

ZUR STRUKTUR VON  $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$  UND  $\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$

E.O. Fischer und H. Werner

Anorganisch-chemisches Institut der Universität München

(Received 6 December 1960)

DURCH Umsetzung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit freiem Cyclopentadien hatten wir eine leicht flüchtige, rote Verbindung der Zusammensetzung  $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$  erhalten, für die wir die Struktur eines Nickel(0)-di-cyclopentadiens vorschlugen.<sup>1</sup> Der gefundene Diamagnetismus, das schwache Dipolmoment und auch das IR-Spektrum waren durchaus damit verträglich. Wir wiesen bereits in unserer ersten Mitteilung darauf hin, daß im IR-Spektrum zum Teil sehr intensive Banden beobachtet wurden, die genau den im  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>2</sup> gefundenen entsprachen.

Des weiteren haben wir bereits früher Pd-Verbindungen beschrieben, die von cyclischen 1,3-Dienen ausgehend erhalten worden waren und deshalb zunächst als  $\kappa$ -Komplexe dieser Olefine angesehen wurden.<sup>3</sup> Eine Überprüfung der vorgeschlagenen Strukturen zweier typischer Verbindungen mittels NMR-Messungen gestattet uns nun, eine wesentlich exaktere Aussage zum Strukturproblem zu machen. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen seien im folgenden kurz zusammengefasst.<sup>4</sup>

---

<sup>1</sup> E.O. Fischer und H. Werner, Chem.Ber. 92, 1423 (1959).

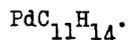
<sup>2</sup> H.P. Fritz, Chem.Ber. 92, 780 (1959).

<sup>3</sup> E.O. Fischer und H. Werner, Chem.Ber. 93, 2075 (1960).

<sup>4</sup> Für die Durchführung dieser Messungen und die wertvollen Anregungen für ihre Auswertung möchten wir Herr Dr. W. Brügel, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, unseren herzlichsten Dank aussprechen.

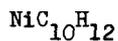
Die Messungen wurden bei einer Arbeitsfrequenz von 40 MHz an Lösungen der Komplexe in Benzol, Cyclohexan oder Aceton durchgeführt.<sup>5</sup>  $\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$ , "Cyclohexadien-(1,3)-cyclopentadien-Palladium(0)", wurde gegen Wasser als äußeren Standard,  $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$  gegen Tetramethylsilan als inneren vermessen. Dabei wurden die in Tabellen 1 und 2 angegebenen "chemical shifts" und Intensitäten beobachtet.

Tabelle 1 "Chemical shifts", Intensitäten und Zuordnungen für



"Chemical shifts" (in Hz)			
in $\text{C}_6\text{H}_6$	-27	+20	+148
in $\text{C}_6\text{H}_{12}$	-32	-1+4	
in Aceton	-20	+11+15	+154
Intensitäts- verhältnis	5	3	6
Zuordnung nach Abb.1	$\text{H}_C$	$\text{H}_A$	$\text{H}_B$

Tabelle 2. "Chemical shifts", Intensitäten und Zuordnungen für



"Chemical shifts" (in Hz)				
in $\text{C}_6\text{H}_6$	+31	+37	+83.5	+199
	4.72	4.87	6.04	8.93
Int.-Verh.	5	1	2	4
Zuordnung nach Abb.2	$\text{H}_C$	$\text{H}_X$	$\text{H}_A$	$\text{H}_B$

<sup>5</sup> Eine eingehendere Behandlung dieser Untersuchungen erscheint an anderer Stelle.

$\text{PdC}_{11}\text{H}_{14}$  zeigt insgesamt drei deutliche Signale, die im angegebenen Intensitätsverhältnis stehen. Die etwas unterschiedliche Lage in den drei Medien ist durch Lösungsmittel-Einflüsse bedingt. Das sehr ausgeprägte Signal im negativen Bereich entspricht unzweifelhaft den fünf chemisch gleichwertigen Protonen des Cyclopentadienyl-Systems, das etwas breitere

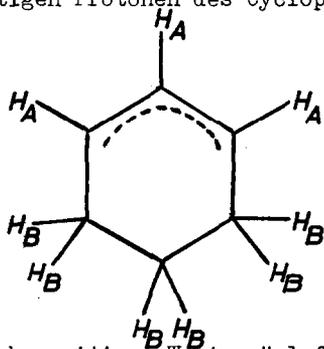


ABB. 1.

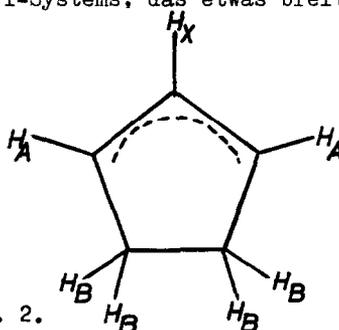


ABB. 2.

bei schwach positiven Werten "olefinischen" Protonen und das dritte bei etwa 150 Hz schließlich Protonen in "cyclischen" Methylen-Gruppen.<sup>6</sup> In Verbindung mit den gefundenen Intensitätsverhältnissen ist also eindeutig eine Struktur als Cyclohexenyl-Palladium-Cyclopentadienyl anzunehmen, wie sie durch Abb. 3 veranschaulicht sei.

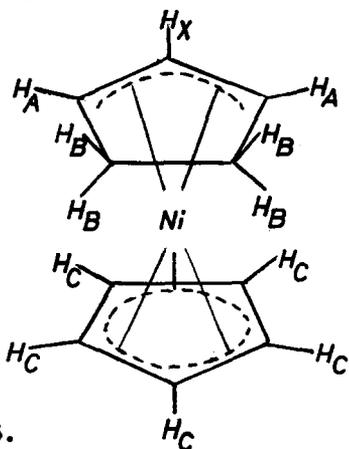


ABB. 3.

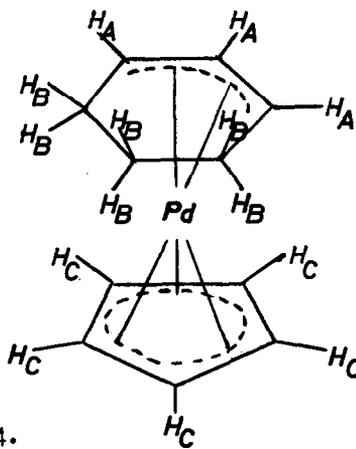


ABB. 4.

<sup>6</sup> vgl. L.H. Meyer, A. Seika und H.S. Gutowsky, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4567 (1953).

Für das  $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$ , an das sich hinsichtlich des NMR-Spektrums die vom Methylcyclopentadien dargestellte analoge Verbindung,  $\text{NiC}_{12}\text{H}_{16}$ , eng anschließt, finden sich die in Tabelle 2 angeführten Werte. Auch hier lassen sich die "chemical shifts" den vier erwarteten Protonenarten zuordnen. Die Intensitäten stehen in den zu fordernden Verhältnissen. Somit ergibt sich auch hier eine "en-yl"-Struktur des Komplexes als Cyclopentadienyl-Nickel-Cyclopentenyl entsprechend Abb.4.

Eine kürzlich erfolgte Überprüfung der IR-Spektren dieser Verbindungen<sup>7</sup> bestätigt die NMR-Befunde aufs Beste und die UV-Spektren etwa von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_3\text{H}_5$ <sup>8</sup> und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_6\text{H}_9$  zeigen eine weitgehende Analogie der Systeme an.

Weitere Untersuchungen dieser erstmals in Ringen gefundenen "en-yl"-Strukturen sind im Gang.

---

<sup>7</sup> H.P. Fritz, Chem.Ber. im Erscheinen.

<sup>8</sup> B.L. Shaw, Proc.Chem.Soc. 247, (1960).