zu analogen Verschiebungen von $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2\text{Fe}$ (Ie) umgerechnet; für überlagerte paramagnetisch verschobene Signale wurde der Mittelwert der entsprechenden Signale von Ie als Referenz verwendet. Die δ^{para} bei 298 K wurden nach Umrechnung gemäss dem Curie-Gesetz erhalten; für $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2\text{Co}$, welches Temperaturanomalie zeigt (vgl. Ref. 29), stammen die δ^{para} aus temperaturabhängigen Messungen. Die Genauigkeit der Daten wird sowohl durch die digitale Auflösung als auch durch die Signalhalbwertsbreiten bestimmt, sie lässt sich abschätzen zu $\delta > 1000: \pm 5$, $1000 > \delta > 200$ und $\text{C}\beta$ von IId: ± 3 , $200 > \delta > 20: \pm 0.5$, sonstige $\delta \pm 0.1$. Eine Ausnahme bilden die $\delta^{\text{para}}(\text{H}\alpha 2-5)$ von III mit ± 2 ppm.

Die Zuordnung der Signale C1–5 von Iie folgt unseren früheren Mitteilungen [30]. Die Multipletts von C2–5 im voll gekoppelten ^{13}C -Spektrum lassen sich mit den $\delta(^{13}\text{C})$ in Tabelle 1 und folgenden Kopplungen befriedigend rekonstruieren: $^2J(\text{C}2/5-\text{H}2/5) = 3.5$ Hz, $^3J(\text{C}2/5-\text{H}3/4) \approx ^3J(\text{C}2/5-\text{H}1) = 2.0$ Hz, $^3J(\text{C}3/4-\text{H}3/4) \approx ^3J(\text{C}3/4-\text{H}2/5) = 3.5$ Hz. Für die paramagnetischen Verbindungen Iia–IId und III folgt die Unterscheidung von Fünfring-C- und $\text{C}\alpha$ -Signalen eindeutig aus dem Vorzeichen der δ^{para} [13]. C1 und $\text{C}\alpha 1$ werden anhand der Integrale erkannt. Auf die Unterscheidung der Positionen 2/5 und 3/4 wird verzichtet; dazu sind Untersuchungen im Gange. $\text{C}\beta$ absorbiert deutlich getrennt von den Gruppen der Fünfring-C- und $\text{C}\alpha$ -Signale; für Iib und Iic kann ausserdem das Quartett der C–H-Kopplung aufgelöst werden. Die Zuordnung der ^1H -Signale ergibt sich aus den Integralen. Für III ist nur $\text{H}\beta$ als Einzelsignal zu erkennen. Seine Lage und Halbwertsbreite stimmt sehr gut mit unseren Ergebnissen für $(\text{EtMe}_4\text{Cp})_2\text{VR}$ [3] überein. Die $\text{H}\alpha$ von III können nicht unterschieden werden.

Literatur

- 1 R.B. King, *Coord. Chem. Rev.*, **20** (1976) 155; P. Maitlis, *Acc. Chem. Res.*, **11** (1978) 301.
- 2 F.H. Köhler, W. Prössdorf, U. Schubert und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 850.
- 3 (a) F.H. Köhler, P. Hofmann und W. Prössdorf, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck. (b) F.H. Köhler, W. Prössdorf und U. Schubert, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 4 C. Cauletti, J.C. Green, M.R. Kelly, P. Powell, J. Van Tilborg, J. Robbins und J. Smart, *J. Electron. Relat. Phenom.*, **19** (1980) 328.
- 5 G. Hunter, D.J. Iverson, K. Mislow und J.F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 5943.
- 6 G. Huttner und B. Krieg, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 3437.
- 7 F.H. Köhler, K.H. Doll, E. Fladerer und W. Geike, *Transition Met. Chem.*, **6** (1981) 126.
- 8 D. Feitler und G.M. Whitesides, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 466.
- 9 F.H. Köhler und W. Prössdorf, *Z. Naturforsch. B.* **32** (1977) 1026.
- 10 J.F. Cordes, *Chem. Ber.*, **95** (1962) 3084.
- 11 T.R. Halbert, M.E. Leonowicz und D.J. Maydonovitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 5102.
- 12 F.H. Köhler und W. Prössdorf, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 3464.
- 13 F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, **110** (1976) 235.
- 14 F.H. Köhler, K.-H. Doll und W. Prössdorf, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19** (1980) 479.

- Für jüngere Beispiele siehe B.C. Gilbert, *Electron Spin Reson.*, 9 (1979) 184.
R.S. Milner und L. Pratt, *Discuss. Faraday Soc.*, 34 (1962) 88.
K. Eberl, F.H. Köhler und L. Mayring, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 544.
E.G. Janzen und J.L. Gerlock, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 820.
W.T. Scroggins, M.F. Rettig und R.W. Wing, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1381.
F.H. Köhler und G. Manlik, unveröffentlicht.
H.M. McConnell und C.H. Holm, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 314.
D.A. Levy und L.E. Orgei, *Mol. Phys.*, 3 (1961) 583.
P.K. Burkert, H.P. Fritz, F.H. Köhler und H. Rupp, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C59.
H.P. Fritz, H.J. Keller und K.E. Schwarzhaus, *Z. Naturforsch. B.* 23 (1968) 298.
M.F. Rettig und R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3931.
R. Prins, *J. Chem. Phys.*, 11 (1969) 4804.
J.P. Colpa und E. de Boer, *Mol. Phys.*, 7 (1964) 333.
U. Kölle und F. Khouzami, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 658, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 640.
F.H. Köhler, *Z. Naturforsch. B.* 35 (1980) 187.
F.H. Köhler, *Z. Naturforsch. B.* 31 (1976) 1151, zit. Lit.