

**¹³C-Hochauflösungs-NMR
substituierter Ferrocene**

¹³C High Resolution NMR of Substituted Ferrocenes

FRANK H. KÖHLER

Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **31b**, 1151-1152 [1976]; eingegangen am 13. Mai 1976)

Alkylated Ferrocenes, ¹³C NMR

The ¹³C high resolution NMR spectra of five alkylated ferrocenes have been recorded and analysed. The different ⁿJ(CH) were determined and used for a generally applicable assignment of five-ring carbon resonances.

Die Zuordnung der ¹³C-Signale monosubstituierter Cyclopentadienyl-Verbindungen bereitet grundsätzliche Schwierigkeiten. Unlängst haben wir gezeigt, daß die voll gekoppelten Spektren zweifach Klarheit schaffen¹: Protonen in α -Stellung des Substituenten spalten nur das Multiplett von C-2/5 weiter auf; ¹J(CH) ist für C-2/5 stets kleiner als für C-3/4. Es wurde jedoch ein Versagen der Methode bei geringer Trennung der Signale C-2/5 und C-3/4 erwartet. Außerdem konnte die Kopplung von C-2/5 mit α -Protonen nicht näher geklärt werden.

Zur generellen Verbesserung der Spektrenanalyse haben wir jetzt die ¹³C-Hochauflösungsspektren der 1.1'-dialkylierten Ferrocene mit R = Methyl (1), Äthyl (2), *i*-Propyl (3), *n*-Butyl (4) und Benzyl (5) aufgenommen. 1, 2 und 5 wurden bereits beschrieben¹, 3 und 4 auf analogem Wege dargestellt und ihre Reinheit durch Elementaranalyse bewiesen.

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. F. H. KÖHLER, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Arcisstraße 21, D-8000 München 2.

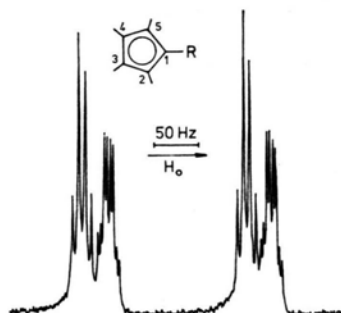


Abb. 1. ¹³C-NMR-Spektrum von (*i*PrC₅H₄)₂Fe; Ausschnitt von C-2 bis C-5.

Für 3 zeigt Abb. 1 die Resonanzen für C-2 bis C-5. Es handelt sich um das bisher klarste Beispiel von C-H-Kopplungen in substituierten Ferrocenen: ¹J(CH) ergibt zunächst die erwartete große Dublett-aufspaltung, durch ähnliche bzw. gleiche Kopplung mit den drei entfernteren Ring-H-Atomen spalten die Ring-C-Resonanzen weiter in Quartetts auf, schließlich tritt C-2/5 ausreichend stark mit dem α -H-Atom des *i*-Propyl-Restes in Wechselwirkung, was zu einem Doppelquartett führt.

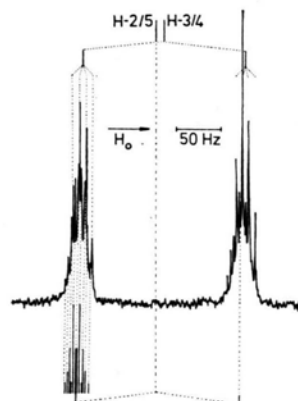


Abb. 2. ¹³C-NMR-Spektrum von (EtC₅H₄)₂Fe; Ausschnitt von C-2 bis C-5.

Tab. I. ¹³C-¹H-Kopplungskonstanten^a in substituierten Ferrocenen.

Verbindung	Substituent	C-2/5			C-3/4	
		¹ J(CH)	^{2/3} J(CH)	³ J(CH- α)	¹ J(CH)	^{2/3} J(CH)
1	CH ₃	172,4	6,6	3,2	174,0	6,6
2	C ₂ H ₅ ^b	172,1	6,6	3,2	173,9	6,6
3	<i>i</i> C ₃ H ₇ ^c	172,6	6,6	2,8	173,8	6,6
4	<i>n</i> C ₄ H ₉ ^d	172,3	6,6	2,8	174,0	6,6
5	CH ₂ C ₆ H ₅	172,8	6,6	3,2	174,3	6,6

^a In Hz; digitale Genauigkeit 0,48 Hz/Adr.; Gerät: Bruker HX 90.

^b Zuordnung für l.c. 1: C-2/5 68,4, C-3/4 68,1.

^c δ -Werte: C-1 96,7, C-2/5 66,8, C-3/4 67,9, CH 28,1, CH₃ 24,2.

^d δ -Werte: C-1 89,2, C-2/5 68,9, C-3/4 68,1, C- α 34,0, C- β 29,6, C- γ 23,0, C- δ 14,5.

Auf diese Weise gelingt die sichere Ermittlung von $^3J(\text{CH-}a)$ und, darauf aufbauend, die Analyse der ^{13}C -Hochauflösungsspektren von **2** und **4** (obwohl in **2** die Signale von C-2/5 und C-3/4 nur 12,1 Hz getrennt sind). Zur besseren Übersicht ist diese Analyse in Abb. 2 durchgeführt. Das eingezeichnete Strichspektrum findet sich im experimentellen Spektrum von **4** noch besser ausgebildet, weil die Signale für C-2/5 und C-3/4 stärker getrennt sind und $^3J(\text{CH-}a)$ kleiner ist. Im Hinblick auf l. c. 1 gelingt nun auch die Ermittlung von $^3J(\text{CH-}a)$ in **1** und **5**. Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt.

Damit liegt eine Systematik der C-H-Kopplungen in substituierten Ferrocenen vor. Sie weitet die früheren¹ Zuordnungsmethoden aus und steht mit den $^{2/3}J(\text{CH})$ in Einklang, die aus ^{13}C -Satelliten des ^1H -Spektrums von Ferrocen² und an $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Ti}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)$ ³ erhalten wurden. Andererseits legen die Ergebnisse nahe, daß die $J(\text{CH-}a)$ in methylierten Tricarbonyl-1-4 η -cyclobutadienyleisen-Derivaten nicht über zwei⁴, sondern über drei Bindungen erfolgen.

¹ F. H. KÖHLER und G. MATSUBAYASHI, J. Organometal. Chem. **96**, 391 [1975].

² R. W. CREECELY, K. M. CREECELY und J. H. GOLDSTEIN, Inorg. Chem. **8**, 252 [1969].

³ C. J. GROENENBOOM und F. JELLINEK, J. Organometal. Chem. **80**, 229 [1974].

⁴ H. A. BRUNE, H. P. WOLF und H. HÜTHER, Z. Naturforsch. **23b**, 1184 [1968].