

# NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Komplexen, XXVII [1]

## Paramagnetische 1,1'.2,2'.3,3'.4,4'-Oktamethylmetallocene

NMR Spectroscopy on Paramagnetic Complexes, XXVII [1]  
Paramagnetic 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octamethylmetallocenes

Frank H. Köhler\* und Karl H. Doll

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. 37b, 144–150 (1982); eingegangen am 19. Oktober 1981

Octamethylmetallocenes, Paramagnetic  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  NMR

The tetramethylated cyclopentadienyl anion has been prepared from tiglicic acid and reacted with solvated metal(II) chlorides to give new octamethylmetallocenes ( $\text{Me}_4\text{cp})_2\text{M}$ ). For  $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$  and  $\text{Ni}$  the paramagnetic  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spectra have been recorded. The NMR data prove the molecular structure and show that all methyl groups rotate almost freely. The methyl proton resonance of the nickelocene may serve as a probe for the adjustment of metallocene properties by ring substitution. Based on qualitative MO arguments the correlation of electron spin densities and paramagnetic shifts lead to an understanding of the signal splitting of cobaltocenes. From the electronic point of view the octamethylmetallocenes may be regarded as being invers to 1,1'-dimethylmetallocenes.

### Einleitung

Cyclopentadienyl, Cp, ist seit langem ein Routine-ligand zum Aufbau diamagnetischer metallorganischer Moleküle. Seine vollständige Alkylierung schaffte in jüngster Zeit Zugang zu Verbindungen, die für normales Cp entweder sehr instabil [2] oder völlig unbekannt [3] sind. Nach diesem Prinzip konnten wir unlängst die Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung in Organometallradikalen stabilisieren [4]. Inwieweit eine „Feineinstellung“ der Cp-Eigenschaften durch partielle Alkylierung nachweisbar ist, interessiert uns jetzt bei der Untersuchung paramagnetischer Sandwiches des Tetramethylcyclopentadienyls, Me<sub>4</sub>cp. Dieser Ligand hat wie R<sub>5</sub>C<sub>5</sub><sup>⊖</sup> den Vorzug starker Alkylierung. Daneben enthält er noch ein Ring-H-Atom, dessen NMR-Signal für paramagnetische ( $\text{Me}_4\text{cp})_2\text{M}$  charakteristisch weit verschoben und somit eine bequeme analytische Sonde sein sollte. Schließlich sind von Me<sub>4</sub>cp wegen seiner hohen Symmetrie einfache Spektren zu erwarten.

Die Oktamethylmetallocene sollten zugleich zur Klärung ungelöster Probleme der paramagnetischen NMR-Spektroskopie beitragen: die Zuordnung intensitätsgleicher, ähnlich verschobener Signale, die

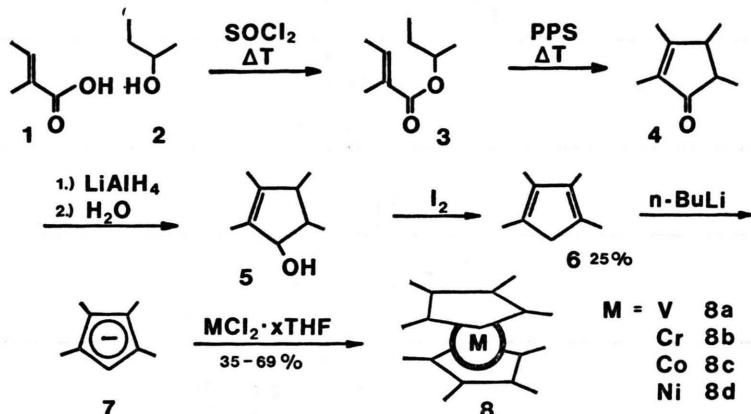
genaue Herkunft der Verschiebungen und die teilweise geringe Signalauflösung. Letztere ist nach unseren vorläufigen Ergebnissen für ( $\text{Me}_4\text{cp})_2\text{Ni}$  deutlich besser als für ( $\text{Rcp})_2\text{Ni}$  [5].

### Darstellung von achtfach methylierten symmetrischen Metallocenen

Zur Synthese von Tetramethylcyclopentadien ist prinzipiell die Reaktion von Trimethylcyclopentenonen mit Methylolithium oder die Reduktion von Tetramethylcyclopentenonen mit jeweils sich anschließender Wasserabspaltung geeignet. Wir haben uns für den zweiten Weg entschieden, wobei das Keton auf verschiedene Weise aufgebaut werden kann: Aus Tiglinaldehyd mit 2-Butenyl-2-lithium [6], aus Diethylketon über Peralkylperhydro- $\gamma$ -pyron [7] und durch Cyclisierung von Tiglinsäure-sec-butylester [8]. Die Kombination der Wege in Ref. [8] erweist sich als besonders günstig. Die weitere Synthese haben wir modifiziert; der gesamte Weg ist in Schema I veranschaulicht; das Isomeren-gemisch von **6** ergibt sich in brauchbarer Ausbeute. Bei der weiteren Umsetzung bewähren sich die THF-Solvate der Metall(II)chloride, die wir früher beschrieben haben [1, 5, 9]; die (nicht optimierten) Ausbeuten der analysenreinen Metallocene **8** bezogen auf **6** sind gut. **8a–d** zeigen die erwartete Luftempfindlichkeit und Farbe, die Schmelzpunkte ähneln denen der unsubstituierten Grundkörper.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. H. Köhler.

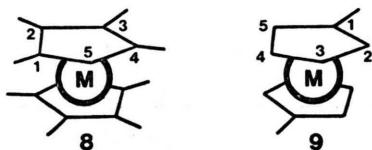
0340-5087/82/0200-0144/\$ 01.00/0



### Aussagen der $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

#### 1. Molekülstruktur

Die bequemste Struktursicherung von 8a-d erfolgt mit den  $^1\text{H}$ -Spektren. Das verbliebene Ringproton H5 liegt in den charakteristischen Bereichen, die wir in früheren Mitteilungen dieser Reihe ange-



geben haben. Das wird durch die Gegenüberstellung der Daten von 8a-d und der 1,1'-Dimethylmetallocene 9a-d [10] in Abb. 1 deutlich (Zahlenwerte siehe experimenteller Teil).

Besondere Aufmerksamkeit verdienen zunächst die Methylprotonen. Für  $\text{H}\alpha$  1-4 finden wir stets aufgelöste Signale, während die analogen Ringprotonen H2-5 von 9a und 9d nicht unterschieden werden können. Die Methylierung der Metallocene verbessert also neben dem Signal/Rauschverhältnis (Methyldsignale sind 2-15-mal schmäler als Ringsignale; Protonenverhältnis 3/1) die Auflösung der  $^1\text{H}$ -Spektren erheblich.

Wie wir an Peralkylmetallocenen zeigen konnten, eignen sich die Methylprotonen von Nickelocenen als Sonde sowohl für sterische Hinderung als auch für das Redoxverhalten [1]. Angewendet auf Oktamethylmetallocene finden wir, daß die  $\text{H}\alpha$  bei 8d deutlich weiter verschoben sind als bei 9d, daß sie jedoch nicht ganz den Wert von Peralkylnickelocen [1] erreichen. Wir erwarten eine entsprechend abge-

stufte Zunahme der Oxidierbarkeit der Nickelocene und sehen dies als Beleg für eine „Feineinstellung“ von Metalloceneigenschaften. Andererseits liegen die  $\text{H}\alpha$  jenseits —200 ppm, was dafür spricht, daß sich die benachbarten Methyle in ihrer Rotation nicht nennenswert behindern. Wir hatten Analogen schon für  $(\text{EtMe}_4\text{cp})_2\text{Ni}$  festgestellt [1] und bestätigen damit die Folgerungen aus Röntgenstrukturdaten hochmethylierter Ferrocene [11].

Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren fallen nur für  $(\text{Me}_4\text{cp})_2\text{Ni}$  hinsichtlich Aufwand und extremer Daten [12] aus dem Rahmen. Wie Abb. 2 zeigt, können die nötigen Informationen jedoch sicher entnommen werden: Die Ring-C-Signale zeigen das symmetribedingte Aufspaltungsmuster, die  $\text{Ca}$ -Signale fallen zusammen.

#### 2. Elektronenstruktur

Die erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -Daten von 8a-d lassen im Vergleich mit 9a-d (vgl. Abb. 1) wichtige Aussagen über die Verteilung ungepaarter Elektronenspindichten und die Zuordnung von Signalen zu. So sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne in den Positionen 1/4 und 2/3 von 8 sowie 2/5 und 3/4 von 9 mit den herkömmlichen Methoden nicht unterscheidbar. In günstigen Fällen [13] erlaubt aber die Verteilung ungepaarter Elektronenspindichten im Cyclopentadienyl eine Zuordnung der Signale. Denn grob vereinfacht ist die paramagnetische Verschiebung,  $\delta_{\text{para}}$ , ein Maß für die Spindichte  $\varrho$  im  $p_z$ -Orbital des jeweiligen Fünfring-C-Atoms.  $\varrho$  ist wiederum ein Maß für das Quadrat der  $p_z$ -Orbitalkoeffizienten,  $c_1^2(p_z)$ , welche durch MO-Behandlung [14] gewonnen werden. Für  $\delta_{\text{para}}(^{13}\text{C})$  ist der Zusammenhang komplizierter als für  $\delta_{\text{para}}(^1\text{H})$ , weil die Spindichte von mehreren

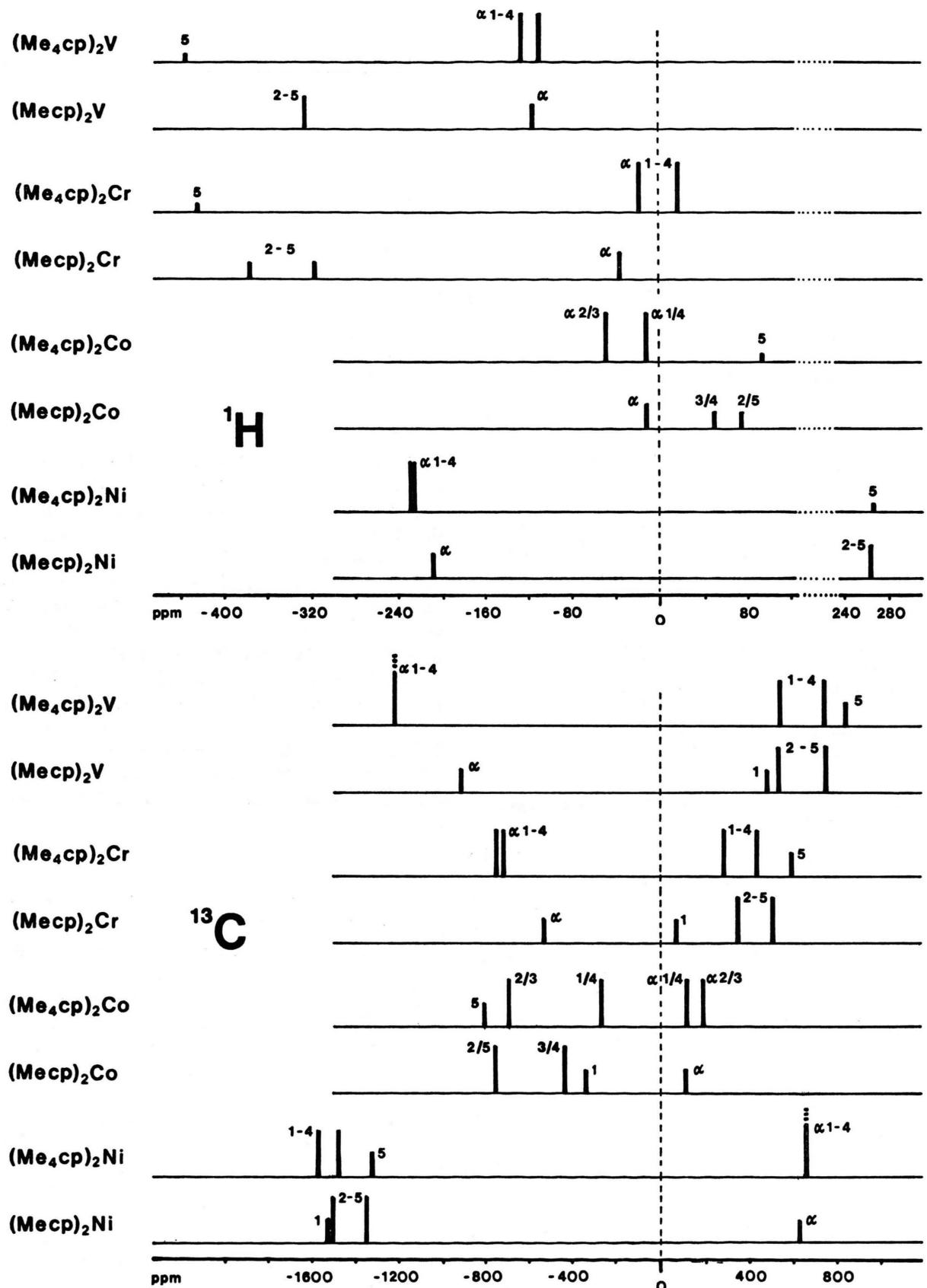


Abb. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signallagen sowie relative Intensitäten von  $(\text{Me}_4\text{cp})_2\text{M}$  und  $(\text{Mecp})_2\text{M}$  bei 298 K. Zuordnung siehe Modelle auf der vorigen Seite.

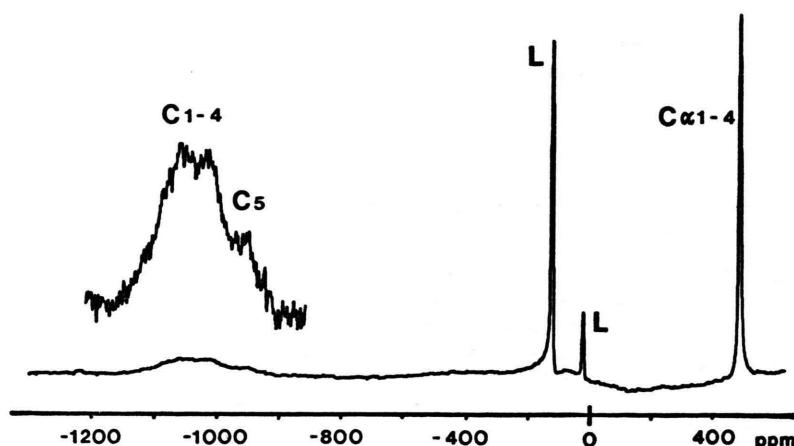


Abb. 2. 50,3 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{Me}_4\text{cp})_2\text{Ni}$  in Toluol- $\text{hg}$  bei 380 K.  $\text{L}$  = Lösungsmittel. Zuordnung siehe Modell von 8.

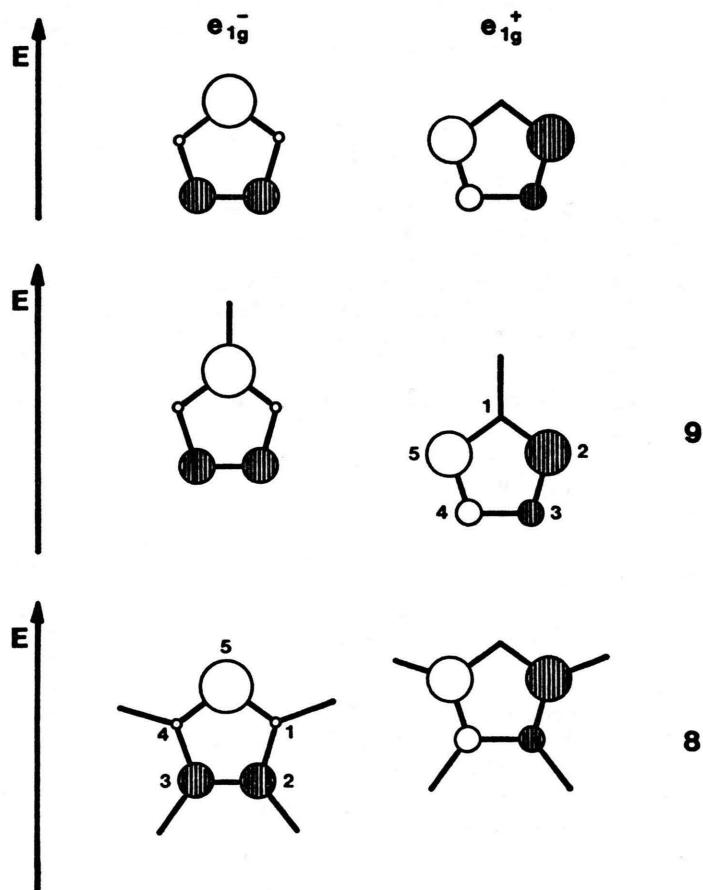


Abb. 3. Störung von Cyclopentadienyl- $e_{1g}$ -Orbitalen durch Methylsubstitution in 8 und 9.

Nachbarkohlenstoffen wirkt [15]. Andererseits liefern die Ring-C-Atome mit ihrem 2/2/1-Muster mehr Information als die Ring-H-Atome mit den Intensitäten 1/1.

Der Einfluß der SpindichteVerteilung im Fünfring auf die relative Lage der NMR-Signale sei an einem Beispiel gezeigt, in dem der Spin im Liganden auf Orbitale vom  $e_{1g}$ -Typ beschränkt ist. Bei unsubstituierten Metallocenen sind  $e_{1g}^+$  und  $e_{1g}^-$  (vgl. Abb. 3) gleichermaßen an der Spinverteilung beteiligt,  $\varrho$  und damit  $\delta_{\text{para}}$  ist für alle Positionen gleich. Substitution mit einer Methylgruppe destabilisiert  $e_{1g}^-$  von 9. Dagegen hat Tetramethylcyclopentadienyl eine Methyl-Lücke. Die  $e_{1g}$ -Orbitale von 8 und 9 verhalten sich also invers, und anhand von Abb. 3 wird klar, daß in 8 das  $e_{1g}^+$ -Orbital energetisch angehoben, also invers zu 9 destabilisiert wird. Die SpindichteVerteilung wird dann bevorzugt durch 8  $e_{1g}^-$  bzw. 9  $e_{1g}^+$  wiedergegeben, wobei die Kreisflächen in Abb. 3 ein Maß für die relativen Beträge von  $\varrho$  sind.

Cobaltocen mit einem ungepaarten Elektron im  $e_{1g}$ -Orbital [16] entspricht diesen Überlegungen sehr gut. Gemäß Abb. 3 erwarten wir für die  $\delta_{\text{para}}$  von 8c:  $5 > 2/3 > 1/4$  sowie von 9c:  $1 < 3/4 < 2/5$ . Die beste Bestätigung dafür liefert die Signallage der C-Atome 5 bzw. 1 von 8c bzw. 9c. Die große Verschiebung des H5 von 8c gegenüber H2–5 von 9c spiegelt darüber hinaus die große Spindichte am C5 des  $e_{1g}^-$ -Orbital wider. Analoge Argumente führen zur Zuordnung der Methysignale in Abb. 1. Mit diesen neuen Befunden revidieren wir ein Detail der Signalzuordnung von 9c in Ref. [10] (Vertauschung der Positionen 2/5 und 3/4), welches wir aus dem ungeeigneten Vergleich methylierter und phenylierter Metallocene abgeleitet hatten.

Der einfache Sachverhalt bei Cobaltocenen legt nahe, die Untersuchung quantitativ zu verfolgen und auf andere Zentralmetalle auszudehnen. Bei Vanadocenen und Chromocenen werden die Elektronen auf zwei Wegen [1] delokalisiert und somit die Zusammenhänge komplizierter; dennoch bleibt auch hier die inverse Lage der Fünfring-C-Signale erhalten. Für Nickelocene deutet sich eine Lösung an: Anders als bei Cobaltocenen befinden sich in  $e_{1g}^*$  zwei ungepaarte Elektronen, weswegen die  $\delta_{\text{para}}$  wesentlich größer sind. Da jedoch  $e_{1g}^+$  und  $e_{1g}^-$  besetzt sind, wird die Aufspaltung der Ringsignale von 8d und 9d klein. Das bestätigen vor allem die

$\delta_{\text{para}}(^1\text{H})$  in Abb. 1. Die Herkunft der restlichen Aufspaltung der  $\delta_{\text{para}}(^{13}\text{C})$  hoffen wir nach Untersuchung weiterer Derivate im Verein mit MO-Rechnungen zu klären.

## Experimenteller Teil

Sämtliche metallorganische Verbindungen (mit Ausnahme von  $(\text{Me}_4\text{cp})_2\text{Fe}$ ) wurden unter gereinigtem Argon sowie in wasserfreien, mit Argon gesättigten Lösungsmitteln gehandhabt. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt. Details zur elementaranalytischen Bestimmung haben wir früher beschrieben [17].

### 1.2.3.4-Tetramethylcyclopentadienyllithium (7)

Tetramethylcyclopentenol (6) wird gemäß Ref. [8] ausgehend von Tiglinsäure (1) dargestellt. Zur schockenden Wasserabspaltung wird die Ether-Lösung, in der 6 nach Reduktion anfällt, auf 100 ml eingeengt und mit wenigen Kristallen Iod versetzt. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung infolge Wasserausscheidung. Die Phasen werden getrennt, die Ether-Lösung getrocknet und IR-spektroskopisch anhand  $\nu(\text{OH})$  auf Vollständigkeit der Reaktion überprüft. Gegebenenfalls wird die Umsetzung wiederholt, anschließend das Iod mit 0,1 N Thiosulfat-Lösung entfernt und die getrocknete Ether-Lösung destilliert. 7 wird bei 33–35 °C und 700 bis 1100 Pa gesammelt; Ausbeute bezogen auf 3: 25% d. Th. Zur Metallierung werden 4,89 g (40 mmol) 6 in 80 ml THF gelöst und unter Rühren und Eiskühlung langsam mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium versetzt. Nach anfänglicher Rotfärbung fällt ein weißer, voluminöser Niederschlag von 7 aus, der direkt weiter verarbeitet wird.

### Bis(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium (8a), -chrom (8b) und -cobalt (8c)

Die obige Suspension von 40 mmol 7 in 80 ml THF wird langsam unter Rühren zu einer Suspension von 22 mmol  $\text{MCl}_2 \cdot x\text{THT}$  gegeben ( $\text{M} = \text{V}$ ,  $x = 2$ , ausgehend von 3,45 g  $\text{VCl}_3$  [9];  $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $x = 1$ , 4,29 g [9];  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $x = 1,2$ , 4,76 g [1]). Dabei tritt die Färbung des jeweiligen Metallocens (s.u.) auf, während der Niederschlag verschwindet. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das THF abgezogen, der Rückstand mit 100 ml Pentan extrahiert und filtriert. Aus dem eingeengten Extrakt kristallisiert bei –78 °C ein Rohprodukt, das zweimal aus Pentan umkristallisiert und bei  $10^{-1}$  Pa getrocknet wird.

8a, 1,55 g (48% d. Th.) tiefviolette Kristalle.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{V}$  (293,35)

Ber. C 73,70 H 8,93,

Gef. C 73,23 H 9,04.

**8b**, 2,23 g (69% d.Th.) rote Kristalle.

$C_{18}H_{26}Cr$  (294,40)

Ber. C 73,44 H 8,90,  
Gef. C 73,09 H 8,97.

**8c**, 1,16 g (35% d.Th.) dunkelbraune Kristalle.

$C_{18}H_{26}Co$  (301,34)

Ber. C 71,75 H 8,70,  
Gef. C 71,35 H 8,77.

Die Synthese des analogen Nickel-Derivats haben wir in Ref. [5] mitgeteilt.  $(Me_4cp)_2Fe$  haben wir aus 7 und  $FeCl_2 \cdot xTHF$  dargestellt; seine Eigenschaften stimmen mit den Angaben von Ref. [8b] überein.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker-CXP-200-Gerät unter den früher beschriebenen [1, 4] Bedingungen. Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt.  $(Me_4cp)_2Fe$  haben wir als diamagnetischen Standard erneut untersucht. Die Daten weichen geringfügig von den Angaben in Refs. [8b, 18] ab, was wegen unterschiedlicher Lösungsmittel zu erwarten ist. Insbesondere können wir die Zuordnung der Methyl-C-Atome, die Materikova *et al.* lediglich aus Verschiebungskrementen ableiten, folgendermaßen belegen: Im voll gekoppelten  $^{13}C$ -Spektrum hat das  $CH_3$ -Quartett bei niederm Feld deutlich breitere und damit intensitätsärmere Signale. Das ist auf die Kopplung

mit dem Ringproton H 5 zurückzuführen und identifiziert Ca 1/4.

Außer **8d** (vgl. Abb. 2) wurden alle paramagnetischen Verbindungen nahe Raumtemperatur aufgenommen, die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Verschiebungen relativ zum Lösungsmittel bestimmt und relativ zu analogen Verschiebungen von  $(Me_4cp)_2Fe$  umgerechnet. Soweit die Unterscheidung der Positionen 1/4 und 2/3 offen ist, dient ein Mittelwert der Signale für Position 1–4 als Referenz; der damit verbundene Fehler ist sehr klein ( $^1H$ : < 0,05 ppm,  $^{13}C$ : < 1 ppm). Die  $\delta_{para}$  bei 298 K folgen aus dem Curie-Gesetz. Eine Ausnahme bildet  $(Me_4cp)_2Co$ : Temperaturabhängige Messungen zeigen starke Abweichungen vom Curie-Gesetz und liefern die Werte in Tab. I. Die Genauigkeit der  $\delta_{para}$  wird durch die digitale Auflösung und die Linienbreite bestimmt; die Abschätzung ergibt für  $^{13}C$ :  $\delta > |820| \pm 5$ ,  $|820| > \delta > |550| \pm 2$ , sonstige C  $\pm 0,5$  bis  $\pm 1$  je nach Linienbreite, für  $^1H$ :  $\delta > |400| \pm 3$ , sonstige H:  $\pm 0,1$  bis  $\pm 0,5$  je nach Linienbreite. Die Signalzuordnung folgt aus den Verschiebungsbereichen, den Signalintensitäten sowie aus den oben aufgeführten Argumenten.

Diese Arbeiten wurden dankenswerterweise vom Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt, unterstützt.

Tab. I.  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Verschiebungen<sup>a</sup> von  $(Me_4cp)_2M$  in Toluol-h<sub>8</sub>.

M	(Nr.)	Kern	Position <sup>b</sup>					
				1/4	2/3	5	$\alpha$ 1/4	$\alpha$ 2/3
V	<b>8a</b>	$^1H$ $^{13}C$		543 / 746		— 436 842	— 111,6 / — 127,6 — 1222	— 1222
Cr	<b>8b</b>	$^1H$ $^{13}C$		437,3 / 288,8		— 424 598	16,0 / — 19,1 — 753 / — 718	
Co	<b>8c</b>	$^1H$ $^{13}C$	— 272	— 697		92,6 — 814	— 13,6 116,4	— 50,1 188,1
Ni	<b>8d</b>	$^1H$ $^{13}C$		— 1574 / — 1486		264,9 — 1332	— 229,6 / — 227,4 648	648
Fe <sup>c</sup>	<b>8e</b>	$^1H$ $^{13}C$	80,15	80,15		3,30 71,15	1,72 11,85	1,64 9,86

<sup>a</sup>  $\delta_{para}$  in ppm bei 298 K mit negativem Vorzeichen bei niederm Feld; für **8e** gilt die normale  $\delta$ -Konvention;  
<sup>b</sup> vgl. Molekülmodelle; <sup>c</sup> in  $C_6D_6$ .

- [1] XXVI. Mitteilung: F. H. Köhler, K. H. Doll und W. Prößdorf, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] M. L. H. Green und R. B. A. Pardy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 355.
- [3] P. T. Wolczanski und J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* **13**, 121 (1980).
- [4] F. H. Köhler, P. Hofmann und W. Prößdorf, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6359 (1981).
- [5] F. H. Köhler, K. H. Doll, E. Fladerer und W. Geike, *Transition Met. Chem.* **6**, 126 (1981).
- [6] L. DeVries, *J. Org. Chem.* **25**, 1838 (1960).
- [7] U. Burger, A. Delay und F. Mazenod, *Helv. Chim. Acta* **57**, 2106 (1974).
- [8] a) D. Feitler und G. M. Whitesides, *Inorg. Chem.* **15**, 466 (1976).  
b) G. Schmitt und S. Özman, *Chemiker-Ztg.* **100**, 143 (1976).
- [9] F. H. Köhler und W. Prößdorf, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1026 (1977).
- [10] F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **110**, 235 (1976).
- [11] Yu. T. Struchkov, V. G. Andrianov, T. N. Sal'nikova, J. R. Lyatifov und R. B. Materikova, *J. Organomet. Chem.* **145**, 213 (1978).
- [12] F. H. Köhler, K. H. Doll und W. Prößdorf, *Angew. Chem.* **92**, 487 (1980); *Angew. Int. Ed. Engl.* **19**, 479 (1980).
- [13] Wünschenswert ist: reine Fermikontaktwechselwirkung, ein einheitlicher bekannter Delokalisierungsmechanismus für den Elektronenspin, keine sterischen Hindernisse oder Spinaustauschphänomene.
- [14] E. Heilbronner und H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung. Grundlagen und Handhabung*, Kap. 10, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978.
- [15] M. Karplus und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **35**, 1312 (1961).
- [16] S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, G. H. King und A. F. Orchard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1978**, 356 zit. Lit.
- [17] F. H. Köhler, *Z. Naturforsch.* **35 b**, 187 (1980).
- [18] R. B. Materikova, V. N. Babin, J. R. Lyatifov, T. Kh. Kurbanov, E. J. Fedin, P. V. Petrovskii und A. J. Lutsenko, *J. Organomet. Chem.* **142**, 81 (1977).