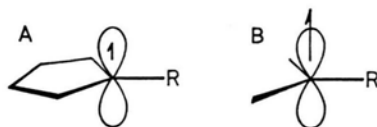


¹³C-NMRan paramagnetischen Phenylmetallocenen¹:
Analogie zum Benzylradikal¹³C NMR of Paramagnetic Phenylmetallocenes¹:
Analogy with Benzyl RadicalFRANK H. KÖHLER und G. MATSUBAYASHI²Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München(Z. Naturforsch. **31b**, 1153-1154 [1976]; eingegangen am 13. Mai 1976)Paramagnetic Phenylmetallocenes, ¹³C NMR,
Hyperfine Coupling Constants

The ¹³C NMR spectra of seven phenylated paramagnetic metallocenes have been recorded. From the spectra the ¹³C hyperfine coupling constants $A(^{13}\text{C})$ have been extracted and compared with corresponding $A(^1\text{H})$. It is found that the phenyl A's in nickelocenes and cobaltocenes behave as in benzyl radical being reduced by a factor of 27. This offers a new route to informations about spin density distribution in substituted methyl radicals.

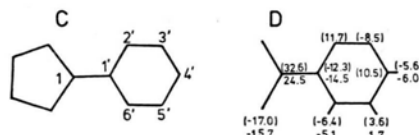
In substituierten paramagnetischen Metallocenen kann man im Liganden das Fragment >C-R formal als R-substituiertes Methylradikal mit vermindelter Elektronenspindichte auffassen (vgl. Modelle A und B). Da paramagnetische Metallocene der NMR-Spektroskopie zugänglich sind³, kann man bequem Spindichteverteilungen in Liganden vom Typ A bestimmen. Die Ergebnisse sollten sich auf B übertragen lassen, wodurch Spindichten in instabilen substituierten Methylradikalen gewonnen werden können. Besonders interessant sind ¹³C-Daten, weil diese ESR-spektroskopisch in der Regel nur an markierten Molekülen erhalten werden.



Zur Überprüfung dieser Möglichkeit haben wir die ¹³C-NMR-Spektren der (a) 1,3-diphenyl- und (b) 1-methyl-3-phenyl-substituierten Bis- η -cyclopentadienyle von Nickel (1), Kobalt (2), Chrom (3) und Vanadin (4) aufgenommen. Wegen der relativ geringen Löslichkeit der Verbindungen sowie der

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

großen Signalhalbwertsbreiten bereitet die Beobachtung der Fünfring-C-Signale Schwierigkeiten. In Tab. I sind deswegen nur Ergebnisse für die Substituenten aufgeführt. Die Signale lassen sich aufgrund von relativer Lage, Intensität und ¹³C(¹H)-Versuchen zuordnen und ihre Verschiebungen auf bekanntem Wege^{4,5} in Hyperfeinwechselwirkungskonstanten $A(^{13}\text{C})$ überführen. Als mittlere g-Faktoren werden die von Nickelocen (2,04⁶), substituierten Kobaltocenen (1,95⁷), Chromocen (2,16⁸) und Vanadocen (1,99⁹) verwendet. Zur Ergänzung sind in Tab. I die ¹H-Daten¹⁰ angegeben.



Modelle C und D zeigen, daß phenylierte Metallocene mit dem Benzylradikal verglichen werden können. Die bisher gefundenen Kopplungskonstanten A^{bz} dieses Radikals – experimentelle¹¹ und theoretische¹² (eingeklammerte Werte) – sind in Modell D eingetragen. Voraussetzung für den Vergleich ist, daß das π -Orbital an C-1 als Spindichtereservoir für den Substituenten dient. Dies ist bei Metallocenen zu erwarten, in denen die direkte π -Delokalisierung vorherrscht. Prüfung von Tab. I ergibt, daß phenylierte Chromocene und Vanadocene gemäß Vorzeichen und Betrag von $A(^1\text{H})$ und $A(^{13}\text{C})$ keinen Analogieschluß zum Benzylradikal zulassen. Dies wird mit früheren Ergebnissen³ verständlich, wonach in Chromocenen und Vanadocenen nicht nur die direkte π -Delokalisierung die ungepaarte Spindichte verteilt. Der Wert der ¹³C-Spektren von **3a**, **3b** und **4a** bleibt deswegen zunächst auf die Strukturaufklärung beschränkt.

Bildet man jedoch für die Phenylreste der Nickelocene und Kobaltocene die Mittelwerte von $A(^1\text{H})$, so stehen diese mit den $A^{\text{bz}}(^1\text{H})$ des Benzylradikals in dem einfachen Zusammenhang $A^{\text{bz}}(^1\text{H}) = K A(^1\text{H})$, wobei $K \approx 27$. Angewendet auf ¹³C errechnet sich mit den $A(^{13}\text{C})$ in Tab. I für das Benzylradikal $A^{\text{bz}}(\text{C-1}') = -22,8 \text{ G}$, $A^{\text{bz}}(\text{C-2}'/6') = +11,7 \text{ G}$, $A^{\text{bz}}(\text{C-3}'/5') = -6,6 \text{ G}$ und $A^{\text{bz}}(\text{C-4}') = +8,9 \text{ G}$. Diese Werte stehen bis auf $A^{\text{bz}}(\text{C-1}')$ in guter Übereinstimmung mit den Angaben in Modell D.

Versuche mit anderen Substituenten ergeben ebenfalls Übereinstimmung; etwa zwischen Nickelocen/Kobaltocen und dem Methylradikal sowie Methylnickelocen/-kobaltocen und dem Äthylradikal. Wir folgern daraus, daß mit der Aufnahme der ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren substituierten Nickelocene und Kobaltocene die Hyperfeinwechselwirkungskonstanten und damit die Spindichteverteilung entsprechend substituiertes Methylradikale hinsichtlich des Vorzeichens und näherungsweise des Betrages bestimmt werden können. Weitere Versuche sollen diese Methode ausbauen.

Tab. I. ^{13}C - und ^1H -Hyperfeinwechselwirkungskonstanten^a phenylierter Metallocene.

Verbindung	Zentralmetall	Kern	1'	2'/6'	Position ^b 3'/5'	4'	CH ₃
1a	Ni	^{13}C	-0,938	+ 0,454	-0,236	+ 0,312	
		^1H		-0,195	+ 0,076	-0,217	
1b	Ni	^{13}C	c	+ 0,470	-0,272	+ 0,339	-0,711
		^1H		-0,218	+ 0,087	-0,243	+ 0,937
2a	Co	^{13}C	-0,743	+ 0,375	-0,213	+ 0,296	
		^1H		-0,170	+ 0,053	-0,168	
2b	Co	^{13}C	-0,854	+ 0,436	-0,257	+ 0,364	-0,385
		$^1\text{H}^{\text{d}}$		-0,164	+ 0,065	-0,206	+ 0,133
				-0,171	+ 0,068	-0,218	+ 0,151
3a	Cr	^{13}C	+ 0,069	-0,014	+ 0,033	-0,022	
		^1H		-0,014	+ 0,006	-0,014	
3b	Cr	^{13}C	c	-0,059	+ 0,067	-0,062	+ 0,574
		$^1\text{H}^{\text{d}}$		-0,020	+ 0,033	-0,027	+ 0,043
				-0,021	+ 0,036	-0,029	+ 0,144
4a	V	^{13}C	-0,266	+ 0,143	-0,141	+ 0,085	
		^1H		-0,023	+ 0,065	-0,023	

^a In Gauß, ^b Zuordnung vgl. Modell C, ^c nicht sicher zu beobachten, ^d Isomere¹⁰.

¹ NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Komplexen XIII.-XII. Mitteilung: K. EBERL, F. H. KÖHLER und L. MAYRING, *Angew. Chem.*, im Druck.

² Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung 1974/75.

³ F. H. KÖHLER, *J. Organometal. Chem.* **110**, 235 [1976].

⁴ G. N. LA MAR, W. DE W. HORROKS (Jr.) und R. H. HOLM, *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York/London 1973.

⁵ Der Pseudokontaktanteil ist vernachlässigbar klein.

⁶ R. PRINS und J. D. W. VAN VOORST, *Chem. Phys. Letters* **1**, 54 [1967].

⁷ J. AMMETER, persönliche Mitteilung; die Untersuchungen an Kobaltocenen zeigen, daß \bar{g} durch Substitution unwesentlich geändert wird.

⁸ R. KRIEGER und J. VOITLÄNDER, *Z. Naturforsch.* **27a**, 1082 [1972].

⁹ R. PRINS, P. BILOEN und J. D. W. VAN VOORST, *J. Chem. Phys.* **46**, 1216 [1967].

¹⁰ F. H. KÖHLER und G. MATSUBAYASHI, *Chem. Ber.* **109**, 329 [1976].

¹¹ A. M. IHRIG, P. R. JONES, IL NAM JUNG, R. V. LLOYD, J. L. MARSHALL und D. E. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 4477 [1975].

¹² J. A. POPLE, D. L. BEVERIDGE und P. A. DOBOSH, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4201 [1968].